



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) U (11) 9470
(51) C01B 32/05 (2017.01)
B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(21) 2024/0414.2

(22) 18.03.2024

(45) 16.08.2024, бюл. №33

(72) Азат Сейтхан; Кудайбергенов Кенес
Какимович; Жантикеев Ұлан Ержанұлы;
Кунарбекова Махаббат Сейт-Задаевна; Сеймуханова
Лаура Нурлановна; Сапаргали Инабат
Омирузакқызы

(73) Некоммерческое акционерное общество
«Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева»

(56) US 11059028 B2, 13.07.2021

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ
ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

(57) Полезная модель относится к области охраны
окружающей среды и касается производства
сорбентов из растительного сырья, применяемых
для очистки производственных и хоз-бытовых
стоков от различных химических загрязнений, в
частности от радионуклидов, и предназначено для
использования в системах очистки предприятий,
производящих и работающих с радиоактивными
изотопами, и особенно в местах постоянного
загрязнения радиоактивными веществами.

Получение из биомассы сорбента с высокой
сорбционной емкостью достигается путем

карбонизации при 500°C в течение 1 часа, и
отличающийся от известного с последующей
импрегнации азотсодержащим агентом (мочевина)
гидротермальным методом (5 Мпа, 180°C),
химической активации КОН (соотношение 1:2) при
температуре 800°C и времени в течение 2 часов в
трубчатом горизонтальном реакторе CVD с подачей
инертного газа (N₂) расходом 250 см³/мин. В
реакторе проводится процесс обезвоживания
исходного биомассы, сопровождающиеся его
деполимеризацией и частичным разложением при
500°C и сопровождающиеся удалением воды,
декарбоксилирования с образованием пиролизных
смолов при сочетании процессов дегидратации и
декарбонилирования при достижении высокого
температурного режима (750-800°C).

Технический результат – характеризуется высокой
сорбционной емкостью, что улучшает
экологическую обстановку за счет переработки
отходов биомассы. Новый сорбент характеризуется
высокой сорбционной емкостью, что достигается за
счет сингармоничного професса физи- и
хемисорбции и служит для очистки воды от
радионуклеидов.

(19) KZ (13) U (11) 9470

Полезная модель относится к области охраны окружающей среды и касается производства сорбентов из растительного сырья, применяемых для очистки производственных и хозяйственных стоков от различных химических загрязнений, в частности от радионуклидов, и предназначено для использования в системах очистки предприятий, производящих и работающих с радиоактивными изотопами, и особенно в местах постоянного загрязнения радиоактивными веществами. Способ высокоэффективной очистки воды, загрязненной радиоактивными веществами, а более конкретно от йода и его соединений осуществляется за счет комбинированной сорбции.

Изотопы йода относятся к основным короткоживущим радиоактивным загрязнителям природной среды и могут накапливаться в организме, замещая природный йод. Накопившийся в тканях радионуклид йода оказывает влияние на клетки щитовидной железы и способен повредить жизненно важные биологические структуры, такие как ДНК и ферменты. Удаление радиоактивного йода, имеющего отношение к больничным и ядерным отходам, является сложной задачей, поскольку его спецификация включает анионы и нейтральные формы в воде и воздухе, а в случае ядерной среды совместная экстракция нитрата приводит к риску взрыва. Активация углей (~800°C) приводит к потере некоторых поверхностных кислородсодержащих атомов, а также к снижению содержания водорода, а повышенная гидрофобность способствует поглощению йода (I₂). Наиболее эффективные угли из агроотходов обогащены азотом и активированы КОН, причем как N, так и КОН сильно влияют на развитие пористости.

Для очистки загрязненной воды как правило применяют: мембранные методы (обратный осмос (RO), нанофильтрация (NF), ионообменные мембраны, электродиализ (ED) и реверсивный электродиализ (EDR)), электрохимические (электролиз, емкостная деионизация и мембранно-емкостная деионизация) и адсорбционные методы (слоистые двойные гидроксиды, пропитанные активированные угли, углеродные аэрогели, ионообменные смолы, коагуляция алюминия). Также развивается разработка технологий создания и использования новых сорбционных материалов, изготовленных из различных отходов. Изготовление адсорбентов из отходов позволит минимизировать нагрузку на окружающую среду и одновременно экономить природные ресурсы, так как отходы переводятся в ранг вторичного сырья. Зачастую отходы в исходном виде обладают невысокими сорбционными свойствами. Для придания высокосорбционных свойств и возможности использования их для очистки многокомпонентных стоков исходные отходы модифицируют или комбинируют с другими высокосорбционными материалами.

Известен способ [патент RU №2422927, Опубликовано: 27.06.2011 Бюл. № 18, МПК G1F 91/06] получения полимерного покрытия с

внедренными в него электродами с подачей постоянного тока напряжением 25-50 киловольт, для улавливания радиоактивных трития, йода, цезия, стронция и бета-частиц. Основной принцип заключается в воздействии высоковольтного электрического поля постоянного тока с электрически заряженными радиоактивными элементами. За счет этого осуществляется сорбция и удерживание на поверхности полимерного материала электрода противоположной полярности.

К недостатку данного способа относится трудоемкость технологического процесса, энергозатратность и селективность к целевым ионам.

Известен способ [патент RU №2579129, Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9, МПК B01J 20/30, B01J 20/24, C02F 1/28] получения сорбента для извлечения нефти и нефтепродуктов, включающий обработку гречневой лузги в растворе гидроксида натрия с концентрацией 500 мг/л в течение двух часов, отделение твердой фазы фильтрованием с последующей промывкой и сушкой.

Недостатком данного способа является низкая сорбционная способность полученного материала (0,076 г нефтепродукта/г), а также образование щелочных сточных вод в процессе промывки, требующих нейтрализации.

Известен способ получения по достигаемому техническому результату, выбранным в качестве прототипа, является сорбент активированный уголь включая азот и способ его получения из биомассы [патент US 11,059,028 B2, B01D 53/04 ; B01D 53/10; B01D 53/025 ; B01D 53/64 ; B01D 53/8665 ; B01D 2253/25 ; B01D 2253/304 ; B01D 2253/102 ; B01D 2258/0283 ; B01D 2257/602 ; C01B 31/083 ; C01B 31/10 ; B01J 20/324 ; B01J 20/3236 ; B01J 20/3293 ; B01J 20/3208 ; B01J 20/28004 ; B01J 20/20 ; B01J 20/3204 от 13.07.2021]. Метод включает контакт углеродистого материала и азотистого материала. Основная проблема, на решение которой направлен патент - ртуть в дымовых газах промышленных предприятий (например, электростанций) при одновременном загрязнении серы (VI) начиная от концентрации бртм может снизить улавливание элементарной ртути примерно на 25–50 % или более. В этой связи авторы патента минимизируют эффект присутствия серосодержащих HSO₃⁻ или SO₃²⁻ за счет образования ионных связей. Активированный уголь (20x60 меш), полученный паровой активацией бурого угля, перемешивали с водным раствором декстрозы и этаноламина в соотношении 1 часть углерода к 0,016 части этаноламина и 0,034 части декстрозы. Водный растворитель удаляли ротационным испарением и пропитанный уголь сушили на воздухе. Высушенный материал реактивировали при 750°C в течение 2 часов в токе азота.

Недостатком данного сорбента является его низкая селективность и узкий спектр действия по сорбируемому веществу.

Задача полезной модели – получения из растительного сырья сорбента с высокой сорбционной емкостью.

Технический результат – характеризуется высокой сорбционной емкостью, что улучшает экологическую обстановку за счет переработки отходов растительного сырья и очистки воды от радионуклидов.

Новый сорбент характеризуется высокой сорбционной емкостью, что достигается за счет сингармоничного процесса физи- и хемосорбции. Технический результат способа получения пористого углеродного материала из биомассы (гречневая шелуха, скорлупа грецкого ореха и рисовая шелуха), достигается путем карбонизации при 500°C в течение 1 часа, и отличающийся от известного этапом последующей пропиткой азотсодержащим агентом (мочевина) гидротермальным методом (5 Мпа, 180°C), химической активации КОН (соотношение 1:2 по массе) при температуре 800°C и времени в течение 2 часов в трубчатом горизонтальном реакторе CVD с подачей инертного газа (N₂) расходом 250 см³/мин. В реакторе проводится процесс обезвоживания исходного растительного сырья, сопровождающиеся его деполимеризацией и частичным разложением при 500°C и сопровождающиеся удалением воды, декарбоксилирования с образованием пиролизных смол при сочетании процессов дегидратации и декарбонилировании при достижении высокого температурного режима (750-800°C). После полученный сорбционный материал промывается дистиллированной водой и ставятся в сушильный шкаф на 2-4 часа при температуре 105°C в зависимости от объема. Выбор температурного диапазона химической активации 800°C и времени обоснованы необходимостью увеличения удельной поверхности (1200-1800 м²/г) и сорбционной активности. При температурах ниже 800°C в процессе карбонизации частично разлагаются продукты пиролизных смол. Решение технической задачи позволяет получать сорбент для удаления радиоактивных загрязнений из жидких сред с сорбционной емкостью в несколько раз, превышающей сорбционную емкость прототипа.

Сорбент, получаемый предлагаемым способом, представляет собой пористую углеродную матрицу с размерами пор 1-50 нм и с распределенной в ней азотной составляющей представленной в виде пиридиновой-N, amino, пиридоновой-N и графитовой-N формы. Концентрация азотсодержащего агента мочевины была выбрана 10% для внедрения не более 1% азотсодержащих групп на поверхность сорбента.

Именно сочетание сорбционной активности азотсодержащих групп, распределенных в органической матрице, определяет высокую сорбционную активность сорбента, который приобретает многомерную пористую структуру с размерами пор от 1 до 50 нм. Наличие азотных групп в сорбенте подтверждаются методом SEM и XPS анализа, при котором были изучены элементный состав и морфология образцов.

Способ осуществляется:

ПРИМЕР 1. Способ осуществляют следующим образом. Промытую и высушенную биомассу карбонизируем при 500°C в течение 1 часа в потоке инертного газа (N₂), с последующей физической активацией при температуре 700°C и в течение 2 часов в стальном реакторе с подачей паров воды.

После полученный сорбционный материал промывается дистиллированной водой и помещается в сушильный шкаф на 2-4 часа при температуре 105°C в зависимости от объема материала.

ПРИМЕР 2. Процесс осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что температура физической активации составляет 800°C.

ПРИМЕР 3. Процесс осуществляют аналогично примеру 1, за исключением того, что температура физической активации составляет 850°C.

ПРИМЕР 4. Способ осуществляют следующим образом: промытую и высушенную биомассу карбонизируем при 500°C в течение 1 часа с последующей физической активацией при температуре 800°C и в течение 2 часов в трубчатом горизонтальном реакторе CVD с подачей инертного газа (N₂) расходом 250 см³/мин. В трубчатом реакторе проводится процесс обезвоживания исходной биомассы, сопровождающийся удалением воды ≤ 300°C, его деполимеризацией и частичным разложением в интервале температур от 700-800°C, декарбоксилирования с образованием пиролизных смол при сочетании процессов дегидратации и декарбонилирования.

После полученный сорбционный материал промывается дистиллированной водой и ставятся в сушильный шкаф на 24 часа при температуре 105°C.

ПРИМЕР 5. Процесс осуществляют аналогично примеру 4, за исключением того, что карбонизированная при 500°C биомасса подвергается химической активации путем добавления КОН. Соотношение карбонизированная биомасса к КОН (1:2) по массе. Взвешанное соотношение подвергается измельчению и перемешиванию в лабораторной мельнице, затем производим пиролиз при 800°C в течение 2 часов в трубчатом горизонтальном реакторе CVD с подачей инертного газа (N₂) расходом 250 см³/мин.

ПРИМЕР 6. Процесс осуществляют аналогично примеру 5, за исключением того, что после карбонизации при 500°C производится пропитывание карбонизированной биомассы азотсодержащим агентом (CO(NH₂)₂ - мочевиной) гидротермальным методом. Для этого 15г карбонизированной биомассы помещаем в автоклав и заливаем 120 мл 10% раствора мочевины. Автоклав помещаем в сушильный шкаф на 24 часа при температуре 180°C. Альтернативным методом автоклавирования можно использовать микрореактор со схожими параметрами (180°C, давление 5 Мпа). Полученную пропитанную N-группами биомассу сушим 2-4 часа при температуре 105°C и подвергаем химической активации с КОН. Соотношение пропитанная биомасса к КОН (1:2) по

массе. Взвешанное соотношение подвергается измельчению и перемешиванию в лабораторной мельнице, затем производим пиролиз при 800°C в течение 2 часов в трубчатом горизонтальном реакторе CVD с подачей инертного газа (N₂) расходом 250 см³/мин.

ПРИМЕР 7. Полученные образцы по примерам исследуем по физико-химическим параметрам.

Проводим следующие виды анализов: определение элементного состава, определение удельной поверхности, изучение структуры.

Элементный состав образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии SEM EDX, CHNS анализаторе.

Таблица – 1

Элементный состав сорбционного материала при разных температурах активации на примере активированного угля, полученного из рисовой шелухи

Элементный состав	Сорбционный материал при 700°C Образец по примеру 1	Сорбционный материал при 800°C Образец по примеру 2	Сорбционный материал при 850°C Образец по примеру 3
Углерод	43,78	71,04	70,09
Оксид	39,02	18,41	16,41
Кремний	17,09	0,90	0,22

Таблица – 2

Элементный состав сорбционного материала

Элементный состав	Активированный уголь (физическая активация) Образец по примеру 4	Активированный уголь (химическая активация KOH) Образец по примеру 5	Активированный уголь (пропитывание азотом, химическая активация KOH) Образец по примеру 6
Биомасса гречневая шелуха			
Углерод	75,33	88,10	86,106
Кислород	17,30	10,28	9,306
Магний	1,24	-	0,684
Калий	3,12	-	0,224
Кальций	3,69	-	-
Алюминий	-	1,03	-
Биомасса скорлупа грецкого ореха			
Углерод	84,32	79,65	82,4525
Кислород	12,70	16,64	14,8775
Алюминий	-	-	0,505
Кремний	-	-	0,625
Фосфор	2,01	-	-
Биомасса рисовая шелуха			
Углерод	60,27	71,04	88,502

Кислород	21,47	18,41	10,228
Кремний	18,26	0,90	0,27

Удельная поверхность образцов определялось в Сорбтометре М.

Таблица – 3

Удельная поверхность пор при разных методах активации

Показатели	Активированный уголь (физическая активация) %	Активированный уголь (химическая активация КОН)	Активированный уголь (пропитывание азотом, химическая активация КОН)
Биомасса гречневая шелуха			
Удельный площадь поверхности, м ² / г	3,91	1.579,43 (площадь микропор: 1181.14)	494,98
Удельный объем пор, см ³ / г	0,01	0,85 (объем микропор: 0.61)	0,23 (объем микропор: 0.13)
Средний диаметр пор, нм	99,99	21,62	27,08
Биомасса скорлупа грецкого ореха			
Удельный площадь поверхности, м ² / г	71.32	2192.67 (площадь микропор: 1947.85)	2104.13 (площадь микропор: 1868.26)
Удельный объем пор, см ³ / г	0,07	0.78 (объем микропор: 0.67)	0.8237 (объем микропор: 0.65)
Средний диаметр пор, нм	39,74	1.03	1.02
Биомасса рисовая шелуха			
Удельный площадь поверхности, м ² / г	18,71	1.881,84 (площадь микропор: 1064.98)	1.565,01 (площадь микропор: 900.08)
Удельный объем пор, см ³ / г	0,07	1,11 (объем микропор: 0.54)	0,89 (объем микропор: 0.47)
Средний диаметр пор, нм	147,79	23,57	22,76

Сорбционная емкость полученных углей (исходная концентрация йодида 100 мг/л)

Показатели	Активированный уголь (физическая активация) %	Активированный уголь (химическая активация KOH)	Активированный уголь (пропитывание азотом, химическая активация KOH)
Биомасса гречневая шелуха			
q _e (мг/г)	-	457,2	463,0
Биомасса скорлупа грецкого ореха			
q _e (мг/г)	-	460,5	459,4
Биомасса рисовая шелуха			
q _e (мг/г)	-	462,7	463,0

Как показано в таблице-1, пористая матрица сорбента - это обработанная в инертной среде при давлении ниже атмосферного лужга зерен риса с содержанием в матрице кремния достигает 17 мас.% и углерода 70-71 мас.%. Опираясь на данные показатели, можем сказать, что самая оптимальная температура для получения сорбционного материала 800-850°C при подаче дополнительного потока воздуха. Полученный сорбционный материал при температуре 800°C является пористым (таб.2) и наноразмерным.

Удельная поверхность и адсорбционные свойства полученного материала повышается от 800°C до 850°C, и далее не превышает самый высокий показатель. Полученный наноструктурированный сорбционный материал будет применяться для очистки промышленных сточных вод от различных химических загрязнений, в частности от радионуклидов на примере радиоактивного йода.

В заключении, по результатам сравнения трех типов активированных углей на основе (гречневой шелухи, скорлупы грецкого ореха и рисовой шелухи) наиболее эффективными являются сорбенты на основе гречневой шелухи и рисовой шелухи, пропитанные азотсодержащими группами. В случае активированного угля на основе скорлупы грецкого ореха, активированные угли, полученные

методом химической активации KOH были эффективнее в процессе сорбции йодид ионов.

ФОРМУЛА ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ

Способ получения сорбента, включающий пропитку углеродсодержащего материала азотсодержащим агентом, карбонизацию, активацию, *отличающийся* тем, что сначала углеродсодержащий материал, в качестве которого используют биомассу - гречневую или рисовую шелуху, или скорлупу грецкого ореха, карбонизируют при 500°C в течение 1 часа, пропитку карбонизированной биомассы азотсодержащим агентом - мочевиной проводят гидротермальным методом, для чего карбонизированную биомассу помещают в автоклав или микрореактор и заливают 10% раствором мочевины, автоклав помещают в сушильный шкаф на 24 часа при температуре 180°C и давлении 5 Мпа, полученную пропитанную N-группами биомассу сушат 2-4 часа при температуре 105°C и подвергают химической активации с KOH, при соотношении пропитанная биомасса к KOH 1:2, при температуре 800°C в течение 2 часов в трубчатом горизонтальном реакторе с подачей азота (N₂) с расходом 250 см³/мин.