

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **6118**
(13) **С1**
(51)⁷ **С 08J 5/20, 7/06**

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТОГО ИОНООБМЕННОГО
МАТЕРИАЛА**

(21) Номер заявки: 970240

(22) 1997.05.08

(46) 2004.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный уни-
верситет информатики и радиоэлек-
троники" (ВУ)

(72) Авторы: Лыньков Леонид Михайлович;
Глыбин Василий Порфирьевич; Сели-
верстова Тамара Семеновна; Богуш Ва-
дим Анатольевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образо-
вания "Белорусский государственный
университет информатики и радио-
электроники" (ВУ)

(57)

Способ получения волокнистого ионообменного материала, включающий активацию полиакрилонитрильных волокон или полотен из них путем обработки смесью серной кислоты и сернокислого гидроксиламина с одновременной нейтрализацией щелочью или содой до слабокислой среды, **отличающийся** тем, что активированный волокнистый материал подвергают поочередной обработке от 4 до 10 раз водными растворами, содержащими ионы Fe(III) или Cu(II) и ферроцианид калия, с промежуточной промывкой деионизированной водой после каждой стадии обработки.

(56)

SU 1705310 A1, 1992.

US 4720422, 1988.

JP 01015134 A, 1989.

RU 2054316 C1, 1996.

RU 2007210 C1, 1994.

RU 2033240 C1, 1995.

JP 63130137 A, 1988.

JP 02207839 A, 1990.

Изобретение относится к способу получения волокнистого ионообменного материала на основе модифицированных полиакрилонитрильных волокон (ПАН) и может быть использовано для получения хемосорбционных материалов для очистки жидких сред, в частности, для извлечения и концентрирования ионов цезия, рубидия и таллия.

Известны способы получения волокнистых ионообменных материалов на основе ПАН, заключающиеся в гидроксиаминировании и гидразицировании с последующим омылением [1, 2]. В связи с аварией на Чернобыльской АЭС в странах СНГ, в том числе и в Республике Беларусь, возникла необходимость в очистке различных сред от радионуклидов цезия. Получаемые по способам [1, 2] ионообменные материалы не пригодны для этой цели.

ВУ 6118 С1

Известны селективные сорбенты цезия - неорганические иониты - ферроцианиды d-элементов [3-5]. Недостатками неорганических ионитов являются: трудность получения в гранульном виде, пептизация, замедленная кинетика ионообменных процессов. Поэтому в настоящее время проводятся работы по получению неорганических ионитов, нанесенных на текстильные материалы. Известны способы получения селективных сорбентов цезия - ферроцианидов, осажденных на поверхность целлюлозы методом пропитки [6, 7]. Недостатками этих способов являются: невозможность получения прочно связанных с поверхностью волокна тонких слоев неорганического ионита, пептизация (и как следствие - вымывание неорганической составляющей с поверхности волокна), а также неустойчивость целлюлозных волокон в кислых средах вследствие деструкции за счет гидролиза гликозидных связей.

Наиболее близким к предполагаемому способу получения ионообменного материала по технической сущности и достигаемому результату является способ, включающий обработку отходов трикотажного и швейного производства на основе полиакрилонитрильных волокон смесью растворов серной кислоты и сернокислого гидроксиламина в массовом соотношении 1:17 соответственно при модуле ванны 50 с одновременной нейтрализацией щелочью или содой до слабокислой среды при нагревании до 40-50° в течение 25-30 мин [1].

Недостатком данного способа является низкая сорбционная емкость по отношению к цезию.

Задачей предлагаемого изобретения является получение волокнистого ионообменного материала для извлечения цезия. Для осуществления поставленной задачи предлагается способ получения волокнистого ионообменного материала, включающий активацию полиакрилонитрильных волокон или полотен из них путем обработки смесью серной кислоты и сернокислого гидроксиламина с одновременной нейтрализацией щелочью или содой до слабокислой среды и поочередную обработку активированного волокна водными растворами, содержащими ионы Cu(II) или Fe(III), и ферроцианидом калия $K_4[Fe(CN)_6]$ с промежуточной промывкой деионизированной водой на каждой стадии поочередных обработок. Количество поочередных обработок находится в интервале 4-10.

Отличительной особенностью предлагаемого способа является поочередная обработка специально активированных полиакрилонитрильных волокон растворами солей d-элементов и ферроцианида калия.

К преимуществам заявляемого способа следует отнести: 1) высокую обменную емкость получаемого ионообменного волокнистого материала по отношению к цезию; 2) возможность получения прочно связанных с поверхностью волокна тонких слоев неорганического ионита; 3) устойчивость ионообменного материала в кислых средах.

Способ получения волокнистого ионообменного материала на основе специально активированных полиакрилонитрильных волокон с нанесенными на них ферроцианидами d-элементов поочередной обработкой растворами, содержащими ионы d-элементов, и ферроцианида калия предлагается впервые.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример. 1 г полиакрилонитрильных волокон обрабатывают 50 мл раствора 1, содержащего 257 г/л NH_2OH 0,5 SO_4 и 15 г/л H_2SO_4 , затем добавляют 50 мл водного раствора NaOH концентрации 124 г/л. Нагревают до 50 °С в течение 30 мин. Отмывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Затем обрабатывают 50 мл 4-6 % раствора соли Cu^{2+} при комнатной температуре в течение 120 мин, отмывают волокна до отрицательной реакции на ионы Cu^{2+} . После чего волокна обрабатывают 50 мл 4-6 %-ого раствора ферроцианида калия при комнатной температуре в течение 5 мин и промывают до отрицательной реакции на ферроцианид-ионы. Поочередную обработку растворами, содержащими Cu^{2+} и ферроцианид калия, повторяют несколько раз, причем длительность повторных обработок раствором Cu^{2+} равна 5 мин.

ВУ 6118 С1

Остальные примеры выполнены аналогично и отличаются от приведенного примера параметрами обработки, которые приведены в таблице.

Сравнительная характеристика ионообменных свойств волокнистых ионообменных материалов, получаемых по предлагаемому способу и прототипу

Пример	Ферроцианид d-элемента	Количество циклов обработки	Емкость по цезию, мг-экв/г
1	Cu(II)	4	0,30
2	Cu(II)	7	0,87
3	Cu(II)	10	0,90
4	Cu(II)	3	0,07
5	Cu(II)	11	0,90
6	Fe(III)	4	0,29
7	Fe(III)	7	0,86
8	Fe(III)	10	0,88
9	Fe(III)	3	0,06
10	Fe(III)	11	0,88
11 (прототип)	—	—	0,01

Из примеров и данных таблицы видно, что полученные ионообменные волокнистые материалы обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к цезию по сравнению с прототипом.

Источники информации:

1. А. с. СССР 1705310 А1, МПК С 08J 5/20, 11/0,4 С 08F 8/00, 1989.
2. Зверев М.А. Хемосорбционные волокна. - М.: Химия, 1981. - С. 191.
3. Amphlett C.B. Inorganic ion exchanges. - Amsterdam - London - N.Y., 1964. - P. 188.
4. Химия ферроцианидов / Тананаев И.В., Сейфер Г.В., Харитонов Ю.Я. и др. - М.: Наука, 1971. - С. 320.
5. Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А. и др. Прикладная химия, 1975. - Т. 48. - № 1. - С. 54-59.
6. Саксонова С.Р., Кононенко В.И., Шубин А.С. и др. Изв. РАН. Сер. хим. - 1992. - № 3. - С. 565-567.
7. Мильгранд В.Г. и др. Неорганическая химия, 1972. - Т. 39. - № 7. - С. 1456.