

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пралиев К.Д., Ю В.К.* Синтетические методы функционализации С- и N-замещенных 4-оксопиперидинов, новые фармакологически активные соединения // Хим. журн. Казахстана. 2005. № 4. С. 186-207.
2. *Азербайев И.Н.* Химия производных ацетилена. Алма-Ата: Наука, 1974. 224 с.
3. *Басымбеков М.Б., Ержанов К.Б.* Өсімдік өсуін реттеуіштер химиясы. Алматы: Қайнар, 1995. 208 б.
4. *Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Мейірова Г.* и др. Новый биоактивный полимер на основе сополимера малеинового ангидрида с акриловой кислотой и его влияние на рост и развитие аридных культур // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2005. № 6. С. 86-93.
5. *Мейірова Г., Умерзакова М.Б., Мухамедова Р.Ф., Жубанов Б.А.* Определение степени иммобилизации биологически активных веществ на сополимеры малеинового ангидрида // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2003. № 3(31). С. 231-234.

Резюме

1,2,5-үшметил-4-ацетинилпиперидол-4-тің g- және b-изомерлерінің стирол мен малеин ангидридi сополимеріне иммобилилдеу процесiнiң жүйелi зерттеуi жүргiзiлдi. Синтездiң оңтайлы жағдайлары анықталды. g-изомерi зерттелген реакцияда b-изомеріне қарағанда белсендi екенi көрсетiлдi.

Summary

The complex investigation of the immobilization process of g- and b-isomers 1,2,5-trimethyl-4-acetylnipiperidole-4 at the copolymer of styrene and maleic anhydride have been carried out. The optimal conditions of synthesis were determined. It was established that g-isomer in studied reaction is more active than b-isomer.

УДК 541.64+547.46(8+47)

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 3.03.07г.

А. М. АКИМБАЕВА

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТА ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Задача извлечения ионов металлов из сточных вод представляет в настоящее время одну из актуальных проблем, связанную с одной стороны, с регенерацией ценного сырья в промышленности и, с другой стороны, направленных на решение природоохранных мероприятий. Сбросные воды гидрометаллургических предприятий зачастую являются источником больших потерь ценных металлов и загрязнения водоемов. В настоящее время для извлечения ценных компонентов из промышленных вод находят все возрастающее применение сорбционные методы, которые позволяют эффективно и экономично концентрировать металлы из больших объемов сильно разбавленных растворов и обезвреживать водоемы. Большие перспективы для сорбции ионов различных металлов открывают минерально-органические материалы на основе природных алюмосиликатов [1–7].

В связи с этим в работе рассмотрены результаты сорбции ионов рения и молибдена природным бентонитом Монракского месторождения Восточного Казахстана в кислотоактивированной

и модифицированной амино- и эпоксидным соединениями формах [8–10]. Процесс сорбции из водных растворов проводили в статическом режиме.

Исследование кислотно-основных свойств органобентонита показало что он является полифункциональным анионитом со средней константой диссоциации $\langle K \rangle = 1,8 \cdot 10^{-8}$ [9], которая соответствует таковому для первичных и вторичных аминогрупп и находится в пределах, указанных в литературе для известных марок анионитов. Статическая обменная емкость анионита по 0,1 н раствору HCl составляет 8,00 мг-экв/г.

В результате проведенных исследований показано, что степень извлечения ионов металлов зависит от pH среды, концентрации ионов и времени контактирования сорбента с раствором [11, 12].

Рений извлекают попутно при переработке молибденовых, медных и других руд на основные компоненты, а также при утилизации вторичного и некоторых видов техногенного сырья. Концентрация его в составе растворов, образу-

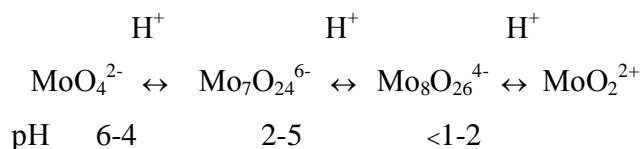
щихся при переработке молибденитовых руд обычно составляет 0,01–0,5 г/л, ионов молибдена – 2–5 г/л.

Сложность изучения сорбции ионов рения в водных растворах связана с многообразием его степеней окисления (от I до VII), склонностью восстановленного рения к комплексообразованию, а его соединений – к гидролизу и диспропорционированию. В связи с этим рН среды имеет важное значение. Изменение ее величины оказывает влияние на диссоциацию функциональных групп анионита, ответственных за извлечение ионов металла, и на их ионное состояние. Кислотность среды особенно сильно влияет на ионообменную сорбцию слабо- и среднеосновными ионитами. При большой концентрации водородных ионов в растворе активные группы сорбента слабо диссоциируют, в результате чего понижается его емкость.

Поскольку диссоциация активных групп среднеосновных анионитов при увеличении рН свыше 7 становится незначительной, ионообменная емкость их в щелочных растворах ниже, чем в нейтральных и кислых. В связи с этим сорбцию перренат-ионов природным и модифицированным бентонитом изучали в интервале рН 1–7 (рис. 1). В области рН=3–5 модифицированный бентонит обладает максимальной поглощающей способностью. Степень извлечения находится на уровне 85 %. По-видимому, при данных значениях рН раствора улучшается диссоциация функциональных групп анионита на основе модифицированного бентонита. Изменение рН среды не

влияет на сорбционную активность исходного бентонита, выделение ионов рения на природном минерале в сопоставимых условиях происходит всего на 17 %. Сорбция анионов бентонитом, обладающим только обменной кислотностью, обусловлена тем, что при кислотной активации последнего, одновременно с изменением химического состава минерала, меняется и его физическая структура, сопровождающаяся увеличением пористости и удельной поверхности.

Известно, что кислотность среды, определяющая состав полимерных молибденосодержащих ионов, оказывает существенное влияние на процесс сорбции [12], так как при этом изменяется ионное состояние молибдат-ионов в растворе, которое схематически можно представить следующим образом:



С понижением кислотности раствора и соответственно степени протонизации анионов сорбента поглощающая способность его уменьшается. Так, например, в изученном интервале кислотности раствора максимальная сорбция ионов металла (98,7 %) наблюдается при рН=1–2 (рис. 1). Присутствующие при этом октамолибдат-ионы $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ вследствие меньшего удельного заряда и большего содержания атомов молибдена в ассоциате повышают сорбционную емкость ионита. Увеличение рН среды, несмотря на присутствие в растворе высокополимеризованных полианионов молибдена, приводит к снижению извлекающей способности сорбента, что обусловлено повышением удельного заряда полианионов, понижением его набухаемости и уменьшением степени диссоциации функциональных групп. В области рН=5–6 в растворе наряду с ионами $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ в равновесном состоянии находятся молибдат-ионы MoO_4^{2-} , которые гораздо хуже сорбируются анионитом.

Для оценки эффективности анионита при сорбции из раствора перрената аммония концентрации 0,07 г/л (Ж:Т = 1000:1) в равновесных условиях изучено распределение ионов извлекаемого металла между раствором и твердой фазой (D, л/г). Значения D при различной величине рН равновесного раствора представлены ниже:

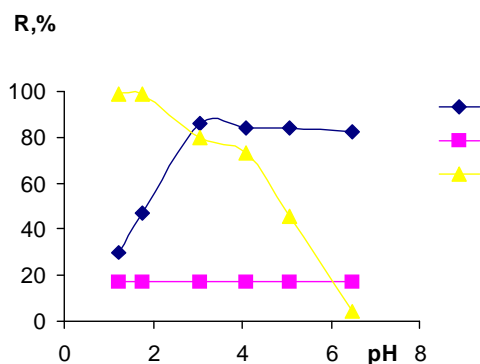


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов металлов сорбентами от рН раствора органобентонит:

▲ – ионы молибдена, ◆ – ионы рения
 бентонит: ■ – ионы рения
 $\tau = 2$ ч, $C_{\text{Re(VII)}} = 0,07$ г/л, $C_{\text{Mo}} = 2,3$ г/л,
 $V = 20$ мл, $m_c = 0,02$ г

pH	1,75	3,05	4,1	5,07	6,5
D, л/г	0,21	6	5,3	5,36	4,59

Данные показывают, что в предлагаемых условиях коэффициент распределения резко возрастает и максимальное значение его достигается при pH=3,05.

Исходное содержание ионов металлов является одним из основных факторов, влияющих на сорбцию. Выявлено, что с увеличением концентрации ионов рения во внешнем растворе равновесная емкость возрастает прямо пропорционально. При концентрации ионов рения 0,1 г/л обменная емкость составляет 81 мг/г, что соответствует в выбранных условиях сорбции 80 %-ному извлечению. В сопоставимых условиях сорбция перренат-ионов на промышленных образцах сорбентов (АН-21, АН-22, ЭДЭ-10П), а также на средне- и высокоосновных анионитах на основе сополимера глицидилметакрилата и триполиэтиленгликольдиметакрилата составляет 18,9–60 мг/г [11]. Изотерма сорбции свидетельствует, что для эффективного использования анионита желательнее применение более концентрированных растворов.

При увеличении концентрации молибдат-ионов в исходном растворе содержание ионов металла в фазе сорбента повышается монотонно, асимптотически приближаясь к постоянному значению. С ростом концентрации ионов металла до 2,3 г/л степень извлечения возрастает до 90 %. Дальнейшее ее повышение мало влияет на процесс. Сорбция проходит до остаточного содержания ионов молибдена в растворе 0,22–0,68 г/л.

Важной характеристикой ионообменных материалов является кинетика сорбции ионов металлов. Установлено, что поглощение перренат-ионов исследуемым анионитом начинается с высокой скоростью. Ионообменное равновесие из раствора с концентрацией 0,07 г/л достигается за 2 ч (рис. 2). Ход кинетической кривой показывает, что в начале процесса (30 мин) происходит максимальное скопление ионов металла на анионите и степень извлечения достигает 95 %. С течением времени в результате электростатического отталкивания сорбированных анионов происходит высвобождение перренат-анионов из матрицы сорбента и сорбция остается на уровне 87 %. Гораздо хуже перренат-анионы извлекаются природным минералом и поглощение ионов металла происходит всего на 17 % за 4 ч. Продол-

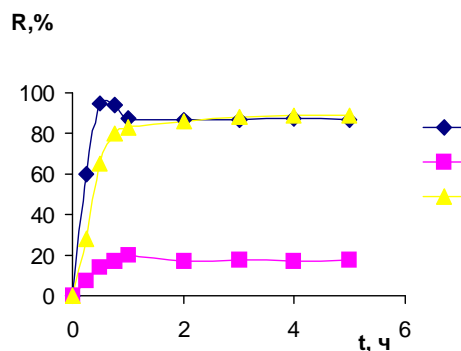


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов металлов сорбентами от продолжительности сорбции органобентонит: ▲ – ионы молибдена, ◆ – ионы рения бентонит: ■ – ионы рения
 $C_{Re(VII)} = 0,07$ г/л, pH = 4;
 $C_{Mo} = 2,3$ г/л, pH = 1,3;
 $V = 20$ мл, $m_c = 0,02$ г

жительность насыщения обусловлена верхностными характеристиками сорбентов. Наличие на модифицированном образце анионообменных групп приводит к значительному повышению его сорбционной активности. Зависимость степени сорбции ионов молибдена от времени контакта сорбент-металл, представленная на рис. 4, свидетельствует о том, что основное количество их извлекается за 3, а полное насыщение анионита достигается за 4 ч. Несколько замедленная кинетика процесса объясняется тем, что проникновение высокополимеризованных анионов в фазу ионита затруднено вследствие их большого размера.

Насыщенные ионами рения и молибдена образцы анионита подвергали элюированию. Десорбция ионов рения на исследуемом анионите в статических условиях 1 н аммиачным раствором показала, что примерно 70 % ионов металла элюируется за 12 часов. При повышении температуры процесса до 60 °С полнота отмывки составила 92 %. Обработка анионита 5 % раствором КОН в течение суток позволяет десорбировать 93 % ионов молибдена.

В результате проведенных исследований установлено, что модификация бентонита с формированием на поверхности привитых аминогрупп позволяет получать органоминеральный анионит, обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к анионам рения и молибдена из однокомпонентных растворов, что позволяет эффективно использовать его в технологии извлечения ионов редких металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Габдулина Ю.Р.* Сорбционные свойства органоглин // Химический журнал Казахстана. 2004. № 3. С. 116-133.

2. *Ergozhin E.E., Akimbaeva A.M., Gabdulina Y.R., Tovasarov A.D.* Sorption of heavy metals ions by natural and modified bentonites //40th IUPAC confgress 14-19 August 2005, Beijing, China. P. 126.

3. *Ergozhin E.E., Akimbaeva A.M., Gabdulina Y.R., Sadvokasova A.B.* New organomineral anionites based on the natural mineral raw material and their sorption properties // 9th Central Asian International Mining, Exploration and Mining Equipment Conference. Almaty. 18-19 September.

4. *Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е., Товасаров А.Д.* Сорбция ионов меди (II) органоминеральным катионитом на основе бентонита // Цветные металлы. 2006. № 3. С. 25-27.

5. *Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М.* Оценка сорбционной способности монтмориллонита и анионита на его основе по отношению к ионам свинца (II) // Цветные металлы. 2005. № 3. С. 39-42.

6. *Akimbaeva A.M., Ergozhin E.E., Tovasarov A.D.* Sorption of copper (II) ions by an organo-mineral cationite on the basis bentonite // «Climate and environment» 2006. Amsterdam. April 20-23. in «European J of natural history». 2006. № 3. P. 62-64.

7. *Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Габдулина Ю.Р.* Сорбция молибдена с помощью органоминерального анионита // Материалы 2 Междунар. Конф. «Металлургия цветных и редких металлов. Красноярск. 9-12 сентября, 2003. Т. 2. С. 87-88.

8. Предпатент РК 13801. Б. и. №12, 2003. Способ получения органоминерального анионита / Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Джусипбеков У.Ж. и др.

9. *Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Бектенов Н.А., Габдулина Ю.Р.* Органоминеральная система на основе при-

родного минерального сырья в качестве анионита // Изв. МОН и НАН РК. Сер. хим. 2003. № 2. С. 11-15.

10. *Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М., Бектенов Н.А., Габдулина Ю.Р.* Органоминеральный анионит на основе природного бентонита // Пластические массы. 2002. №9. С. 40-41.

11. *Акимбаева А.М.* Извлечение ионов рения органоминеральным анионитом на основе бентонита // Цветные металлы. 2005. № 11. С. 16-19.

12. *Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е., Трушин Г.А., Габдулина Ю.Р., Бектенов Н.А.* Сорбция ионов молибдена органоминеральным анионитом // Изв. МОН и НАН РК. Сер. хим. 2003. № 6. С. 39-43.

Резюме

Сирек кездесетін металл иондарын сору арқылы бөлу үрдісінде бентонит пен оның модификацияланған түрлерін пайдалану жақтары қарастырылған. Ажыратудың қолайлы жағдайлары зерттеуі жүргізілген. Табиғи минерал бетіне енгізілген амин топтары оның сору қасиеттерін жақсартатындығы көрсетілген.

Summary

The problems of the use of bentonite and its modified form in the processes of sorption isolation of ions of rare metals have been considered. The conditions of extraction have been optimized and a comparative study of the sorption results has been carried out. It has been shown that the introduction of aminogroups on the surface of natural mineral considerably improves its sorption characteristics.

УДК 541.183.12

Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК

Поступила 2.04.07г.

Б. Т. ЖУМАГУЛОВ, Ш. Н. КУТТЫКОЖАЕВА

МЕТОД ФИКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ ДЛЯ ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ОКЕАНА

1. Постановка задачи :

Рассмотрим в области $\Omega = (0, H) \times \Omega_1$ линейную модель океана [1]

$$\mu_0 \frac{\partial^2 v}{\partial x_3^2} + \mu \Delta v - \hat{\nabla} \xi - l \times v = f, \quad (1)$$

$$\int_0^H \hat{\text{div}} v dx_3 = \int_0^H \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} \right) dx_3 = 0, \quad \frac{\partial \xi}{\partial x_3} = 0, \quad (2)$$

с краевыми условиями

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial x_3} \Big|_{x_3=H} &= 0, \quad v \Big|_{x_3=0} = 0, \\ v &= 0, \quad \text{на } \gamma\text{-боковой} \\ &\text{границе области } \Omega \end{aligned} \quad (3)$$

где $v = (v_1, v_2)$, $\hat{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2} \right)$. Задачу

(1)–(3) решаем методом фиктивных областей [2], [3]. В вспомогательной области