



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76835 (13) C2  
(51) МПК  
A61K 36/87 (2006.01)  
A61K 131/00 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЛІГНІНВІСНОГО ЕНТЕРОСОРБЕНТУ (ВАРІАНТИ)

1

(21) 20040907527

(22) 15.09.2004

(24) 15.09.2006

(46) 15.09.2006, Бюл. № 9, 2006 р.

(72) Денисович Василь Олексійович, Ніколайчук  
Аліна Анатоліївна, Купчик Лідія Андріївна, Картель  
Микола Тимофійович

(73) ІНСТИТУТ СОРЕЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ ЕНДОЕ-  
КОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇ-  
НИ

(56) SU A1 1413108 30.07.1988

RU C1 2094417 27.10.1997

SU A1 751808 30.07.1980

(57) 1. Спосіб одержання лігнінвмісного ентеросо-  
рбенту, що включає гідроліз подрібненої лігнінвмі-  
сної рослинної сировини водним розчином кислоти  
з наступним промиванням отриманого лігніну во-  
дою, активацію лігніну водним розчином лугу, від-  
ділення розчину лугу від лігніну, його промивання  
водою, нейтралізацію залишку лугу в ньому вод-  
ним розчином кислоти, зневоднення отриманого  
ентеросорбенту, його сушіння і подрібнення, який  
**відрізняється** тим, що як рослинну сировину ви-  
користовують шкаралупу горіхів і/або виноградні  
і/або фруктові кісточки, і/або лушпиння гречки і/або  
соняшника, гідроліз сировини мінеральною або  
органічною кислотою концентрацією 0,5-10 мас. %  
проводять при температурі розчину 80-200 °С,  
гідромодулі від 1 до 10 протягом 20-180 хв., а ак-  
тивацію лігніну здійснюють водним розчином, що  
містить гідроксид лужного металу і/або карбонат  
лужного металу, і/або бікарбонат лужного металу  
концентрацією (у перерахунку на  $Me_2O$ , де  $Me - K, Na$ )  
від 0,5 до 15 мас. % при температурі розчину  
70-110 °С, гідромодулі від 1 до 10, протягом 20-  
180 хв., при цьому залишок лугу нейтралізують  
водним розчином мінеральної або оцтової кисло-  
ти, або водним розчином хлориду кальцію до рН  
5,5 - 7,5.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що вико-  
ристовують лігнінвмісну рослинну сировину з роз-  
міром частинок не більш 3 мм.

3. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що гід-  
роліз рослинної сировини проводять у присутності  
мінеральної кислоти, вибраної з ряду:  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  
 $H_3PO_4$ .

2

4. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що гід-  
роліз рослинної сировини проводять у присутності  
щавлевої кислоти.

5. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що  
отриманий лігнінвмісний ентеросорбент подріб-  
нюють до розміру частинок не більш 0,12 мм.

6. Спосіб одержання лігнінвмісного ентеросо-  
рбенту, що включає гідроліз подрібненої лігнінвмісної  
рослинної сировини водним розчином кислоти з  
наступним промиванням отриманого лігніну во-  
дою, активацію лігніну водним розчином лугу, від-  
ділення розчину лугу від лігніну, його промивання  
водою, нейтралізацію залишку лугу в ньому вод-  
ним розчином кислоти, зневоднення отриманого  
ентеросорбенту, його сушіння і подрібнення, який  
**відрізняється** тим, що як рослинну сировину ви-  
користовують шкаралупу горіхів і/або виноградні  
і/або фруктові кісточки, і/або лушпиння гречки і/або  
соняшника, гідроліз сировини мінеральною або  
органічною кислотою проводять у дві стадії: на  
першій – концентрація кислоти складає 8-20 мас.  
%, температура розчину 50-110 °С, гідромодуль від  
1 до 4, час обробки 10 - 60 хв.; на другій – концен-  
трація кислоти 0,5 - 8 мас. %, температура розчи-  
ну 80 - 200 °С, гідромодуль від 1 до 10, час оброб-  
ки 20-180 хв.; а активацію лігніну здійснюють  
водним розчином, що містить гідроксид лужного  
металу і/або карбонат лужного металу, і/або біка-  
рбонат лужного металу концентрацією (у перера-  
хунку на  $Me_2O$ , де  $Me - K, Na$ ) від 0,5 до 15 мас. %,  
при температурі розчину 70-110 °С, гідромодулі від  
1 до 10, протягом 20 - 180 хв., при цьому залишок  
лугу нейтралізують водним розчином мінеральної  
або оцтової кислоти або водним розчином хлори-  
ду кальцію до рН 5,5 - 7,5.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що ви-  
користовують лігнінвмісну рослинну сировину з  
розміром частинок не більш 3 мм.

8. Спосіб за п.6, який **відрізняється** тим, що гід-  
роліз рослинної сировини проводять у присутності  
мінеральної кислоти, вибраної з ряду:  
 $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ .

9. Спосіб за п.6, який **відрізняється** тим, що гід-  
роліз рослинної сировини проводять у присутності  
щавлевої кислоти.

(13) C2

(11) 76835

(19) UA

10. Спосіб за п.6, який **відрізняється** тим, що отриманий лігнінвмісний ентеросорбент подріб-

нюють до розміру частинок не більш 0,12 мм.

Винахід відноситься до біохімічної і фармацевтичної промисловості і стосується одержання ентеросорбентів медичного і ветеринарного призначення зі шкаралупи горіхів (волоського, лісового), фруктових (персика, абрикоса, вишні, сливи, винограду й ін.) кісточок, а також лушпиння гречки і соняшника призначених для лікування харчових отруєнь і гострих кишкових інфекцій шляхом видалення середньо- і високомолекулярних ендотоксинів зі шлунково-кишкового тракту, а також інших хвороб людини і тварин при його пероральному застосуванні.

Відомий спосіб приготування лікарського препарату з лігніну, який був отриманий шляхом гідролізу деревини способом Шоллера - Торнеша або двоступінчастим способом Шоллера [1]. Отриманий лігнін піддається багатогодинній обробці водним розчином гідроксиду натрію, при концентрації лугу 2мас.% з наступним промиванням, сушінням і подрібненням. Як медичний препарат використовується паста з вмістом від 20 до 25мас.% сухих речовин.

Недолік способу полягає в тому, що отриманий лігнін засмічений негідролізованими залишками деревини, він неоднорідний за хімічним складом і медичний препарат «Поролізан» на основі цього лігніну має неоднорідні сорбційні властивості. Це знижує лікувальні властивості препарату й обмежує область його використання.

Відомий також спосіб одержання медичного лігніну, сировиною для виробництва якого служить лігнін, що є залишком деревини хвойних порід після його гідролізу по зм'якшеному дріжджовому режиму з вмістом важкогідролізуємих полісахаридів не більш 20мас.% [2, 3, 4]. Спосіб включає подрібнення гідролізованого лігніну, промивання водою від залишку кислоти, активацію водним розчином гідроксиду натрію концентрацією 2мас.% при гідромодулі від 2 до 3; температурі розчину від 70°C до 100°C, протягом 2-3 годин при перемішуванні, відділення лугу від лігніну, промивання лігніну, його зневоднення, сушіння і подрібнення.

Недоліком способу є те, що як сировина використовується гідролізний лігнін деревини тільки хвойних порід з вмістом залишкових важкогідролізуємих полісахаридів не більш 20мас.%, що до того ж неоднорідний по хімічному і фракційному складу. При цьому вихід готового продукту складає не більш 50% від маси вихідного лігніну. Недоліком є і довготривалість процесу.

Крім того, відомий спосіб одержання медичного лігніну, сировиною для одержання якого служить лігнін, що є залишком деревини хвойних порід, після його гідролізу по зм'якшеному дріжджовому режиму з вмістом важкогідролізуємих полісахаридів не більш 20мас.% [5]. Спосіб здійснюється шляхом подрібнення гідролізованого лігніну; його промивання водою від залишку кислоти, активації водним розчином гідроксиду натрію концентрацією від 0,5 до 1,5мас.% при гідромодулі від 4 до 7, температурі розчину від 20°C до 100°C, на

протязі 30-60хв.

Недолік способу полягає в тому, що використовується лігнін деревини лише хвойних порід, що є відходом гідролізного виробництва з неоднорідним фракційним і хімічним складом, і має нерівномірні сорбційні властивості. Спосіб дає малий вихід готового продукту: не більш 50% від маси вихідного лігніну.

Найбільш близьким аналогом до винаходу, що заявляється, є спосіб одержання лікувального лігніну, сировиною для виробництва якого служить лігнін з подрібненої деревини хвойних порід із залишковим вмістом полісахаридів від 12 до 60мас.%, що є залишком деревини після його гідролізу по зм'якшеному дріжджовому режиму [6]. Спосіб включає подрібнення лігніну, його промивання водою від залишку кислоти, активацію лігніну обробкою водним розчином гідроксиду натрію при концентрації від 0,5 до 1,5мас.%, гідромодулі від 4 до 7, температурі розчину 70-80°C протягом 60хв., відділення розчину лугу від лігніну, промивання лігніну від залишку лугу водою з наступною нейтралізацією залишкового лугу розчином кислоти, зневоднення, сушіння і подрібнення [6].

Недоліком способу являється те, що вихідною сировиною служить лігнін із широким інтервалом залишкових важкогідролізуємих полісахаридів від 12 до 60мас.%, що викликає необхідність коректування технологічного режиму, до того ж продукт виходить неоднорідним за хімічним складом, має неоднакові сорбційні властивості, і отже, обмежену область застосування - тільки як лікувальний засіб для ветеринарії.

Задачею, на вирішення якої спрямований винахід, що заявляється, є розробка ефективної і економічної технології одержання лігнінвмісного ентеросорбенту багатофункціонального призначення.

Заявлені способи одержання лігнінвмісного ентеросорбенту, створені для вирішення поставленої задачі, дозволяють досягти технічного результату, що полягає в підвищенні ефективності технологічного процесу, поліпшенні сорбційних властивостей одержуваних сорбентів стосовно патогенних мікроорганізмів і важких металів, а також розширенні області їхнього застосування (як для потреб ветеринарії, так і в медицині).

Сутність запропонованого технічного рішення полягає в тому, що у відомому способі одержання лігнінвмісного ентеросорбенту, що включає гідроліз подрібненої лігнінвмісної рослинної сировини водним розчином кислоти з наступним промиванням отриманого лігніну водою, активацію лігніну водним розчином лугу, відділення розчину лугу від лігніну, його промивання водою, нейтралізацію залишкового лугу в ньому водним розчином кислоти, зневоднення, сушіння і подрібнення отриманого ентеросорбенту, згідно заявленому винаходу, як рослинну сировину використовують шкаралупу горіхів і/або виноградні і фруктові кісточки, і/або лушпиння гречки і соняшника, гідроліз сировини

мінеральною або органічною кислотою концентрацією 0,5-10мас.% здійснюють при температурі розчину 80-200°C, гідромодулі від 1 до 10, протягом 20-180хв., а активацію отриманого лігніну здійснюють водним розчином, що містить гідроксид лужного металу і/або карбонат лужного металу і/або бікарбонат лужного металу концентрацією (у перерахуванні на  $\text{Me}_2\text{O}$ , де Me - K, Na) від 0,5 до 15мас.% при температурі розчину 70-110°C; гідромодулі від 1 до 10) протягом 20-180хв., а залишковий луг нейтралізують водним розчином мінеральної або оцтової кислоти або водним розчином хлориду кальцію до pH 5,5-7,5.

Поставлена задача може бути вирішена і з допомогою другого варіанта заявленого способу, що включає всі вищенаведені ознаки першого варіанта, спільні з ознаками відомого способу (прототипу), а також відмінні від прототипу ознаки, які стосуються типу рослинної сировини, активації лігніну і нейтралізації залишку луку в готовому продукті. Відмінність цього варіанта від першого полягає в тому, що гідроліз сировини мінеральною або органічною кислотою проводять у дві стадії: на першій - концентрація кислоти складає 8-20мас.%, температура розчину 50-110°C, гідромодуль від 1 до 4, час обробки 10-60хв., на другій - концентрація кислоти 0,5-8мас.%, температура розчину 80-200°C; гідромодуль від 1 до 10, час обробки 20-180хв.

За даними способами переважно використовують лігнінвмісну рослинну сировину з розмірами частинок не більш 3мм.

Гідроліз рослинної сировини може бути проведений у присутності мінеральної кислоти, вибраної з ряду:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , або щавлевої кислоти.

Отриманий лігнінвмісний ентеросорбент подрібнюється до розміру частинок не більш 0,120мм.

Використання як лігнінвмісної рослинної сировини шкаралупи горіхів, фруктових і виноградних кісточок, лушпиння гречки і соняшника, що є відходами харчової і ефіромасляної промисловості, забезпечує не лише їх утилізацію, але й одержання медичного і лікувального ентеросорбенту багатofункціонального призначення. Оскільки хімічний склад шкаралупи горіхів (волоського, фундука), виноградних і фруктових кісточок (персика, абрикоса, оливи, вишні й ін.) мають той самий склад, то це дає можливість одержувати різні ентеросорбенти постійного хімічного складу, з постійними сорбційними властивостями і з чітко орієнтованим функціональним призначенням при відповідних технологічних параметрах процесу гідролізу вихідної сировини й активації отриманого лігніну. Подрібнення вихідної лігнінвмісної рослинної сировини до розміру частинок не більш 3мм створює велику поверхню частинок рослинної сировини, що прискорює протікання процесів її гідролізу й активації отриманого лігніну, а також забезпечує одержання ентеросорбенту з однаковими сорбційними властивостями при мінімальних матеріальних і енергетичних витратах:

Гідроліз рослинної сировини в присутності мінеральної кислоти, вибраної з ряду:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , забезпечує одержання лігніну, і при наступній активації водним розчином карбонату або бікарбонату лужного металу, або сумішшю водних

розчинів гідроксиду калію або натрію і карбонату або бікарбонату лужного металу або водним розчином гідроксиду калію або натрію дає можливість одержати ентеросорбент з наперед визначеними сорбційними властивостями і чітко орієнтованим функціональним призначенням.

Гідроліз лігнінвмісної рослинної сировини в присутності щавлевої кислоти з наступною активацією водним розчином карбонату або бікарбонату лужного металу, і нейтралізацією залишку луку оцтовою кислотою, забезпечує одержання лігнінвмісного ентеросорбенту високого ступеня чистоти, що може використовуватися для лікування дітей молодшого віку.

Використання для активації отриманого лігніну водного розчину карбонату або бікарбонату лужного металу забезпечує проведення процесу активації лігніну при постійному значенні pH, тому що pH лужних розчинів солей вугільної кислоти не залежить від їхньої концентрації. Це забезпечує одержання медичного препарату однакового хімічного складу з усіх зазначених видів рослинної сировини.

Застосування мінеральної кислоти, вибраної з ряду:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , або як органічної кислоти - щавлевої, виключає утворення хімічних сполук, що протипоказані людині і тваринам.

Використання для активації лігніну суміші водних розчинів карбонату або бікарбонату лужного металу і гідроксиду лужного металу забезпечує проведення процесу при визначеному значенні pH, при підвищеному вмісті лужного реагенту (у перерахуванні на  $\text{Me}_2\text{O}$ , де Me - K, Na).

Активация лігніну водним розчином гідроксиду натрію або калію сприяє одержанню лігнінвмісного ентеросорбенту без вмісту смол і жирів у випадку, якщо використовується вихідна рослинна сировина з їх високим вмістом.

Подрібнення отриманого ентеросорбенту до розміру частинок не більш 0,120мм забезпечує однорідність фракційності препарату, зручність його застосування при лікуванні людей, а також підвищує ефективність за рахунок збільшення його поверхні. Такий ентеросорбент може бути використаний і при виготовленні комбінованих лікарських препаратів з іншими функціональними властивостями.

Гідроліз рослинної сировини при концентрації мінеральної кислоти від 1 до 8мас.%, температурі розчину 80-200°C протягом 20-180хв. створює умови для максимального гідролізу геміцелюлози і целюлози до водорозчинних моносахаридів і високого ступеня конденсування лігніну, що і забезпечує набуття лігніном максимальних сорбційних властивостей.

Застосування при активації лужного реагенту концентрацією (у перерахуванні на  $\text{Me}_2\text{O}$ , де Me - K, Na) від 0,5 до 15мас.%, при гідромодулі від 1 до 10, температурі розчину 70-110°C на протязі 20-180хв. сприяє повному видаленню смол, жирів, гумінових кислот з лігніну й одержанню ентеросорбенту високої чистоти з високими сорбційними властивостями.

Застосування двоступінчастого гідролізу рослинної сировини визначається її хімічним складом і різними хімічними властивостями основних її

компонентів: лігніну, целюлози і геміцелюлози. У складі рослинної сировини є частина целюлози, що важко гідролізується, і геміцелюлоза, що гідролізується до полісахаридів при високих концентраціях мінеральної або органічної кислоти, тобто в умовах проведення гідролізу на першій стадії, але не гідролізується при низьких їх концентраціях, тобто в умовах проведення гідролізу на другій стадії. Легкогідролізуєма частина целюлози і геміцелюлози гідролізується при низькій концентрації мінеральної або органічної кислоти, тобто в умовах проведення гідролізу на другій стадії, але не гідролізується при їх високій концентрації, тобто в умовах проведення гідролізу на першій стадії. При високих концентраціях мінеральної або органічної кислоти, тобто при більш жорстких умовах проведення технологічного процесу, лігнін має вищий ступінь конденсації і властивості хімічно-інертної речовини. Це забезпечує високі сорбційні властивості матеріалу відносно як катіонів важких і радіоактивних металів, так і біологічно патогенних мікроорганізмів.

Величина гідромодуля в межах 1-10 при активації стриманого лігніну лужним реагентом визначається вимогою найбільш повного видалення з лігніну смол, жирів, і утворених гумінових речовин з метою одержання лігніну з високими сорбційними властивостями. Застосування хлористого кальцію для нейтралізації залишку лугу в готовому продукті сприяє його насиченню катіонами кальцію, що запобігає виведенню його із організму людини в результаті іонного обміну на важкі та радіоактивні елементи і відбувається збагачення організму людини кальцієм.

Сукупність вищевказаних ознак, що відрізняють заявлене технічне рішення від найближчого аналога, не виявлена в інших рішеннях, і не відома з рівня техніки при вивченні авторами літератури щодо областей фармацевтичної, гідролізоної, біохімічної, целюлозно-паперової, харчової, ефіромасляної і хімічної промисловості в процесі проведення патентних досліджень.

Це дозволяє зробити висновок про наявність нових суттєвих ознак, тобто про відповідність винаходів, що заявляються, критерію "новизна".

Патентний пошук проведений по всіх видах необхідних і доступних джерел хімічної, науково-технічної і патентної інформації, і аналіз рівня техніки не дозволив встановити залежність наведеної сукупності ознак запропонованого винаходу і виявленого ними технічного результату. Це свідчить про те, що заявлене технічне рішення не впливає з відомого рівня техніки, а, отже, можна зробити висновок про відповідність його критерію "винахідницький рівень".

Заявлене технічне рішення може бути реалізоване промисловим способом з використанням відомих технічних засобів, сировини і матеріалів, а тому відповідає критерію "промислового придатності".

Сутність запропонованого способу ілюструється наступними прикладами його застосування.

Приклад 1. (Перший варіант) Подрібнюють кісточки абрикоса до розміру частинок 0,150мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином сірчаної кислоти

концентрацією 2,0мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 100°C, і гідромодулі 4 при перемішуванні, протягом 180хв. Відокремлюють розчин сірчаної кислоти від отриманого лігніну; промивають його від залишку кислоти і проводять активацію водним розчином карбонату натрію концентрацією 4,0мас.% (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 4, температурі розчину 70°C, протягом 120хв. Відокремлюють розчин карбонату натрію від лігніну, промивають лігнін, залишок лугу нейтралізують водним розчином соляної кислоти до pH 5,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Технологічні параметри одержання лігнінвмісного ентероорбенту наведені в таблиці 1 а його фізико-хімічні і сорбційні властивості - в таблиці 3.

Приклад 2. (перший варіант) Подрібнюють шкаралупу лісового горіха (фундука) до розміру частинок 0,300мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином щавлевої кислоти концентрацією 4,0мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 100°C, гідромодулі 10, при перемішуванні, протягом 90хв. Відокремлюють розчин щавлевої кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти і проводять активацію водним розчином бікарбонату калію концентрацією 2,0мас.% (у перерахуванні на  $\text{K}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 4, температурі розчину 70°C, протягом 120хв. Відокремлюють розчин бікарбонату калію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином оцтової кислоти до pH 6,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 3. (перший варіант) Наважку лушпиння гречки масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином фосфорної кислоти концентрацією 4,0мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 80°C, і гідромодулі 10, при перемішуванні, протягом 90хв. Відокремлюють розчин фосфорної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином суміші гідроксиду натрію і карбонату натрію, концентрацією 0,5мас.% (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 4, температурі розчину 110°C, протягом 20хв. Відокремлюють розчин (суміш карбонату натрію і гідроксиду натрію) від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином соляної кислоти до pH 7,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 4. (перший варіант) Подрібнюють шкаралупу волоського горіха до розміру частинок 0,150мм, Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином соляної кислоти концентрацією 10мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 100°C, гідромодулі 20, при перемішуванні, протягом 20хв. Відокремлюють розчин соляної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином гідроксиду натрію, концентрацією 0,5мас.% (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 10, тем-

пературі розчину 100°C, протягом 60хв. Відокремлюють розчин гідроксиду натрію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином соляної кислоти до рН 5,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 5. (пертий варіант) Подрібнюють кісточки персика до розміру частинок 0,150мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином соляної кислоти концентрацією 2,0мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 100°C, гідромодулі 4, при перемішуванні, протягом 180хв. Відокремлюють розчин соляної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату натрію, концентрацією 2,0мас.% (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 10, температурі розчину 100°C, протягом 20хв. Відокремлюють розчин карбонату натрію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином оцтової кислоти до рН 6,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 6. (перший варіант) Наважку лушпиння соняшника масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином фосфорної кислоти концентрацією 1,0мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 230°C, гідромодулі 2, при перемішуванні, протягом 15хв. Відокремлюють розчин фосфорної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином суміші карбонату і гідроксиду натрію концентрацією 4,0мас.%, при гідромодулі 4; температурі розчину 110°C; протягом 60хв. Відокремлюють лужний розчин від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують оцтовою кислотою до рН 5,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 7. (перший варіант) Подрібнюють шкаралупу волоського горіха до розміру частинок 2,0мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином фосфорної кислоти концентрацією 0,5мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 70°C, гідромодулі 2, при перемішуванні, протягом 230хв. Відокремлюють розчин фосфорної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату натрію концентрацією 0,5мас.%, при температурі розчину 70°C; гідромодулі 10, протягом 60хв. Відокремлюють розчин карбонату натрію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують оцтовою кислотою до рН 6,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 8. (перший варіант) Подрібнюють кісточки винограду до розміру частинок 0,150мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином сірчаної кислоти концентрацією 0,5мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 230°C, гідромодулі 25, при перемішуванні, протягом 15хв. Відокремлюють розчин сірчаної кислоти від отриманого лігніну,

промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином гідроксиду натрію, концентрацією 1,0мас.%, при гідромодулі 8, температурі розчину 100°C, протягом 20хв. Відокремлюють розчин гідроксиду натрію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином соляної кислоти до рН 6,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 9. (прототип) Подрібнюють деревину сосни до розміру частинок 1,0мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином сірчаної кислоти концентрацією 2,0мас.%, і проводять гідроліз при температурі розчину 100°C і гідромодулі 10, при перемішуванні, протягом 180хв. Відокремлюють розчин сірчаної кислоти від триманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином гідроокису натрію, концентрацією 1,0мас.% (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 5, температурі розчину 75°C, протягом 60хв. Відокремлюють розчин лугу від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують хлоридом кальцію до рН 7,0, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 10. (другий варіант) Подрібнюють кісточки абрикоса до розміру частинок 1,0мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином сірчаної кислоти концентрацією 10,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину 100°C, гідромодулі 2, при перемішуванні, протягом 60хв. Доводять розчин сірчаної кислоти до концентрації 2,0мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину 100°C, гідромодулі 4, протягом 120хв., при перемішуванні. Відокремлюють розчин сірчаної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату натрію, концентрацією 4,0мас.% (у перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), при гідромодулі 4, температурі розчину 100°C, протягом 60хв. Відокремлюють розчин карбонату натрію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 5,5, зневоднюють триманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Технологічні параметри отримання лігнінівмісного ентеросорбенту наведені в таблиці 2, а його фізико-хімічні і сорбційні властивості - в таблиці 3.

Приклад 11. (другий варіант) Подрібнюють виноградні кісточки до розміру частинок 0,150мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином щавлевої кислоти концентрацією 20,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину 80°C, гідромодулі 4, при перемішуванні, протягом 60хв. Доводять розчин щавлевої кислоти до концентрації 8,0мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину 100°C, гідромодулі 10, протягом 180хв, при перемішуванні. Відокремлюють розчин щавлевої кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином бікарбонату калію концентрацією 2,0мас.% (у перераху-

ванні на  $K_2O$ ), при гідромодулі 4, температурі розчину  $70^{\circ}C$ , протягом 120хв. Відокремлюють розчин бікарбонату калію від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 7,0, зневоднюють отриманий ентросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 12. (другий варіант) Подрібнюють кісточки абрикоса до розміру частинок 0,5мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином фосфорної кислоти концентрації 10,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину  $80^{\circ}C$ , гідромодулі 1, при перемішуванні, протягом 15хв. Доводять розчин фосфорної кислоти до концентрації 0,5мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину  $220^{\circ}C$ , гідромодулі 20, протягом 20хв., при перемішуванні. Відокремлюють розчин фосфорної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином гідроксиду калію концентрацією 0,5мас.% (у перерахунку на  $K_2O$ ), при гідромодулі 4, температурі розчину  $110^{\circ}C$ , протягом 60хв. Відокремлюють лужний розчин від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 5,5, зневоднюють отриманий ентросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 13. (другий варіант) Подрібнюють шкаралупу волоського горіха до розміру частинок 0,3мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином соляної кислоти концентрацією 10,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини, при температурі розчину  $80^{\circ}C$ , гідромодулі 8, при перемішуванні, протягом 60хв. доводять концентрацію соляної кислоти до 0,5мас.%, і проводять другу стадію гідролізу, при температурі розчину  $50^{\circ}C$ , гідромодулі 20, при перемішуванні, протягом 30хв. Відокремлюють розчин соляної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату натрію, концентрацією 0,5мас.% (у перерахунку на  $Na_2O$ ), при гідромодулі 10, температурі розчину  $90^{\circ}C$ , протягом 90хв. Відокремлюють лужний розчин від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 7,5, зневоднюють отриманий ентросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 14. (другий варіант) Наважку лушпиння гречки масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином соляної кислоти концентрацією 15,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину  $50^{\circ}C$ , гідромодулі 4, при перемішуванні, протягом 60хв. Доводять розчин соляної кислоти до концентрації 4,0мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину  $100^{\circ}C$  і гідромодулі 4, протягом 60хв., при перемішуванні. Відокремлюють розчин соляної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату натрію, концентрацією 2,0мас.% (у перерахунку на  $Na_2O$ ), при гідромодулі 10, температурі розчину

$100^{\circ}C$ , протягом 30хв. Відокремлюють лужний розчин від лігніну, промивають його, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 7,0, зневоднюють отриманий ентросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 15. (другий варіант) Подрібнюють кісточки персика до розміру частинок 0,5мм. Наважку масою 56г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином щавлевої кислоти концентрацією 8,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину  $30^{\circ}C$ , гідромодулі 2, при перемішуванні, протягом 120хв. Доводять розчин щавлевої кислоти до концентрації 4,0мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину  $100^{\circ}C$ , гідромодулі 10, протягом 60хв., при перемішуванні. Відокремлюють розчин щавлевої кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином суміші карбонату і гідрооксиду натрію, концентрацією 4,0мас.% (у перерахунку на  $Na_2O$ ) при гідромодулі 2, температурі розчину  $70^{\circ}C$ , протягом 30хв. Відокремлюють лужний розчин від лігніну, промивають, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 7,0, зневоднюють отриманий ентросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 16. (другий варіант) Подрібнюють виноградні кісточки до розміру частинок 1,50мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином фосфорної кислоти концентрацією 8,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину  $40^{\circ}C$ , гідромодулі 1, при перемішуванні, протягом 10хв. Доводять розчин фосфорної кислоти до концентрації 0,3мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину  $230^{\circ}C$ , гідромодулі 4, протягом 90хв., при перемішуванні. Відокремлюють розчин фосфорної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату калію, концентрацією 0,5мас.% (у перерахунку на  $K_2O$ ), при гідромодулі 6, температурі розчину  $70^{\circ}C$ , протягом 90хв. Відокремлюють розчин карбонату калію від лігніну, промивають його, залишок лугу нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 7,5, зневоднюють отриманий ентросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 17. (другий варіант) Подрібнюють суміш кісточок персика, абрикоса, сливи до розміру частинок 3,00мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином сірчаної кислоти концентрацією 25,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину  $50^{\circ}C$ , гідромодулі 4, при перемішуванні, протягом 15хв. Доводять розчин сірчаної кислоти до концентрації 4,0мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину  $220^{\circ}C$  і гідромодулі 10, протягом 15хв, при перемішуванні. Відокремлюють розчин сірчаної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином гідроксиду натрію, концентрацією 1,0мас.%, при гідромодулі 6, температурі розчину  $60^{\circ}C$ , протягом

20хв. Відокремлюють лужний розчин від лігніну, промивають його, залишок луку нейтралізують водним розчином хлориду кальцію до рН 5,5, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Приклад 18. (для порівняння) Подрібнюють деревину сосни до розміру частинок 0,5мм. Наважку масою 50г завантажують у реактор об'ємом 1,5л, заливають водним розчином сірчаної кислоти концентрацією 15,0мас.%, і проводять першу стадію гідролізу сировини при температурі розчину 80°C; гідромодулі 2, при перемішуванні; протягом 60хв. Доводять розчин сірчаної кислоти до концентрації 2,0мас.% і проводять другу стадію гідролізу при температурі розчину 220°C і гідромодулі 10, протягом 180хв., при перемішуванні. Відокремлюють розчин сірчаної кислоти від отриманого лігніну, промивають його від залишку кислоти, і проводять активацію водним розчином карбонату на-

натрію, концентрацією 2,0мас.%, при гідромодулі 10; температурі розчину 100°C; протягом 60хв. Відокремлюють розчин карбонату натрію від лігніну, промивають його, залишок луку нейтралізують водним розчином хлоридом кальцію до рН 7,0, зневоднюють отриманий ентеросорбент, сушать його і подрібнюють до розміру частинок не більш 0,120мм.

Як видно з даних, наведених у таблицях 1-3, заявлений спосіб забезпечує оптимальні умови одержання лігнінвмісного ентеросорбенту практично з усіх видів фруктових і виноградної кісточки і горіха (волоського, лісового), тільки за умови його одержання в межах технологічних параметрів, що заявляються, що в остаточному підсумку дозволяє одержувати ентеросорбенти різного функціонального призначення в медицині і ветеринарії.

Зміна цих технологічних параметрів приводить до погіршення сорбційних властивостей продукту.

### ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ОТРИМАННЯ ЛІГНІНВІСНОГО ЕНТЕРОСОРБЕНТУ ОДНОСТАДІЙНИМ СПОСОБОМ (перший варіант)

ТАБЛИЦЯ 1

№ прик ладу	Вид сировини	ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ										Вміст залишку полісахариду
		ГІДРОЛІЗУ					АКТИВАЦІЇ					
		кислота	гідромодуль (Р/Т)	%кислоти (мас.%)	Температура розчину (°С)	час (хв.)	луг	гідромодуль (Р/Т)	%лугу (мас.%)	температура розчину (°С)	час (хв.)	
1	Абрикосова кісточка	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-4	2,0	100	180	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	4,0	70	120	10
2	Лісовий горіх	CH <sub>3</sub> COOH	10	4,0	100	90	KHCO <sub>3</sub>	4	2,0	70	120	15
3	Лущиння гречки	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	4,0	80	90	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaOH	4	0,5	110	120	13
4	Волоський горіх	HCl	20	10,0	100	20	NaOH	10	0,5	100	60	14
5	Персикова кісточка	HCl	-4	2,0	100	180	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	2,0	100	20	11
6	Лущиння соняшника	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12	1,0	230	15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaOH	4	4,0	110	60	12
7	Волоський горіх	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12	0,5	70	230	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	0,5	70	60	9
8	Виноградна кісточка	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	0,5	230	15	NaOH	8	1,0	100	20	8
*9	Деревина сосни	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	2,0	100	180	NaOH	5	1,0	75	60	15

\* - для порівняння - прототип

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ОТРИМАННЯ  
ЛІГНІНВІСНОГО ЕНТЕРОСОРБЕНТУ  
ДВОСТАДІЙНИМ СПОСОБОМ (другий варіант)**

ТАБЛИЦЯ 2

№ прик ладу	Вид сировини	ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ														Відсот залишку полісахариду
		ГІДРОЛІЗУ										АКТИВАЦІЇ				
		кислота	гідромодуль (Р/Т)		%кислоти мас. %		температура розчину °С		час (хв.)		луг	гідромодуль (Р/Т)	% лугу в перерахунку на Me <sub>2</sub> O	температура розчину °С	час (хв.)	
			1 ст	2 ст	1 ст	2 ст	1 ст	2 ст	1 ст	2 ст						
10	Абрикосова кісточка	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	4	10,0	2,0	100	100	60	120	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	4,0	100	60	8
11	Виноградна кісточка	CH <sub>3</sub> COOH	4	10	20,0	8,0	80	100	60	180	KHCO <sub>3</sub>	4	2,0	70	120	10
12	Абрикосова кісточка	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	20	10,0	0,5	80	220	15	20	KOH	4	0,5	110	60	11
13	Волоський горіх	HCl	8	20	10,0	0,5	80	50	60	30	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	0,5	90	90	10
14	Лушпиння гречки	HCl	4	4	15,0	4,0	50	100	60	60	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	2,0	100	30	8
15	Персикова кісточка	CH <sub>3</sub> COOH	2	10	8,0	4,0	30	100	120	60	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> NaOH	2	4,0	70	30	7
16	Виноградна кісточка	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	4	8,0	0,3	40	230	10	90	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	0,5	70	90	8
17	Суміші кісточок	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	10	25,0	4,0	50	220	15	15	NaOH	6	1,0	60	20	6
*18	Деревина сосни	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	10	15,0	2,0	80	220	60	180	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	2,0	100	60	11

\* - сировина по способу - прототипу

**Фізико-хімічні і сорбційні властивості ентеросорбента**

ТАБЛИЦЯ 3

№ п/п	№ прик- ладу	Властивості ентеросорбента											
		Фізико-хімічні					Сорбційні						
		Агрегатний стан, колір	Р г/см <sup>3</sup>	Розчиняється або набухає			Катіони металів				Метиле- нова синь мг/г	Мікроорганізми	
Вода рН 7	Кислота рН 3			Основа рН 8,5	Ca <sup>2+</sup> мг-екв/г	Cd <sup>2+</sup> мг-екв/г	Sr <sup>2+</sup> мг-екв/г	Pb <sup>2+</sup> мг-екв/г	Середньомоле кулярної маси к-сть екв/г	Високомоле кулярної маси к-сть екв/г			
1	1	Коричневий порошок (розмір частинок не більше 0,12мм)	20,38	Набухає слабо	Не набухає, Не розчиняється	Набухає, Не розчиняється	2,0	2,6	2,9	2,1	1,4	1,1	0,9
2	2		20,36				1,8	2,9	3,1	2,4	1,2	1,2	1,1
3	3		20,40				2,1	2,8	3,2	2,0	1,2	1,15	1,0
4	4		20,36				1,5	2,8	2,7	2,8	1,15	1,24	1,2
5	5		20,38				1,3	2,7	3,3	1,9	1,3	1,1	1,1
6	9*		20,39				2,1	1,8	2,1	1,3	1,0	0,97	0,9
7	10		20,36				-	2,8	3,0	2,4	1,5	1,3	1,2
8	11		20,35				-	2,7	3,1	2,3	1,4	1,2	1,1
9	13		20,37				-	2,9	3,3	2,6	1,6	1,1	1,2
10	14		20,36				-	2,8	3,0	2,4	1,7	1,1	1,3
11	15		20,39				-	3,0	3,6	2,2	1,5	1,1	1,3
12	16		20,36				-	2,0	2,3	1,7	1,2	1,1	1,0

\*- ентеросорбент одержано способом - прототипом.

## Література

1. M.Schroeder, Münchener Mediz Wochenschrift, 85 (1943) 560.
2. А.С. СССР. №556811, кл. А61К35/78, опубл. за 07.05.77р. Бюл №17.
3. М.И. Чудаков. Промышленное использование лигнина. Л., "Лесная промышленность", 1983г. с.200.
4. В.И. Шарков Г.И. Цобкалло, В.П. Леванова и др.

Об использовании гидролизного лигнина в медицине. "Гидролизная и лесохимическая промышленность". 1979г., №2, стр.11-12.

5. А.с. СССР, №919186. кл. А61К35/78 опубл. 30.07.83г. Бюл. №28.

6. В.П. Леванова, Э.Н. Гвоздеева, И.С. Артемцева и др. Производство медицинского лигнина "Гидролизная и лесохимическая промышленность", 1982г. №6, с. 21-22. - прототип.