

МОДИФІКОВАНИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ ІЗ РОЗЧИНІВ

Бібліографічні дані

[Опис](#)

Декларційний патент на винахід

(11)65482 А (51) МПК  
*B01J 20/10* (2006.01)

(24)15.03.2004

(21)20031110242 (22) 13.11.2003

(46)15.03.2004, бюл. № 3

(71)КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА (UA )

.....  
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО (UA )

.....  
TARAS SHEVCHENKO KYIV NATIONAL UNIVERSITY (UA )

(72)Зайцев Володимир Миколайович (UA ); Алексеев Сергій Олександрович (UA ); Рева Тетяна Дмитрівна (UA ); Зайцева Галина Миколаївна (UA ); Гождзінський Сергій Мартинович (UA )

.....  
Зайцев Владимир Николаевич (UA ); Алексеев Сергей Александрович (UA ); Гождинский Сергей Мартинович (UA )

.....  
Zaitsev Volodymyr Mykolaiovych (UA ); Aleksieiev Serhii Oleksandrovych (UA ); Hozhdzinskyi Serhii Martynovych (UA )

(73)КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул.  
Володимирська, 64, м.Київ-33, 01033, Україна (UA )

.....  
КИЕВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ТАРАСА ШЕВЧЕНКО (UA )

.....  
TARAS SHEVCHENKO KYIV NATIONAL UNIVERSITY (UA )

(98)Київський національний університет імені Тараса Шевченка, НДЧ  
вул.Володимирська, 64, м.Київ, 01033  
(UA)

(54)МОДИФІКОВАНИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ ІЗ РОЗЧИНІВ

.....  
MODIFIED SORBENT FOR REMOVAL OF METAL IONS FROM SOLUTIONS

.....  
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

(57)[немає даних]

Винахід належить до твердих сорбентів, конкретніше до приготування сорбентів, які можуть бути використані для вилучення іонів металів з розчинів, а також для розділення металів методом хроматографії.

Відомий модифікований борною кислотою адсорбент (заявка на патент Російської Федерації №94005453, МПК<sup>6</sup>, B01J20/10, 27.02.96). Цей сорбент одержують обробляючи силікагель розчином борної кислоти, висушуванням та нагріванням при температурі 400-700°C протягом 1-14 годин.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату є те, що модифікований борною кислотою адсорбент не придатний для використання у водних розчинах.

Відомий також сорбент на основі кремнезему (патент Російської Федерації №2040963, МПК<sup>6</sup> B01J20/10, G01N30/48, 09.08.95), який містить на поверхні кремнезему прищеплені групи м-амінофенілборної кислоти у кількості 80-110 мкмоль/г. Цей сорбент виготовили обробкою кремнезему  $\gamma$ -гліцидооксипропілтриалкоксисиланами, а потім м-амінофенілборною кислотою з наступним відмиванням буферним розчином і водою.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату, є здатність модифікованого сорбенту поглинати органічні молекули з розчину.

За прототип вибрано за найбільшим числом спільних суттєвих ознак та за результатом, що досягається, сорбент для вилучення іонів перехідних металів із розчинів та для хроматографії (А.с. СРСР №850204, МПК<sup>3</sup> B01J20/10, 1981 рік, бюл. №28). Цей сорбент містить в якості носія кремнезем, а також агент, що зшиває поверхневі групи з комплексоутворювачем. Агентом, що зшиває, є  $\gamma$ -хлорпропілтрихлорсилан або  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан, а комплексоутворюючим агентом є імінодіоцтова кислота при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

імінодіоцтова кислота	1,5-3,0
$\gamma$ -хлорпропілтрихлорсилан або	
$\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан	8,5-17,0
кремнезем	решта.

Сорбент одержують при нагріванні суміші кремнезему марки "Силохром С-120" і  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилану у кількості 8,5-17,0% з наступною обробкою одержаного продукту при нагріванні водним розчином імінодіоцтової кислоти при pH=6,0-8,0.

Причинами, що перешкоджають одержанню потрібного технічного результату, є порівняно невисока селективність сорбенту.

В основу винаходу покладено задачу у модифікованому сорбенті шляхом зміни модифікаторів та параметрів процесу синтезу створити сорбент з високою селективністю по відношенню до іонів важких металів у розчині.

Поставлена задача вирішується тим, що модифікований сорбент для вилучення іонів металів із розчинів, який містить в якості носія кремнезем, в якості агенту, що зшиває,  $\gamma$ -амінопропільні групи і комплексоутворювач, згідно з винаходом, в якості комплексоутворювача він містить ковалентно закріплені групи натрієвої солі 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти при такому співвідношенні компонентів, ммоль/г:

$\gamma$ -амінопропільні групи	0,15-0,30,
ковалентно закріплені групи	
натрієвої солі 6-пропіламідо-2-	
піридиндикарбонової кислоти	0,11-0,23,
кремнезем	решта.

Для одержання сорбенту, що заявляється, використовували такі реагенти та прилади:

- кремнезем марки "Силохром С-80";
- толуол, зневоднений дією металічного натрію;
- $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан, перегнаний у вакуумі;
- нінгідрин кваліфікації ЧДА;
- дихлорангідрид 2,6-піридиндикарбонової кислоти, перекристалізований;
- піридин, зневоднений перегонкою над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;
- ацетонітрил, зневоднений перегонкою над гідридом кальцію;
- діоксан зневоднений дією металічного натрію;
- ацетат натрію кваліфікації ХЧ;
- 4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР) кваліфікації ЧДА;
- модельні розчини металів (Fe<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>);
- буферні розчини для фотометричного визначення іонів металів за відомими методиками;
- масляна баня з силіконом;
- апарат Сокслета;
- реактор з пропелерною мішалкою та зворотним холодильником;
- скляні фільтри;
- спектрофотометр марки "Specol-11";
- іономер універсальний марки "ЭВ-74";
- хроматографічна колонка діаметром 10мм;
- перистальтичний насос.

Приклад 1. Синтез модифікованого кремнезему проводили у дві стадії. На першій стадії до 100г силохрому, прогрітого при температурі 500°C протягом 8 годин, доливали 500мл абсолютизованого толуолу та 7мл  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилану. Реакційну суміш нагрівали на масляній бані при 100-110°C у реакторі з пропелерною мішалкою та зворотним холодильником при інтенсивному перемішуванні протягом 12 годин. Осад відокремлювали фільтруванням та промивали на скляному фільтрі. Одержаний осад обробляли толуолом в апараті Сокслета до повного вилучення надлишку модифікатора. Повноту вилучення надлишку модифікатора контролювали за допомогою реакції промивного розчину з нінгідрином (відсутність блакитного забарвлення розчину). Концентрація аміногруп на поверхні складала за даними елементного аналізу 0,19 ммоль/г. Одержали проміжний продукт  $\gamma$ -амінопропілсилохром (АП-СХ).

На другій стадії до 20г  $\gamma$ -амінопропілсилохрому (АП-СХ) з концентрацією закріплених аміногруп 0,19ммоль/г додавали 1,7г (8ммоль) дихлорангідриду 2,6-піридиндикарбонової кислоти та 5мл (40ммоль) піридину в 100мл ацетонітрилу. Суміш струшували протягом 8 годин. Осад відфільтровували, промивали у апараті Сокслета ацетонітрилом (8 годин) та діоксаном (8 годин). Промитий осад висушували у шафі при 120°C. В результаті одержали кремнезем, модифікований 2-хлорангідрид-6-пропіламід-піридиндикарбонової кислоти. Після цього 18г модифікованого кремнезему струшували з 100мл 1М розчину ацетату натрію протягом 8 годин. Осад відфільтровували, ретельно промивали водою та висушували при 120°C. В результаті реакції одержали хімічно модифікований кремнезем з ковалентне закріпленими групами натрієвої солі 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти у кількості 0,16ммоль/г.

Сорбційні властивості одержаного сорбенту при різних значеннях рН досліджували методом сорбційної рівноваги. Для цього готували розчини нітратів заліза (III), міді (II), ртуті (II), цинку, кадмію, нікелю, свинцю з різними значеннями рН шляхом додавання нітратної кислоти або розчину лугу (у випадку рН=7,8). До 0,1г модифікованого кремнезему, що заявляється, додавали 25 мл розчину солі відповідного металу зі значенням рН, що наведені у таблиці 1. Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 8 годин. Потім сорбент відокремлювали фільтруванням та фотометричне визначали концентрацію металу в розчині, використовуючи органічний реагент ПАР. Виходячи з різниці між вихідною та рівноважною концентраціями іонів у водній фазі, розраховували вміст іонів металів у фазі сорбенту. У таблиці 1 наведено результати проведених досліджень, де використані такі позначення:

$C_0$  - вихідна концентрація іонів відповідного металу у розчині;

$[Me^{n+}]$  - рівноважна концентрація іонів відповідного металу у розчині.

Наведені у таблиці 1 дані сорбції різних катіонів при різних значеннях рН показують селективні властивості сорбенту, що заявляється, а саме, змінюючи рН розчину можна селективно вилучати певні іони з розчину. Так, наприклад, при рН=2,7 іони  $Pb^{2+}$  вилучаються із розчину на 100%, а для іонів  $Cd^{2+}$  в цій області рН вилучення із розчину становить лише 20%.

Таблиця 1

Катіон	$C_0 \cdot 10^{-5}$ , моль/л	рН	$[Me^{n+}] \cdot 10^{-5}$ , моль/л	% сорбції
$Fe^{3+}$	8,08	2,50	6,06	25
		2,60	5,70	29
		2,70	4,90	39
		2,90	3,60	55
		3,10	3,20	60
		3,20	2,40	70
		4,20	1,62	80
$Cd^{2+}$	12	5,80	1,21	85
		2,10	10,20	15
		2,60	9,60	20
		3,50	7,20	40
$Hg^{2+}$	10	4,30	6,00	50
		7,80	3,60	70
		0,90	3,75	62,5
		2,00	3,25	67,5
		2,10	3,00	70
$Zn^{2+}$	14	2,25	2,50	75
		5,45	2,25	77,5
		0,95	11,20	20
		2,15	7,35	47,5
		2,55	6,65	52,5
$Cu^{2+}$	8,5	3,25	4,55	67,5
		4,60	0	100
		1,65	3,20	62,4
		2,20	3,00	64,7
		3,00	2,80	67
$Ni^{2+}$	10,9	3,70	2,55	70
		5,10	2,55	70
		1,70	10,40	5
		2,20	9,50	13
		3,00	7,63	30
		3,90	7,40	32
$Pb^{2+}$	3,8	6,20	4,36	60
		7,70	4,36	60
		1,70	0,57	85
		2,60	0,28	92,6
		2,70	0	100
		3,20	0	100
		3,50	0	100

Для вивчення властивостей сорбенту, що заявляється, досліджували число ефективних циклів "сорбція - десорбція" на прикладі взаємодії сорбенту з іонами кадмію, а також з іонами свинцю. Для цього хроматографічну колонку діаметром 10мм заповнювали 0,1г сорбенту. Через колонку пропускали 10мл модельного розчину солі нітрату кадмію (рН=6,2) або нітрату свинцю (рН=4,0). Швидкість пропускання 1мл/хв. Після сорбції іонів металу колонку промивали 50мл дистильованої води та проводили десорбцію нітратною кислотою (рН=1). Контроль вмісту іонів металу в елюаті контролювали фотометрично, використовуючи розчин ПАР. Навіть після 10 циклів "сорбція - десорбція" сорбційні властивості практично не змінилися.

Приклади 2-4. Синтез сорбенту проводили так, як описано у прикладі 1, за винятком того, що змінювали температуру нагрівання кремнезему перед проведенням модифікування. Температура нагрівання та склад одержаного сорбенту наведені у прикладах 2-4 таблиці 2. Дослідження сорбційних властивостей сорбенту, що був одержаний у прикладах 2-4, проводили так, як описано у прикладі 1. Селективність та витримування циклів "сорбція - десорбція" були практично такими ж, як і для прикладу 1.

Таблиця 2

№ прикладу	Температура нагрівання кремнезему, °С	Вміст γ-амінопропільних груп, ммоль/г	Вміст ковалентно закріплених груп натрієвої солі 6-пропіл-амідо-2-піридиндикарбонової кислоти, ммоль/г
1	500	0,19	0,16
2	400	0,30	0,11
3	600	0,15	0,13
4	450	0,28	0,23

Запропонований сорбент додатково пройшов перевірку при визначенні вмісту свинцю у сечі людини.

Таким чином, синтезований нами сорбент має досить високу селективність, він витримує більше 10 циклів "сорбція - десорбція".