

А.Х.Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ**

*Алғаш рет желатин қатысындағы гумин және нитрогумин қышқылдарының полимерлі комплекстері алынды. Бастапқы қоспа құрамынан алынған комплекстердің қышқыл-негіздік және сорбциялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Гуматты комплекстермен салыстырмалы түрде суды металл иондарынан тазартудың сорбциялық процестерінде нитрогуматты комплекстердің әсерінің жоғары екендігі анықталды.*

*For the first time polymeric complexes of gumic and nitrogumic acids with jelatine were obtained. Influence of structure of an initial mix on the acid-alkaline and sorptional properties of the obtained complexes was investigated and increase of these properties under the influence of gelatinous gel was noted. The big efficiency nitrogumic complexes in sorptional processes of water treating from ions of metals in comparison with gumic was shown.*

В последнее время широкое развитие получили исследования по применению гуминовых соединений — природных катионнообменников для очистки питьевой и производственных вод и стоков, для детоксикации и рекультивации загрязненных тяжелыми металлами и органическими соединениями почв. Важное значение при этом приобрели вопросы повышения их сорбционных, технологических и ряда эксплуатационных характеристик.

Предложено много эффективных способов повышения сорбционных характеристик гуминовых соединений. Среди них наиболее изученной является химическая модификация, при которой состав гуминовых соединений обогащается функциональными группами, неорганическими соединениями, синтетическими полимерами.

Широкие перспективы для направленной модификации гуминовых кислот представляют интерполимерные комплексы их с природными и синтетическими полимерами, стабилизированные системой межмолекулярных сил. Метод их получения относится к наиболее экономичным и технологичным способам модификации гуминовых соединений. Полимер-полимерные комплексы представляют собой новый класс композиционных материалов, которые могут проявлять более высокие сорбционную способность, гидролитическую устойчивость, прочность в сравнении с исходными составляющими компонентами.

В литературе имеются немногочисленные сведения по созданию таких комплексов и композиций на основе гуминовых кислот [1–11]. Так, известны работы по использованию гуминокрахмальных комплексов для шлихтования хлопчатобумажной пряжи [3–5]. Практический интерес представляют полимерные комплексы модифицированного желатина с кислородсодержащим полимером для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и органических веществ [6–7].

В настоящей работе получены и исследованы кислотные и сорбционные свойства полимерных комплексов гуминовых кислот с желатином, взятых в различных соотношениях. Сорбция поликомплексов изучена по отношению к ионам никеля, меди и свинца.

Эффективность использования гуминовых кислот в качестве химических и структурных модификаторов природных и синтетических полимеров обусловлена особенностями их молекулярного строения, способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям.

Для работы использованы гуминовые и нитрогуминовые кислоты. Гумат натрия получен из окисленных углей Шубаркольского месторождения (Казахстан) извлечением водным раствором гидроксида натрия. Нитрогуминовая кислота (НГК) получена путем нитрования окисленных углей азотной кислотой и содержит в ароматическом ядре нитрогруппу. Содержание суммы фенольных и карбоксильных групп в гумате и нитрогуминовой кислоте составляло 5,0 и 5,5 мг-экв/г, карбоксильных групп — 3,7 и 3,5 мг-экв/г, зольность — 12 и 13 %, влажность препарата — 10 и 12 % соответственно; содержание нитрогрупп в НГК — 2,2 мг-экв/г.

Желатиновый гель является подходящей средой для комплексообразования. Кроме того, он дешев, доступен, водорастворим, имеет высокую гелеобразующую способность, достаточно высокую молекулярную массу. Наличие пептидных связей, кислотных и основных групп обуславливает способность желатина к образованию донорно-акцепторных комплексов с гуминовыми кислотами.

В работе использован пищевой желатин с влажностью препарата 15 %, зольностью 12 %, молекулярной массой 70000 и рН 7,0. Содержание карбоксильных групп составляло 0,6–0,7 мг-экв/г, аминных групп — 0,4–0,5 мг-экв/г, температура плавления 32,5 °С, предельное напряжение сдвига 236 кПа [10].

Желатин представляет собой полидисперсную смесь полипептидов и является типичным полиамфолитом. Изoeлектрическая точка щелочного желатина находится в интервале рН от 4,8 до 5,1. Желатин при любых значениях рН представляет собой смесь структур, различающихся зарядом [8, 9]. Полипептидные цепи желатина соединены между собой ограниченным числом поперечных связей и содержат множество ячеек, в которые могут проникать молекулы самых разных соединений. На основе желатина можно получить матричные системы с практически однородным распределением иммобилизованного вещества, причем его молекулы остаются стерически доступными. Этим создаются благоприятные условия для протекания различных химических процессов с участием иммобилизованного реагента [8, 9]. Желатиновый гель играет роль среды и индифферентен ко всем участникам реакций комплексообразования.

Проведенными нами исследованиями показано, что при смешении водных растворов гумата и желатина различного состава образуются гомогенные, не расслаивающиеся со временем смеси. Устойчивость их к расслаиванию обусловлена действием межмолекулярных сил и образованием водородных связей между исходными макромолекулами. Расслаивание наблюдается только при содержании гумата натрия в исходной смеси свыше 50 % (объем.). Из водных смесей гумата с желатином различного состава отлиты прозрачные пленки. Прочность пленок возрастает с повышением в смеси содержания желатина.

Введение гумата или нитрогумата в желатин приводит к изменению реологических характеристик желатина. Гумат с желатином образует менее прочные структуры, чем желатин [10–11]. С повышением в смеси концентрации гумата увеличивается время структурирования, снижаются температура плавления и предельное напряжение сдвига. Все эти показатели зависят также от рН смесей. Наибольшие изменения гидродинамических и реологических характеристик происходят в изoeлектрической точке (рН ~ 5).

Влияние содержания гумата натрия в смеси, концентрации смеси и рН на время структурирования определяли для трех объемных соотношений желатина и гумата натрия. Результаты исследований реологических характеристик приведены в таблицах 1–2.

Таблица 1

**Зависимость времени структурирования 7–10 %-ных смешанных систем желатин и гумата натрия от состава и рН,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Соотношение желатина и гумата натрия, %	Время структурирования, $\tau$ , мин при рН:		
	3	5	9
5 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	25	15	18
85:15	28	18	21
75:25	30	20	22
50:50	35	25	28
7 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	37	24	29
85:15	40	27	32
75:25	43	29	34
50:50	47	33	38
10 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	38	25	30
85:15	41	28	33
75:25	43	30	35
50:50	48	35	40

**Зависимость температуры плавления смешанных студней желатина и гумата натрия от состава при различных рН**

Соотношение желатина и гумата натрия, %	Температура плавления, $t$ , °С при рН:		
	3	5	9
5 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	30,0	34,5	32,5
85:15	28,2	32,7	31,1
75:25	27,0	31,6	30,0
50:50	24,1	28,8	27,5
7 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	31,5	35,6	33,6
85:15	29,5	33,8	32,0
75:25	28,3	32,7	31,2
50:50	25,2	29,5	28,7
10 % смеси ГNa – ЖЛ, 20 °С			
100:0	34,3	37,3	35,3
85:15	32,1	35,6	33,7
75:25	30,7	34,4	32,9
50:50	26,7	31,6	30,4

Как видно из таблиц 1, 2, введение гумата натрия в раствор желатина приводит к увеличению времени структурирования смеси. Это объясняется тем, что гумат натрия изменяет свойства водных растворов желатина путем модифицирования свойств растворителя, а также необходимостью дополнительного времени на разрыв связи желатин – растворитель и возникновения новых связей желатин – гумат натрия – растворитель. Безусловное значение имеет рН среды: наименьшее время структурирования системы наблюдалось в изоэлектрическом состоянии желатина.

Процесс структурообразования идёт тем быстрее, чем выше концентрация смеси (для 5, 7 и 10 %). Наименьшее время структурирования наблюдалось при содержании гумата натрия в смеси, равном 50 % (увеличение содержания гумата натрия в смеси приводит к росту времени структурирования).

Результаты исследования показывают, что увеличение содержания гумата натрия в смеси от 5 до 50 % приводит к понижению температуры плавления в среднем на 12–20 %. Прочность систем за счет увеличения содержания гумата натрия уменьшается.

Наибольшую температуру плавления имеют студни при рН среды, соответствующей изоэлектрическому состоянию желатина. При смещении рН в кислую или щелочную области прочность структуры уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение температуры плавления.

Полученные данные не противоречат результатам по температурам плавления и подтверждают ранее сделанные выводы по влиянию рН системы, состава компонентов на прочность образованной трехмерной сетки.

Определение гидродинамических параметров смешанных растворов желатина с гуматом проводили вискозиметрическим методом с помощью вискозиметра ВПЖ-4 с капилляром 0,37 мм, с помещением в термостатируемую ячейку при  $T = 20$  °С для рН растворов 3, 5 и 9.

Изучена кинетика вязкости 0,5 %-ных растворов и изменение формы макромолекул в системе желатин – гумат натрия – вода в зависимости от состава и рН (табл. 3). Точность определения вязкости составила 1 % относительной ошибки.

Изучение изменения относительной вязкости во времени позволяет выявить наличие явлений ассоциаций и структурирования в разбавленных смешанных системах. При изменении рН раствора происходит конформационный переход молекул желатина, сопровождающийся изменением формы и гидродинамических свойств макромолекул. Полученные результаты по кинетике изменения относительной вязкости 0,5 %-ных разбавленных растворов желатина и гумата натрия в зависимости от рН и состава представлены в таблице 3.

Отмечено, что вязкость разбавленных смешанных водных растворов систем желатина с гуматом натрия со временем увеличивается, что объясняется высокомолекулярной природой компонентов. Наименьшую вязкость имеют растворы при рН среды, соответствующей изоэлектрическому состоянию желатина. При смещении рН в кислую или щелочную области вязкость увеличивается.

Отмечено также, что добавление в систему гумата натрия приводит к уменьшению вязкости растворов на (7–12)%, что обусловлено взаимодействием карбоксильных, карбонильных, спиртовых и фенольных групп гумата натрия с функциональными группами желатина, препятствует образованию им свернутых конформаций.

Показано, что между этими величинами наблюдается линейная зависимость, означающая, что желатин и гумат натрия образуют однородные структурирующиеся системы в любых объемных соотношениях. На основании предварительных опытов были найдены начальная концентрация смешиваемых растворов, приводящая к образованию студней с практически измеримой прочностью, равная 5 %, и временной интервал нарастания прочности, равный 4 суткам.

Таблица 3

**Кинетика изменения относительной вязкости 0,5 %-ных смешанных водных растворов желатина и гумата натрия в зависимости от состава при различных рН**

Желатин : гумат натрия,			$\eta_{\text{отн}}$ , в течение времени, т, час:				
Вес. %	мол. %	мол. части	0	24	48	72	96
рН — 5,1, 20 °С							
100:0	1:0		1,24	1,34	1,40	1,46	1,54
85:15	94: 6	1: 0,07	1,20	1,30	1,36	1,42	1,49
75:25	89:11	1: 0,12	1,18	1,29	1,34	1,40	1,48
50:50	73:27	1: 0,37	1,16	1,25	1,30	1,35	1,41
рН — 3,0, 20 °С							
100:0	1:0		1,50	1,56	1,60	1,62	1,66
85:15	94: 6	1: 0,07	1,42	1,48	1,52	1,54	1,58
75:25	89:11	1: 0,12	1,41	1,47	1,50	1,52	1,56
50:50	73:27	1: 0,37	1,33	1,38	1,42	1,44	1,48
рН — 9,0, 20 °С							
100:0	1:0		1,30	1,37	1,42	1,46	1,53
85:15	94: 6	1: 0,07	1,26	1,33	1,38	1,43	1,49
75:25	89:11	1: 0,12	1,24	1,31	1,36	1,40	1,47
50:50	73:27	1: 0,37	1,19	1,26	1,31	1,35	1,42

Методом кондуктометрии и потенциометрии оценено содержание кислотных и основных групп в исходных гумате, желатине и их смесях. Результаты определения содержания суммы кислотных и основных групп полученных комплексов приведены в таблице 4.

Таблица 4

**Кондуктометрическое и потенциометрическое титрование комплексов гуминовых кислот с желатином в водных растворах (титрант — 0,1 н. HCl)**

Гумат : желатин, объем. части	Гумат Na, мол. %	$\Sigma \text{COOH} + \text{OH} + \text{NH}$ , мг-экв/г		
		Кондуктометрия		Потенциометрия
1:1	16,7	1,89	2,83*	1,72
1:2	9,1	1,32	1,68*	1,66
1:3	6,3	1,30	2,67*	1,14
1:10	1,9	1,21	2,83*	0,91

\* Титрование гуминовых комплексов в щелочном растворе.

Снижение содержания функциональных групп в сравнении с исходными подтверждают образование поликомплексов за счет водородных связей между макромолекулами желатина и гумата. При значительном снижении содержания гумата натрия в исходной смеси (от 16,7 до 1,9 мол. %) сумма кислотных и основных групп изменяется незначительно (от 1,89 до 1,21 мг-экв/г). Это свидетельствует о некотором повышении кислотности среды под влиянием желатина. При титровании щелочных растворов полимерных комплексов сумма кислотных и основных групп повышается, что обусловлено протеканием щелочного гидролиза пептидных связей желатина и накоплением в системе карбоксильных и аминных групп.

Для определения сорбционной способности полимерных желатин-гуматных пленок разного состава изучено поглощение ими ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  из водных растворов их солей концентрации 0,025 моль/л через сутки. По достижении сорбционного равновесия в растворе определена равновесная концентрация ионов металла ( $C_p$ ) методом комплексонометрического титрования раствором трилона Б. Сорбционную способность комплекса оценивали по величине статической обменной емкости СОЕ. Результаты исследования сорбции ионов металлов полученными комплексами отражены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

## Сорбция ионов металлов на желатино-гуматных (нитрогуматных) комплексах разного состава

Желатин : гумат, объем. %	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$	
	СОЕ, мг-экв/г					
	ГК	НГК	ГК	НГК	ГК	НГК
100:0	0,13	0,25	0,38	0,38	1,00	0,50
90:10	0,38	0,75	0,75	0,88	1,25	1,50
60:40	1,00	1,75	1,00	1,38	1,50	1,88
50:50	1,25	2,00	1,13	1,63	1,63	2,13
40:60	1,75	2,63	1,38	2,25	1,88	2,53
10:90	2,25	2,83	1,75	2,63	2,13	2,60
0:100	2,38	3,13	2,00	2,75	2,37	3,03

\* Концентрация соли 0,025 моль/л.

Данные таблицы 5 позволяют в условиях равновесия оценить влияние на сорбцию состава комплекса с различным соотношением желатина и гумата, природы иона металла, а также сравнить сорбционные способности гумата и нитрогумата.

С возрастанием в смеси гумата (нитрогумата) сорбционная активность гуминовых комплексов возрастает. Введение нитрогруппы увеличивает сорбционную активность гумата для всех соотношений в 1,2–2,0 раза.

Обнаружено повышение комплексообразующей способности никеля в желатиновой среде. СОЕ гуминовых сорбентов по никелю в отсутствие желатина не превышают значения 1,0 мг-экв/г. Ионы же свинца в желатиновом геле несколько снижают свою сорбционную активность и, в среднем, показывают меньшие значения СОЕ. Наблюдается возрастание сорбирующей способности ионов металлов полученными комплексами по сравнению с расчетными данными для исходных смесей.

Таким образом, в работе впервые получены полимерные комплексы гуминовых и нитрогуминовых кислот с желатином. Исследовано влияние состава исходной смеси на кислотно-основные и сорбционные свойства полученных комплексов и отмечено возрастание этих свойств под влиянием желатинового геля. Показана большая эффективность нитрогуматных комплексов в сорбционных процессах очистки воды от ионов металлов в сравнении с гуматным комплексом. Отмечено нивелирование комплексообразующей способности ионов металлов в желатиновой среде. Полученные сорбенты представляют интерес как сорбенты в процессах водоочистки и водоподготовки, их целесообразно применять также для концентрирования ионов металлов.

## Список литературы

1. Аккулова З.Г. Химические реакции гуминовых кислот и углей // Вестн. КазНУ. Сер. хим. — 2008. — № 2. — С. 77–86.
2. Аккулова З.Г., Утегенова А.С., Жубанов Б.А. и др. Прививка акриламида на гуминовые кислоты // Известия НАН РК. Сер. хим. — 2004. — № 5. — С. 116–120.
3. Ваширина И.Ю., Кочкина Н.Е., Калинин Ю.А. Влияние микродобавок гуминовых кислот на свойства крахмальных гидрогелей и формируемых из них пленок // Химические волокна. — 2004. — № 5. — С. 26–29.
4. Калинин Ю.А., Ваширина И.Ю. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях — реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов // Рос. хим. журн. — 2002. — Т. XLVI. — № 1. — Ч. 1. — С. 77–87.
5. Ваширина И.Ю., Шарова Н.Е., Калинин Ю.А. Оценка возможностей применения природных гуминовых кислот для повышения эффективности шлихтования хлопчатобумажной пряжи // Текстильная химия. — 2000. — № 1(17). — С. 30–34.
6. Патент 2026827 РФ. 20,01.1995 Способ биохимической очистки сточных вод от органических веществ // Победимский Д.Г., Ахмадуллина Ф.Ю., Габутдинов М.С., Асадуллин А.З., Гибаева Л.Г., Кавиева Р.Р., Волкова Л.А.

7. Патент 2189949 РФ. 2002. Катализатор очистки сточных вод от органических веществ и солей тяжелых металлов // Елин А.Я., Елин Г.Я., Елина В.А., Попович П.Р., Шерстнев М.П.
8. Решетняк Е.А., Никитина Н.А. и др. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля // Вісник Харківського національного університету. — 2005. — Вип. 13 (36 № 669). — С. 48–52.
9. Харлов А.Е., Магдасси Ш., Камышин А. и др. Роль химической модификации в управлении поверхностно-активными свойствами желатина // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. — 2002. — Т. 43. — № 1. — С. 38–43.
10. Бектемисова А.У., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г. О реологических свойствах смешанных систем желатина и гумата натрия // Вестн. НАН РК. — 2009. — № 1. — С. 50–53.
11. Бектемисова А.У., Саликова Н.С., Жолболсынова А.С., Аккулова З.Г. О гидродинамических свойствах макромолекул в смешанных системах желатина и гумата натрия // Изв. НАН РК. Сер. хим. — 2009. — № 1. — С. 25–28.

УДК 661.183 (088.8)

А.Х.Жакина

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», Караганда

### СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

*Мақалада жанган көмір қалдықтарын натрий фосфаты және гумин қышқылдарының аминтуындыларымен белсендіру процесінің заңдылықтары мен қалдық беттерін түрлендіргенде ауыр металл иондарын сорбциялау нәтижелері берілді.*

*This article has results of studding on dependence of process to activation вмещающей породы fos-fat natrium and aminogumin acid. Also, it has results of studded of process of sorption ionic of heave metals on modified surfaces breeds. It has been given comporative estimation of sorbition properties of natural and modified kind surfacis containing breeds.*

Центрально-Казахстанский регион относится к промышленному центру, в котором концентрация крупных предприятий отраслей энергетики, угольной, металлургической и химической промышленности создает высокий уровень загрязнения воздушного и водного бассейнов и почв различными органическими и неорганическими экотоксикантами. Проблема их очистки приобретает для региона актуальное значение.

В связи с этим в Институте ведутся работы по созданию доступных и эффективных сорбирующих реагентов на основе угольного сырья. Проведенными исследованиями доказана возможность синтеза целого ряда функциональных производных гуминовых кислот, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к различным ионам тяжелых металлов.

Перспективным направлением улучшения качества гуминовых сорбентов является введение в их состав неорганических соединений. Это позволит повысить их сорбционные свойства, одновременно придавая им механическую прочность, стойкость к кислотному и щелочному гидролизу.

Литературные исследования отмечают перспективность модификации органических сорбентов неорганическими соединениями [1–4].

В технологии очистки природных и сточных вод находят все большее распространение минеральные алюмосиликатные сорбенты. К числу таких перспективных нетрадиционных доступных и дешевых алюмосиликатных материалов для извлечения тяжелых металлов и фильтрования шахтных вод и в качестве доступной матрицы для создания нового поколения гуминоминеральных сорбентов можно отнести отходы угольного производства (вскрышные, вмещающие и горелые породы) [3–4]. Как доступная основа для создания эффективных гуминоминеральных сорбентов в работе использованы отходы угольного производства региона — вмещающие породы. Их утилизация представляет актуальную проблему для региона. Большие запасы техногенных отходов в регионе, их дешевизна, доступность, довольно высокие адсорбционные, ионообменные и фильтрационные свойства, способность к химической модификации делают экономически целесообразным использование их в качестве фильтрующих сорбентов.

Вмещающие породы образуются при сгорании угольных отходов, складированных на открытых площадках в виде терриконов, которые самовозгораются при контакте с кислородом воздуха. Высо-