

Анализ показывает, что все буровые растворы на основе КМКК обладают хорошими структурно-механическими и фильтрационными характеристиками. Толщина фильтрационной корки может быть увеличена путем добавления 4 мас.% бентонита. Тиксотропные характеристики буровых растворов улучшаются с увеличением концентрации КМКК. Кроме того, КМКК с высоким DS из-за хорошей растворимости в воде и высокой вязкости является более выгодным, чем промышленный крахмал, который применяется для приготовления буровых растворов.

Образцы № 6 и 7, содержащие геллан, ксантан, КМКК и ПАЦ в присутствии 4% бентонита, показывают лучшие характеристики СНС1/СНС10, которые применимы в качестве буровых растворов.

Заключение

Синтезированы новые водорастворимые КМКК карбоксиметилированием кукурузного крахмала. Введение карбоксиметильных групп в структуру кукурузного крахмала доказано методами ИК-Фурье-спектроскопии и ИК-спектроскопии H^1 . Исследование показало, что удалось значительно увеличить средневязкостную молекулярную массу КМКК по сравнению с немодифицированным кукуруз-

ным крахмалом. Исследование показало, что водные растворы КМКК имеют высокую вязкость, которая уменьшается при повышении температуры и добавлении соли. Оценены термические, морфологические и реологические свойства КМКК. Был разработан и предложен новый оптимальный состав буровых растворов на водной основе, состоящий из различных полисахаридов, соли и бентонита. Показано, что предложенный новый состав бурового раствора превосходит по качеству буровой раствор на основе немодифицированного кукурузного крахмала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев В. Н., Романов В. В., Широков В. Н. // Химия Растительного Сырья 2010. №1. – С.5.
2. Юоу, С.; Чен, Х.; Myung, S.; Сатитсуksанох, Н.; Ма, Х.; Чжан, Х.-З.; Ли, Дж.; Чжан, Ю.-Л.П. (15 апреля 2013 г.). Ферментативное превращение непищевой биомассы в крахмал. /Труды Национальной академии наук. 110(18): 7182–7187.
3. Morgan J. T., Michael C. S., Daniel T., Christian S., Robert G. G. (2011) New 1H NMR Procedure for the Characterization of Native and Modified Food-Grade Starches, J. Agric. Food Chem, 59:6913–6919.

УДК 665.6.035
МРНТИ 61.51.81

ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИЛАНИЛИНА И БЕНЗИЛАМИНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

А.Ш. ЗАЙНУЛЛИНА¹, Е.А. МЕЛЬНИКОВ¹, Д.А. МАНАШЕВ¹

⁽¹⁾Алматинский технологический университет)
E-mail: zash1953@mail.ru

В данной статье авторы приводят результаты синтеза ионообменных материалов на основе различных азот- и кислородсодержащих соединений и некоторых полиаминов, изучение сорбционных свойств, получение на их основе ионообменных сорбентов, а также нахождение наиболее перспективных областей их применения. В настоящей работе были синтезированы иониты на основе полиэтиленполиамин и диглицидиланилина, а также полиэтиленполиамин и диглицидиланилина. Исследование сорбционных свойств ионитов по катионам меди показало, что они по своим сорбционным свойствам в 2-4 раза превосходят промышленные анионообменники макропористой и гелевой структуры, что способствует лучшей очистке сточных вод.

Ключевые слова: анилин, бензиламин, эпихлоргидрин, полиэтиленполиамин, полиэтиленмин.

АНИЛИН ЖӘНЕ КЕЙБІР ПОЛАМИНДЕР НЕГІЗІНДЕГІ КӨПФУНКЦИОНАЛДЫ АНИОН АЛМАСТЫРҒЫШТАРДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

А.Ш. ЗАЙНУЛЛИНА¹, Е.А. МЕЛЬНИКОВ¹, Д.А. МАНАШЕВ¹

(¹Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан)

E-mail: zash1953@mail.ru

Бұл мақалада авторлар әртүрлі азот және оттегі бар қосылыстар мен кейбір полиаминдер негізінде ион алмасу материалдарын синтездеу нәтижелерін, сорбциялық қасиеттерін зерттеу, олардың негізінде ион алмасу сорбенттерін алу, сондай - ақ оларды қолданудың неғұрлым перспективалы салаларын табу. Осы жұмыста полиэтиленполиамин және диглицидиланилин негізіндегі иониттер, сондай-ақ полиэтиленимина және диглицидиланилин синтезделді. Мыс катиондары бойынша иониттердің сорбциялық қасиеттерін зерттегенде, олардың сорбциялық қасиеттері бойынша өнеркәсіптік анион алмастырғыштардан 2-4 есе артық екенін макро кеуекті және ақаба суларды жақсы тазалауға мүмкіндік беретін гельді құрылымдардан асып түсетінін көрсетілді.

Негізгі сөздер: анилин, бензиламин, эпихлоргидрин, полиэтиленполиамин, полиэтиленимин.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYFUNCTIONAL ANION EXCHANGERS BASED ON ANILINE AND SOME POLYAMINES.

A.SH. ZAINULLINA¹, E.A. MELNIKOV¹, D.A. MANASHEV¹

(¹Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan)

E-mail: zash1953@mail.ru

In this article, the authors present the results of the synthesis of ion-exchange materials based on various nitrogen and oxygen-containing compounds and some polyamines, the study of sorption properties, obtaining ion-exchange sorbents based on them, as well as finding the most promising areas of their application. In the present work, ionites based on polyethylene polyamine and diglycidylaniline, as well as polyethyleneimine and diglycidylaniline were synthesized. The sorption properties of ion exchangers on copper cations were studied. The practical significance of the work is that in their sorption properties they are 2-4 times higher than the industrial anion exchangers of macroporous and gel structures, which contribute to better wastewater treatment. The study of the sorption properties of ionites on copper cations showed that they are 2-4 times higher than the industrial anion exchangers of macroporous and gel structures.

Keywords: aniline, benzylamine, epichlorohydrin, polyethylene polyamine, polyethyleneimine.

Введение

В охране водных ресурсов и их оптимальном применении огромную ценность приобретают физико-химические, электрохимические способы улучшения качества воды и обезвреживания стоков, позволяющие вторично применять воду в технологических процессах. Это дает возможность уменьшить забор новой воды, сбрасывание загрязненных вод, вернуть в производство значимые компоненты, раньше терявшиеся со стоками. Использование полифункциональных высокопрочных ионитов дает возможность решить важную

задачу импортозамещения при исследовании безотходных сорбционных технологий, электродиализного опреснения минерализованных и очищения промышленных сточных вод, а, кроме того, извлечения ионов цветных металлов.

Развитие и усовершенствование гидрометаллургической, пищевой, фармацевтической и других сфер индустрии Казахстана требует применения новейших отечественных сорбентов, характеризующихся высокими физико-химическими, сорбционными и кинетическими характеристиками.

Вместе с этим, инновационные конкурентоспособные технологические направления, базирующиеся на использовании ионообменных материалов, предъявляют к ним большие запросы с учетом способности их многократного применения и простого аппаратного оформления. Таким образом, разработка и формирование новых сорбентов, характеризующихся значительной сорбционной способностью, а, кроме того, изучение их физико-химических свойств считается важным и многообещающим направлением в современной экологии и химических технологических процессах.

Объекты и методы исследований

Объектом исследования являлись: иониты на основе полиэтиленполиамины и диглицидиланилина, иониты на основе полиэтиленмина и диглицидиланилина.

Для определения физико-химических свойств были использованы методы: полярография, элементный анализ, газовая хроматография (ГХ).

Результаты и их обсуждение

С целью сравнения сорбционных характеристик полифункциональных анионитов 1 и 2 по отношению к катионам переходных металлов при извлечении их из разных сред нами был изучен процесс сорбции ионов Cu^{2+} , из сульфатных растворов в зависимости от их концентрации (рис. 1–2).

Как видно из рисунков 1 в интервале концентраций металлов 0,18–0,53 г/л, анионит 2 сорбирует катионы Cu^{2+} . При дальнейшем повышении их содержания в растворах ионы Cu^{2+} извлекаются в большей степени, (рис. 2).

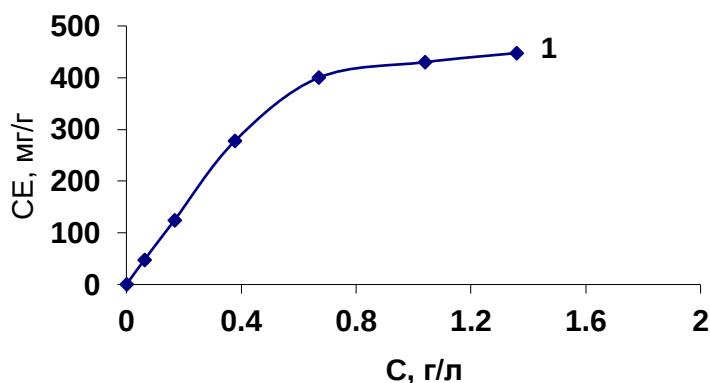


Рисунок 1. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1) из сульфатных растворов анионитом 2

Известно [1], что изотермы сорбции, характеризующие состояние ионообменного равновесия при постоянной температуре, позволяют судить о селективности ионита. Обменная емкость анионита определенным образом зависит от концентрации поглощаемого

компонента раствора. Знание этой зависимости позволяет в каждом конкретном случае определить необходимое количество ионита и те концентрации извлекаемого иона, в пределах которых рационально использовать процесс ионного обмена.

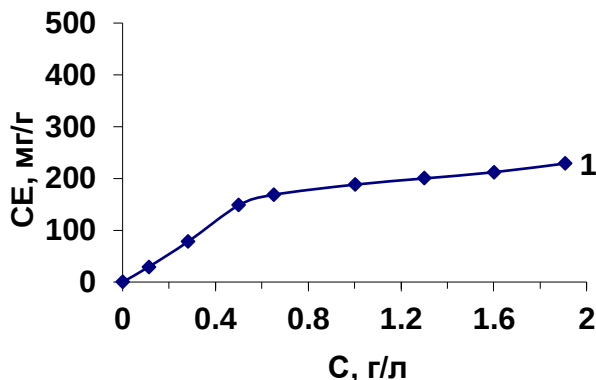


Рисунок 2. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1) из сульфатных растворов анионитом 1

Как показывают рисунки 1, 2 более кру-

той ход кривых 1 сорбции ионов Cu^{2+} свиде-

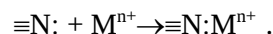
тельствует о том, что они поглощаются анионитом 2 из сульфатных растворов.

На основании полученных результатов [2] установлен следующий ряд избирательности синтезированного нами анионита 2 к извлекаемым катионам переходных металлов при их концентрации в растворе более 0,53 г/л.

Полученный на основе ПЭИ анионит обладает более высокой сорбционной способностью по отношению к ионам переходных металлов, чем ионит, синтезированный на основе ПЭПА. По-видимому, более высокая их поглощающая способность обусловлена наличием в их структуре, помимо первичных и вторичных аминогрупп, иминогрупп $\equiv\text{N}$.

Сорбция анионитами ионов тяжелых металлов может быть объяснена образованием координационных связей по донорно-акцепторному механизму между электроно-донорными группами ионита ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$) и

вакантной орбиталью иона переходного металла [3]:



Таким образом, полифункциональные аниониты благодаря их высоким сорбционным свойствам по отношению к ионам меди (II), можно использовать в гидрометаллургии для извлечения ионов вышеперечисленных металлов из сульфатных растворов. Различие их емкостных характеристик позволяет рекомендовать синтезированные ионообменники для отделения ионов Cu^{2+} в аналитической практике.

Для практического применения ионитов необходимо изучение сорбции ионов металлов в зависимости от условий процесса. Нами было исследовано влияние концентрации и pH растворов CuSO_4 , а также продолжительности их контакта с ионитами на извлечение ионов Cu^{2+} (рис. 3-5).

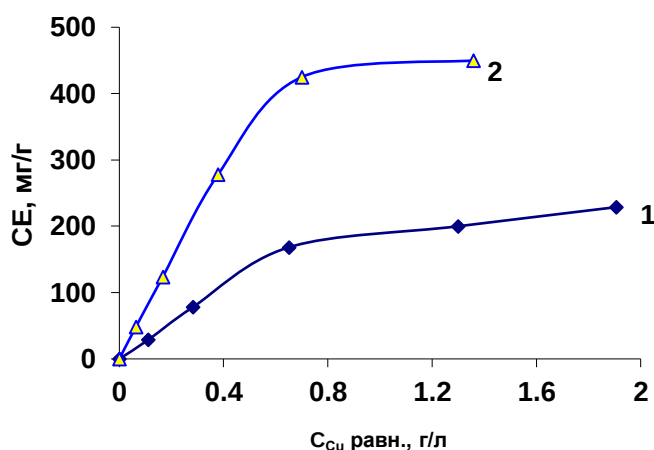


Рисунок 3. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} из сульфатных растворов анионитами 1 и 2. Продолжительность контакта 7 сут

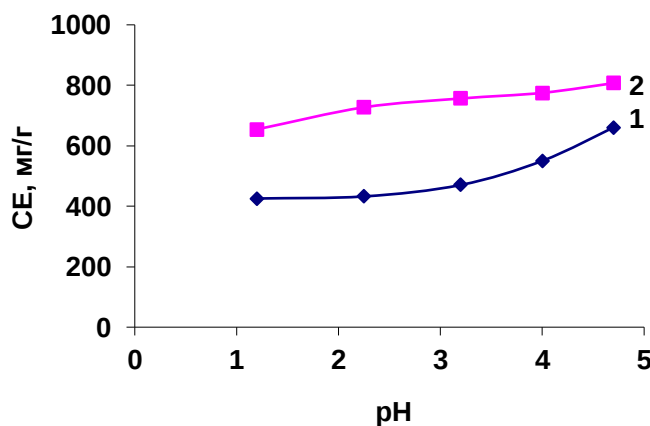


Рисунок 4. Зависимость сорбции ионов Cu^{2+} от pH растворов CuSO_4 анионитами 1 и 2. Продолжительность контакта 7 сут, $C_{\text{Cu}} = 2,6$ г/л

Как видно из рисунка 3, СЕ по ионам Cu^{2+} анионитов возрастает с повышением их содержания в растворах. Резкий подъем изотерм сорбции для анионита 2 при малых равновесных концентрациях свидетельствует о том, что им можно извлекать ионы Cu^{2+} с достаточной полнотой. Максимальная сорбционная емкость анионитов по ионам Cu^{2+} коррелирует с их значениями СОВ и наиболее высока для анионита 2 на основе ПЭИ.

Кислотность среды оказывает существенное влияние на сорбцию ионов Cu^{2+} анионитом 1 и незначительное влияние на их поглощение ионитом 2 (рис. 4).

С увеличением pH растворов CuSO_4 СЕ

анионитов по ионам Cu^{2+} возрастают, достигая при pH 4,7 максимальных значений 660,8 и 807,2 мг/г, соответственно для анионитов 1 и 2. По сравнению с промышленным анионитом АН-31, у которого СЕ 4,08 мг-экв/г (129,6 мг/г) [4], сорбционная емкость по ионам Cu^{2+} ионитов 1 и 2 выше соответственно в 5,1 и 6,2 раза. Их сорбционная емкость по ионам Cu^{2+} также превышает значения СЕ 1,84 мг-экв/г (58,5 мг/г) промышленного ионита ЭДЭ-10п [4] и 3,5 мг-экв/г (111,2 мг/г) слабоосновного анионита АМ-7 [3]. Для комплексообразования ионов меди с ионитом ЭДЭ-10п оптимальное значение pH составляет 4,4 [4].

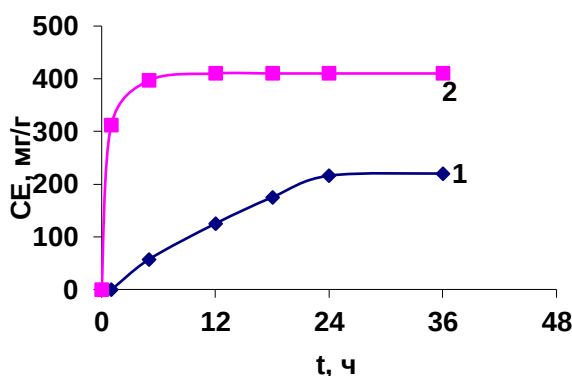


Рисунок 5. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} из сульфатных растворов анионитами 1 и 2, $C_{\text{Cu}} = 2,1$ г/л, pH 4,3

Изучение кинетических свойств анионитов (рис. 5) показало, что быстрее всего сорбция ионов Cu^{2+} происходит на ионите, полученном на основе ПЭИ. Равновесное состояние на анионите 2 достигается за 5 ч, а на ионите 1 – за 30 ч.

На основании проведенных исследований установлено, что сорбционная способность синтезированных полифункциональных анионитов по отношению к ионам Cu^{2+} уменьшается в ряду: Анионит 2 > Анионит 1. Это, вероятно, обусловлено различием в их структуре.

Таким образом, синтезированные полифункциональные аниониты благодаря высоким сорбционным и кинетическим свойствам являются перспективными сорбентами для извлечения ионов Cu^{2+} из сточных вод, прежде всего стоков гальванических цехов.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе получены новые полифункциональные аниониты с высокой обменной емкостью, химической и термической стабильностью на основе анилина, эпихлоргидрина и некоторых полиаминов (ПЭПА, ПЭИ).

Синтезированные полифункциональные аниониты, благодаря их высоким сорбционным свойствам по отношению к ионам меди (II), могут быть использованы в гидрометаллургии для извлечения меди из сульфатных растворов. Различие их емкостных характеристик позволяет применять синтезированные ионообменники для отделения ионов Cu^{2+} в аналитической практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. – 352 с.
2. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Никитина А.И., Хакимболатова К.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов полифункциональными анионитами на основе эпоксиаминов // Химический журнал Казахстана. – 2012. – № 1. – С. 29-33.
3. Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, вып.1. – С. 78-82.
4. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. – 336 с.