



(51) МПК
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/06 (2020.05); *B01J 20/02* (2020.05); *B01J 20/26* (2020.05); *C02F 1/28* (2020.05); *C02F 2101/20* (2020.05)

(21)(22) Заявка: 2020110094, 10.03.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.03.2020

Дата регистрации:
22.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.03.2020

(45) Опубликовано: 22.10.2020 Бюл. № 30

Адрес для переписки:

412918, Саратовская обл., г. Вольск-18, ул.
Краснознаменная, 1, Федеральное
государственное бюджетное учреждение "33
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ"
Министерства обороны Российской Федерации

(72) Автор(ы):

Шевелев Алексей Анатольевич (RU),
Ермоленко Анна Валерьевна (RU),
Медвецкий Игорь Викторович (RU),
Кузнецова Наталья Ивановна (RU),
Ковалева Светлана Валериевна (RU),
Бурмистров Игорь Николаевич (RU),
Викулова Мария Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение "33 Центральный
научно-исследовательский испытательный
институт" Министерства обороны
Российской Федерации (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 103497476 A, 08.01.2014. RU
2328341 C1, 10.07.2008. CN 103240063 A,
14.08.2013. US 6921732 B2, 26.07.2005. RU
2429906 C1, 27.09.2011. RU 94028195 A1,
20.05.1996. DE 102011001539 A1, 27.09.2012.

(54) ПОЛИМЕРНЫЙ СОРБЦИОННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области прикладной экологии, в частности к способу получения композиционного сорбента на основе полититаната калия и поливинилбутирала, предназначенного для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. Предложен полимерный сорбционный композиционный материал для очистки сточных

вод от ионов тяжелых металлов, состоящий из 50-70% мас. поливинилбутирала и 30-50% мас. полититаната калия, и способ получения полимерного сорбционного композиционного материала. Технический результат - получение сорбционного материала из малоопасных компонентов с меньшими трудозатратами. 2 н.п. ф-лы, 3 ил., 2 пр.

RU 2734712 C1

RU 2734712 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/06 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 20/06 (2020.05); *B01J 20/02* (2020.05); *B01J 20/26* (2020.05); *C02F 1/28* (2020.05); *C02F 2101/20* (2020.05)

(21)(22) Application: **2020110094, 10.03.2020**

(24) Effective date for property rights:
10.03.2020

Registration date:
22.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **10.03.2020**

(45) Date of publication: **22.10.2020 Bull. № 30**

Mail address:

412918, Saratovskaya obl., g. Volsk-18, ul. Krasnoznamenaya, 1, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie "33 TSENTRALNYJ NAUCHNO- ISSLEDOVATELSKIJ ISPYTATELNYJ INSTITUT" Ministerstva oborony Rossijskoj Federatsii

(72) Inventor(s):

Shevelev Aleksej Anatolevich (RU), Ermolenko Anna Valerevna (RU), Medvetzkij Igor Viktorovich (RU), Kuznetsova Natalya Ivanovna (RU), Kovaleva Svetlana Valerievna (RU), Burmistrov Igor Nikolaevich (RU), Vikulova Mariya Aleksandrovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie "33 Tsentralnyj nauchno-issledovatel'skij ispytatel'nyj institut" Ministerstva oborony Rossijskoj Federatsii (RU)

(54) **POLYMER SORPTION COMPOSITE MATERIAL FOR PURIFYING WATER FROM HEAVY METAL IONS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: ecology.

SUBSTANCE: invention relates to the field of applied ecology, in particular to a method for obtaining a composite sorbent based on potassium polytitanate and polyvinyl butyral, intended for purification of industrial waste water from heavy metal ions. Disclosed is a polymer sorption composite for cleaning waste water from heavy metal ions, consisting of 50–70 wt. %

polyvinyl butyral and 30–50 wt. % potassium polytitanate, and a method of producing a polymer sorption composite material.

EFFECT: technical result is obtaining sorption material from low-risk components with lower labour costs.

2 cl, 3 dwg, 2 ex

C 1
2
1
7
4
7
2
R U

R U
2
7
3
4
7
1
2
C 1

Изобретение относится к области прикладной экологии, в частности, к способу получения композиционного сорбента на основе полититаната калия и поливинилбутираля, предназначенного для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов.

5 Известен композитный сорбент (патент US №6921732 от 26.07.2005 г.), изготовленный на основе цеолита, покрытого нанофазными оксидами железа и марганца. Доля оксида железа в сорбенте составляет от 0,25% до 10,0% с молярным соотношением Mn/(Mn+ Fe) равным 0,10. Сорбент получают путем погружения цеолита в железо-марганцевый раствор, приготовленный смешением раствора оксида железа с марганецсодержащим
10 соединением, с последующей фильтрацией и сушкой.

Недостатками указанного сорбента являются: сорбция только ионов мышьяка, эффективная очистка сточных вод при уровне загрязнения не более 1,57 мг/л; высвобождение ионов марганца Mn (II) после взаимодействия с загрязнителем.

Также известен композиционный сорбент для очистки воды от ионов тяжелых
15 металлов (патент RU №2328341 от 10.11.2008 г.), состоящий из нанофазного гидроксида железа 12-18%, нанофазного бемита 5-13% и измельченного цеолита Холинского месторождения. Получение сорбента возможно двумя способами. Для реализации первого способа цеолит смешивают с нанофазными бемитом и гидроксидом железа. Смесь перетирают в агатовой ступке и сушат в течение 6 часов при температуре 190°C.
20 Нанофазный бемит получают при взаимодействии алюминиевого порошка с дистиллированной водой в слабощелочной среде. Смесь подогревают до 50°C и оставляют до полного окончания реакции. Осадок отфильтровывают, промывают до нейтральной pH, сушат в течение 2 часов при 50-75°C, а затем температуру повышают до 160°C и выдерживают еще в течение 6 часов.

25 Нанофазный гидроксид железа получают в виде свежесажженного геля при взаимодействии водных растворов хлорида железа и аммиака.

При получении сорбента вторым способом измельченный цеолит помещают в дистиллированную воду, добавляют алюминиевый порошок, полученную смесь нагревают до 50°C и оставляют до полного окончания реакции. Реакцию проводят в
30 щелочной среде, для создания которой используют концентрированный раствор NH₄OH. Реакционную массу подкисляют соляной кислотой до pH 4 и при перемешивании добавляют раствор FeCl₃·6H₂O (концентрация 29,59 г/л). После охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывают, промывают до нейтральной pH и сушат методом,
описанном в первом способе.

35 Недостатками способа являются: многостадийность и продолжительность процесса получения сорбента; использование едких веществ, таких как соляная кислота и концентрированный раствор аммиака; спекание материала при высоких температурах; использование в качестве инертного носителя цеолита Холинского месторождения РФ с химическим составом соответствующим ТУ 2163-002-12763074-97.
40

Известен композиционный сорбент для очистки воды от ионов тяжелых металлов, состоящий из модифицированного хитозана и оксида графена, и способ его получения (CN 103240063 A от 14.08.2013 г.). Способ включает получение оксида графена путем окисления графита с помощью концентрированной серной кислоты, нитрата натрия и перманганата калия, а также получение аморфного хитозана при взаимодействии с
45 хлоруксусной кислотой и кватернизационного агента. Полученный аморфный хитозан и оксид графена смешивают и подвергают интенсивному ультразвуковому воздействию для интеркаляции оксида графена до наноразмерных частиц и равномерного распределения оксида графена в структуре хитозана.

Недостатком данного способа является использование едких веществ (хлоруксусная и концентрированная серная кислота) и сильного окислителя - перманганат калия. Очистка загрязненных вод производится порошкообразным композитом, что обуславливает необходимость проведения дополнительных операций по удалению отработанного сорбента из очищенных вод.

Известен способ получения комплексного гранулированного наносорбента (патент RU №2429906 от 27.09.2011 г.). Сорбент содержит (масс. %): глиноземистый цемент - 5-30, терморасширенный графит - 10-30, глауконит - 10-70, полтитанат калия - 10-30 и представляет собой сферические гранулы диаметром 0,5-3 мм или цилиндрические гранулы диаметром 0,5-3 мм и высотой не более 7 мм. Все компоненты, необходимые для изготовления наносорбента измельчают до порошкообразного состояния и размещают в емкости, снабженные дозаторами. Глауконит, глиноземистый цемент, полтитанат калия и терморасширенный графит смешивают в необходимых пропорциях и добавляют воду в количестве, обеспечивающем образование пластической массы. Гранулирование сорбента осуществляют при помощи горизонтального одношнекового экструдера. Полученные гранулы сушат на воздухе при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Недостатками данного сорбента являются: зависимость сорбирующей способности материала от месторождения основного компонента, глауконита, доля которого в сорбенте может составлять 70% масс; многокомпонентность состава; сорбент изготавливают из порошкообразных компонентов, что требует дополнительного использования специального оборудования для их измельчения и применения мер защиты персонала от пылящих продуктов; повышенное количество потребляемой электроэнергии и трудозатрат на изготовление наносорбента.

Наиболее близким к заявляемому материалу является композиционный сорбент для очистки воды от ионов тяжелых металлов (CN 103497476A 01.08.2014 г.), содержащий модифицированную целлюлозу, полученную из растительного сырья, оксид графена и хитозан. Модифицированная целлюлоза выступает в роли инертного связующего, формирующего пористую трехмерную структуру, а хитозан и оксид графена - активных наполнителей. Получение модифицированной целлюлозы согласно данного патента осуществляют следующим образом. Исходное растительное сырье кипятят в течение 100 мин в насыщенном растворе гидроксида натрия. Далее к реакционной массе постепенно в течение 5 часов прибавляют 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмонийхлорид. После завершения реакции смесь нейтрализуют раствором соляной кислоты. Модифицированную целлюлозу отфильтровывают, последовательно промывают метанолом и этанолом, а затем сушат. Модификацию оксида графена проводят при интенсивном перемешивании графита с концентрированной серной и фосфорной кислотами в соотношениях 1:10:100 соответственно. Смесь охлаждают и в течение 1 часа вносят 10 массовых частей перманганата калия. Далее реакционную массу перемешивают в течение 5 часов с добавлением деионизированной воды. Оксид графена отфильтровывают и сушат. На следующем этапе суспензию оксида графена в деионизированной воде при интенсивном перемешивании совмещают с раствором хитозана в уксусной кислоте. Полученную смесь медленно прибавляют к водной суспензии модифицированной целлюлозы. Сорбционная емкость данного композиционного материала составляет по ионам свинца 149 мг/г и по ионам меди (II) 119 мг/г.

Недостатками прототипа являются: многостадийность и длительность процесса получения оксида графена и сорбционного композиционного материала в целом;

использование токсичных и едких веществ (концентрированная серная кислота, фосфорная кислота, гидроксид натрия, метанол, уксусная кислота и перманганат калия) на различных этапах получения сорбента.

5 Задачей настоящего изобретения является получение нового сорбционного композиционного материала из малоопасных компонентов с меньшими трудозатратами.

Поставленная задача решается тем, что в качестве инертного связующего используют поливинилбутираль, а в качестве активного наполнителя - полититанат калия при следующем соотношении компонентов: поливинилбутираль 50-70% масс, полититанат калия 30-50%; совмещение компонентов проводят в изопропиловом спирте при 80°C, а осаждение полимерного сорбционного композиционного материала осуществляют в дистиллированной воде.

Технический результат выражается в получении сорбционного материала из поливинилбутираля и полититаната калия, без использования ядовитых и едких технических жидкостей, в две стадии.

15 По данному методу полимерный сорбционный композиционный материал получают следующим образом. Полититанат калия с помощью ультразвукового воздействия диспергируют в изопропанол, одновременно готовят раствор поливинилбутираля в изопропанол. Суспензию и раствор при интенсивном перемешивании гомогенизируют. Полученную смесь выливают в избыточный объем воды и оставляют для формирования сорбента. Далее водно-спиртовой раствор декантируют, а полученный полимерный сорбционный композиционный материал сушат при комнатной температуре и нормальном давлении. Изменение соотношения исходных веществ позволяет получать композиционный материал с различной пористостью и сорбционной емкостью. Это позволяет направленно регулировать свойства сорбента, в зависимости от особенностей технологического процесса водоочистки.

25 Внешний вид полимерного сорбционного композиционного материала, полученного предлагаемым способом, представлен на рисунке (Фиг. 1).

Изобретение позволяет получать полимерный сорбционный композиционный материал в две стадии, без использования ядовитых и едких технических жидкостей, путем совмещения раствора поливинилбутираля и суспензии полититаната калия в изопропиловом спирте с дальнейшим осаждением материала в дистиллированной воде.

Для лучшего понимания процесса приводятся следующие примеры.

Пример 1.

35 Поливинилбутираль (7 г) в течение 2 часов растворяют в 200 мл разогретого до 80°C изопропилового спирта, одновременно в 20 мл этого же растворителя готовят суспензию полититаната калия (3 г). Далее суспензию вливают в раствор полимера и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин осуществляют гомогенизацию смеси. Полученную таким образом смесь помещают в осадительную ванну, в которой находится 900 мл воды, и оставляют для формирования полимерного сорбционного композиционного материала. Водно-спиртовой раствор декантируют, а полимерный сорбционный композиционный материал сушат при комнатной температуре и нормальном давлении. Внешний вид полимерного сорбционного композиционного материала полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии представлен на рисунке (Фиг. 2).

45 Размер пор композита находится в пределах от 5 до 10 мкм. Сорбционная емкость данного материала составляет по ионам свинца- 150 мг/г, по ионам меди - 120 мг/г, по ионам стронция - 73 мг/г.

Пример 2.

Поливинилбутираль (5 г) в течение 2 часов растворяют в 200 мл разогретого до 80°C изопропилового спирта, одновременно в 20 мл этого же растворителя готовят суспензию полтитаната калия (5 г). Далее суспензию вливают в раствор полимера и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин осуществляют гомогенизацию смеси.

5 Полученную таким образом смесь помещают в осадительную ванну, в которой находится 900 мл воды, и оставляют для формирования полимерного сорбционного композиционного материала. Водно-спиртовой раствор декантируют, а полимерный сорбционный композиционный материал сушат при комнатной температуре и нормальном давлении. Внешний вид полимерного сорбционного композиционного
10 материала полученного с помощью сканирующей электронной микроскопии представлен на рисунке (Фиг. 3)

На рисунке видно, что поверхность инертного носителя покрыта активным наполнителем, размер пор находится в пределах от 20 до 50 мкм. Сорбционная емкость полученного материала по свинцу в динамических условиях составляет 238 мг/г, по
15 ионам меди - 190 мг/г, по ионам стронция - 116 мг/г.

(57) Формула изобретения

1. Полимерный сорбционный композиционный материал для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, состоящий из инертного связующего и активного
20 наполнителя, отличающийся тем, что в качестве инертного связующего используют поливинилбутираль, а в качестве активного наполнителя - полтитанат калия при следующем соотношении компонентов: поливинилбутираль 50-70% мас., полтитанат калия 30-50% мас.

2. Способ получения полимерного сорбционного композиционного материала, охарактеризованного в п. 1, включающий совмещение компонентов в среде
25 растворителя, отличающийся тем, что совмещение компонентов проводят в изопропиловом спирте при 80°C, а осаждение полимерного сорбционного композиционного материала осуществляют в дистиллированной воде.

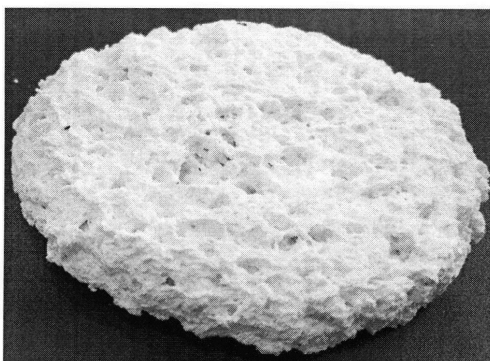
30

35

40

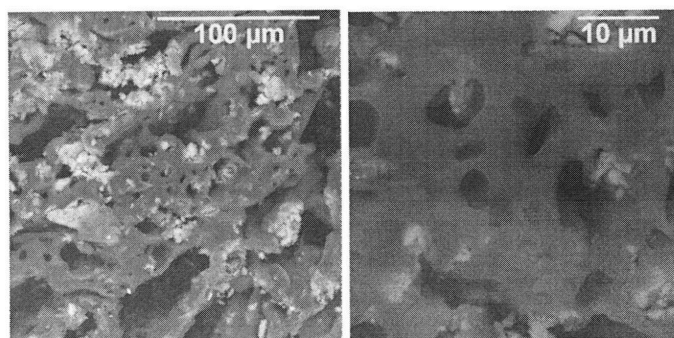
45

1

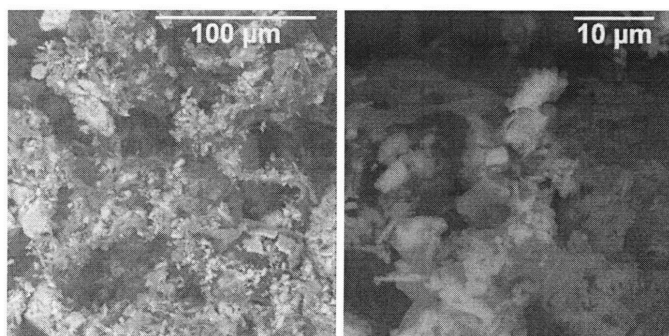


Фиг. 1. Пористый полимерный композиционный материал

2



Фиг. 2. Полимерный сорбционный композиционный материал, содержащий поливинилбутирала – 70 %, полититанат калия – 30 %



Фиг. 3. Полимерный сорбционный композиционный материал, содержащий поливинилбутирала – 50 %, полтитанат калия – 50 %