

Изобретение относится к сорбционным материалам на основе природных органических соединений, которые могут быть использованы в различных областях промышленности, где осуществляют очистку различных сред от вредных примесей сорбционными материалами.

Известен ряд сорбентов из группы природных органических 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 малое содержание функциональных групп в макромолекуле, способных к ионному обмену, которые, как правило, частично химически связаны, что снижает его адсорбционную и ионообменную способность.

Кроме того, известные ионообменные материалы на основе лигнина обладают рядом существенных недостатков, таких как растворимость в щелочных средах, низкая механическая прочность, а также ухудшение динамических и сорбционных характеристик в процессе эксплуатации. Эти недостатки снижают эффективность очистки жидких сред от вредных примесей [Коваленко Е.И. и др. Новые катионообменные материалы из лигнина. - ЖПХ, 1984, №11. сер. 2514-2542].

Известны сорбенты из группы природных соединений на основе плодовых косточек, включающих гидролизный лигнин, которые обладают невысокими сорбционными свойствами и не всегда обеспечивают полную очистку воды и других сред от вредных примесей (Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. - Киев: Наукова думка, 1981, стр. 218].

Недостатком указанных материалов является низкая избирательность к различным ионам, малая сорбционная емкость к токсичным элементам таким как тяжелые металлы и радионуклиды.

Из описанных в литературе сорбентов на основе фруктовых плодовых косточек по назначению и характеристикам наиболее близок к заявленному сорбент, приведенный в авт. св. СССР №1633692, 1981, изготовленный из плодовых косточек, модифицированный хлоридом натрия, термокарбоксинированный и активированный при 800°C водяным паром, и заявка на авт. св. СССР №4938931 от 22.05.91 (положительное решение).

Сорбционные свойства и физико-механические характеристики сорбентов, полученных по методикам указанными в авторских свидетельствах низкие, по причине недостаточного содержания ионообменных функциональных групп. Поэтому, использование сорбентов возможно при очистке жидких сред от ограниченного числа вредных ингредиентов, что значительно снижает эффективность и ограничивает область их применения.

Целью изобретения является повышение эффективности и эксплуатационных свойств сорбента при очистке сред от тяжелых металлов, радионуклидов и других вредных примесей. Поставленная цель достигается тем, что исходный материал, плодовые косточки, последовательно обрабатывают 0,5%-ным раствором серной кислоты, при массовом соотношении плодовых косточек: раствор серной кислоты 1:20-15 (гидро модуль) при температуре 200-240°C и давлении 10-12 кгс/см<sup>2</sup> в течение 4-6 часов, с последующей обработкой при гидро модуле 1:2 в течение 2-4 часов при нормальном давлении и температуре 90-100°C 20%-ным раствором гидроксида аммония, с последующей обработкой электроактивированной водой (катодитом) при гидро модуле 1:10 в течение 1-2 часов, температуре 50-70°C и периодическом помешивании, с последующим промыванием обессоленной водой продукта до pH фильтрата 7-8,5.

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

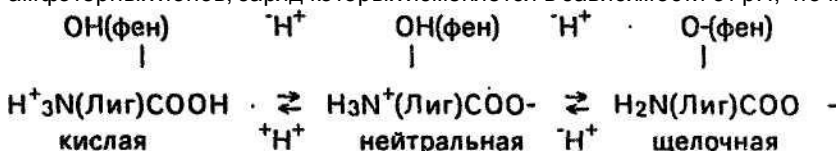
При обработке 0,5%-ным раствором серной кислоты в изотермических условиях при повышенном давлении протекает полный гидролиз полисахаридов (главным образом целлюлозы), пентазанов, редуцирующих веществ и образование растворенных солей лигногуминовых веществ и удаление их из пор образовавшегося продукта.

При окислительном аммонолизе происходит активация и модификация лигнинового сорбента, образование дополнительных карбоксильных и присоединение аминных групп в результате гидролиза спиртовых групп, разрыва углеводных и эфирных связей, освобождение микропор при вымывании из них растворимых аммониевых солей и низкомолекулярных фрагментов лигнина.

При последующей обработке электроактивированной водой (катодитом) растворяются органические и неорганические фрагменты лигнина ("балласт"), заполняющие поры и блокирующие функциональные группы.

После удаления "балласта" значительно повышается активность и ионообменная емкость сорбента. Промывание продукта обессоленной водой до pH фильтрата 7-7,5 удаляет растворимые вещества и приводит сорбент в равновесное состояние амфотерности.

Функциональные ионообменные группы лигнинового сорбента в водных растворах находятся в виде амфотерных ионов, заряд которых изменяется в зависимости от pH, что можно представить схемой:



В нейтральной среде функциональные ионообменные группы фрагмента лигнина представляют собой цвиттер-ион. В кислой среде подавляется диссоциация карбоксильных и фенольных групп, функциональная ионообменная группа ведет себя как катион. В щелочной среде подавляется протонирование с образованием аммониевой группы и цвиттер-ион превращается в анион, кроме того при pH > 10 дополнительно идет диссоциация фенольного гидроксила, что увеличивает обменную емкость по катионам.

В дальнейшем, полученный в результате гидролиза плодовой косточки и ее модификации сорбент будем называть Амфолит лигниновый - "Фолиоокс-АЛ".

Полученный по предлагаемой технологии сорбент как товарный продукт должен соответствовать

следующим требованиям:

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

Фракционный состав в мм, %:

до 0,3	20
от 0,3 до 0,5	40
от 0,5 до 0,7	30
от 0,7 до 1,2	10

Насыпная масса, кг/м<sup>3</sup> 1118–1162

Коэффициент набухания 1,13–1,18

Удельный объем набухающего ионита, м<sup>3</sup>·кг<sup>-1</sup>·10<sup>3</sup> 1,29–1,35

Химическая устойчивость в 2Н растворе

NaOH при кипячении фракции до 0,3·10<sup>-3</sup> м 80–75

Химическая устойчивость

в 2Н растворе HCl при кипячении фракции до 0,3·10<sup>-3</sup> м 86–82

Термическая устойчивость по ДТА, °С 260–280

Сое по 0,1Н NaOH, мг-экв/г 7,4–7,8

Сое по 0,1Н HCl, мг-экв/г 4,8–5,4

Обменная емкость 0,1Н NaOH + 1,5Н NaCl, мг-экв/г в условиях:

Статических 9,4–9,6

Динамических 12,4–14,7

Обменная емкость по 0,1 Н HCl + 1,5Н NaCl, мг-экв/г в условиях:

Статических 6,2–6,4

Динамических 8,6–9,2

Обменная емкость по органическим катионным веществам, моль/г·10<sup>3</sup>

Катионный краситель:

Синий 2К 0,298–0,3500

Синий О 0,4312–0,4900

Розовый 2С 0,5819–0,6550

Красно-фиолетовый 0,5190–0,5240

Существенным отличием сорбента, полученного по предлагаемому способу от известных, является значительно большая сорбционная ионообменная емкость, которая практически не изменяется в широком интервале pH. Сорбент является эффективным по катионам и анионам.

Полученный целевой продукт подвергли комплексному физико-химическому испытанию в сравнении с "прототипом" полученного по технологии согласно авт. св СССР №1633692, 1981 г.

Для контроля брали сорбент, полученный по технологии (заявка на авт. св. №4938931. 22.05.91). В качестве исходного материала брали плодовую косточку (ОСТ 18-26-70) персиковая и (или) абрикосовая, и (или) сливовая, и (или) крошка косточковая (РСТ УССР 1409-71), классифицированную по гранулометрическому составу, %:

Фракция от 0,3 до 0,5 мм	25
Фракция от 0,6 до 0,8 мм	45
Фракция от 0,8 и выше	30

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

Физико-химические испытания проводили по ГОСТ 10898.1-84; ГОСТ 10898.2-74; ГОСТ 10898.4-84; ГОСТ 10898.5-84. Электроактивированную воду готовили по а.с. №882944 от 23.11.81. На установке УЭВ-4 ТС003.00.00.00. Т.О. из питьевой воды ГОСТ 2874-73.

Для каждого испытания готовили порции образца из экспериментального состава прототипа и контроля.

Изобретение осуществляется следующим образом.

Пример 1. Предварительно измельченную плодовую косточку (ОСТ 18-28-70) и классифицированную по гранулометрическому составу, %:

Фракция от 0,3 до 0,5 мм	25
Фракция от 0,6 до 0,8 мм	45
Фракция от 0,8 и выше	30

Взвешивают 20±0,5 г и помещают в химический стакан емкостью 1000 мл, куда заливают 300 г 0,5%-ного раствора серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и помещают в автоклав. Обработку (гидролиз) смеси ведут при температуре 240°C и давлении 12 кгс/см<sup>2</sup> в течении 6 часов. Смесь охлаждают до температуры 20°C и промывают на фильтре. Отфильтрованный продукт помещают в колбу на 500 мл с

обратным холодильником и заливают 120 мл 20%-ным раствором гидроксида аммония, тщательно перемешивают и помещают на водяную баню с температурой 90-100°C. Окислительный аммонолиз ведут в течение 2 часов, периодически смесь перемешивая. Смесь охлаждают и промывают на фильтре обессоленной водой до бесцветного фильтрата. Помещают продукт обратно в колбу с обратным холодильником заливают электроактивированной водой (католитом) объемом 200 мл и обработку ведут в течение 2 часов при температуре 70°C при периодическом перемешивании. Переносят продукт на фильтр и промывают обессоленной водой до pH фильтрата 7-7,5.

По такой же технологии проводили примеры 2 и 3. Условия проведения 1, 2, 3 примеров приведены в табл. 1.

Результаты функционального анализа образцов приведены в табл. 2.

Для определения физико-химических свойств готовили по три образца из экспериментального состава (опыт №2), прототипа и образца сравнения (заявка №4938931 от 22.05.91).

Прочность на истирание определяли на приборе для определения прочности сорбентов на истирание.

Отбирали пробы испытуемых сорбентов объемом по 250 мл и просеивали на сите. Отбирали фракции сорбентов 0,5-0,7 мм и готовили пробы по три навески массой по 5 г. Взвешенные навески последовательно высыпали в каждый барабан прибора и вкладывали стержень. Блок из трех барабанов вставляли в планшайбу прибора и поджигали его задней бабкой. Включали двигатель и секундомер. Через 3 минуты прибор останавливали и разъединяли барабаны. Количественно переносили сорбент на сито, просеивали и взвешивали остаток фракции 0,5-0,7 мм. Прочность на истирание определяли по формуле

$$n = m_1/m_0 \cdot 100,$$

где  $n$  - прочность сорбента, %;

$m_1$  - масса сорбента после опыта, оставшаяся на сетке после просеивания, г;

$m_0$  - масса сорбента до опыта, взятая с сита после просеивания, г.

Результаты испытаний сведены в табл. 3.

Гранулометрический состав целевого продукта определяли по ГОСТ 10900-84 (мокрый метод).

Для определения ионообменной способности проводили при серии опытов. Первая серия на сорбционную способность по катионам металлов; вторая - анионы; третья - на катионы органических соединений.

При проведении первой серии опытов готовили растворы солей: CsCl, SrCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - в концентрации 0,05 моль/л.

При проведении второй серии опытов готовили растворы K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KJO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>[UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] в концентрации 0,05 моль/л.

При проведении третьей серии опытов готовили растворы катионных красителей синий 2К, синий-О, красно-фиолетовый, розовый 2с в концентрации 1,0-1,5 ммоль/л.

Пример 4. Брали навески сорбентов по 1 г с точностью до 0,0001 г. предварительно высушенных и доведенных до постоянного веса и помещали в стакан емкостью 50 мл, куда добавляли растворы приготовленных солей объемом 25 мл. Стакан ставили на магнитную мешалку и при постоянном перемешивании измеряли концентрацию на спектрофотометре СФ-46. После установления равновесной концентрации в растворе рассчитывали статическую обменную емкость (СОЕ) каждого образца по катиону и аниону.

Результаты опытов сведены в табл. 4 и 5.

Пример 5. Брали навеску сорбентов по 1 г с точностью 0.0001 г и помещали в колбы с притертыми пробками емкостью 250 мл и вводили туда по 100 мл раствора красителя указанной концентрации. Периодически перемешивая, систему выдерживали в течении 10 суток. После выдержки определяли остаточную концентрацию красителя в растворе. Исходную и остаточную концентрацию определяли фотометрически на спектрофотометре СФ-46 результаты испытаний приведены в табл. 6.

Как видно из табл. 3, 4, 5, 6, органический сорбент "Фолиоокс"-АП обладает более высокими физико-химическими показателями по сравнению с подобными сорбентами. Высокие физико-химические свойства предлагаемого сорбента позволяют использовать его эффективнее для очистки промышленных и сточных вод и технологических сред, стоков химических и гальванических производств, жидких радиоактивных отходов, а также питьевой и ирригационной воды от тяжелых металлов и радионуклидов и других вредных примесей, чем известные сорбенты подобного класса.

Таблица 1

№ опыта	Исх. навеска м, г	Параметры технологического процесса									
		Гидролиз				Аммонолиз			Электроактивация		
		р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> V, мл	t°C	P, кг/см <sup>2</sup>	T, час	р-р NH <sub>4</sub> OH V, мл	t°C	T, час	V воды, мл	t°C	T, час
1	19,8	300	240	12	6	40	90	4	200	50	2,0
2	20,1	350	220	11	5	40	95	3	200	60	1,5
3	20,1	400	200	10	4	40	100	2	200	70	1,0

Таблица 2

Функциональные группы	Целевой продукт (№ опыта)			Прототип а.с. 1633692	Заявка № 4938931 от 22.05.91
	1 мг-экв/г	2 мг-экв/г	3 мг-экв/г	мг-экв/г	мг-экв/г
КислыеОН-группы	13,90	14,80	14,21	0,37	8,60
-COOH	8,14	8,92	8,53	0,16	5,16
-ОН (фенольные)	5,76	5,88	5,68	0,21	3,44
Спиртовые					
ОН-группы	3,31	3,29	3,27	3,20	5,13
Карбонилы =CO	1,69	1,71	1,67	0,20	2,1
Связанный азот	4,81	4,79	4,84	—	2,28

П р и м е ч а н и е. Связанный азот зафиксирован в азотсодержащих функциональных группах.

аммонийных –  $\text{COONH}_4$ ;

амидных –  $\text{COONH}_2$ ;

аминных –  $\text{CNH}_2$ ;

имидных –  $\text{CO-NH-CO-}$ .

Таблица 3

Показатели	Целевой продукт			Прототип			Заявка № 4938931		
	Образцы								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
мо, г	5	5	5	5	5	5	5	5	5
м1, г	3,75	3,78	3,72	3,21	3,35	3,28	1,49	1,54	1,51
п, %	75	75,6	74,4	64,2	67,0	65,6	29,8	30,8	30,2

Таблица 4

Образцы СОЕ, мг-экв/г	Целевой продукт			Прототип			Заявка № 4938931		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ГОСТ 202255.1-89	7,41	7,58	7,62	2,00	1,98	1,97	5,42	5,61	5,39
$\text{Cs}^+$	7,74	7,69	7,78	1,98	1,97	2,04	5,41	5,43	5,28
$\text{Sr}^{2+}$	8,01	7,99	8,00	1,90	1,91	1,84	6,01	6,04	5,99
$\text{Pb}^{2+}$	8,00	7,48	7,99	1,84	1,87	1,91	5,99	5,97	6,01
$\text{Hg}^{2+}$	7,04	7,01	7,01	1,09	1,13	1,08	4,79	4,73	4,77
$\text{Cd}^{2+}$	6,81	6,86	6,79	1,07	1,07	1,11	4,01	4,12	4,09
$\text{Cu}^{2+}$	8,14	8,12	8,09	2,08	2,13	2,09	6,18	6,15	6,20
$\text{Mn}^{2+}$	6,44	6,48	6,45	1,01	1,04	1,07	4,01	3,99	4,03
$\text{Fe}^{3+}$	8,41	8,42	8,39	2,36	2,41	2,41	6,54	6,59	6,57
$\text{Ti}^{3+}$	7,41	7,39	7,34	1,12	1,09	1,07	4,98	5,01	5,03
$\text{Cr}^{3+}$	6,91	6,99	6,97	2,08	2,07	2,11	5,69	5,71	5,70
$\text{UO}_2^{2+}$	8,03	8,01	8,08	1,45	1,44	1,48	5,01	4,99	5,03

Таблица 5

Образцы СОЕ, мг-экв/г	Целевой продукт			Прототип а.с. 1633692			Заявка № 4938931		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
ГОСТ	4,91	5,42	5,12	1,08	1,07	1,08	3,21	3,43	3,39
202255.1-89									
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	5,11	5,01	5,2	1,11	1,09	1,13	3,54	3,59	3,55
$\text{SO}_4^{2-}$	4,81	4,93	4,91	1,09	1,07	1,07	2,93	2,99	2,91
$\text{JO}_3^-$	4,63	4,68	4,67	1,01	1,06	1,04	2,18	2,17	2,21
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	5,44	5,41	5,49	1,04	1,06	1,06	2,99	2,91	9,96
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	6,01	6,09	6,07	1,33	1,31	1,31	4,18	4,17	4,18
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	6,12	6,09	6,11	1,31	1,32	1,31	4,22	4,18	4,20

Таблица 6

		Основные параметры адсорбции катионных красителей							
Образцы		Синий 2К		Синий О		Красно-фиолет.		Розовый 2С	
		Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г	Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г	Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г	Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г
Целевой продукт	1	1,145	0,3494	1,066	0,4869	1,319	0,6541	1,489	0,5231
	2	1,145	0,3501	1,066	0,4866	1,319	0,6549	1,489	0,5236
	3	1,145	0,3499	1,066	0,4901	1,319	0,6544	1,489	0,5236

Продолжение табл. 6

		Основные параметры адсорбции катионных красителей							
Образцы		Синий 2К		Синий О		Красно-фиолет.		Розовый 2С	
		Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г	Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г	Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г	Исходн. концен. красит., ммоль/л	Кол-во адсорб. красит., ммоль/г
Прото-тип а.с. 1633692	1	1,145	0,1792	1,066	0,3005	1,319	0,5076	1,489	0,4012
	2	1,145	0,1801	1,066	0,2996	1,319	0,5041	1,489	0,4009
	3	1,145	0,1799	1,066	0,2999	1,319	0,5063	1,489	0,4010
Заявка № 4938931	1	1,145	0,1943	1,066	0,2889	1,319	0,5001	1,489	0,3814
	2	1,145	0,1939	1,066	0,2880	1,319	0,5012	1,489	0,3808
	3	1,145	0,1941	1,066	0,2884	1,319	0,5009	1,489	0,5808