



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1773475

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Сорбент для извлечения ионов бериллия и ртути из растворов"

Автор (авторы):

Зайцева Галина Николаевна и другие,
указанные в описании

Заявитель: **Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко**

Заявка №

4814486

Приоритет изобретения 16 апреля 1990 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

8 июля 1992 г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела



Расс
Зайцева



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4814486/26
(22) 16.04.90
(46) 07.11.92. Бюл. № 41
(71) Киевский государственный университет
им. Т.Г.Шевченко
(72) О.П.Рябушко, Г.Н.Зайцева, А.Т.Пили-
пенко и О.Н.Желиба
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 1613130 по заявке № 4393691/26, В О1 D
15/08, 1988.

2

(54) СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ
БЕРИЛЛИЯ И РТУТИ ИЗ РАСТВОРОВ
(57) Изобретение относится к химии сорбен-
тов на основе диоксида кремния, поверх-
ность которого химически модифицирована
группами аминокислотной кислоты с
формулой $(\text{CH}_2)_3 \text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{PO}_3\text{H}_2$. Ука-
занный сорбент селективно извлекает из
растворов ионы бериллия и ртути, причем
ионы бериллия извлекаются до уровней
ниже ПДК. Синтез сорбента осуществляли
путем обработки аминопропилового сили-
кагеля эфиром фосфорной кислоты и ацето-
ном с последующей обработкой соляной
кислотой. 2 табл.

Изобретение относится к химии и мо-
жет быть использовано для очистки техни-
ческих вод от наиболее токсичных металлов
— бериллия и ртути, до уровня ниже ПДК, а
также для концентрирования ртути и берил-
лия в анализе и микроконцентраций.

Целью изобретения является увеличе-
ние полноты извлечения бериллия и расши-
рение диапазона pH извлечения.

Поставленная цель достигается но-
вым сорбентом на основе кремнезема, с
ковалентно закрепленной на поверхности
 α -демител- β -пропиламинофосфоновой
кислотой. Сорбент получают путем обработ-
ки кремнезема, содержащего ковалентно
связанный дипропиловый эфир α -диметил-
 β -пропиламинофосфоновой кислоты, одно-
нормальным раствором кислоты.

Пример 1. Синтез сорбента, содержа-
щего на поверхности ковалентно связанную
с SiO_2 α -диметил- β -пропиламинофосфоно-

вую кислоту, осуществляли следующим об-
разом: смесь 50 г аминопропилового силох-
рома С-120 и 100 мл абсолютного толуола
помещали в трехгорлую колбу, снабженную
двумя воронками и мешалкой и погружен-
ную в масляную баню. Одновременно из
двух воронок прибавляли по каплям раство-
ры 10 мл ацетона (осч) в 50 мл безводного
толуола и 7 г дитропилового эфира фосфо-
ристой кислоты в 50 мл безводного толуола
при интенсивном перемешивании и темпе-
ратуре $60 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. После добав-
ления растворов нагревание продолжали
еще 4 ч. Охлаждали, осадок отфильтровыва-
ли, промывали ацетоном, 50 г сорбента за-
ливали 100 мл однонормального раствора
соляной кислоты и прибавляли 25 мл этано-
ла. Смесь выдерживали на шейкере в тече-
ние 5 ч, промывали водно-этанольной
смесью (10:1 по объему) и окончательно эта-
нолом. Высушивали на воздухе. Кислот-
ность водной вытяжки полученного

сорбента 4,25. Концентрация закрепленных групп 0,20 ммоль/г.

Пример 2. Некоторые свойства предложенного сорбента.

Химическую индивидуальность заявляемого сорбента характеризовали методом ядерного магнитного резонанса высокого разрешения с вращением образца под "магическим" углом на ядрах P^{31} . В спектре образца присутствует одна линия с химическим сдвигом 9,6 м.д., указывающая на присутствие групп фосфоновой кислоты.

В ИК-спектрах образца наблюдаются полосы, характерные для колебания CH_2 групп $\nu_{сим.} = 2880 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{ас} = 2960 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{CH_2} = 1465 \text{ см}^{-1}$, NH -групп, $\delta_{NH} = 1630 \text{ см}^{-1}$. В области валентных колебаний наблюдается одна широкая полоса, возникающая из-за суперпозиции полос $P-OH$ и NH -групп, возмущенных внутри- или межмолекулярной водородной связью.

В соответствии с элементным анализом на фосфор, после разрушения сорбента в щелочи и окисления фосфоновых соединений до фосфатов концентрация закрепленных групп равна 0,20 ммоль/г.

Пример 3. В 6 колб, содержащих по 0,05 г сорбента, полученного по примеру 1, прибавляли раствор, содержащий 20 мкг бериллия, и раствор азотной кислоты до pH 0,7; 3,4; 3,8; 4,1; 4,7; 6,4. Объем раствора доводили до 25 мл водой. Содержимое колб перемешивали 1 ч. Осадки отделяли фильтрованием. Определяли содержание бериллия в растворе спектрофотометрически по реакции с хромазулом S в присутствии неионного ПАВ ОП-10. Содержание бериллия на сорбенте определяли по разности между количеством введенного бериллия и его концентрацией после сорбции. На основании измерений рассчитывали коэффициент распределения D_g . Результаты расчета приведены в табл.1. Аналогичные измерения проводили для прототипа, полученного по методике. Результаты приведены в табл.1.

Пример 4. Аналогично примеру 3 прибавляли 25 мл раствора нитрата ртути с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Результаты приведены в табл.1.

Как видно из табл.1, извлечение ионов бериллия на заявляемом сорбенте происходит полнее, чем на прототипе, во всем интервале pH сорбции (pH 3,8–6,4) в среднем в 10 раз. Извлечение ионов ртути происходит количественно во всем интервале pH.

Пример 5. В 6 колб емкостью 100–500 мл прибавляли раствор, содержащий 2 мкг бериллия, имеющий pH 4,8. Растворы разбав-

ляли водой до 50–500 мл и прибавляли 0,1 г заявляемого сорбента. После перемешивания и отстаивания, растворы упаривали и анализировали на содержание бериллия. Результаты изучения приведены в табл.2.

Аналогично проводили изучение сорбционных свойств прототипа (результаты приведены в табл.2).

Как видно из табл.2, на предлагаемом сорбенте происходит извлечение ионов бериллия до концентраций ниже 0,2 мкг/л, т.е. ниже ПДК (ПДК 0,2 мкг/л), тогда как на прототипе бериллий извлекается хуже и его остаточная концентрация в растворе в 32–60 раз выше, чем при использовании заявляемого сорбента. ПДК в случае использования прототипа не достигается.

Пример 6. В стакан, содержащий 0,1 г сорбента, прибавляли соль бериллия (160 мкг) и кислоту, создавая pH 4,8. Объем раствора доводили до 25 мл. Взвесь перемешивали 2 ч, осадки отделяли фильтрованием и определяли содержание бериллия в растворе. По разности между концентрацией введенного и оставшегося в растворе бериллия находили емкость сорбента. Расчет показал, что емкость заявляемого сорбента 900 мкг бериллия на грамм сорбента. В тех же условиях емкость прототипа в 6 раз ниже и составляет 150 мкг/г.

Пример 7. В 13 стаканов емкостью 50 мл помещали 25 мл раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л соли металла с pH 4,8 и прибавляли по 0,1 г сорбента. Содержимое перемешивали 20 мин и в растворе определяли концентрацию металла, после чего известными методами рассчитывали коэффициенты селективности сорбента по бериллию.

Логарифмы коэффициентов селективности заявляемого сорбента к ионам бериллия в присутствии других ионов.

ионы	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}	La^{3+}
IgDg	4,1	4,3	4,0	3,8

ионы	Co^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{3+}
IgDg	4,3	4,3	4,1	3,9

ионы	Hg^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}
IgDg	0,7	4,4	2,6	4,3	3,6

Как видно из представленных данных, ионы бериллия и ртути селективно извлекаются из растворов в присутствии других металлов.

Таким образом, как видно из примеров 2–4, полнота извлечения ионов бериллия на

заявляемом сорбенте в интервале pH 3,8–6,4 в 10 раз выше, чем на прототипе, а при pH 4,8 – в 77–86 раз выше. В указанном диапазоне pH извлечение бериллия идет до концентраций ниже ПДК (0,03–0,2 мкг/л). На заявляемом сорбенте диапазон pH извлечения бериллия шире (от 3,8 до 6,4), чем на прототипе (4,7–6,4). Емкость по ионам бериллия на заявляемом сорбенте в 6 раз выше, чем на прототипе. Во всем изученном интервале pH количественно сорбируются ионы ртути (II). Следовательно, указанный сорбент наиболее эффективен из известных

для извлечения из растворов наиболее токсичных элементов – бериллия и ртути.

Формула изобретения

Сорбент для извлечения ионов бериллия и ртути из растворов на основе кремнезема, на поверхности которого ковалентно закреплены азот и фосфорсодержащие группы, отличающийся тем, что, с целью увеличения полноты извлечения ионов бериллия и расширения диапазона pH извлечения, на поверхности кремнезема закреплены группы аминоросной кислоты формулы

$$-(CH_2)_3 NH - C(CH_3)_2 - PO_3H_2$$

Таблица 1

Зависимость полноты извлечения ионов бериллия и ртути (D_g) от кислотности раствора

Сорбент pH раствора	Заявляемый		Прототип
	D_g^{Be}	D_g^{Hg}	D_g^{Be}
0,7	0	$2 \cdot 10^{-3}$	0
3,4	125	$2 \cdot 10^{-4}$	38
3,8	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-4}$	135
4,1	$5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-4}$	395
4,7	$7 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^3$
6,4	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^4$

Таблица 2

Полнота извлечения ионов бериллия в зависимости от объема раствора

№	Введено Be, мкг	pH	Объем раствора, мл	Найдено Be				Коэффициент распре- деления	
				мкг		мкг/мл			
				заявл.	прототип	заявл.	прототип	заявл.	прототип
1	2,0	4,8	50	0,011	0,32	0,2	6,4	$9 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^2$
2	2,0	4,8	100	0,016	0,80	0,16	8,0	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^3$
3	2,0	4,8	250	0,018	0,58	0,18	2,4	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$
4	2,0	4,8	500	0,014	0,71	0,03	1,4	$7 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^3$
5	2,0	4,5	500	0,016	0,84	0,03	1,7	$6 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^3$
6	2,0	6,0	500	0,014	0,70	0,03	1,4	$7 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^3$

Редактор Т.Никольская

Составитель О.Рябушко
Техред М.Моргентал

Корректор И.Шмакова

Заказ 3885

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101