

Изобретение относится к сорбционным материалам на основе природных соединений, которые могут быть использованы для очистки различных сред от вредных примесей; промышленных оборотных и сточных вод, питьевой воды от тяжелых металлов, радионуклидов, примесей органического и неорганического происхождения, технологических сред атомной промышленности и ядерно-топливного цикла.

Известен ряд сорбентов из группы природных соединений на основе лигнина гидролизного, обладающих адсорбционной и ионообменной способностью к различным вредным примесям. Однако, эти свойства лигнина гидролизного проявляются не в полной мере, так как внутренняя поверхность его макромолекулы недостаточно развернута и небольшое количество функциональных групп, способных к ионному обмену, что снижает его адсорбционную и ионообменную способность.

Кроме того, известные ионообменные материалы на основе лигнина обладают существенными недостатками, такими как: растворимость в щелочных средах за счет присутствия в структуре лигнина значительных количеств гуминовых и фульвокислот, низкой механической прочности, а также уменьшения в процессе эксплуатации сорбционных и ионообменных характеристик, что снижает эффективность очистки сред от вредных примесей (Коваленко Е.И. и др. Новые катионообменные материалы из лигнина. // ЖПХ. - 1984. - №11. - С.2524 - 2542).

Известны сорбенты из группы природных соединений на основе плодовых косточек, включающих гидролизный лигнин, которые не всегда обеспечивают полную и достаточную очистку водных и других сред от вредных ингредиентов (Тарасович Ю.М. Природные сорбенты в процессе очистки воды. - К.: Наук. думка, 1981. - С.218). Недостатком указанных материалов является низкая селективность к различным ионам, особенно к тяжелым металлам и трансурановым элементам, малая ионообменная емкость к токсичным металлам и недостаточная сорбционная емкость к органическим соединениям.

Из приведенных в литературе сорбентов на основе фруктовых (плодовых) косточек по назначению и характеристикам наиболее близок к заявленному материалу сорбент, приведенный в а.с. СССР №1633692, 1981, изготовленный из плодовых косточек, активированный и термокарбоксилированный водяным паром при температуре 800°C.

Ионообменные свойства указанного сорбента не являются достаточно универсальными по отношению к различным ионам по причине низкого содержания функциональных ионообменных групп.

Поэтому он может быть использован при очистке сред от определенного ограниченного числа ингредиентов, что значительно снижает его эффективность и ограничивает область применения.

Целью изобретения является повышение избирательности и универсальности сорбента, который можно использовать эффективно при очистке сред со сложным химическим и

радиохимическим составом.

Поставленная цель достигается тем, что исходный материал, плодовые косточки, последовательно обрабатывают 0,5 - 0,8% - ным раствором серной кислоты, при массовом соотношении плодовых косточек : раствор серной кислоты 1 : 17 - 15 (гидромодуль) при температуре 200 - 250°C и давлении 10 - 12 кгс/см.кв. в течение 5 - 6 ч с последующей выдержкой при гидромодуле 1 : 3 в течение 4 - 6 ч при давлении 4 - 6 кгс/см.кв. и температуре 140 - 150°C смесью в соотношении 1 : 1 : 1 20% - ного раствора гидроксида аммония 0,1% - ного раствора гидроксида натрия, 0,5% - ного раствора цитрата натрия, с последующей обработкой 1% - ным раствором комплексона III (двунариевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты) при гидромодуле 1 : 5, в течение 2 - 3 ч, температуре 60 - 70°C и нормальном давлении. Далее продукт промывается проточной водой до бесцветного прозрачного фильтрата.

В результате последовательной обработки получается продукт коричневого цвета, характеризующийся размерами гранул неправильной формы, в составе которого отсутствуют свободные кислоты, редуцирующие вещества, смолянистые вещества, гуминовые и фульвокислоты.

При обработке 0,5 - 0,8% - ным раствором серной кислоты в изотермических условиях при повышенном давлении протекает процесс полного гидролиза полисахаридов (целлюлозы), пентазанов и большей части редуцирующих веществ и образование растворимых солей лигногуминовых и фульвокислот, освобождающих поры в матрице лигнина.

При окислительном аммонолизе происходит активация матрицы лигнина, образование дополнительных карбоксильных и присоединение аминных групп, за счет гидролиза спиртовых групп, разрыва углеводных и -эфирных связей, освобождение микропор при вымывании из них натриевых солей гуминовых и фульвокислот, а также солей низкомолекулярных фрагментов лигнина, что значительно увеличивает ионообменную и сорбционную емкость. Цитрат натрия связывает в растворимые комплексы примеси, способствуя освобождению пор и увеличению внутренней поверхности сорбента.

Обработка 1% - ным раствором комплексона II приводит к удалению катионных примесей, и освобождению пор лигнина, частично внедряясь во внутреннюю структуру, способствует образованию с центральным атомом, при ионном обмене, координационных связей.

Модифицирование поверхности сорбента и адсорбционное поглощение в порах лигнина комплексона III ведет к получению качественно нового сорбента, при этом улучшаются его физико-механические свойства и увеличивается активная поверхность.

В дальнейшем, полученный в результате обработки плодовой косточки и ее модификации сорбент будем называть "Фолиокс - Г" (гранулированный). Полученный по предлагаемой технологии сорбент как товарный продукт должен соответствовать следующим требованиям:

1. Внешний вид - гранулы неправильной формы, коричневого цвета с пористой поверхностью.

2. Гранулометрический состав:	
а) Размер зерен, мм	0,31-1,25
б) Содержание рабочей фракции, % не менее	90
в) Эффективный размер зерен, мм не более	0,7
г) Коэффициент однородности, не более	2,5
3. Содержание влаги, %	
	65-75
4. Удельный объем, см. куб/г не более:	
а) в Н-форме	2,5-2,8
б) в Na-форме	2,9-4,8
5. Удельная поверхность, кв.м/г не менее	
	300
6. Полная статическая обменная емкость, мг.-экв/мл, не менее	
	3,7
7. Динамическая обменная емкость, г-экв/куб.м, не менее	
	4600
8. Химическая устойчивость в 2,5 моль/л раствора NaOH при кипячении фракций до 0,3 мм	
	80-70
9. Химическая устойчивость в 3N растворе HCl при кипячении фракции до 0,3 мм	
	85-83
10. Термическая устойчивость по ДТА, град.	
	250-280
11. Осмотическая стабильность, % не менее	
	94-96
12. Окисляемость фильтра в пересчете на кислород, мг/л не более	
	1,8-2,0
13. Сорбционная емкость по органическим катионным веществам, моль/г · 10(-3) катионный краситель:	
синий 2К	0,285-0,292
синий 0	0,312-0,316
розовый 2С	0,375-0,382
красно-фиолетовый	0,512-0,520
14. Сорбционная емкость по полярным ком-	

понентам сырого хлопкового масла в гексане, мг/кг

185-194

Существенным отличием сорбента полученного по предлагаемому способу от прототипа (а.с. СССР №1633692, 1981) является

значительно увеличенная сорбционная и ионообменная емкость и появление комплексообразующих свойств, делающих сорбент селективным и универсальным.

Полученный целевой продукт подвергали комплексному физико-химическому испытанию в сравнении с прототипом, полученным по технологии согласно а.с. СССР №1633692, 1981. Для контроля брали лигнин гидролизный ТУ 64 - 11 - 05 - 87.

В качестве исходного материала брали плодовую косточку (ОСТ 18 - 28 - 70) персиковая и (или) абрикосовая и (или) сливовая, классифицированную по гранулометрическому составу, %:

фракция от 0,3 до 0,5 мм	10
фракция от 0,5 до 0,7 мм	50
фракция от 0,7 и более	40.

Функциональный и элементный анализ проводили по методикам Г.Ф. Закис. Функциональный анализ лигнинов и их производных. - Рига: Зинатне, 1987. - С.230.

Полярные пигментные компоненты хлопкового масла ГОСТ 1128 - 75 выделены и испытаны по методикам: Русакова С.Д. и др. Химия природных соединений. - 1988. - С.42; Русакова С.Д. и др. Химия природных соединений. - 1986. - С.677.

Физико-химические испытания проводили по ГОСТ 10898.1 - 84, ГОСТ 10898.4 - 84, ГОСТ 10898.5 - 84.

Гранулометрический состав определяли по ГОСТ 10900 - 84.

Ионообменную емкость определяли по ГОСТ 20255.1 - 89; ГОСТ 20255.2 - 89.

Подготовку ионитов к испытаниям вели по ГОСТ 10896 - 78. Для каждого испытания готовили по три образца из экспериментального состава, прототипа и лигнина гидролизного ТУ 64 - 11 - 05 - 87.

Пример 1 (получение сорбента "Фолиокс-Г").

Предварительно измельченную плодовую косточку (ОСТ 18 - 28 - 70) и классифицированную по гранулометрическому составу, %:

фракция от 0,3 до 0,5 мм	10
фракция от 0,5 до 0,7 мм	50
фракция от 0,7 и более	40

взвешивают 200г и помещают в химический стакан емкостью 5000мл, куда заливают 3400г 0,5% раствора серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и помещают в автоклав. Обработку (гидролиз) смеси ведут при температуре 225°C и давлении 12кгс/кв.см в течение 6ч. Охлажденную до 20°C смесь промывают на фильтре обессоленной водой и помещают в химический стакан емкостью 2000мл, заливают смесью 200г 20% раствора гидроксида аммония, 200г 0,1% раствора гидроксида натрия, 200г 0,5% раствора цитрата натрия. Смесь тщательно перемешивают и помещают в автоклав. Обработку ведут при температуре 150°C и давлении 5кгс/кв.см, в течение 4ч. После этого смесь охлаждают до 20°C, промывают на фильтре обессоленной водой. Отфильтрованный продукт помещают в колбу на 2000мл с обратным холодильником и заливают 1000г 1% раствора комплексона III и помещают в водяную баню при температуре 60 - 70°C на 2ч периодически перемешивая смесь. После окончания процесса продукт переносят на фильтр и промывают проточной обессоленной водой до

бесцветного прозрачного фильтрата.

Затем продукт переносят в стакан вместимостью 1000мл, заливают дистиллированной водой и оставляют на 1 час. После истечения времени определяют гранулометрический состав согласно ГОСТ 10900 - 84 (мокрый метод).

Прочность на истирание определялась на приборе для определения прочности сорбентов на истирание. Для чего брали три навески массой по 5г фракции 0,5 - 0,7мм последовательно высыпали в каждый барабан прибора и вкладывали стержень. Блок из трех барабанов вставляли в планшайбу прибора и поджимали его задней бабкой. Включали двигатель и секундомер, через три минуты прибор остановили и разъединили барабан. Количественно перенесли сорбент на сито, просеяли и взвесили остаток фракции 0,5 - 0,7мм. Прочность на истирание определили по формуле

$$n = m1/m \cdot 100,$$

где n - прочность сорбента, %,

$m1$ - масса навески сорбента после опыта, оставшаяся на сите после просеивания, г,

m - масса навески сорбента до опыта, г.

Определяли функциональный состав ионита, физико-химические величины и объемную емкость. Результаты испытаний приведены в табл.1 и 2.

Для определения ионообменной и адсорбционной способности проводилось четыре серии опытов:

- первая серия на сорбционную способность по катионам металлов;
- вторая - на атомы;
- третья - на катионы органических соединений;
- четвертая - на полярные органические компоненты.

При проведении первой серии опытов готовили растворы солей:

CsCl, SrCl, Pb(NO), HgCl, Cd(NO), CuCl, FeCl, CrCl, UO Cl - в концентрации 0,05моль/л.

При проведении второй серии готовили растворы: **K CrO, K SO, KJO, K C O** в концентрации 0,05моль/л.

При проведении четвертой серии опытов готовили растворы полярных компонентов хлопкового масла в гексане концентрации 500мг/л.

Пример 2. Брали навески сорбентов по 1г с точностью до 0,0001г, предварительно высушенных и доведенных до постоянного веса и помещали в стакан емкостью 25мл. Стакан ставили на магнитную мешалку и при постоянном перемешивании концентрацию контролировали на спектрофотометре СФ-46 и титриметрически. После установления равновесия рассчитывали статическую обменную емкость (COE), каждого образца по определенному катиону и аниону. Результаты опытов сведены в табл.3 и 4.

Пример 3. Брали навески сорбентов по 1г с точностью 0,0001г и помещали в колбы емкостью 250мл с притертыми пробками и вводили туда по 100мл раствора красителя указанной концентрации. Периодически перемешивая, систему выдерживали в течение 10 суток. После выдержки определяли остаточную концентрацию красителя в растворе. Исходную и остаточную

концентрацию определяли фотоколориметрически на спектрофотометре СФ-46. Результаты испытаний приведены в табл.5.

Адсорбционная способность по отношению к полярным компонентам исследовалась на растворе сырого хлопкового масла в гексане.

Пример 4. Брали навески сорбентов по 1г с точностью 0,0001г и промывали на фильтре 1000мл дистиллированной водой, затем промывали в колбе на 50мл смесью спирт этиловый - бензол, объемом 100мл в соотношении 1 : 1. Промытый сорбент помещали в сушильный шкаф для удаления остатков влаги и эстрагента до постоянного веса.

Высушенный сорбент помещали в колбу с притертой пробкой на 250мл и заливали раствором полярных компонентов хлопкового масла в гексане. Процесс адсорбции вели при периодическом встряхивании смеси при температуре 20°C до установления равновесия.

Для расчета исходной и равновесной концентрации полярных компонентов предварительно строили калибровочные графики, измеряя оптическую плотность полярных компонентов сырого хлопкового масла в гексане при 280нм на спектрофотометре СФ-46. Результаты опытов приведены в табл.6. Как видно из табл.3, 4, 5 и 6, универсальный сорбент "Фолиокс-Г" обладает универсальными ионообменными и адсорбционными свойствами по отношению к различным катионам, анионам в водной среде и органическим компонентам в не водной среде и является более эффективным по сравнению с сорбентами подобного класса.

Универсальность сорбента позволяет эффективно использовать его для очистки промышленных и сточных вод от органических и неорганических компонентов, питьевой воды от тяжелых металлов и радионуклидов, технологических сред химической, коксохимической и нефтегазовой промышленности от токсичных загрязнителей, технологических сред атомной энергетики и ядерно-топливного цикла от радионуклидов и трансурановых элементов, а также может использоваться в составе рабочих жидкостей при очистке газозвоздушных сред от альфа-, бета-аэрозолей, токсичных и вредных выбросов.

Результаты функциональных

Функциональные группы	Целевой продукт мг-экв/г
Кислые ОН-группы COOH ОН (фенольные)	14,56
Карбонилы =CO	1,44
Спиртовые гидроксилы - ОН	3,78
Связанный азот	3,81

Примечание: Связанный азот зафиксирован в группах: аммонийных - COONH₄, аминных - NH₂ и

Образцы		COE (мг-экв/г)		
		ГОСТ 202551-89	CrO 2-	SO 2
Целевой продукт	1 2	3,98 3,92	4,78 4,69	4,5 4,4
Фолиоокс-Г	3	3,96	4,79	4,4
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	1 2 3	1,09 1,06 1,07	1,13 1,09 1,11	1,0 1,0 1,0
Лигнин гидролизн. ТУ-64-11-05-87	1 2 3	2,47 2,43 2,43	1,87 1,87 1,84	1,4 1,5 1,5

Результаты физико-химических

Образцы	Физико-химические	
	Насыпная масса ГОСТ 10898. 2-7, г/куб.см	Удельная ГОСТ куб.см
Целевой продукт "Фолиоокс - Г"	0,745	
Прототип (авт. СССР № 1633692)	0,688	
Лигнин гидролизный ТУ-84-11-05-87	0,644	

Образцы		Основные параметры адсорбции катионов				
		Синий 2 к		Синий о		Красный
		исход. конц. красит. ммоль/л	к-во адсорб. красит. ммоль/л	исход. конц. красит. ммоль/л	к-во адсорб. красит. ммоль/л	исход. конц. красит. ммоль/л
Целевой продукт	1 2	1,031 1,031	0,2981 0,2990	1,156 1,156	0,3296 0,3278	1,249 1,249
Фолиоокс-Г	3	1,031	0,2989	1,156	0,3289	1,249
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	1 2 3	1,031 1,031 1,031	0,1787 0,1783 0,1789	1,156 1,156 1,156	0,2981 0,2974 0,2977	1,249 1,249 1,249
Лигнин гидролизн. ТУ-64-11-05-87	1 2 3	1,031 1,031 1,031	0,1233 0,1230 0,1241	1,156 1,156 1,156	0,2784 0,2719 0,2776	1,249 1,249 1,249

Образцы		Содержание тяжелых металлов (мг/г)				
		ГОСТ 20255 1-89	Cs+	Sr2+	Hg2+	Pb2+
Целевой продукт	1 2	6,18 6,15	6,39 6,41	6,79 6,81	4,79 4,75	6,91 6,97
Фолиоокс-Г	3	6,15	6,36	6,77	4,80	6,93
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	1 2 3	2,01 1,95 1,88	1,99 2,03 2,01	1,88 1,79 1,91	1,11 1,15 1,13	1,87 1,93 1,95
Лигнин гидролизн. ТУ-64-11-05-87	1 2 3	4,05 4,28 4,22	4,87 4,79 4,79	5,41 5,39 5,44	3,69 3,66 3,61	5,01 5,18 5,12

Образцы, мг (г)	Величина предельной адсорбции (мг/г)
Целевой продукт	1,0004
Фолиоокс-Г	0,9996
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	0,9998
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	1,0006
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	1,0003
Прототип (авт. св. СССР № 1633692)	1,0004
Лигнин гидролизн. ТУ-64-11-05-87	0,9999
Лигнин гидролизн. ТУ-64-11-05-87	1,0003
Лигнин гидролизн. ТУ-64-11-05-87	0,9996