



(19) **KG** (11) **1444** (13) **C1** (46) **30.04.2012**
 (51) **C08G 18/34** (2012.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
 И ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя

(21) 20110088.1

(22) 01.08.2011

(46) 30.04.2012, Бюл. №4

(71)(73) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(72) Жоробекова Ш.Ж., Королева Р.П., Касымова Э.Д., Кыдралиева К.А. (KG)

(56) Помогайло А.Д., Архипов Н.П., Мешалкина Т.С., Джардималиева Г.И., Бочкин А.М., Бравая Н.М., Бакунов Н.А. Доклады Академии наук, 1994. Т. 335. №6. – С. 749-752

(54) Способ получения селективного ионообменного материала

(57) Изобретение относится к области химии природных соединений и ионообменных материалов и может быть использовано для очистки промышленных и бытовых сточных вод при загрязнении окружающей среды с выделением ценных металлов.

Задачей изобретения является повышение сорбционной активности и селективности к определенному металлу, использование природных соединений.

Сущность изобретения заключается в том, что диаминопроизводные гуминовых кислот с содержанием азота 3,5-5,0 % в растворе диметилсульфоксида и соли меди или никеля, или цинка, или свинца и других в количестве 5-10 мг-экв/г сшивают формальдегидом в соотношении 1 : 1 ÷ 2 при комнатной температуре и при pH 4,6-5,9 с выделением целевого продукта гидролизом 0,05-0,1 N соляной кислотой. 1 н. п. ф., 12 пр., 1 табл.

(21) 20110088.1

(22) 01.08.2011

(46) 04.30.2012, Bull. №4

(71)(73) Institute of Chemistry and Chemical Technology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic (KG)

(72) Jorobekov Sh.Z., Koroleva R.P., Kasymova E.D., Kydraliev K.A. (KG)

(56) Pomogailo A.D., Arkhipov N.P., Meshalkina T.S., Dzhardimalieva G.I., Bochkina A.M., Bravaya N.M., Bakunov N.A. Reports of the Academy of Sciences, 1994. Volume 335. №6. - P. 749-752

(54) Process for the production of selective ion-exchange material

(57) The invention relates to the field of natural compounds and ion-exchange materials and can be used for the treatment of industrial and domestic waste waters at the pollution of the environment with the release of valuable metals.

Problem of the invention is to increase the sorption capacity and selectivity for a particular metal, the employment of natural compounds.

The essence of the invention consists in the fact that diamino derivatives of the humic acids with a nitrogen content of 3.5-5.0% in the solution of dimethyl sulfoxide and salts of copper or nickel, or zinc, or lead, or other substances in the amount of 5.10 mg-eq/g are joined together by formaldehyde in the proportion 1: 1 ÷ 2 at room temperature and at the pH 4.6-5.9 with the release of target product by means of hydrochloric acid hydrolysis 0.05-0.1 N. 1 independ. claim, 12 examples, 1 table.

(19) **KG** (11) **1444** (13) **C1** (46) **30.04.2012**

Предлагаемое изобретение относится к области химии природных соединений и ионо-обменных материалов и может быть использовано для очистки промышленных и бытовых сточных вод при загрязнении окружающей среды с выделением ценных металлов.

Известен способ получения катионита путем конденсации п-окси-бензолсульфокислоты и фенола в среде серной кислоты при нагревании до 95°C (Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов / Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я. и др. – М.: 1965. – С. 288-289).

Недостатком этого метода является применение агрессивных и токсичных реагентов – фенола, концентрированной серной кислоты при синтезе и невысокая обменная емкость 2,8 мг-экв/г.

Прототипом является способ получения сорбента для селективного связывания стронция путем использования в качестве металлсодержащего мономера диакрилата стронция, второго со-мономера – стирола, метилметакрилата акриловой кислоты, а в качестве сшивающего агента – диметиловый эфир этиленгликоля, диметилметакрилат триэтиленгликоля, N, N – бисакриламид в среде органических растворителей или в массе сомономеров и инициирования азоинициаторами или γ -излучением ^{60}Co . Целевой продукт выделяют из реакционной среды переосаждением ди-этиловым эфиром и сушкой в вакууме. Ионы стронция десорбируют со сшитых полимеров обработкой 6N HCl (Помогайло А.Д., Архипов Н.П., Мешалкин Т.С., Джардималиева Г.И., Бочкин А.М., Бравая Н.М., Бакунов Н.А. Доклады Академии наук, 1994. Т. 335. №6. – С. 749-752).

Недостатком прототипа является сложность процесса и ограничение сорбции только одного металла (стронция). Недостаточно высокая сорбционная емкость (0,5-3,0 мг-экв/г), использование 6N HCl и дорогостоящих реактивов.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение сорбционной активности и селективности к любому определенному металлу, использование природных соединений.

Сущность предлагаемого способа заключается в том, что диаминопроизводные гуминовых кислот с содержанием азота 3,5-5,0 % в растворе диметилсульфоксида и соли меди или никеля, или кобальта, или цинка, или свинца и других в количестве 5-10 мг-экв/г сшивают формальдегидом в соотношении 1 : 1 ÷ 2 при комнатной температуре и pH 4,6-5,9 с выделением целевого продукта гидролизом 0,05-0,1N HCl.

Для синтеза ионитов необходимо применять уксуснокислые соли металлов, так как при проведении синтеза на основе сернокислых солей образующаяся в процессе реакции серная кислота сдвигает равновесие в сторону исходных продуктов и не происходит полного насыщения структуры ионита металлом и, следовательно, снижается последующая его селективная емкость.

Применение диаминопроизводного гуминовых кислот (ДАГК) с более высоким, чем 5,0 % содержанием азота снижает ионообменную емкость ионита, а при использовании ДАГК с содержанием азота меньше 3,5 % (2,5 %) реакция поликонденсации слабо выражена. Если брать соотношение с формальдегидом больше 1:2 результат остается без изменения, следовательно, расходуется лишнее количество реагента. При гидролизе соляной кислотой в ионите образуются поры с радиусом десорбированного металла. Поэтому такой ионит сорбирует только тот металл, радиус которого соответствует радиусу пор.

Пример 1

Берут 1 г диаминопроизводного гуминовых кислот (ДАГК) с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл диметилсульфоксида (ДМСО), приливают раствор уксуснокислой меди 5 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (pH 4,9). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 N раствором соляной кислоты, промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 4,6 мг-экв/г.

Пример 2

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислой меди 5 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:2 (pH 4,6). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 N раствором соляной кислоты, промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 4,6 мг-экв/г.

Пример 3

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислой меди 5 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (pH 4,9). Осадок отделяют и гидролизуют 0,05 N раствором соляной кислоты. Для полной десорбции меди

необходимо нагревание до 50°C. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 4,6 мг-экв/г.

Пример 4

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислой меди 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,5). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 6,8 мг-экв/г.

Пример 5

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислой меди 10 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,4). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 6,8 мг-экв/г.

Пример 6

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 5,0 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислой меди 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,9). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 5,0 мг-экв/г.

Пример 7

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислого никеля 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,6). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по никелю составляет 5,9 мг-экв/г.

Пример 8

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислого кобальта 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,6). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по кобальту составляет 6,2 мг-экв/г.

Пример 9

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислого цинка 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,7). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по цинку составляет 5,8 мг-экв/г.

Пример 10

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор уксуснокислого свинца 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 5,8). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по свинцу составляет 5,8 мг-экв/г.

Пример 11

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 3,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают раствор сернокислой меди 7 мг-экв/г и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 3,7). Осадок отделяют и гидролизуют 0,1 *N* раствором соляной кислоты. Промывают водой и высушивают. Обменная емкость по меди составляет 4,0 мг-экв/г.

Пример 12

Берут 1 г ДАГК с содержанием азота 2,5 %, растворяют в 20 мл ДМСО, приливают 7 мг-экв/г раствора уксуснокислой меди и обрабатывают формальдегидом в соотношении 1:1 (рН 4,6). Поликонденсация слабо выражена.

Результаты исследований, приведенные в примерах 1-12, обобщены и представлены в таблице.

Таким образом, оптимальными условиями получения селективного ионообменного материала являются следующие: применение диаминопроизводного гуминовых кислот (ДАГК) с содержанием азота 3,5-5,0 %, количество соли металла 5-7 мг-экв/г, соотношением формальдегида 1 : 1 ÷ 2, рН процесса равным 4,6-5,9 и гидролиз 0,05-0,1 *N* раствором соляной кислоты.

Преимуществом предлагаемого изобретения является:

- упрощение технологического процесса;
- увеличение сорбционной емкости (в известном 0,5-3,0 мг-экв/г в предлагаемом 4,6-6,8 мг-экв/г);

- использование природного материала с развитой поверхностью;
- применение нетоксичных растворителей;
- расширение диапазона селективности (в известном – стронций, в предлагаемом – медь, никель, кобальт, цинк, свинец).

Таблица

№	% азота в ДАГК	Кол-во соли металла, мг-экв/г	pH	Соотно- шение	HCl, N	Обменная емкость, мг-экв/г
1	3,5	5 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	4.9	1:1	0,1	4,6
2	3,5	5 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	4.6	1:2	0,1	4,6
3	3,5	5 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	4.9	1:1	0,05	4,6
4	3,5	7 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	5.5	1:1	0,1	6,8
5	3,5	10 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	5.4	1:1	0,1	6,8
6	5,0	7 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	5.9	1:1	0,1	5,0
7	3,5	7 мг-экв/г Ni(CH ₃ COO) ₂	5.6	1:1	0,1	5,9
8	3,5	7 мг-экв/г Co(CH ₃ COO) ₂	5.6	1:1	0,1	6,2
9	3,5	7 мг-экв/г Zn(CH ₃ COO) ₂	5.7	1:1	0,1	5,8
10	3,5	7 мг-экв/г Pb(CH ₃ COO) ₂	5.8	1:1	0,1	5,8
11	3,5	7 мг-экв/г CuSO ₄	3.7	1:1	0,1	4,0
12	2,5	7 мг-экв/г Cu(CH ₃ COO) ₂	4.6	1:1	—	—

Формула изобретения

Способ получения селективного ионообменного материала поликонденсацией в присутствии солей металлов с последующим гидролизом соляной кислотой, отличающийся тем, что сшивают диаминопроизводные гуминовых кислот с содержанием азота 3,5-5,0 % в растворе диметилсульфоксида и соли меди или никеля, или цинка, или свинца в количестве 5-10 мг-экв/г формальдегидом в соотношении 1 : 1 ÷ 2 при комнатной температуре и при pH 4,6-5,9.

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03