

(+) – ХАНФИЛЛИННІҢ СТЕРЕОБАҚЫЛАНҒАН ЭЛИМИНДЕНУ-ЦИКЛИЗАЦИЯСЫ**Н. Мерхатулы, Л.Т. Балмағамбетова, С.Б. Әбеуова, А.Т. Омарова, Л.Н. Токтарова, С.М. Әдікенов**

E, E-Гермакранолид (+)-ханфиллиннің стереобақыланған 1,5-циклдену реакциясы зерттелінді. Нәтижесінде цис-гваянолидтер синтезделінді. 1,5-Карбоциклденудің механизмі қарастырылды және Achillea nobilis L. өсімдігінде гваянолидтердің биогенетикалық арабайланысының схемасы ұсынылды.

STEREOCONTROLLED ELIMINACION-CYCLIZATION OF (+)-HANPHYLLINE**N. Merhatuly, L.T. Balmagambetova, S. B. Abeuova, A.T. Omarova, L.N. Toktarova, S.M. Adekenov**

The reactions of stereocontrolled 1,5-cyclization of E, E-hermacrane hanphylline are studied. Cis-guaianolides is as a result synthesized. The mechanism of 1,5- carbocyclization is considered and the chart of biogenetic intercommunication of guaianolides is offered in Achillea nobilis L.

УДК 544.7+549.25**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ШАХТНЫХ ВОД ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+})****Ш.А. Муздыбаева, Е.В. Теут**

**Восточно-Казахстанский государственный технический университет им Д. Серикбаева
г. Усть-Каменогорск, РК, E-mail: ShMusdybaeva@ektu.kz**

Углубленное изучение природных сорбентов, обусловленной достаточно высокой сорбционной емкостью, селективностью, обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов тяжелых металлов является актуальной задачей современной химической науки. Считаем, что применение научно - обоснованных сочетаний различных способов, основанных на успехах современной химической науки, в очистке шахтной воды горнорудной промышленности, позволяет раскрыть новые перспективные возможности в этой области.

Восточному региону Казахстана принадлежат богатые сырьевые рудные запасы, которые используются в производстве промышленных предприятий. Согласно оценкам инвестиционного климата ООН по промышленному развитию, добыча и переработка минерального сырья являться постоянно действующим фактором на экологию области, так как, уровень антропогенного воздействия промышленных предприятий на окружающую среду значительно превышает предельно-допустимые концентрации (ПДК) нормированных рыбо-хозяйственных целей.

Разработка новых химических методов предназначенных для высокоэффективной очистки промышленных вод от ионов тяжелых металлов (ТМ) до уровня ПДК является актуальной задачей химической науки и охраны окружающей среды. В этой связи использования природных сорбентов (немаловажным фактором является их сравнительно низкая стоимость и доступность (иногда как местный материал)), обладающими катионообменными свойствами и возможностью практически полного удаления ионов ТМ является актуальной задачей.

Используемые в физико-химических методах различные реагенты/очистители, обладающие определенной эффективности, не всегда обеспечивают полноту очистки в производственных стоках. Традиционный метод очистки основан на осаждении (ТМ) и взвешенных частиц гидрооксидом железа, образующегося в момент нейтрализации (известкования) сточных вод или хлорной известью (активным хлором) не является универсальным и не во всех случаях обеспечивает достижения ПДК по содержанию вредных примесей, особенно для водоёмов.

Минерал монтмориллонит всегда привлекал внимание необычной по своему строению кристаллической структурой и возможностью изменять первоначальное состояние в различных средах. Способность этого минерала изменять толщину зазоров от долей, до десятков нанометров, когда «она становится жидкой» и процессы обмена с внешним раствором протекают с большой скоростью, является не редкой, если не уникальной в неорганическом мире. Поверхность частиц глинистого минерала могла служить тем естественным катализатором, на котором происходило

образование полипептидов (белков) из отдельных аминокислот, по-видимому, присутствовавших в воде в условиях древней Земли.

В данной работе представлены результаты исследования шахтной воды (ШВ) Белоусовского полиметаллического месторождения Восточно-Казахстанской области (ВКО). В качестве сорбента для комплексной очистки ШВ был испытан природный щелочной бентонит 14- горизонта Таганского месторождения ВКО. Химический состав ШВ и Таганского бентонита 14-горизонта, содержание обменных катионов бентонита представлены в таблицах 1 -3.

Таблица 1 Состав шахтной воды Белоусовского полиметаллического месторождения

Компоненты	В сухом остатке шахтной воды, мг/дм ³	В неочищенной шахтной воде, мг/ дм ³
Cu ²⁺	8,2	0,21
Pb ²⁺	4,8	0,11
Cd ²⁺	0,14	0,17
Zn ²⁺	67,1	12,3
Взвешенные вещества	260	50
pH среды		7,17-7,55

Таблица 2 Средний химический состав Таганского бентонита 14-горизонта, % /2/

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O
55,48	0,3	19,38	4,4	1,98	2,18	0,14	0,51	0,18	8,49

Таблица 3 Состав обменных катионов и структурные характеристики естественного и кислотоактивированного образцов бентонита /3/

Бентонит	Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г					S _{БЭТ} , м ² /Г	Объем пор, см ³ /Г	
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	обменная кислотность				общая сумма
				H ⁺	Al ³⁺			
естественный	25,9	42,9	27,8	-	-	96,6	90	0,09
активированный 10 % H ₂ SO ₄	0,50	2,18	7,21	0,67	53,82	64,38	200	0,36

Из таблицы 3 видно, что резко изменяется химическая природа бентонита активированная 10 % H₂SO₄. Поверхность приобретает кислотность, обусловленную обменными кислотными центрами ионов водорода, при этом высвобождается некоторое количество силикагеля, что приводит к увеличению поверхности активированных образцов в 2-4 раза по сравнению с поверхностью неактивированного образца. Кислотная активация не изменяет преобладающих размеров пор исходных бентонитов, однако, приводит к проявлению крупных переходных пор и увеличению пористости образца. Все эти факторы приводят к возрастанию сорбционной способности образца /1-3/.

Результаты очистки ШВ от ионов ТМ (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) бентонитовой глиной естественной и активированной формах представленные в табл. 4 показывают, что степени извлечения естественным бентонитом составляют 33,3 %, 18,2 %, 17,6 %, 29,2 % соответственно, что не обеспечивают для них ПДК нормируемых в воде для рыбохозяйственных целей.

Термическая обработка бентонита при температурах до 200⁰ С улучшает катионообменную способность монтмориллонита. Степень извлечения, при использовании термически активированным бентонитом составляет для ионов ТМ Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ 67,0 %, 73,0 %, 47,0 %, 67,2 % соответственно (табл.4). Если учесть, что основным порообразующим минералом в бентоните, является Na-монтмориллонит, структура которого строится двумя листами кремнекислородных тетраэдров, разделенными в центре октаэдрическим алюмосиликатным листом, представляющая собой тонкодисперсная, высокоэластичная горная порода существенно смектитового состава и

решетка монтмориллонита всегда неуравновешенна и имеет отрицательный заряд, то он компенсируется катионами металлов, расположенных в межпакетном пространстве /2-3/ то можно смело предположить, что при соприкосновении бентонита с ШВ происходит обмен ионов.

Таблица 4. Степень извлечения ионов тяжелых металлов в присутствии бентонита в естественной и активированных формах в шахтной воде

Ионы металлов	Концентрация ионов тяжелых металлов, мг/дм ³					Степень извлечения, А%		
	В неочищенной воде	В очищенной шахтной воде в присутствии бентонита				Естественный	Термоактивированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)
		Естественный	Термо активированный	H ₂ SO ₄ активированный (4 часа)	ПДК			
Cu ²⁺	0,21	0,14	0,07	0,001	0,001	33,3	65,6	99,6
Pb ²⁺	0,11	0,09	0,03	0,01	0,10	18,2	74,9	94,7
Cd ²⁺	0,17	0,14	0,09	0,006	0,005	17,6	48,7	98,9
Zn ²⁺	12,3	8,70	4,03	0,01	0,01	29,2	67,1	99,5

При нагревании монтмориллонита обменные катионы обезвоживаются и начинают мигрировать, проникать в октаэдры кристаллической решетки минерала, ослабляя связи Al - O, постепенно, при дальнейшем повышении температуры, освобождая и вытесняя Al из октаэдрического окружения. Освободившийся Al³⁺, являясь очень активным, изоморфно замещает Si⁴⁺ из октаэдрического окружения в тетраэдрическое, что сопровождается выделением тепла, т.е. экзоэффектом, так как межатомное расстояние Al - O, в октаэдрах было равно 1,8-2,0 Å, а в тетраэдрической координации оно уменьшилось и стало равным 1,6-1,8 Å. В этом экзотермическом процессе роль обменных катионов заключается в том, чтобы вытеснить изоморфно Al³⁺ из октаэдрической конфигурации и компенсировать отрицательный заряд, возникающий при изоморфном замещении в тетраэдрах Si⁴⁺ на Al³⁺ /1-3/.

Из табл. 4 также видно, что применение кислотноактивированного бентонита в очистке ШВ обеспечивает практически полное извлечение ионов ТМ Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺. При такой активации бентонита ионы водорода вытесняют обменные катионы Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ с обменных позиций, но и проникают в глубь структуры монтмориллонита, атакуют связь Me-O во фрагменте Me-O-Si /3-4/.

Следует отметить, что приведенные результаты получены при оптимальных условиях (рН среды, время перемещения, масса навески сорбента), которые были установлены в ход активного эксперимента.

Сорбционную способность применяемых сорбентов во многих случаях можно оценить по величине константы ионного обмена (табл. 5). Расчет константы ионного обмена проведен на основе уравнения Никольского. Их значение позволяет рассчитать концентрацию того или иного иона металла в растворе, находящегося в контакте с сорбентом или концентрации металлов в системе способных связывать ионы металлов, а также подобрать условия для наиболее полной адсорбции применяемого сорбента.

Таким образом, из экспериментального исследования можно сделать вывод, о том, что наилучшим сорбентом для извлечения ионов ТМ из шахтной воды, является бентонит 14-горизонта Таганского месторождения ВКО после 4-х часовой активации 20 % серной кислотой, предварительно

прошедший термообработку при 110 °С, очистку следует проводить при оптимальном режиме: рН среды 8,0-8,5, время перемешивания 15 минут, масса навески 0,3 г/50 см³ шахтной воды.

Таблица 5 Изменение константы ионного обмена в присутствии бентонита естественной и активированной формах

Бентонит	Константа ионного обмена			
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
естественной форме	0,50	0,22	0,21	0,41
термический активированный	2,01	2,67	0,89	2,05
сернокислотной активации 2 часа	15,2	9,11	20,3	151
сернокислотной активации 4 часа	104	10,1	27,3	1229
сернокислотной активации 6 часов	108	33,2	84,2	1365
солянокислотной активации 2 часа	25,5	9,4	20,3	383

Литература

1. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. - Алма-Ата, 1986. – 168 с.
2. Овчаренко Ф.Д., Гудович Н.В. Гидрофобизированный Крымский бентонит // Сб. науч. трудов. – Киев, 1959. - С. 23-29.
3. Карбцова А.А., Маркова О.В. Варьирование селективности ионного обмена путем модификаций активных центров сорбента // Тезисы докладов Всеросс. симп. по химии поверхности, адсорб. и хроматогр. посвящ. к 90 летию со дня рожд. А.В. Киселева. – М., 1999. - С. 189.
4. Муздыбаева Ш.А., Камысбаев Д. Х., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б. Очистка шахтных вод от ионов тяжелых металлов бентонитовыми глинами // Известия МОН РК, НАН РК. Серия химическая. – 2001. - № 5. - С. 45-52.

ПОЛИМЕТАЛЛ КЕН-ОРНЫНДАҒЫ ШАХТА СУЛАРЫН АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) КОЛЛОИДДЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН ТАЗARTY

Ш.А. Муздыбаева, Е.В.Теут

Бүгінгі таңда табиғи сорбенттерді, олардың жоғары сорбциялық сыйымдылығын, селективтілігін, катионалмастырғыш қасиеттеріне ие болуы мен іс жүзінде ауыр металдар иондарынан толық тазарту мүмкіншілігін тереңдетіп оқып білу химия ғылымдарының ең бір өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Қазіргі заманда химия ғылымдарының жетістіктері негізінде, тау-кен өндірісіндегі шахта суларын әр-түрлі ғылыми-негізді дәлелді әдістерді үйлестіру арқылы тазарту, болашақта осы саладағы жаңа мүмкіндіктерді ашады деп ойлаймыз.

COLLOID-CHEMICAL PURIFICATION OF MINE WATER OF POLYMETALLIC ION FIELD FROM IONS OF HEAVY METALS (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺)

Sh.A. Muzdybaeva, E.V. Teut

Use of natural sorbents due to relatively high sorption capacity, selectivity, having cation-exchange properties and possibility of almost complete removal of heavy metal ions is an important task of modern chemistry. We believe that the use of science-based combination of different methods based on the successes of modern chemical science in purification of mine water of metal mining industry can open up new promising possibilities in this area.