

FTAMP 61.13.21

А.М. Серикбаева¹ – негізгі автор, | ©
К.Р. Токтибаева², Э.Н. Абдулова³



^{1,2,3}Магистр, аға оқытушылар

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0002-8204-7851> ²<https://orcid.org/0000-0001-6193-944X>

³<https://orcid.org/0009-0009-0660-7616>



^{1,2,3}М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан зерттеу университеті,



Шымкент, Қазақстан



¹Ali_2006.82@mail.ru

<https://doi.org/10.55956/VEIM8755>

ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН САЗДЫҢ КӨМЕГІМЕН МЕТИЛЕН КӨГІН АДСОРБЦИЯЛАУ ЖӘНЕ ПЕРОКСИДТІ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ТОЛЫҚТЫРУ ҮРДІСІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа. Бұл жұмыста табиғи каолинитті сазды диметилсульфоксид (ДМСО) және триэтанолламин (ТЕАО) арқылы түрлендіру нәтижесінде алынған материалдардың метилен көгін адсорбциялау және каталитикалық ылғалды пероксидті тотығу (CWPO) үдерісіндегі тиімділігі зерттелді. Зерттеудің мақсаты – табиғи саз негізінде арзан әрі жоғары белсенді катализатор алу. Табиғи Шымкент сазы екі сатылы интеркаляция әдісімен модификацияланды. Бастапқы және түрлендірілген саздардың құрылымдық-фазалық құрамы рентгендік дифракциялық талдау (XRD) арқылы анықталды. Каталитикалық белсенділік метилен көгінің бастапқы концентрациясы 50 мг/л, рН = 3, температура 50°C және сутек асқын тотығының қатысуымен бағаланды. Нәтижелер ТЕАО-мен модификацияланған саздардың жоғары каталитикалық белсенділік көрсететінін дәлелдеді. Шымкент-ТЕАО катализаторы 8 сағат ішінде метилен көгінің толық жойылуын қамтамасыз етті. Белсенділіктің артуы саз бетінде функционалдық топтардың көбеюімен және кеуектік құрылымның жақсаруымен түсіндіріледі. Алынған материалдар бояғыштармен ластанған ағын суларды тазарту үшін перспективалы катализатор болып табылады.

Тірек сөздер: каолинит, интеркалирленген егу, диметилсульфоксид, ДМСО, табиғи саз, түрлендірілген саз, триэтанолламин, ТЕАО.



Серикбаева, А.М. Түрлендірілген саздың көмегімен метилен көгін адсорбциялау және пероксидті каталитикалық толықтыру үрдісін зерттеу [Мәтін] / А.М. Серикбаева, К.Р. Токтибаева, Э.Н. Абдулова // Механика және технологиялар / Ғылыми журнал. – 2025. – №4(90). – Б.311-318. <https://doi.org/10.55956/VEIM8755>

Кіріспе. Сұйық ортаны тазарту үшін адсорбенттер ретінде сазды минералдар, атап айтқанда каолиниттер кеңінен қолданылады. Каолинит табиғи саз минералы, гидроалюмосиликат, қабатты, кеуекті құрылымға ие және суда ісіну қасиетіне ие [1]. КСРО кезеңінде каолиниттің бірқатар ірі кен орындары игерілді, атап айтқанда Черкасс облысындағы, Кавказдағы және Қазақстандағы кен орындары. Сонымен қатар Қазақстан аумағындағы отандық каолинит кен

орындарын зерттеу мен игеру жұмыстары басталды. Каолиниттің негізі монтмориллонит болып табылады, ол модификациядан кейін тамақ, фармакологиялық, косметикалық, мұнай-газ және құрылыс салаларында қолданылады [2]. Жұмыста [3] бояғыштарға қатысты саздардың сорбциялық қасиеттері зерттелген (метилен көк және конго қызыл).

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, әр түрлі кен орындарындағы Донбасс саздарының барлық үлгілерінде сорбциялық сыйымдылық мөлшері белсенді көмірдің 50-60% құрайды. [4,5] еңбектерінде ағынды суларды органикалық қоспалардан өнеркәсіптік тазарту үшін табиғи саздарды қолдану қарастырылған. Жұмыста гидрофобталған және модификацияланған каолиниттер де қарастырылған [6]. Каолинит бетінің гидрофобизациясын жүргізу үшін әртүрлі химиялық заттарды қолдануға болады, мысалы: беттік белсенді заттар (беттік белсенді заттар), көміртекті қосылыстар, тақтатастар, аминдер, карбамид, аммоний қосылыстары және т.б. [7]. Барлық қиындық модификацияның көп сатылы болуында және модификациялаушы заттардың концентрациясы әдетте өте аз. Бірінші кезеңде сазды материалдың кеуекті құрылымынан су молекулаларының десорбциясына қол жеткізу үшін каолинитті кептіру және вакуумдық өңдеу жүзеге асырылады. Алынған сорбциялық материалды Ағынды суларды органикалық қоспалардан тазарту үшін пайдалануға болады. Өкінішке орай, металдармен модификацияланған ұқсас түйіршікті адсорбенттердің елеулі кемшілігі бар: олардың механикалық беріктігі аз, сондықтан жұмыс кезінде тозу кезінде жойылу қаупі жоғары. Сонымен қатар, тазарту процесінің жылдамдығы аз, сондықтан сұйықтық ағынының салыстырмалы түрде төмен жылдамдығында үлкен көлемде жұмыс істеу керек [8]. Осылайша, көрсетілген ақпарат табиғи саздарды, атап айтқанда, әртүрлі заттарды тазарту үшін адсорбенттер мен ион алмастырғыштар, ағынды сулардағы органикалық заттардың тотығу ыдырау катализаторлары және т.б. ретінде пайдаланудың кең ауқымын анықтауға мүмкіндік береді.

Зерттеудің мақсаты – табиғи саздың сорбциялық және катализикалық қасиеттерін арттыратын тиімді әрі қолжетімді катализатор алу.

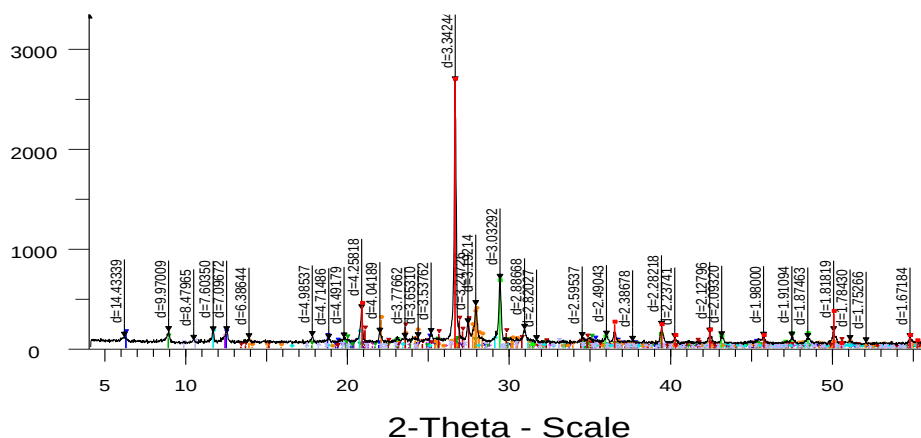
Зерттеу шарттары мен әдістері. Табиғи Шымкент сазы, диметилсульфоксид (DMSO , $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$), триэтаноламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$), тазартылған су (H_2O), 1,4-диоксин ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$), изопропанол ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) пайдаланылды.

Бірінші кезеңде табиғи саз алдымен диірменде ұнтаққа айналдырылып, қалыңдығы 0,063 мм електен өткізілді. Табиғи сазды өзгерту үшін алдымен 6 г саз 6 литр суға суспензияланды (жуылды), содан кейін құрамына 30 мл ДМСО және 2,5 мл H_2O қосылды. Суспензия магнитті араластыру кезінде 80°C температурада 5 күн ұсталды және бөлме температурасында тағы 2,5 күнге қалдырылды. Алынған материал центрифугалаудың екі сериясынан кейін алдымен диоксан (2×25 мл), кейін изопропанол (2×25 мл) көмегімен алынды. Өнім 50°C температурада 24 сағат бойы кептірілді. Нәтижесінде модификацияланған К-ДМСО саздары (К – каолинит таңдалған сазды

білдіреді) алынды: Шымкент-ДМСО, Павлодар-ДМСО, Ақжар-ДМСО және Ақтөбе-ДМСО.

Екінші кезеңде 6 г (триэтаноламин) ТЕОА-ға 1 г К-ДМСО қосылды және 180°C температурада 2 сағат бойы араластырылды, содан кейін изопропанолмен (3×50 мл) жуылды. Алынған материал 50°C температурада 24 сағат бойы кептірілді, нәтижесінде К-ТЕАО: Шымкент-ТЕАО, Павлодар-ТЕАО, Ақжар-ТЕАО және Ақтөбе-ТЕАО материалдары алынды.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Шымкенттен табиғи саздағы алюминий оксидінің кристалдық фазаларының сандық қатынасы 1-суретте көрсетілген, ал олардың талдау нәтижелері 1-кестеде берілген.



Сурет 1. Шымкент табиғи сазының рентгендік дифракциялық спектрлері

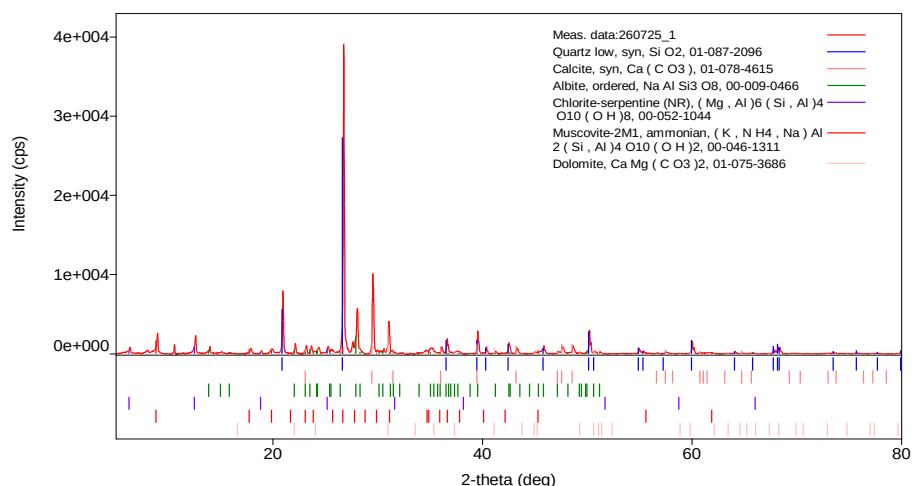
Кесте 1

Жартылай сандық рентгендік фазалық талдау нәтижелері

Минералдар	Формуласы	Шоғырлану (концентрациясы), %		
		Шымкент табиғи саз	Шымкент ДМСО саз	Шымкент ТЕАО саз
Кварц	SiO_2	54,2%	52	50
Каолинит	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	10,6%	7,3	7,0
Хлорит	$(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	3,6%	3,3	3,4
Слюда	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	2,5%	1,4	1,5
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	4,8%	4,5	4,3
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	13,3%	10,0	9,8
Алюминий Калий Трисиликаты (Ортоклаза)	KAlSi_3O_8	4,0%	3,2	3,0
Гипс	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	3,1%	4,4	3,2
Тремолит	$(\text{Ca, Na, Fe})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	3,8%	2,3	1,8
Титан (IV) оксиді	TiO_2	-	-	-
Анатаза	$\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$	-	-	-
Титан Силикаты	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	-	-	-
Стронций бис	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	6,2
Диметилаллил (п-октил) силан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{Si}$	-	-	5,2
Мусковит-2М1, аммонилі	$(\text{K, NH}_4, \text{Na})\text{Al}_2(\text{Si, Al})_{10}(\text{OH})_2$	-	4,2	-
Доломит	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-	8,3	4,6

Талдау нәтижелері Шымкент сазы негізінен каолинит ($54,2\% \text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, кварц және кальцит), аз мөлшерде хлорит ($3,6\% (\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) және мусковит қоспасынан ($2,5\%$) тұратын қабатты силикаттардан тұратынын көрсетті $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, альбит ($4,8\% \text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), $3,1\% \text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, $4\% \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ және тремолит ($(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Fe})_2 \text{Mg}_5, \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). Басқа қоспалар аз концентрацияда болуы мүмкін, бірақ шағылысудың төмен қарқындылығына немесе нашар кристалдануына байланысты нақты анықталмаған.

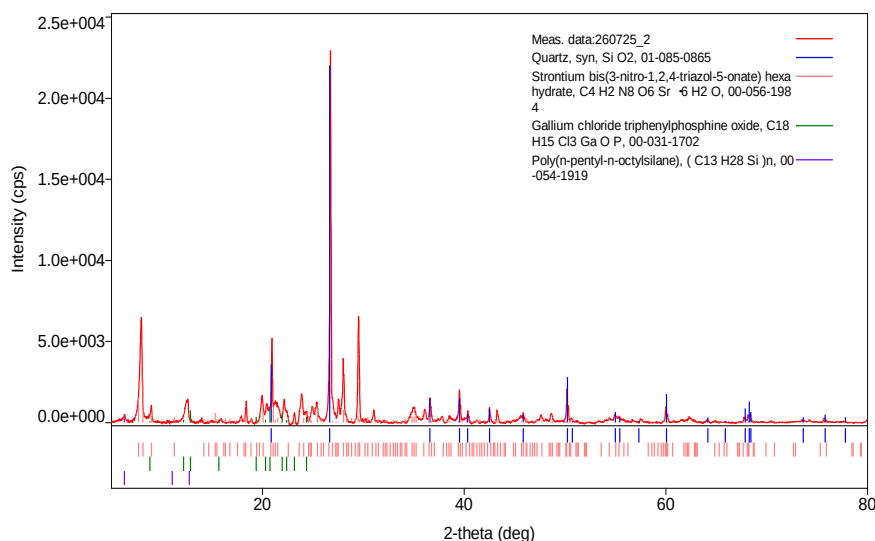
ДМСО пен модификацияланған саз (ДМСО Шымкент сазы). ДМСО өңдеуден кейін келесі өзгерістер байқалады: каолинит ($10,6\%$ -дан $7,3\%$ -ға дейін), кальцит, тремолит және ортоклаздың төмендеуі – бұл фазалардың ішінара еруін немесе ауыстырылуын көрсетеді. Аммонийлі ($4,2\%$) мусковит-2М1 пайда болуы мүмкіндігі, аммоний ортадан саз құрылымына енгізіледі, бұл ион алмасуын және қабатты құрылымдардың модификациясын көрсетеді. Доломит анықталды ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – магний компоненттерімен мүмкін болатын химиялық әрекеттесуді көрсетеді. Тремолиттің азаюы оның ДМСО әсерінен жойылуын көрсетуі мүмкін. Осылайша, ДМСО модификациясы құрамында аммоний бар жаңа алюмосиликаттар түзу үшін саз құрылымында ішінара ыдырауға және ион алмасуға әкелді. Шымкент ДМСО сазының рентгендік дифракциялық спектрлері 2-суретте көрсетілген.



Сурет 2. Шымкент ДМСО сазының рентгендік дифракциялық спектрлері

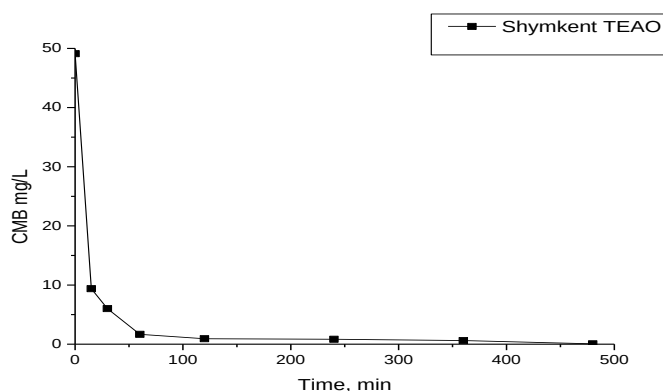
Триэтаноламиннің модификациясы айқын өзгерістерге әкеледі: кварц, каолинит, кальцит және басқа да негізгі фазалардың мөлшері аздап төмендейді, бұл минералды беттерді жабуды немесе ауыстыруды көрсетеді. Органикалық заттар пайда болады: стронций-бис ($\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – $8,2\%$, Поли ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Si}$) – $7,1\%$, бұл компоненттер ТЕАО-ның саз құрылымындағы иондармен өзара әрекеттесуі мүмкін, комплекс түзілу нәтижесінде пайда болады. Тремолит пен ортоклаздың төмендеуі байқалады, бұл өңдеу процесінде силикат фазаларының еруін көрсетуі мүмкін. Осылайша, ТЕАО модификациясы мыналарға әкеледі: сазды органикалық заттармен қанықтыру (Sr- және Si-органикалық қосылыстарды енгізу), табиғи силикаттардың үлесінің төмендеуі және адсорбция мен катализ үшін маңызды саз бетіндегі

функционалдық топтардың ықтимал өсуі. Шымкент ТЕАО сазының рентгендік дифракциялық спектрлері 3-суретте көрсетілген.



Сурет 3. Шымкент ТЕАО сазының рентгендік дифракциясының спектрлері

Бұл жұмыста ТЭАО көмегімен модификацияланған табиғи саз негізінде органикалық ластағыштары бар ағын суларды тазартуға арналған, жоғары каталикалық белсенділігі бар катализатор алу әдісі әзірленді. Эксперименттер метилен көгінің концентрациясы 50 мг/л, орташа рН – 3, және әрбір ерітіндіге 1,36 г/л (68%) сутек асқын тотығы (H_2O_2) және 2,5 г/л саз үлгісі концентрациясында жүргізілді. 4-суретте ТЭАО-модификацияланған сазбен алынған метилен көгінің тотығу дәрежесі көрсетілген.



Сурет 4. 8 сағаттық реакциядан кейін cwp көмегімен метилен көк ластаушы заттарды жою Шымкент ТЭАО сазымен. Пайдалану шарттары: $[MK] = 50$ мг/л, $[H_2O_2] = 1,36$ г/л, $[Cat] = 0,125$ г/л, тұрақты рН = 3 және $T = 50^\circ C$

Өртүрлі өңірлерден алынған ТЭАО-модификацияланған саздың (Шымкент,) метилен көгін (МК) каталикалық ылғалды пероксидті тотығу (CWPO) әдісімен жоюдағы каталикалық белсенділігі зерттелді. Реакция бірдей жағдайларда жүргізілді: бастапқы МК концентрациясы – 50 мг/л,

сутек асқын тотығы (H_2O_2) – 1,36 г/л, катализатор мөлшері – 0,125 г/л, рН – 3,0 және температура – 50°C. Реакция уақыты 8 сағатқа белгіленді.

Осы жағдайларда ТЭАО-модификацияланған барлық саздар жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті. Шымкент–ТЭАО катализаторы МК-нің толық жойылуын қамтамасыз етсе, бұл нәтижелер табиғи саздардың беткі қабатын ТЭАО арқылы модификациялау CWPO процесінде каталитикалық белсенділікті арттыруға мүмкіндік беретінін дәлелдейді. Мұндай жақсарған белсенділік ТЭАО интеркаляциясынан кейінгі беттік функционалды топтар санының артуымен және кеуектерге қолжетімділіктің жақсаруымен түсіндіріледі, бұл өз кезегінде H_2O_2 -нің ыдырауы арқылы белсенді оттегі бөлшектерінің түзілуін арттырады.

Бұл ТЭАО-модификацияланған саздардың бояғышпен ластанған ағын суларды тазартуға арналған тиімді әрі арзанырақ катализатор ретінде жоғары әлеуетке ие екенін көрсетеді.

Қорытынды. Зерттеу нәтижелері ТЕАО көмегімен модификацияланған табиғи саздардың метилен көгін адсорбциялау және пероксидтің қатысуымен тотықтыру үдересінде жоғары каталитикалық белсенділік көрсететін дәлелдеді. ТЕАО мен түрлендірілген саздың органикалық ластағыштарды ыдыратуда тиімді, экологиялық қауіпсіз әрі қолжетімді катализатор бола алатындығын көрсетті. Бұл катализатордың ағынды суларды тазартуда қолданылуы жоғары тиімділікті қамтамасыз ететіндігі анықталды.

Әдебиеттер тізімі

1. Хаханов, Г.Ж. Ағынды суларды тазалау әдістері [Мәтін] / Г.Ж. Хаханов. – 2021. – 47 б.
2. Үмбетова, Ш.М. Ластанған ағынды суларды тазарту [Мәтін]: оқу құралы / Ш.М. Үмбетова, Б.Р. Шаянбекова, Ә.Б. Шолақ. – Қызылорда: Қызылорда университетінің баспасы, 2022.
3. Hiscock K.M., Lloyd J.W., Lerner D.N. Review of natural and artificial denitrification of groundwater // Water Res. – 1991. – Vol. 25. – P. 1099-1111.
4. Joekar-Niasar V., Ataie-Ashtiani B. Assessment of nitrate contamination in unsaturated zone of urban areas: the case study of Tehran // Iran Environ Geol. – 2009. – Vol. 57. – P. 1785-1798.
5. U.S. Environmental Protection Agency. Drinking water standards and health advisories. – Office of Water, 822-B00-001, 2000.
6. Gammoudi S., Frini-Srasra N., Srasra E. Nitrate sorption by organosmectites // Eng. Geol. – 2012. – Vol. 124. – P. 119-129.
7. Hernández-Montoya V., Pérez-Cruz M.A., Mendoza-Castillo D.I., Moreno-Virgen M.R., Bonilla-Petriciolet A. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures // J. Environ. Manage. – 2013. – Vol. 116. – P. 213-221.
8. Parolo M.E., Avena M.J., Pettinari G.R., Zajonkovsky I., Valles J.M., Baschini M.T. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 49. – P. 194-199.

Материал редакцияға 03.12.25 түсті, 25.12.25 қабылданды.

А.М. Серикбаева¹, К. Р. Токтыбаева¹, Е.Н. Абдулова¹

¹Южно-Казахстанский исследовательский университет им. М. Ауэзова,
Шымкент, Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЛИНЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОСПОЛНЕНИЯ ПЕРОКСИДА

Аннотация. В данной работе исследована возможность применения природной каолининовой глины, модифицированной диметилсульфоксидом (ДМСО) и триэтаноламином (ТЭАО), для адсорбции метиленового синего и его удаления в процессе каталитического влажного пероксидного окисления (CWPO). Целью исследования является получение эффективного и доступного катализатора на основе природной глины. Природная глина месторождения Шымкент была модифицирована двухстадийным методом интеркаляции. Структурно-фазовый состав исходных и модифицированных образцов изучен методом рентгенодифракционного анализа (XRD). Каталитическая активность оценивалась при начальной концентрации метиленового синего 50 мг/л, pH = 3, температуре 50°C и в присутствии пероксида водорода. Результаты показали, что глины, модифицированные ТЭАО, обладают высокой каталитической активностью. Катализатор Шымкент-ТЭАО обеспечил полное удаление метиленового синего в течение 8 часов. Повышение активности связано с увеличением числа функциональных групп на поверхности глины и улучшением доступности пор. Полученные материалы являются перспективными и экологически безопасными катализаторами для очистки сточных вод от красителей.

Ключевые слова: каолинит, интеркалированный посев, диметилсульфоксид, ДМСО, триэтаноламин, ТЕАО, модифицированная глина.

A.M. Serikbayeva¹, K.R. Toktybayeva¹, E.N. Abdulova¹

¹M. Auezov South Kazakhstan Research University, Shymkent, Kazakhstan

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE USING MODIFIED CLAY AND CATALYTIC REPLENISHMENT OF PEROXIDE

Abstract. In this study, natural kaolinite clay modified with dimethyl sulfoxide (DMSO) and triethanolamine (TEOA) was investigated for methylene blue adsorption and its removal via the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) process. The aim of the work was to develop an efficient and low-cost catalyst based on natural clay materials. Natural clay from the Shymkent deposit was modified using a two-step intercalation method. The structural and phase compositions of the raw and modified clays were characterized by X-ray diffraction (XRD). The catalytic performance was evaluated at an initial methylene blue concentration of 50 mg/L, pH = 3, temperature of 50°C, and in the presence of hydrogen peroxide. The results demonstrated that TEOA-modified clays exhibit significantly enhanced catalytic activity. The Shymkent-TEOA catalyst achieved complete degradation of methylene blue within 8 hours. This improvement is attributed to the increased number of surface functional groups and enhanced pore accessibility after TEOA intercalation, which promotes the generation of reactive oxygen species from hydrogen peroxide. The obtained materials show great potential as efficient, environmentally friendly, and cost-effective catalysts for wastewater treatment contaminated with dyes.

Keywords: kaolinite, intercalated seeding, dimethyl sulfoxide, DMSO, triethanolamine, TEOA, modified clay.

References

1. Khakhanov G.Zh. Agyndy suardy tazalau adisteri [Methods of wastewater treatment]. – 2021. – 47 p. [in Kazakh].
2. Umbetova Sh.M., Shayanbekova B.R., Sholak A.B. Lastaŋan agyndy suardy tazartu [Treatment of contaminated wastewater]: textbook. – Kyzylorda: Kyzylorda University Press, 2022. [in Kazakh].
3. Hiscock K.M., Lloyd J.W., Lerner D.N. Review of natural and artificial denitrification of groundwater // Water Res. – 1991. – Vol. 25. – P. 1099-1111.
4. Joekar-Niasar V., Ataie-Ashtiani B. Assessment of nitrate contamination in unsaturated zone of urban areas: the case study of Tehran // Iran Environ Geol. – 2009. – Vol. 57. – P. 1785-1798.
5. U.S. Environmental Protection Agency. Drinking water standards and health advisories. – Office of Water, 822-B00-001, 2000.
6. Gammoudi S., Frini-Srasra N., Srasra E. Nitrate sorption by organosmectites // Eng. Geol. – 2012. – Vol. 124. – P. 119-129.
7. Hernández-Montoya V., Pérez-Cruz M.A., Mendoza-Castillo D.I., Moreno-Virgen M.R., Bonilla-Petriciolet A. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures // J. Environ. Manage. – 2013. – Vol. 116. – P. 213-221.
8. Parolo M.E., Avena M.J., Pettinari G.R., Zajonkovsky I., Valles J.M., Baschini M.T. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 49. – P. 194-199.