



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **93824** (13) **C2**  
(51) МПК (2011.01)  
**B01J 20/22**  
**B01J 20/30**  
**C02F 1/28**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КІСТОЧКОВОГО ПОРОШКОВОГО МОДИФІКОВАНОГО ОРГАНІЧНОГО СОРБЕНТУ "ФОЛІОКС КПМ"**

1

(21) а201004280  
(22) 13.04.2010  
(24) 10.03.2011  
(46) 10.03.2011, Бюл.№ 5, 2011 р.  
(72) ЕРОФЄЄВ ВІТАЛІЙ АНДРІЙОВИЧ, ПІЛІПЧЕНКО ІВАН ІВАНОВИЧ, ЧЕРКАШИНА НАТАЛІЯ ІГОРІВНА  
(73) СЕВАСТОПОЛЬСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГІЇ ТА ПРОМИСЛОВОСТІ  
(56) UA 259 C1, B01J20/20, C01B31/08, публ. 25.03.94.  
UA 15838 C1, C01B31/08, B01J20/00, публ. 30.06.97.  
UA 39821 A, B01J20/30, C01B31/08, публ. 15.06.2001.  
WO 9312639 A2, публ. 08.07.93.  
MD 990107 A, B01J20/30, C01B31/08, публ. 28.02.2001.  
MD 2496 F1, C01B31/08, 31/12, 31/00, публ. 31.07.2004.

2

CN 1824604 A, C01B31/12, H01G9/042, публ. 30.08.2006.  
RU 2339573 C1, C01B31/08, публ. 27.11.2008.  
UA 22904 A, C01B31/08, публ. 30.06.98.  
(57) Спосіб одержання кісточкового порошкового модифікованого органічного сорбенту, в якому як вихідний матеріал беруть плодове кісточку персикову і (або) сливову, і (або) абрикосову, який **відрізняється** тим, що ці кісточки у суміші з сухими інгредієнтами 1,0 мас. % оксалату амонію, 0,1 мас. % вуглекислого амонію, 0,5 мас. % щавлевої кислоти, 0,5 мас. % цитрату амонію, 0,1 мас. % гідроксиду барію обробляють у кульовому млині або інших подрібнювачах протягом 24 годин з послідовним промиванням на фільтрі 0,5 % розчином гідроксиду амонію у співвідношенні 1:10 і 1 % розчином щавлевої кислоти до прозорого фільтрату з наступним сушінням і класифікацією до фракції 80-150 мкм.

Винахід належить до сорбційних матеріалів на основі природних органічних сполук, що можуть бути використані для очищення різних середовищ від шкідливих домішок: промислових і оборотних стічних вод, питної води від важких металів, радіонуклідів, домішок органічного і неорганічного походження, технологічних середовищ атомної промисловості і ядерно-паливного циклу.

Відомий ряд сорбентів з лігніну гідролізного і його модифікацій, що володіють адсорбційною і іоннообмінною здатністю до різних шкідливих домішок. Однак ці властивості лігніну гідролізного виявляються не повною мірою, тому що внутрішня поверхня його макромолекули недостатньо розгорнута і невелика кількість функціональних груп здатних до іонного обміну, що знижує його адсорбційну і іоннообмінну здатність.

Крім того, відомі іоннообмінні матеріали на основі гідролізного лігніну мають істотні недоліки, такі як деяка розчинність у середовищах з високими рН за рахунок присутності в лігніні гуміноподіб-

них структур і фульвокислот, низькою механічною міцністю, а так само зменшення в процесі екстракції сорбційних і іоннообмінних характеристик, що знижує ефективність очищення середовищ від шкідливих домішок [1].

Відомі сорбційні матеріали з групи природних з'єднань на основі плодових кісточок, що включає гідролізний лігнін, що не завжди забезпечують повне і достатнє очищення водних і інших середовищ від шкідливих інгредієнтів [2].

З приведених у літературі сорбентів на основі фруктових (плодових) кісточок по призначенню і характеристиках найбільш близький до заявленого матеріалу сорбент приведений у патенті [3], виготовлений із плодових кісточок, оброблений 0,5-0,8 % розчином сірчаної кислоти 1:17-15 (гідромодуль) при температурі 200-250 °C і тиску 10-12 кгс/см<sup>2</sup> протягом 5-6 годин з наступною обробкою сумішшю 20 % -го розчину гідроксиду амонію, 0,1 %-ого гідроксиду натрію, 0,5 %-ого розчину цитрату натрію з наступним промиванням розчином комплек-

(13) **C2**

(11) **93824**

(19) **UA**

сона (III) і знесолею водою.

Недоліком зазначених матеріалів є низька селективність до різних іонів, особливо до важких металів і трансуранових елементів, мала іоннообмінна ємність до токсичних металів і недостатня сорбційна ємність до органічних сполук.

Іоннообмінні властивості зазначеного сорбенту не досить універсальні стосовно різних іонів через недостатній зміст функціональних груп. Тому він може бути використаний при очищенні середовищ від визначеного обмеженого числа інгредієнтів, що значно знижує його ефективність і обмежує область застосування.

Технічна задача пропонованого винаходу полягає у підвищенні вибірковості й універсальності сорбенту, збільшенні кількості іоннообмінних груп, здатних як катіонному, так і аніонному обмінові, який можна використовувати ефективно при очищенні речовин зі складним хімічним і радіохімічним складом.

Поставлене завдання досягається завдяки збільшенню сорбційної і іоннообмінної ємності і шляхом модифікації сорбента хімічної та термічної обробки. Для цього як вихідний матеріал беруть плодове кісточку персикову і (або) сливову, і (або) абрикосову у суміші з сухими інгредієнтами 1 мас % оксалату амонію, 0,1 мас % вуглекислого амонію, 0,5 мас % щавлевої кислоти, 0,5 мас % цитрату амонію, 0,1 мас % гідроксиду барію, обробляють у кульовому млині або інших подрібнювачах протягом 24 годин з послідовним промиванням на фільтрі 0,5 % розчином гідроксиду амонію в співвідношенні 1:10 і 1 % розчином щавлевої кислоти до прозорого фільтрату з наступним сушінням і класифікацією до фракції 80-150 мкм.

Спосіб одержання кісточкового порошкового модифікованого органічного сорбенту «Фоліокс КПМ» полягає в наступному. Вихідний матеріал в суміші сухими з інгредієнтами 1 мас % оксалату амонію; 0,1 мас % вуглекислого амонію; 0,5 мас % щавлевої кислоти; 0,5 мас % цитрату амонію; 0,1 мас % гідроксиду барію обробляють у кульовому млині протягом 24 годин. Цільовий продукт вивантажують з кульового млина і промивають на фільтрі: на першому етапі 0,5 % розчином гідроксиду амонію на основі знесоленої води, промивання здійснюють у співвідношенні 1:10 при нормальній температурі; на другому етапі промивання ведуть 1 % розчином щавлевої кислоти на основі знесоленої води. Промивання здійснюють при нормальній температурі до появи прозорого фільтрату жовтуватого кольору.

Далі отриманий продукт піддають сушінню і класифікують на фракції і відбирають фракцію 80-150 мкм. У результаті обробки виходить порошкоподібний продукт світлий коричневого кольору.

При обробці кісточкового матеріалу в суміші з інгредієнтами в кульовому млині відбувається здрібнювання органічного продукту з розривом молекулярних зв'язків матриці полімеру, а так само дисоціація неорганічних з'єднань (інгредієнтів).

При розриві матриці органічного полімеру утворюються вільні радикали, що вступають у хімічні реакції з диссоційованими частинами неорганічних інгредієнтів з наступною конденсацією й утворенням активованого полімеру. Основу механохімічного процесу складає окисний амоніоліз, при якому відбувається активація матриці лігніну, з утворенням додаткових карбоксильних, карбонільних функціональних груп і приєднання четвертинних амонієвих угруповань. В результаті механохімічного процесу температура усередині кульового млина підвищується до 70-80 °С, тиск газів до 8 кгс. см.кв., що виходять через нещільності, з різким запахом аміаку.

Добавка в суміш 0,1 мас % гідроксиду барію поліпшує фізико-хімічні властивості сконденсованого полімеру, зменшуючи його розчинність при високих рН. Модифікування органічного полімеру на основі кісточкових в кульовому млині з використанням механохімічного процесу веде до одержання якісно нового сорбенту, при цьому поліпшуються його фізико-хімічні властивості, збільшується активна поверхня, збільшується кількість функціональних груп здатних до іонного обміну. Надалі, отриманий в результаті механохімічної обробки плодової кісточкі сорбент будемо називати «Фоліокс КПМ» (кісточковий порошковий модифікований). Отриманий за пропонованою технологією сорбент «Фоліокс КПМ» відповідає вимогам, приведеним у табл. 1.

Отриманий цільовий продукт піддається комплексному фізико-хімічному випробуванню порівняно з прототипом, отриманим за технологією згідно [3]. Для контролю брали сорбент-амфоліт «Фоліокс» ТУУ 24.6-3057876-001-2002. Як вихідний матеріал брали плодове кісточку (ОСТ 18-28-70) персикову і (або) сливову, і (або) абрикосову, класифіковану по гранулометричному складу від 0,3 до 0,7 мм.

Інгредієнти для вихідної суміші готували з препаратів  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Cit}((\text{NH}_4)_2)$ ;  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  класи «ХЧ».

Функціональний і елементний аналіз проводили по методиках [4, 5].

Фізико-хімічні іспити проводили за ДСТ 10898.1-84; ДСТ 10898.4-84; ДСТ 10898.5-84 іоннообмінну ємність визначали по змісту кислих (фенольних і гідроксильних) груп модифікованим методом [4]. Для кожного іспиту готували по трьох зразка з експериментального складу, прототипу і сорбенту «Фоліокс» ТУУ 24.6-3057876-001-2002.

Таблиця 1

1.	Зовнішній вигляд - порошок світлий коричневого кольору	
2.	Гранулометричний склад: а) розмір зерен, мкм б) зміст робочої фракції, % не менше в) ефективний розмір зерен, мкм не більше г) коефіцієнт однорідності, не більше д) зміст вологи, %	80-150 95 200 2,5 65-75
3.	Питомий обсяг, см.куб/м не більше а) у Н-формі б) у NH <sub>4</sub> - формі	1,7 1,85
4.	Питома поверхня, м.кв/м не менше	750
5.	Повна статична обмінна ємність по Ba(OH) <sub>2</sub> г-екв.дм.куб не менше	4,6
6.	Хімічна стійкість у 2,5 моль/л при кип'ятінні 1 година фракції 150 мкм	60-50
7.	Хімічна стійкість у 3Н розчини HCl при кип'ятінні 1 година фракції 150 мкм	85-80
8.	Термічна стійкість по ДТА, град	250-280
9.	Окислюваність фільтрату в перерахуванні на кисень, міліграм/л не більше	1,8-210
10.	Сорбційна ємність по органічних катіонних речовинах, моль/м катіонний барвник: а) синій 2К б) синій 0 в) рожевий 2С г) червоно-фіолетовий	0,295-0,3 0,316-0,35 0,395-0,4 0,52-0,55
11.	Сорбційна ємність по полярних компонентах сирової бавовняної олії у гексані, мг/м	0,195-0,21

Експериментальний склад готували в такий спосіб: брали вихідний матеріал персикову кісточку (ОСТ 18-28-70) у кількості 1000 м фракційний склад 0,3-0,7 мм. До вихідного матеріалу додали суміш інгредієнтів: 10 м оксалату амонію; 1 м вуглекислого амонію; 5 м щавлевої кислоти; 5 м цитрату амонію; 1 м гідроксиду барію. Вихідну суміш поміщали в кульовий млин і обробляли протягом 12 годин. Після обробки матеріалу млин зупиняється й протягом 0,5-1 години охолоджується до температури 25-30 °С і обережно розкривається зменшуючи надлишковий тиск газів до атмосферного. Отриманий продукт класифікували до фракції 80-150 мкм.

Отриманий продукт досліджували: визначали функціональний склад іоніту, фізико-хімічні величини, адсорбційну й обмінну ємність. Результати іспитів приведені в таблиці 2, 3.

Для визначення іоннообмінної і адсорбційної здатності проводили чотири серії дослідів. Перша серія на сорбційну здатність по катіонах металів, друга - на аніони, третя на катіони органічних сполук, четверта на полярні органічні компоненти.

При проведенні першої серії дослідів готували 0,05 моль/л розчини солей CsCl; SrCl<sub>2</sub>; Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; HgHl<sub>2</sub>; Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; CuCl<sub>2</sub>; FeCl<sub>3</sub>; CrCl<sub>3</sub>; UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

При проведенні другої серії готували 0,05 моль/л розчини солей K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; K<sub>2</sub>IO<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

При проведенні третьої серії дослідів готували розчини полярних компонентів бавовняної олії у гексані концентрації 500 мг/л. Результати функціонального аналізу наведені у табл. 2. Результати фізико-хімічних досліджень наведені у табл. 3.

Таблиця 2

Функціональні групи	Цільовий продукт	Прототип	Сорбент «Фоліокс» ТУУ24.6-305-78756-001-2002
			мг-екв/г
Кислі ОН групи (-COOH;ОН-фенольні)	15,05	14,56	5,78
Карбоніли =CO	1,58	1,45	1,15
Спиртові гідроксили -ОН	4,05	3,88	5,55
Зв'язаний азот	3,99	3,75	2,87

Примітка: зв'язаний азот зафіксований в азотовмісних функціональних групах: амонієвих -COONH<sub>4</sub>;

амінах -  $\text{COONH}_2$  і тд.

Таблиця 3

Зразки	Фізико-хімічні величини		
	Насипна маса ДСТ 10898.2-7 (г/см.куб)	Питомий обсяг ДСТ 10898.5-84 (см.куб/г)	Питома поверхня ДСТ 19898.5-84 (м.кв/г)
Цільовий продукт	0,573	1,742	759
Прототип	0,758	1,319	325
Сорбент «Фоліокс» ТУУ24.6-305-78756-001.2002	0.606	1,648	310

Приклад 1. Брали навішення сорбентів по 1 м з точністю до 0,0001 м попередньо висушеної і доведеної до постійної ваги і поміщали в склянку ємністю 50 мол, куди додавали розчини приготовлених солей обсягом 25 мол. Склянку ставили на магнітну мішалку і перемішували до встановлення

рівноваги. Концентрацію контролювали на спектрометрі СФ-46 і тітриметрично. Після встановлення рівноваги розраховували статичну обмінну ємність (СОЕ), кожного зразка по визначеному катіону й аніону. Результати дослідів зведені в таблиці 4, 5.

Таблиця 4

Зразки	СОЕ (мг-екв/г)									
	ДСТ 20.255.1-89	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Цільовий продукт «Фоліокс КПМ»	6,91	5,01	6,02	4,44	7,01	3,99	7,02	6,88	7,91	6,13
	7,02	4,98	6	4,48	7,03	3,89	7,05	6,92	7,96	6,11
	6,95	4,91	5,99	4,46	7,01	3,93	7,04	6,96	7,94	6,09
Прототип	6,19	4,39	5,78	4,12	6,91	3,58	6,81	6,61	7,11	5,97
	6,14	4,36	5,82	4,18	6,97	3,63	6,89	6,67	7,16	5,9
	6,15	4,36	5,77	4,17	6,94	3,61	6,88	6,63	7,15	5,93
Сорбент «Фоліокс» ТУУ246-30578756-001.2002	4,25	4,81	5,41	3,99	5,01	3,22	6,03	5,12	6,44	4,43
	4,28	4,79	5,43	3,78	5,18	3,2	5,99	5,18	6,4	4,41
	4,27	4,80	5,43	3,69	5,12	3,21	6,00	5,13	6,44	4,39

Таблиця 5

Зразки	СОЕ (мг-екв/г)				
	ДСТ 20.255.1-89	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Цільовий продукт Фоліокс «КПМ»	4,03	4,89	4,76	4,49	4,01
	4,04	4,91	4,78	4,49	4
	4	4,91	4,78	4,51	3,99
Прототип	3,97	4,76	4,55	4,03	3,71
	3,94	4,71	4,48	4,01	3,76
	3,94	4,78	4,51	4,06	3,74
Сорбент «Фоліокс» ТУУ246-30578756-001.2002	2,47	1,88	1,48	1,76	1,99
	2,47	1,89	1,52	1,79	1,91
	2,44	1,88	1,51	1,77	1,94

Приклад 2. Брали навішення сорбентів по 1м з точністю до 0,0001 м і поміщали в колби ємністю 250 мол із притертими пробками і вносили туди по 100 мол розчину барвників зазначеної концентрації. Періодично перемішуючи систему витримували протягом 10 діб. Після витримки визначали залишкову концентрацію барвника в розчині. Вихідну і залишкову концентрацію визначали фотокалори-

метрично спектрометрі СФ-46. Різниця між вихідною і залишковою концентрацією давала кількість адсорбованого барвника. Результати іспитів приведені в табл. 6.

Адсорбційна здатність стосовно полярних компонентів досліджувалися на розчині сирової бавовняної олії у гексані.

Таблиця 6

Зразки	Основ параметри адсорбції катіонних барвників							
	Синій 2К		Синій 0		Червоно-фіолетовий		Рожевий 2С	
	вих. конц. ммоль/л	кільк. ад-сорб. ммоль/л	вих. конц. ммоль/л	кільк. ад-сорб. ммоль/л	вих. конц. ммоль/л	кільк. ад-сорб. ммоль/л	вих. конц. ммоль/л	кільк. адсорб. ммоль/л
Цільовий продукт Фоліокс «КПМ»	1,035	0,3201	1,161	0,3345	1,2051	0,6628	1,418	0,489
	1,035	0,3206	1,161	0,3343	1,2051	0,6621	1,418	0,49
	1,035	0,3208	1,161	0,3350	1,2051	0,6621	1,418	0,488
Прототип	1,035	0,299	1,161	0,3301	1,2051	0,6121	1,418	0,409
	1,035	0,2989	1,161	0,3298	1,2051	0,6124	1,418	0,406
	1,035	0,2991	1,161	0,3299	1,2051	0,6122	1,418	0,409
Сорбент «Фоліокс» ТУУ246-30578756-001.2002	1,035	0,1789	1,161	0,2984	1,2051	0,5012	1,418	0,311
	1,035	0,1791	1,161	0,298	1,2051	0,5008	1,418	0,309
	1,035	0,1791	1,161	0,2979	1,2051	0,5011	1,418	0,309

Приклад 3. Брали навішення сорбентів по 1м з точністю до 0,0001 м і промивали на фільтрі 1000 мол дистильованою водою, потім промивали в колбі на 50 мол сумішшю спирт етиловий-бензол, обсягом 100 мол у співвідношенні 1:1. Промитий сорбент поміщали в сушильну шафу для видалення залишків води і екстрагента до постійної ваги. Висушений сорбент поміщали в колбу з притертою пробкою на 250 мол і заливали розчином полярних компонентів бавовняної олії у гексані.

Процес адсорбції здійснювали при періодичному струшуванні суміші при температурі 20 °С до встановлення рівноваги. Для розрахунку вихідної і рівноважної концентрації попередньо будували калібровочний графік, вимірюючи оптичну щільність полярних компонентів сирої бавовняної олії у гексані при довжині хвилі 280 нм на спектрофотометрі СФ-46. Результати іспитів приведені в табл. 7.

Як видно з табл. 4, 5, 6, 7 сорбент Фоліокс КПМ (цільовий продукт) має підвищені іоннообмінні й адсорбційні властивості стосовно різних катіонів, аніонів, органічних компонентів у водних і не водних середовищах в порівнянні з відомими іоннообмінними матеріалами отриманими з рослинної сировини (відходів). Сорбент (цільовий продукт) універсальний і дозволяє його використовувати ефективно для очищення промислових технологічних середовищ і стічних вод від органічних і неорганічних домішок, важких металів і радіонуклідів. Заявлений продукт може бути використаний ефективно на промислових наливних фільтрах (типу АФНМ), відцентрових екстракторах типу ЕТЦ і т.п. для очищення технологічних середовищ хімічної, коксохімічної і нафтохімічної промисловості, а так само для очищення технологічних середовищ від радіонуклідів і трансуранових елементів підприємств ядерно-паливного циклу.

Таблиця 7

Зразки	Маса зразка m,м	Величина граничної адсорбції, а мг/м
Цільовий продукт Фоліокс «КПМ»	1,00006	184,4
	1,0001	182,7
	0,9999	180,9
Прототип	1,0004	173,6
	1,0002	171,9
	1,0005	174,3
Сорбент «Фоліокс» ТУУ246-30578756-001.2002	1,0003	166,4
	1,0001	168,1
	1,0001	166,8

Перевагою заявленого способу є простота виготовлення продукту, при цьому використовується просте устаткування. Сировиною є відходи переробки рослинної сировини. При виробництві продукту використовується безводний (сухий) метод, що виключає утворення великих обсягів вторинних відходів, що забруднюють навколишнє середовище. Невеликі обсяги вторинних відходів (рідких) утворюються на стадії промивання цільового продукту, які можна використовувати як розріджувач (що містить у своєму складі лігніновий перетворювач іржі) водоемульсійних фарбувальних матеріалів і сполучних, а так само прикормових добавок в бетон.

#### Джерела інформації

1. Коваленко Е.И. и др. Новые катионнообменные материалы из лигнина ЖПХ. №11 1984г. С.2524-2542.
2. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наукова думка, 1981 г. С. 218.
3. Патент Украины №22904 А от 05.05.98 г
4. Г.Ф. Закис. Функциональный анализ лигнинов и их производных -Рига:Зинатне, 1987, 230 С.
5. Полярные пигментные компоненты хлопкового масла Гост 1128-75 выделены и испытаны по методикам: Гусакова С.Д. и д.р.//Химия природных соединений, 1988 г., С.42

