



УКРАЇНА

(19) UA (11) 7980 (13) C1

(51) B 01 J 20/06

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1

(21) 93101288

(22) 14 04 93

(46) 26 12 95. Бюл. № 4

(56) 1. А.С. № 597190. СРСР. МКВ С01b 33/28. Спосіб одержання катіоніту на основі сурм'яної та кремнієвої кислот.

2. А.С. № 510820. СРСР. МКВ В01J 1/22. С01b 33/28. Спосіб одержання неорганічного іонообмінника.

(71) Бондаренко Людмила Іванівна, Сафро Геннадій Пинхосевич

(72) Бондаренко Людмила Іванівна, Сафро Геннадій Пинхосевич

(73) Бондаренко Людмила Іванівна, Сафро Геннадій Пинхосевич

(57) Спосіб одержання сорбційних матеріалів, який включає співосадження реа-

2

гентів, що містять галогенпохідні сурми, з фосфатами та силкатами лужних металів або їх сумішшю, хлоридами, алкоксидами фосфору та кремнію або їх сумішшю, витримування для формування оксидних сополімерів, їх відмивку і сушку кінцевих продуктів, який відрізняється тим, що на стадії формування сополімерів в реакційну суміш в кількості, не меншій 20% вмісту сполуки сурми, вводять сполуку, вибрану з групи, що містить гідрокарбонати і карбонати натрію, калію, амонію, щавелеву та оцтову кислоти, а одержаний продукт після сушки доокислюють одним із слідуєчих реагентів: перекис водню, азотна кислота, оксиди азоту, хлор – в рідині чи паровій фазі.

Винахід відноситься до хімічної промисловості і може бути використаний в екології, санітарії, медицині, ветеринарії.

Відомий спосіб синтезу катіоніту на основі сурм'яної та кремневої кислот, який включає змішування сполук, що містять Sb, Si, і відрізняється тим, що інтенсифікація і безперервність процесу синтезу забезпечуються за рахунок одержання вихідного гідроксиполімеру у вигляді гелю по всьому об'єму. З цією метою використовують розчини сполук сурми з концентрацією (0,2 – 3,5) мол/л, гель витримують (3–12) годин і сушать при (100 – 150) °C [1].

Відомий також спосіб одержання неорганічного іонообмінника – сорбційного матеріалу, що включає змішування сполуки Sb(V), наприклад, її пентахлориду, з реагентами, що вміщують фосфор, промивку і суш-

ку продукту. Цей спосіб відрізняється тим, що для підвищення кислотостійкості іоніту, спрощення процесу за рахунок одержання оксидних полімерів у вигляді гелю по всьому об'єму, у вихідну суміш вводять кремнієву сполуку в кількості (1,5 – 20,0)% ваг., а як фосфатний реагент – сполуки, вибрані з групи, що містить моно-, ди-, трифосфати лужних металів, галогеніди та алкоксиди фосфору. Як сполуку, що містить кремній, використовують розчинні силкати, галогеніди або алкоксиди кремнію [2].

Одержані за допомогою вищенаведених способів матеріали, незважаючи на високу обмінну ємність по відношенню до катіонів одно-, двох- або трьохвалентних елементів, мають неповну доступність обмінних центрів для адсорбатів великих розмірів (більше 5 Å) або складних геомет-

(19) UA (11) 7980 (13) C1

ричних форм, для них характерна мала швидкість поглинання таких речовин, наприклад, метиланіліну, а також недостатньо висока бактеріцидна і антивірусна активність.

В основу даного винаходу покладено завдання вдосконалення способу одержання сорбційних матеріалів на основі гідратованих оксидів сурми з оксидами фосфору і кремнію для підвищення сорбційної здатності, особливо до адсорбатів з розвинутою геометричною будовою, а також бактерицидної та антивірусної активності.

Поставлене завдання реалізується за рахунок того, що розроблений спосіб одержання таких матеріалів, який включає співосадження реагентів, що містять галогенпохідні сурми з фосфатами та силкатами лужних металів або їх сумішшю, витримування для формування оксидних сополімерів, їх відмивку і сушку кінцевих продуктів, де згідно винаходу на стадії формування – витримування сополімерів – в реакційну суміш в кількості не менше 20% від вмісту сполуки сурми вводять речовину, вибрану з групи, що містить гідрокарбонати і карбонати натрію, калію, амонію, щавелеву, оцтову кислоти, а одержаний продукт доокислюють одним із слідуючих реагентів: перекис водню, азотна кислота, оксиди азоту, хлор – в рідині чи паровій фазі.

Завдяки вводу запропонованих сполук на стадії формування сополімерів, а також доокислення одержаних продуктів синтезовані кінцеві матеріали мають розвинену внутрішню поверхню зі збільшеною кількістю доступних активних центрів.

Технологічна придатність та ефективність даного способу може бути проілюстрована наведеними нижче прикладами. Характеристики матеріалів, одержаних з використанням описаних в прикладах прийомів, зведені до таблиць 1–4.

П р и к л а д 1. До 2,5 мол розчину хлоргідроксокомплексу сурми, одержаного з SbCl_5 при змішуванні його з водою у співвідношенні 1 : 3, при інтенсивному перемішуванні прибавляють 1 мол гідрокарбонату амонію (20% вмісту сурми), а потім рівний об'єм силкату натрію з питомою вагою $1,08 \text{ г/см}^3$. Утворений гель витримують (2–5) годин для визрівання, розламують і відмивають до $\text{pH} = 2$. Відмитий гідрогель відділяють від промивної рідини і сушать при температурі 150°C . Одержаний ксерогель піддають повторній відмивці від надлишку соляної кислоти, а потім доокислюють розчином перекису водню протягом 2 годин.

Одержаний сорбент (СКК-1) переводять в Н-форму і сушать.

Аналогічно до прикладу 1 синтезовані матеріали СКК-2 – СКК-4. Дані про склад вихідних речовин та властивості кінцевих продуктів зведені в табл. 1.

П р и к л а д 2. До 2,5 мол розчину хлоргідроксокомплексу сурми, одержаного з SbCl_5 при його розчиненні в соляній кислоті, при інтенсивному перемішуванні прибавляють 0,6 мол дигідрофосфату амонію, 1 мол карбонату амонію (30% вмісту сурми), а потім рівний об'єм силкату калію з питомою вагою $1,08 \text{ г/см}^3$. Утворений гель витримують 2,5 години для визрівання, розламують і відмивають до $\text{pH} = 2$. Відмитий гідрогель відділяють від промивної рідини і сушать при температурі 150°C . Одержаний ксерогель піддають повторній відмивці від надлишку соляної кислоти, а потім доокислюють продувкою повітряно-паровою сумішшю, що містить 30% двоокису азоту, протягом 2 годин.

Одержаний сорбент (СФКК-2) переводять в Н-форму і сушать. Аналогічно одержаний препарат СФКК-3.

П р и к л а д 3. До 2,0 мол розчину хлоргідроксокомплексу сурми, одержаного з SbCl_5 при змішуванні його з водою у співвідношенні 1 : 3, при інтенсивному перемішуванні прибавляють 1 мол оцтової кислоти (40% вмісту сурми), 1,2 мол дигідрофосфату натрію, а потім рівний об'єм силкату калію з питомою вагою $1,08 \text{ г/см}^3$. Утворений гель витримують 2,5 години для визрівання, розламують і відмивають до $\text{pH} = 2$. Відмитий гідрогель відділяють від промивної рідини і сушать при температурі 150°C . Одержаний ксерогель піддають повторній відмивці від надлишку соляної кислоти, а потім доокислюють розчином перекису водню протягом 2 годин.

Одержаний сорбент (СФКК-4) переводять в Н-форму і сушать.

Аналогічно синтезовані препарати СФКК-5 – СФКК-8 (табл. 1).

П р и к л а д 4. До 3 мол розчину хлоргідроксокомплексу сурми, одержаного з SbCl_5 при змішуванні його з водою у співвідношенні 1 : 3, при інтенсивному перемішуванні прибавляють 1 мол щавелевої кислоти, 1 мол фосфорної кислоти, а потім рівний об'єм 1н гідроокису амонію (30% вмісту сурми). Утворений гель витримують 2,5 години для визрівання, розламують і відмивають до $\text{pH} = 2$. Відмитий гідрогель відділяють від промивної рідини і сушать при температурі 150°C . Одержаний ксерогель піддають повторній відмивці від над-

лишку соляної кислоти, а потім доокислюють розчином перекису водню протягом 2 годин. Одержаний сорбент (СФК-1) переводять в Н-форму і сушать.

Аналогічно синтезовано препарат СФК-2 (табл. 1).

П р и к л а д 5 (негативний). До 2,0 мол розчину хлоргідроксокомплексу сурми, одержаного з SbCl_5 при змішуванні його з водою у співвідношенні 1 : 3, при інтенсивному перемішуванні прибавляють 1 мол гідрокарбонату або карбонату калію, а потім рівний об'єм силікату натрію чи калію з питомою вагою $1,08 \text{ г/см}^3$. Утворений гель витримують 2,5 години для визрівання, розламують і відмивають до $\text{pH} = 2$. Відмитий гідрогель відділяють від промивної рідини і сушать при температурі 170°C . Одержаний ксерогель піддають повторній відмивці від надлишку соляної кислоти.

Одержаний сорбент (СКК-11) переводять в Н-форму і сушать.

П р и к л а д 6 (негативний). До 2,5 мол розчину хлоргідроксокомплексу сурми, одержаного з SbCl_5 при змішуванні його з водою у співвідношенні 1 : 3, при інтенсивному перемішуванні прибавляють 1 мол щавелевої кислоти, 1 мол дигідрофосфату натрію, а потім рівний об'єм силікату натрію чи калію з питомою вагою $1,08 \text{ г/см}^3$. Утворений гель витримують 2,5 години для визрівання, розламують і відмивають до $\text{pH} = 2$. Відмитий гідрогель відділяють від промивної рідини і сушать при температурі 150°C . Одержаний ксерогель піддають повторній відмивці від надлишку соляної кислоти. Одержаний сорбент (СФКК-8) переводять в Н-форму і сушать.

Аналіз результатів досліджень, наведених в табл. 1, дозволяє зробити висновок, що використання сукупності суттєвих ознак винаходу дає можливість значно підвищити сорбційну здатність матеріалів як в обмінних процесах (див. величини повної

обмінної ємності), так і при поглинанні речовин розвинутої геометричної будови (наприклад, метиланіліну) при значному зростанні вмісту сильноокислотних протоногенних груп. Необхідно також відзначити, що ефект досягається для матеріалів різного хімічного складу (сурм'янокремневих – СКК-, сурм'янофосфорних – СФК- та сурм'янофосфорнокремневих – СФКК).

Антивірусна та антибактеріальна здатність розроблених матеріалів на основі оксидів сурми по відношенню до патогенних мікроорганізмів була перевірена в водному середовищі, що містило суспензії тест-культур: збудників дизентерії (шигелли Зонне), холерних вібріонів, поліовірусів типу Себіна.

Для цього були використані клітини мікроорганізмів, що попередньо були накоплені в поживних середовищах, пересаджені і ресуспендовані в стерильному солевому розчині, з яких готували робочі суспензії різної концентрації. Час контакту препарату з досліджуваним водним середовищем не перевищував 1 години, після чого визначали титр рівноважних суспензій.

Виходячи з даних цих вимірів, розраховували антивірусну та антибактеріальну здатність препаратів, виражаючи її як величину питомої біологічної обмінної ємності (БОЕ/мг).

Результати проведених вимірів і розрахунків для препаратів різного хімічного складу і способу приготування зведені в табл. 2–4.

Аналіз результатів, представлених в табл. 1–4, дозволяє зробити висновок, що застосування запропонованого способу одержання сорбційних матеріалів на основі оксидів сурми в сукупності з оксидами фосфору та кремнію дає можливість одержувати препарати, сорбційна, бактерицидна та антивірусна активність яких в (1,7–2,3) рази вища, ніж аналогічна здатність матеріалів, синтезованих згідно способу-прототипу.

Таблиця 1

Сорбційні характеристики матеріалів на основі оксидів сурми в сполученні зі сполуками фосфору та кремнію

№ п/п	Препарат одержаний згідно прикладів	Вихідна сполука сурми	Вихідна сполука кремнію	Вихідна сполука фосфору	Сполука до якої розкладається	Окислювач	Кількість сильнокислотних груп екв/г	Говна обмінна ємність мекв/г Ca^{2+}	Сорбційна ємність по метиланіліну мекв/г
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	СКК [2] - аналог	SbCl_5	Na_2SiO_3	-	-	-	1.7	3.2	1.0
2	СКК-1	SbCl_5	K_2SiO_3	-	NH_4HCO_4	H_2O_2	2.2	3.8	2.1
3	СКК-2	SbCl_5	Na_2SiO_3	-	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	2.3	4.0	2.0
4	СКК-3	SbCl_5	K_2SiO_3	-	$[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$	HNO_3	2.3	3.9	2.0
5	СКК-4	SbCl_5	K_2SiO_3	-	KHCO_3	H_2O_2	2.4	3.9	2.2
6	СКК-5	SbCl_5	K_2SiO_3	-	NH_4HCO_3	-	1.6	3.2	1.0
7	СКК-6	SbCl_5	Na_2SiO_3	-	-	HNO_3	1.6	3.2	1.1
8	СФК-1	SbCl_5	-	H_3PO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	3.0	4.2	1.8
9	СФК-2	SbCl_5	-	H_3PO_4	K_2CO_3	HNO_3	1	4.6	2.0
10	СФКК [4] - прототип	SbCl_5	Na_2SiO_3	NaH_2PO_4	-	-	2.0	3.7	1.2
11	СФКК-1	SbCl_3	K_2SiO_3	NaH_2PO_4	Na_2CO_3	NO_2	3.1	4.8	2.0
12	СФКК-2	SbCl_3	K_2SiO_3	NaH_2PO_4	NH_4HCO_3	Cl_2	3.0	4.6	2.1
13	СФКК-3	SbCl_5	Na_2SiO_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	CH_3COOH	H_2O_2	3.0	4.7	2.0
14	СФКК-4	SbCl_5	K_2SiO_3	NaH_2PO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	3.0	4.2	2.2
15	СФКК-5	SbCl_5	Na_2SiO_3	NaH_2PO_4	NaHCO_3	HNO_3	3.2	4.4	2.2
16	СФКК-6	SbCl_5	K_2SiO_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	NH_4HCO_3	HNO_3	3.3	4.6	2.2
17	СФКК-7	SbCl_5	Na_2SiO_3	NaH_2PO_4	K_2CO_3	H_2O_2	3.3	4.6	2.1
18	СФКК-8	SbCl_5	Na_2SiO_3	NaH_2PO_4	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-	8	3.6	1.4
19	СФКК-9	SbCl_5	Na_2SiO_3	NaH_2PO_4	-	NO_2	1.9	3.5	1.3
20	СФКК-10	SbCl_5	K_2SiO_3	NaH_2PO_4	-	Cl_2	1.8	3.5	1.2

Таблиця 2

Антивірусна активність сорбційних матеріалів на основі оксидів сурми по відношенню до поліовірусу типу Себіна

№№ пп	Препарат	Сполука, що введена в реакційну суміш	Окислювач	Антивірусна здатність препарату, БОЕ/мл
1	СФКК (прототип)	—	—	$1,20 \cdot 10^6$
2	СФКК-2	NaHCO_3	NO_2	$2,00 \cdot 10^6$
3	СФКК-3	NH_4HCO_3	Cl_2	$1,90 \cdot 10^6$
4	СФКК-4	CH_3COOH	H_2O_2	$1,95 \cdot 10^6$
5	СФКК-5	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$1,82 \cdot 10^6$
6	СФКК-6	NaHCO_3	HNO_3	$2,13 \cdot 10^6$
7	СФКК-7	NH_4HCO_3	HNO_3	$1,93 \cdot 10^6$
8	СФКК-8	K_2CO_3	HNO_3	$2,04 \cdot 10^6$
9	СФКК-9	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	$1,27 \cdot 10^6$
10	СФКК-10	—	NO_2	$1,24 \cdot 10^6$
11	СФКК-11	—	Cl_2	$1,25 \cdot 10^6$
12	СФК-1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$1,88 \cdot 10^6$
13	СФК-2	K_2CO_3	HNO_3	$1,82 \cdot 10^6$
14	СКК [2]-аналог	—	—	$0,72 \cdot 10^6$
15	СКК-1	NH_4HCO_3	H_2O_2	$1,76 \cdot 10^6$
16	СКК-2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$1,60 \cdot 10^6$
17	СКК-3	$[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$	HNO_3	$1,68 \cdot 10^6$
18	СКК-4	KHCO_3	H_2O_2	$1,72 \cdot 10^8$
19	СКК-5	NH_4HCO_3	—	$0,88 \cdot 10^6$
20	СКК-6	—	HNO_3	$0,74 \cdot 10^6$

Таблиця 3

Активність сорбційних матеріалів на основі оксидів сурми по відношенню до клітин шигелл Зонне

№№ пп	Препарат	Сполука, що введена в реакційну суміш	Окислювач	Антибактеріальна здатність препарату, БОЕ/мл
1	2	3	4	5
1	СФКК[2] - (прототип)	—	—	$3,72 \cdot 10^6$
2	СФКК-2	NaHCO_3	NO_2	$4,88 \cdot 10^6$

Продовження табл. 3

1	2	3	4	5
3	СФКК-3	NH_4HCO_3	Cl_2	$4,40 \cdot 10^6$
4	СФКК-4	CH_3COOH	H_2O_2	$4,45 \cdot 10^6$
5	СФКК-5	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$4,64 \cdot 10^6$
6	СФКК-6	NaHCO_3	HNO_3	$5,92 \cdot 10^6$
7	СФКК-7	NH_4HCO_3	HNO_3	$4,80 \cdot 10^6$
8	СФКК-8	K_2CO_3	HNO_3	$4,88 \cdot 10^6$
9	СФКК-9	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	$3,86 \cdot 10^6$
10	СФКК-10	—	NO_2	$3,98 \cdot 10^6$
11	СФКК-11	—	Cl_2	$4,02 \cdot 10^6$
12	СФК-1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$4,89 \cdot 10^6$
13	СФК-2	K_2CO_3	HNO_3	$4,82 \cdot 10^6$
14	СКК[1]	—	—	$3,35 \cdot 10^6$
15	СКК-1	NH_4HCO_3	H_2O_2	$4,17 \cdot 10^6$
16	СКК-2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$4,24 \cdot 10^6$
17	СКК	$[\text{NH}_4]_2\text{CO}_3$	HNO_3	$4,42 \cdot 10^6$
-3				
18	СКК-4	KHCO_3	H_2O_2	$4,11 \cdot 10^6$
19	СКК-5	NH_4HCO_3	—	$3,24 \cdot 10^6$
20	СКК-6	—	HNO_3	$3,37 \cdot 10^6$

Таблиця 4

Активність сорбційних матеріалів на основі оксидів сурми по відношенню до холерного вібриону

№№ пп	Препарат	Сполука, що введена в реакційну суміш	Окислювач	Антибактеріальна здатність препарату, БОЕ/мл
1	СФКК [2] (прототип)	—	—	$2,74 \cdot 10^7$
2	СФКК-2	NaHCO_3	NO_2	$5,71 \cdot 10^7$
3	СФКК-3	NH_4HCO_3	Cl_2	$6,02 \cdot 10^7$
4	СФКК-4	CH_3COOH	H_2O_2	$6,07 \cdot 10^7$
5	СФКК-5	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O_2	$6,58 \cdot 10^7$
6	СФКК-6	NaHCO_3	HNO_3	$5,54 \cdot 10^7$
7	СФКК-7	NH_4HCO_3	HNO_3	$5,56 \cdot 10^7$
8	СФКК-8	K_2CO_3	HNO_3	$6,03 \cdot 10^7$
9	СФКК-9	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	—	$3,02 \cdot 10^7$
10	СФКК-10	—	NO_2	$3,77 \cdot 10^7$

Продовження табл. 4

1	2	3	4	5
11	СФКК-11	—	Cl ₂	$3,89 \cdot 10^7$
12	СФК-1	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ O ₂	$5,94 \cdot 10^7$
13	СФК-2	K ₂ CO ₃	HNO ₃	$5,67 \cdot 10^7$
14	СКК [1]	—	—	$2,46 \cdot 10^7$
15	СКК-1	NH ₄ HCO ₃	H ₂ O ₂	$5,86 \cdot 10^7$
16	СКК-2	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ O ₂	$5,01 \cdot 10^7$
17	СКК-3	[NH ₄] ₂ CO ₃	HNO ₃	$5,11 \cdot 10^7$
18	СКК-4	KHCO ₃	H ₂ O ₂	$5,08 \cdot 10^7$
19	СКК-5	NH ₄ HCO ₃	—	$2,68 \cdot 10^7$
20	СКК-6	—	HNO ₃	$3,32 \cdot 10^7$

Упорядник Г. Кияшко

Техред М.Моргентал

Коректор М. Самборська

Замовлення 4521

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

