



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 20/3085 (2019.08); B01J 20/12 (2019.08); B01J 20/10 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019109580, 02.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.04.2019Дата регистрации:
11.02.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.04.2019

(45) Опубликовано: 11.02.2020 Бюл. № 5

Адрес для переписки:

125047, Москва, Миусская площадь, 9, РХТУ
им. Д.И. Менделеева

(72) Автор(ы):

Рысев Антон Петрович (RU),
Конькова Татьяна Владимировна (RU),
Либерман Елена Юрьевна (RU),
Чинь Нгуен Куинь (RU),
Малькова Юлия Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Российский
химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И.
Менделеева) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2360733 C1, 10.07.2009. RU
2125022 C1, 20.01.1999. RU 2096081 C1,
20.10.1997. Никитина Н.В. и др. Физико-
химические свойства сорбентов на основе
бентонитовых глин, модифицированных
полигидроксокаатионами железа (III) и
алюминия методом соосаждения,
Сорбционные и хроматографические
процессы, 2016, т. 16, 2, с.191-199. Quang Cu Bui,
The (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения сорбента для очистки сточных вод гальванических, текстильных, кожевенных и других предприятий. Предложен способ получения сорбента для извлечения бихромат-анионов из водного раствора. Способ включает перемешивание суспензии бентонита в 20%-ном растворе метасиликата натрия, взятом из расчета массового соотношения SiO₂, присутствующего

в растворе метасиликата натрия, к бентониту, равного 0,8:1. Модифицированный бентонит промывают водой, обрабатывают 10%-ным раствором серной кислоты и подвергают термической обработке при 200°C. Изобретение обеспечивает получение сорбента, обладающего повышенной сорбционной способностью и хорошей фильтруемостью. 1 табл., 6 пр.

(56) (продолжение):

antibacterial properties of modified bentonite Tam Bo deposit, *Research Results in Phamacology*, 2016, 2, (3), 63-74.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 20/3085 (2019.08); *B01J 20/12* (2019.08); *B01J 20/10* (2019.08)(21)(22) Application: **2019109580, 02.04.2019**(24) Effective date for property rights:
02.04.2019Registration date:
11.02.2020

Priority:

(22) Date of filing: **02.04.2019**(45) Date of publication: **11.02.2020** Bull. № 5

Mail address:

**125047, Moskva, Miuskaya ploshchad, 9, RKHTU
im. D.I. Mendeleeva**

(72) Inventor(s):

**Rysev Anton Petrovich (RU),
Konkova Tatyana Vladimirovna (RU),
Lieberman Elena Yurevna (RU),
Chin Nguen Kuin (RU),
Malkova Yuliya Olegovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Rossijskij
khimiko-tehnologicheskij universitet imeni D.I.
Mendeleeva" (RKHTU im. D.I. Mendeleeva)
(RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING SORBENT BASED ON NATURAL BENTONITE**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing sorbent for galvanic, textile, leather and other waste water treatment. Disclosed is a method of producing a sorbent for extracting bichromate anions from an aqueous solution. Method comprises mixing bentonite suspension in 20 % sodium metasilicate taken based on weight ratio of SiO₂, present in sodium

metasilicate solution, to bentonite equal to 0.8:1. Modified bentonite is washed with water, treated with 10 % solution of sulfuric acid and subjected to thermal treatment at 200 °C.

EFFECT: invention enables to obtain a sorbent with high sorption capacity and good filterability.

1 cl, 1 tbl, 6 ex

C 1
7 2 0 4 1 7 2
R U

R U
2 7 1 4 0 7 7
C 1

Изобретение относится к способу получения сорбента на основе природного бентонита, модифицированного раствором метасиликата натрия, который можно использовать для очистки сточных вод гальванических, текстильных, кожевенных и других предприятий от бихромат-анионов.

5 Известен способ получения сорбентов (патент РФ 2596744, опубл. 10.09.2016, МПК В01J 20/06) представляющих собой смесь оксидов церия(IV) и олова(IV) с различным соотношением компонентов по массе, получаемых путем термической деструкции высушенных этанольных растворов солей олова(IV) и церия(III) с салициловой кислотой. Салициловая кислота, $\text{Ce}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в разных соотношениях
10 последовательно растворяются в 96% этиловом спирте. После приготовления, растворы выдерживаются в течение 4 суток при комнатной температуре для формирования в них коллоидных частиц нитрата гидроксалицилата церия(III) и хлорида гидроксалицилата олова(IV) и высушивается при температуре 60°C. Высушенные растворы отжигаются при температуре 600°C и охлаждаются. Полученные сорбенты
15 обладают высокой степенью адсорбции по отношению к оксоанионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (от 3,18 до 6,12 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{г}$ за 10 минут). Недостатками способа являются длительность синтеза, а также экологические проблемы, связанные с использованием органических растворителей.

20 Известен способ получения сорбента (Atia A.A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridiniumbentonite / A.A. Atia // Appl. ClaySci. - 2008. - №4. - P. 173-184), основанный на модифицировании природной бентонитовой глины раствором катионного поверхностно-активного вещества - бромиды цетилпиридиния. Суспензия исходной глины в растворе ПАВ с концентрацией 0,005 М интенсивно перемешивается в течение
25 2 часов. Далее, твердая фаза отделяется фильтрованием, отмывается от избытка ПАВ водой и сушится при комнатной температуре. Адсорбционная емкость по хрому(VI) у полученного материала, достигает значения 0,7 ммоль/г за 10 минут. Недостатками способа являются большой объем сточных вод, образующихся в процессе приготовления органоглины и связанные с этим экологические проблемы, а также нестабильность
30 получаемого материала (вымывание модификатора в процессе работы).

Известен способ получения сорбента (патент РФ 2471549, опубл. 10.01.2013, МПК В01J 20/12) на основе природной монтмориллонит содержащей глины, которая подвергается отмучиванию, для чего к исходному сырью доливают дистиллированную воду в соотношении 1:10 и выдерживают 24 часа. После взмучивания в течение одной
35 минуты суспензию отстаивают в течение 20 минут, затем проводят отбор надосадочной суспензии с размером глиняных частиц менее 10 мкм из верхнего 10-сантиметрового слоя. Суспензию отстаивают, после седиментации осветленную воду декантируют, а осадок высушивают в сушильном шкафу при 70-105°C и измельчают на шаровой мельнице до размеров частиц не более 10 мкм. Недостатками сорбента, полученного
40 этим способом, являются низкая поглотительная способность по $\text{Cr}(\text{VI})$, а также малый размер частиц материала (не более 10 мкм), создающий трудности при фильтровании.

Наиболее близким аналогом предлагаемого изобретения является способ получения композиционного сорбента для очистки и концентрирования биологически активных антоцианов из растительного сырья (RU 2360733, опубл. 26.03.2018, МПК В01J 20/30),
45 заключающийся в гомогенизации 2-14 г глины в воде, последующем добавлении при перемешивании в полученную дисперсию 10 мл жидкого натриевого стекла и 25 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты, выдерживании образовавшейся суспензии с рН не более 1, отделении осадка от мелкодисперсной фракции, его промывании и высушивании.

Недостатками метода является большой объем сточных вод, а также потеря части сорбента при отделении.

Технической задачей настоящего изобретения является разработка способа получения сорбента на основе природного бентонита для очистки сточных вод от бихромат-анионов.

Поставленная задача решается путем перемешивания в течение 2 часов суспензии бентонита в 20%-ом растворе метасиликата натрия, взятом из расчета массового соотношения SiO_2 , присутствующего в растворе метасиликата натрия, к бентониту, равного 0,8:1, отделения бентонита от раствора, его промывки водой, обработки 10%-ным раствором серной кислоты и последующей термической обработки при 200°C.

Предлагаемый сорбент обладает повышенной сорбционной способностью в отношении бихромат-анионов, практически не сорбируемых исходным бентонитом. Повышение сорбционной емкости в отношении бихромат-анионов достигается за счет блокирования отрицательно заряженной внутренней поверхности монтмориллонита, содержащегося в бентонитовой глине, а также за счет протонирования силанольных групп на наружной поверхности монтмориллонита, что приводит к изменению знака электрокинетического потенциала его частиц с отрицательного на положительный. Сорбент хорошо фильтруется, что упрощает его практическое применение. Раствор метасиликата натрия, отделенный от бентонита, можно использовать повторно.

Текстурные характеристики сорбента и исходного бентонита рассчитаны на основании изотерм адсорбции азота, полученных на волюмометрической установке Nova 1200e Quantachrome при 77 К. Электрокинетический потенциал поверхности частиц сорбента определен методом электрофореза на аппарате ZetasizerNano (MALVERN Instruments, Великобритания). Сорбционная способность исследована на примере адсорбции бихромат-анионов, содержание которых в растворе определено спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 по методике, рекомендованной ГОСТ Р 52962-2008 "Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома". Время адсорбционного эксперимента - 30 минут.

Исходная бентонитовая глина содержит 95 масс. % монтмориллонита. Удельная поверхность исходного бентонита составляет $S_{уд}=73,6 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V_{пор.общ.}=0,075 \text{ см}^3/\text{г}$, значение электрокинетического потенциала -23,8 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при $\text{pH}=7$ и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q \approx 0 \text{ мг/г}$.

Пример 1. Суспензию бентонита в растворе метасиликата натрия с концентрацией 20 масс. % и соотношением SiO_2 : бентонит, равном 0,8:1 перемешивают в течение 2 часов при комнатной температуре. После отделения бентонита от раствора, его промывают водой и обрабатывают 10% раствором серной кислоты в течение 60 минут, при комнатной температуре. Далее материал подвергают термической обработке при 200°C. Удельная поверхность получаемого сорбента составляет $S_{уд}=2,8 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V_{пор.общ.}=0,013 \text{ см}^3/\text{г}$, значение электрокинетического потенциала +9,8 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при $\text{pH}=7$ и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q=0,87 \text{ мг/г}$.

Пример 2. Сорбент получают как в примере 1, с тем отличием, что термическую обработку проводят при 400°C. Удельная поверхность получаемого сорбента составляет $S_{уд}=19,7 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V_{пор.общ.}=0,049 \text{ см}^3/\text{г}$, значение электрокинетического

потенциала +4,6 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при рН=7 и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q=0,68$ мг/г.

Пример 3. Сорбент получают как в примере 1, с тем отличием, что концентрация раствора метасиликата натрия составляет 10 масс. %.

Удельная поверхность получаемого сорбента составляет $S_{уд}=7,16$ м²/г, объем пор $V_{пор.общ.}=0,018$ см³/г, значение электрокинетического потенциала +3,6 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при рН=7 и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q=0,42$ мг/г.

Пример 4. Сорбент получают как в примере 1, с тем отличием, что массовое соотношение SiO₂ : бентонит, составляет 0,5:1. Удельная поверхность получаемого

сорбента составляет $S_{уд}=13,1$ м²/г, объем пор $V_{пор.общ.}=0,023$ см³/г, значение электрокинетического потенциала +4,3 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при рН=7 и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q=0,57$ мг/г.

Пример 5. Сорбент получают как в примере 1, с тем отличием, что отсутствует стадия промывки. Удельная поверхность получаемого сорбента составляет $S_{уд}=2,8$ м²/г, объем

пор $V_{пор.общ.}=0,0086$ см³/г, значение электрокинетического потенциала +2,6 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при рН=7 и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q=0,26$ мг/г.

Пример 6. Сорбент получают как в примере 1, с тем отличием, что бентонит обрабатывают подкисленным раствором с рН=4. Удельная поверхность получаемого

сорбента составляет $S_{уд}=49,4$ м²/г, объем пор $V_{пор.общ.}=0,056$ см³/г, значение электрокинетического потенциала -15,8 мВ. Величина адсорбции бихромат-анионов (в пересчете на хром) при рН=7 и исходной концентрации хрома в растворе 5 мг/л, равна $q=0,01$ мг/г.

В таблице 1 представлены данные о зависимости между адсорбционной способностью получаемых сорбентов в отношении бихромат-анионов и условиями синтеза.

Таблица 1. Эффективность адсорбции бихромат-анионов в зависимости от условий получения сорбента

Концентрация Na ₂ SiO ₃ , масс %	SiO ₂ :глина, масс/масс	Отмывка от Na ₂ SiO ₃	Т прок., град. С	адсорбция, мг/г (рН=7, C ₀ =5 мг/л хрома)
20	0,8:1	да	200	0,87
20	0,8:1	да	400	0,68
10	0,8:1	да	200	0,42
20	0,5:1	да	200	0,57
20	0,8:1	нет	200	0,26

(57) Формула изобретения

Способ получения сорбента для извлечения бихромат-анионов из водного раствора,

включающий перемешивание в течение 2 часов суспензии бентонита в 20%-ном растворе метасиликата натрия, взятом из расчета массового соотношения SiO_2 , присутствующего в растворе метасиликата натрия, к бентониту, равного 0,8:1, отделение бентонита от раствора, его промывку водой, обработку 10%-ным раствором серной кислоты и последующую термическую обработку при 200°C.

10

15

20

25

30

35

40

45