



(19) KG (11) 2162 (13) C1  
(51) B01J 20/24 (2019.01)

## ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И ИНОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

### (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя

(21) 20180048.1

(22) 17.05.2018

(46) 31.07.2019, Бюл. № 7

(76) Касымова Э. Д.; Виноградов В. В.; Жоробекова Ш. Ж.; Кыдрагиева К. А. (KG)

(56) Патент RU № 2547496 C2, кл. B01J 20/06; B01J 20/26; B01J 20/30, 2015

#### (54) Способ получения наноструктурированных импринтированных материалов на основе гуминовых веществ

(57) Предлагаемое изобретение относится к области получения полимерных сорбентов с магнитными свойствами, которые могут быть использованы для сбора (удаления) тяжелых металлов и радионуклидов в загрязненных средах.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка способа получения сорбента с устойчивостью к агрессивным средам с более жесткой структурой.

Поставленная задача решается в способе получения наноструктурированных импринтированных материалов на основе гуминовых веществ, включающий добавление к наночастицам магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гуминовых кислот, где дополнительно в раствор добавляют гумат аммония и формалин, затем добавляют растворы солей и м-фенилендиамин, и после выдержки раствора в течение одного часа, добавляют формалин. При этом гумат аммония, растворы солей и м-фенилендиамин добавляют, соответственно, в соотношении 1:1:2 и применяют растворы солей:  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , или  $\text{UO}_2^{2+}$ .

1 н. п. ф., 2 з. п. ф., 4 пр.

Предлагаемое изобретение относится к области получения полимерных сорбентов с магнитными свойствами, которые могут быть использованы для сбора (удаления) тяжелых металлов и радионуклидов в загрязненных средах.

Для очистки загрязненных вод от тяжелых металлов и радионуклидов в настоящее время широко используются различные сорбенты, основными характеристиками которых должны являться: устойчивость структуры; сорбционная емкость; диапазон сорбции; pH среды; обладание магнитными свойствами.

Аналогом является магнитный композиционный сорбент, включающий полимерную матрицу и магнитоактивные компоненты, введенные в различных соотношениях в мас. %:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ГК (гуминовые кислоты) - 20, 50, 80, в зависимости от требуемых магнитных и/или сорбционных характеристик. В качестве полимерной матрицы сорбент содержит природный биосовместимый полифункциональный полимер-гуминовые кислоты углей (ГК) с содержанием реакционноспособных карбоксильных (5 мг-экв/г) и фенольных (3,5 мг-экв/г) групп в составе их алифатической части, обуславливающие их высокую реакционную способность и высокую (до 1 ммоль/г) сорбционную емкость.

Способ заключается в добавлении гуминовых кислот или их соли к предварительно полученному магнетиту в массовых соотношениях магнетита к гуминовым кислотам от 1:4 до 4:1, соответственно, и упомянутую смесь подвергают механохимическому воздействию в шаровой мельнице (Патент RU № 2547496 C2, кл. B01J 20/06; B01J 20/26; B01J 20/30, 2015).

Недостатком аналога является низкая сорбционная емкость и разрушаемость в условиях кислой среды (0,1 M HCl).

Задачей предполагаемого изобретения является разработка способа получения сорбента с устойчивостью к агрессивным средам с более жесткой структурой.

Поставленная задача решается в способе получения наноструктурированных импринтированных материалов на основе гуминовых веществ, включающий добавление к наночастицам магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гуминовых кислот, где дополнительно в раствор добавляют гумат аммония и формалин, затем добавляют растворы солей и м-фенилендиамин, и после выдержки раствора в течение одного часа, добавляют формалин. При этом гумат аммония, растворы солей и м-фенилендиамин добавляют, соответственно, в соотношении 1:1:2 и применяют растворы солей:  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , или  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Сущность предполагаемого способа заключается в следующем. Методом ионного импринтинга селективных сорбентов предварительно получают структуру, состоящую из наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , инкапсулированных гуминовыми кислотами (ГК), далее проводят введение дополнительных хелатирующих агентов - дополнительного количества гумата аммония и формалина, в результате которого происходит сшивка первого слоя. Затем в этот же раствор добавляют растворы солей ( $\text{Ni}^{2+}$ , или  $\text{Cu}^{2+}$ , или  $\text{UO}_2^{2+}$ ) в качестве шаблонов для образования хелатных комплексов, и м-ФДА (м-фенилендиамин) и, в конце, после выдержки в течение одного часа последовательной сшивкой формалином создают импринтированный комплекс. При этом соотношение гумата аммония, растворов солей вышеуперечисленных металлов и м-ФДА составляет соответственно 1:1:2.

Для выщелачивания наноструктурированных импринтированных сорбентов используют 4 % HCl.

Дополнительное введение ГК создает защитный слой для предотвращения разрушения структуры композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$  и последующего окисления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процессе удаления шаблона (ионов металлов) раствором получают темплаты.

Приведенные ниже примеры иллюстрируют, но не ограничивают существование предлагаемого изобретения.

Пример 1. Синтез наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проводили методом соосаждения солей железа (II) и (III) при мольном соотношении растворов солей  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2:1$ . К 20 мл 5 % раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  прилили 50 мл раствора, содержащего 2,80 %  $\text{FeCl}_3$  и 1,08 %  $\text{FeCl}_2$ , что составляет при осаждении 1 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Магнитную фракцию отделяли с использованием магнита Nd (0,3 Тс), промыли два раза горячей дегазированной дистиллированной водой, спиртом и высушили при 60 °C в роторном испарителе.

На основе определенной ранее сорбционной емкости магнетита по отношению к ГК рассчитали количество раствора ГК, которое нужно добавить для создания защитного слоя, в 50 % по емкости на целевые ионы металла. Расчеты вели в мг-экв количествах. Рассчитали количество ГК, необходимое для создания второго слоя с целевым металлом.

Например, емкость 1 г композита составила 0,2 мг-экв по  $\text{Cu}^{2+}$ , тогда оптимальное количество ГК, которое необходимо добавить, составило 0,1 мг-экв по тому же металлу (50 %), в сумме 0,3 мг-экв. Для полного протекания реакции добавили избыток 5-10 % раствора соли ацетата металла. В момент добавления растворов металлов происходит одновременная сорбция на поверхность композита и связывание с ГК (гумата аммония), при этом образуется разнолигандная связь через ионы металла между кислотными группами ГК и композита ( $\text{COOH}^-$ ). Затем добавили м-ФДА в расчете 2 мг-экв на 1 мг-экв металла с целью получения комплекса м-ФДА с ионами металла за счет координационной связи с  $\text{NH}_2$  группами. Раствор прогрели в течение 4 часов при 85-90 °C. Часть активных групп м-ФДА входит в реакцию поликонденсации с альдегидными группами ГК и частично сшивает композит. Для окончательной сшивки м-ФДА с ГК прилили избыток формалина.

Таким образом, произошло сшивание нового образовавшегося слоя. Количество формалина составило 0,5-5 мл. Реакцию поликонденсации вели в течение 2 часов при температуре 85-90 °C. С использованием вышеуказанного подхода также синтезировали импринтированные сорбенты как на  $\text{Cu}^{2+}$ , так и на  $\text{Ni}^{2+}$ , и  $\text{UO}_2^{2+}$ . Затем для подготовки к сорбции, ионы металлов удаляли 4 % HCl. Полученные темплаты использовали для дальнейшей сорбции.

Пример 2. По методике в примере 1 использовали для получения наноструктурированного импринтированного сорбента на  $\text{Ni}^{2+}$ .

На 2 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  определили сорбцию ГК - 0,912 г. Полученный композит связал  $1,40 \times 2 = 2,80$  мг-экв  $\text{Ni}^{2+}$ , 50 % составило 1,40 мг-экв  $\text{Ni}^{2+}$ , которые связались с исходными ГК, емкость по  $\text{Ni}^{2+}$  составила - 3,37 мг-экв/г. Значит, необходимо добавлять  $1,40 : 3,37 = 0,415$  г ГК в виде раствора ГК- $\text{NH}_4^+$ . Добавили 4,20 мг-экв (42,0 мл 0,1н раствора  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 10 \% = 46,2$  мл). К

композиту с первичным слоем ГК добавили 41,5 мл 1 % раствора гумата аммония ( $\text{ГК}-\text{NH}_4^+$ ), затем добавили 46,2 мг раствора м-ФДА (4,6 мл), после выдержки в течение одного часа добавили 1 мл формалина.

Сорбционная емкость полученного сорбента составила 0,51 ммоль/г.

Пример 3. Аналогично примеру 2, но применительно к  $\text{Cu}^{2+}$ .

На 2 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сорбировали 0,912 г ГК. Полученный композит связал  $1,52 \times 2 = 3,04$  мг-экв  $\text{Cu}^{2+}$ . 50 % составило 1,52 мг-экв  $\text{Cu}^{2+}$ , которые связались с исходными ГК, емкость по  $\text{Cu}^{2+}$  составила 3,66 мг-экв/г. Значит, необходимо добавить  $1,52 : 3,66 = 0,415$  г ГК в виде раствора гумата аммония ( $\text{ГК}-\text{NH}_4^+$ ).  $\text{Cu}^{2+}$ , добавили 4,56 мг-экв (45,6 мл 0,1 н раствора  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 10\% = 50,2$  мл). К композиту с первичным слоем ГК добавили 41,5 мл 1 % раствора  $\text{ГК}-\text{NH}_4^+$ , затем добавили 50,2 мг раствора м-ФДА (6,0 мл), после выдержки в течение одного часа добавили 1 мл формалина.

Сорбционная емкость составляет 0,68 ммоль/г.

Пример 4. Привели расчеты сорбции 1 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который сорбировал 0,456 г ГК, следовательно 2 г  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сорбировали 0,912 г ГК, тогда полученный  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$  связал  $2,02 \cdot 2 = 4,04$  мг-экв  $\text{UO}_2^{2+}$ . 50 % составил 2,02 мг-экв  $\text{UO}_2^{2+}$ , которые связались с исходными ГК, емкость по  $\text{UO}_2^{2+}$  составило 4,836 мг-экв/г. Следовательно, добавили  $2,02 / 4,836 = 0,418$  г гумата аммония. Раствор  $\text{UO}_2^{2+}$  добавили в количестве 6,06 мг-экв (60,6 мл 0,1 н  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 10\%$  избыток = 66,7 мл). К композиту с первичным слоем ГК добавили 41,8 мл 1 % раствора  $\text{ГК}-\text{NH}_4^+$ , затем 67 мг раствора (6,7 мл) м-ФДА для связывания  $\text{UO}_2^{2+}$ , после выдержки в течение одного часа добавили 1 мл формалина.

Сорбционная емкость составляет 0,89 ммоль/г.

Все полученныеnanostructured импринтированные материалы на основе гуминовых веществ обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тяжелым металлам и уранил-ионам с высокими магнитными характеристиками.

Эффективность очистки природных водных сред от загрязнений зависит от вида загрязнений и составляет 97-100 %. Для сбора загрязнений полученный сорбент добавляют в среду, загрязненную тяжелыми металлами и радионуклидами, выдерживают определенное время, необходимое и достаточное для сорбции загрязняющих продуктов, затем сорбент собирают с помощью магнитных приспособлений.

Данный способ позволяет получить многослойные сорбенты, обладающие жесткой структурой и устойчивостью в агрессивных средах в широком диапазоне  $\text{pH}=4-8$ ; а также большей сорбционной емкостью (у аналога сорбционная емкость  $\text{Pb}^{2+}$  составляет 0,4 ммоль/г, у прототипа сорбционная емкость  $\text{Pb}^{2+}$  составляет 1,38 ммоль/г).

## Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения nanostructured импринтированных материалов на основе гуминовых веществ, включающий добавление к наночастицам магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , гуминовых кислот, отличающийся тем, что дополнительно в раствор добавляют гумат аммония и формалин, затем добавляют растворы солей и м-фенилендиамин, и после выдержки раствора в течение одного часа, добавляют формалин.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что гумат аммония, растворы солей и м-фенилендиамин добавляют, соответственно, в соотношении 1:1:2.

3. Способ по п. 1, 2, отличающийся тем, что применяют растворы солей:  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$ , или  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Выпущено отделом подготовки официальных изданий