



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 11/04 (2024.01); C22B 3/24 (2024.01); B01D 15/00 (2024.01); B01J 20/285 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023129384, 14.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.11.2023

Дата регистрации:
25.06.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.11.2023

(45) Опубликовано: 25.06.2024 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Мельник Екатерина Андреевна (RU),
Сафронова Валерия Александровна (RU),
Петрова Юлия Сергеевна (RU),
Неудачина Людмила Константиновна (RU),
Пестов Александр Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2524038 C1, 27.07.2014.

МЕЛЬНИК Е.А. и др. Селективная сорбция
ионов серебра из водных растворов поли(N-
тиокарбамоил-3-
аминопропилсилсесквioxсаном). Эталоны.
Стандартные образцы. 2022, т.18, N2, с.57-71.
RU 2055920 C1, 10.03.1996. SU 1459706 A1,
23.02.1989. RU 2076068 C1, 27.03.1997. SU
1090742 A1, 07.05.1984. US 6428679 B1,
06.08.2002.

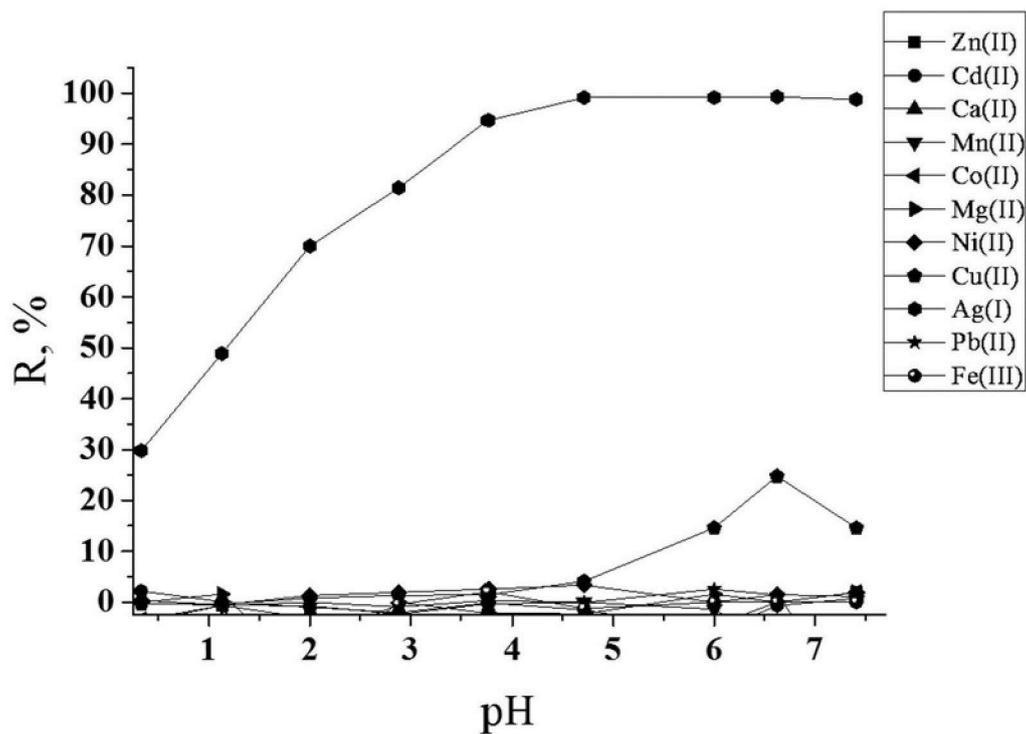
(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПОСРЕДСТВОМ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СОРБЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов и может быть использовано в практике научно-исследовательских, аналитических и производственных лабораторий. Ионы серебра извлекают из многокомпонентных азотнокислых растворов, показатель кислотности среды которых находится в диапазоне от 1 до 2, посредством использования органического сорбента. Концентрация ионов сопутствующих металлов в многокомпонентном азотнокислом растворе составляет от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. В качестве сорбента используют

тиокарбамоилированный полиметилстирол, полная динамическая сорбционная емкость которого составляет 0,16 ммоль/г, а динамическая сорбционная емкость до проскока - 0,10 ммоль/г. Скорость пропускания раствора через сорбент 2 см³/мин. Десорбцию сорбированных ионов серебра осуществляют путем пропускания азотнокислого раствора тиомочевины через слой сорбента. После стадии десорбции сорбент применяют повторно для извлечения ионов серебра. Способ позволяет селективно извлекать ионы серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов с возможностью

последующей регенерации поверхности применения. 6 ил.
органического сорбента с целью его повторного



Фиг.6

RU 2821533 C1

RU 2821533 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
B01J 20/285 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 11/04 (2024.01); C22B 3/24 (2024.01); B01D 15/00 (2024.01); B01J 20/285 (2024.01)(21)(22) Application: **2023129384, 14.11.2023**(24) Effective date for property rights:
14.11.2023Registration date:
25.06.2024

Priority:

(22) Date of filing: **14.11.2023**(45) Date of publication: **25.06.2024** Bull. № 18

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Melnik Ekaterina Andreevna (RU),
Safronova Valeriya Aleksandrovna (RU),
Petrova Yuliya Sergeevna (RU),
Neudachina Lyudmila Konstantinovna (RU),
Pestov Aleksandr Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Uralskij federalnyj universitet
imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. Eltsina"
(RU)**(54) **METHOD OF EXTRACTING SILVER IONS FROM MULTICOMPONENT NITRIC ACID SOLUTIONS USING ORGANIC SORBENT**

(57) Abstract:

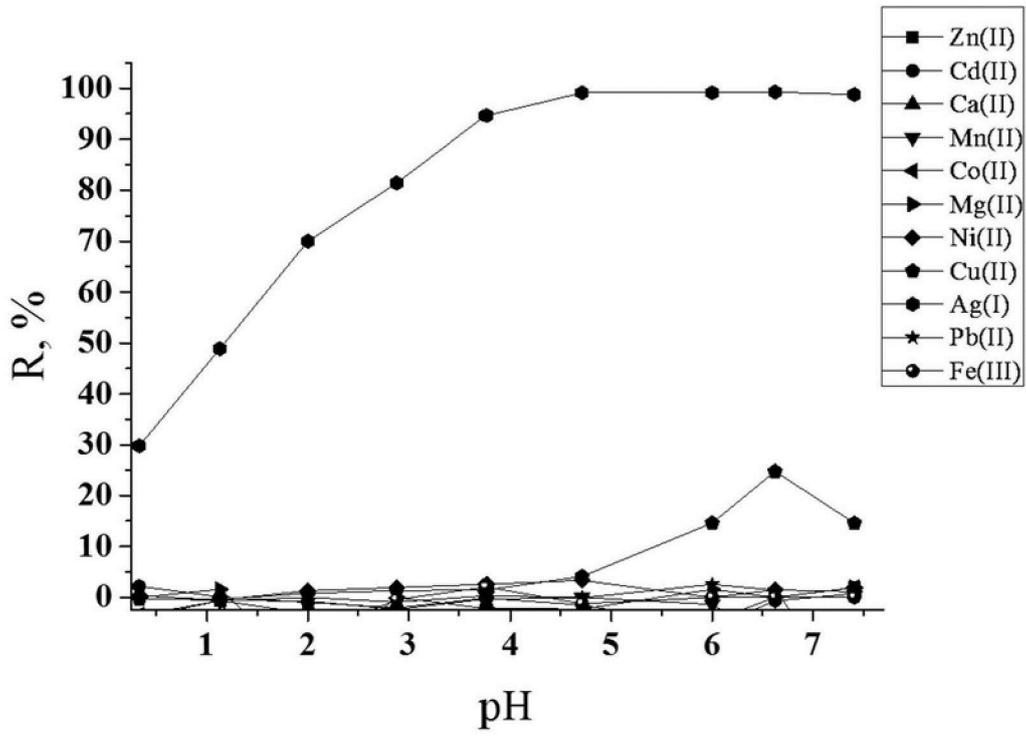
FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to extraction of silver ions from multicomponent nitric acid solutions and can be used in research, analytical and industrial laboratories. Silver ions are extracted from multicomponent nitric acid solutions, medium acidity index of which is in range from 1 to 2, by using an organic sorbent. Concentration of ions of accompanying metals in multicomponent nitric acid solution ranges from $1 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Sorbent used is thiocarbamoylated polymethylstyrene, full dynamic sorption capacity of which is 0.16 mmol/g, and

dynamic sorption capacity before breakthrough is 0.10 mmol/g. Rate of passing the solution through sorbent is 2 cm³/min. Desorption of sorbed silver ions is carried out by passing thiourea nitrate solution through a sorbent layer. After the desorption step, the sorbent is reused to extract silver ions.

EFFECT: method enables selective extraction of silver ions from multicomponent nitrate solutions with the possibility of subsequent regeneration of the surface of the organic sorbent in order to reuse it.

1 cl, 6 dwg



Фиг.6

RU 2821533 C1

RU 2821533 C1

Изобретение относится к области извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов и может быть использовано в практике научно-исследовательских, аналитических и производственных лабораторий.

5 Серебро существует в различных формах, особенно токсичной является форма Ag^+ . Низкое значение концентрации серебра (I) в различных объектах (объектах окружающей среды, биологических пробах и т.д.) наряду со сложностью их состава определяет необходимость использования методов разделения и концентрирования на стадии пробоподготовки. Наиболее распространенным методом концентрирования является сорбция с использованием комплексообразующих материалов. Пригодными для сорбции 10 ионов серебра являются материалы на органических и неорганических матрицах, функционализированные серосодержащими группами, например, дитиооксамидными, тиольными или тиомочевинными. При этом тиомочевинные группы выгодно отличаются высоким содержанием электронодонорных атомов азота и серы в своем составе, а сорбенты, их содержащие, простотой синтеза.

15 В качестве прототипа выбран способ извлечения ионов серебра из низкоконцентрированных растворов азотнокислого серебра посредством использования органического сорбента. Матрицей данного сорбционного материала является полимерное волокно, подвергнутое функционализации тиоамидными группами. Способ извлечения основан на хемосорбционном взаимодействии ионов серебра и 20 поверхностных тиоамидных групп сорбента в динамическом режиме сорбции. В качестве растворов, из которых осуществляют извлечение ионов серебра, используют сточные воды промышленных производств или технологические растворы, применяемые при получении текстильных материалов с антимикробными свойствами [RU2524038, дата публикации: 27.07.2014 г.].

25 Недостатком прототипа является невозможность очистки сорбента после стадии сорбции с сохранением его первоначальных сорбционных свойств. Причиной является сжигание сорбента с извлеченным металлом в атмосфере воздуха с целью получения металлического серебра. Кроме того, в прототипе представлены сведения о 30 селективности сорбента в присутствии только Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , что ограничивает его применение в извлечении ионов серебра из многокомпонентных растворов. Совокупно указанные недостатки снижают эффективность способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

35 Техническая проблема, на решение которой направлено изобретение, заключается в повышении эффективности способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

40 Технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в селективном извлечении ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов с возможностью последующей регенерации поверхности органического сорбента с целью его повторного применения.

Дополнительный технический результат, на достижение которого направлено изобретение, заключается в повышении результативности способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

Сущность изобретения заключается в следующем.

45 Способ извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов посредством использования органического сорбента включает хемосорбционное взаимодействие ионов серебра и поверхностных тиомочевинных групп органического сорбента в динамическом режиме сорбции при фиксированной скорости пропускания многокомпонентных азотнокислых растворов. В отличие от прототипа в

рассматриваемом способе в качестве органического сорбента используют тиокарбамоилированный полиметилстирол, полная динамическая сорбционная емкость которого составляет 0,16 ммоль/г, а динамическая сорбционная емкость до проскока составляет 0,10 ммоль/г, показатель кислотности среды раствора, из которого реализуется извлечение ионов находится в диапазоне от 1 до 2, скорость пропускания раствора через сорбент составляет 2 см³/мин, а концентрация ионов сопутствующих металлов в многокомпонентном азотнокислом растворе составляет от 1·10⁻⁵ до 1·10⁻² моль/дм³, при этом элюирование сорбированных ионов серебра с поверхности сорбента осуществляют путем пропускания через слой сорбента азотнокислого раствора тиомочевины, а после стадии десорбции сорбент применяют повторно для извлечения ионов серебра.

Органический сорбент представляет собой полиметилстирол с привитыми тиомочевинными группами. При этом для улучшения селективных свойств органического сорбента и повышения степени извлечения серебра(I) сорбцию проводят из многокомпонентных азотнокислых растворов при фиксированном значении показателя кислотности среды (рН), значение которого может варьироваться в диапазоне от 1 до 2. В интервале рН от 1 до 2 возможно добиться значительного повышения степени извлечения ионов серебра при минимальном влиянии ионов неблагородных металлов. В случае, если значение данного параметра будет выходить из представленного диапазона, то указанный эффект наблюдаться не будет. Для обеспечения возможности регенерации поверхности сорбента с целью его повторного применения с сохранением селективных свойств после стадии сорбции проводят десорбцию сорбированных ионов серебра путем пропускания через слой сорбента азотнокислого раствора тиомочевины.

Извлечение ионов серебра - процесс селективной сорбции ионов драгоценного металла. Многокомпонентный азотнокислый раствор представляет собой раствор с заранее установленным значением кислотности среды, содержащий такие ионы, как Ag⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺. При этом значение концентрации ионов неблагородных металлов может превышать значение концентрации ионов серебра и составлять от 1·10⁻⁵ до 1·10⁻² моль/дм³.

Хемосорбционное взаимодействие ионов серебра и поверхностных тиомочевинных групп сорбента обеспечивает возможность поглощения сорбентом исключительно ионов серебра в процессе пропускания раствора, содержащего ионы неблагородных металлов, через сорбент. Для достижения наилучших сорбционных возможностей органического сорбента и повышения степени извлечения серебра (I), при реализации данного способа извлечение проводят при постоянной скорости пропускания раствора через сорбент. Тем самым осуществляют динамический режим сорбции. При этом для достижения максимальной селективности сорбента и повышения степени извлечения серебра (I) скорость пропускания раствора через сорбент не может быть больше 2 см³/мин.

Полная динамическая сорбционная емкость - это емкость, соответствующая количеству сорбируемого сорбентом иона металла до момента выравнивания концентраций входящего и выходящего растворов. При реализации настоящего способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов полная динамическая сорбционная емкость сорбента составляет 0,16 ммоль/г. Динамическая сорбционная емкость до проскока - это емкость, соответствующая количеству

извлекаемого сорбентом иона металла в процессе сорбции до момента его проскока в фильтрат. При реализации способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов динамическая сорбционная емкость сорбента до проскока составляет 0,10 ммоль/г. Данные сорбционные характеристики подтверждают, что сорбент способен извлекать достаточно большое количество металла, что позволяет говорить о том, что использование тиокарбамоилированного полиметилстирола в описанных выше условиях позволяет повысить результативность способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

Для обеспечения возможности очистки поверхности сорбента от сорбировавшихся ионов серебра с целью его повторного применения с сохранением селективных свойств после стадии сорбции сорбент промывают азотнокислым раствором тиомочевины.

Изобретение может быть выполнено из доступных материалов с помощью известных средств, что свидетельствует о его соответствии критерию патентоспособности «промышленная применимость».

Изобретение характеризуется ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, отличающейся тем, что в качестве органического сорбента используют тиокарбамоилированный полиметилстирол, полная динамическая сорбционная емкость которого составляет 0,16 ммоль/г, а динамическая сорбционная емкость до проскока составляет 0,10 ммоль/г, показатель кислотности среды раствора, из которого реализуется извлечение ионов серебра, может варьироваться в диапазоне от 1 до 2, при этом для десорбции сорбировавшихся ионов серебра через слой сорбента пропускают азотнокислый раствор тиомочевины. После стадии десорбции сорбент может быть применен повторно для извлечения ионов серебра.

Совокупность существенных признаков изобретения позволяет количественно извлекать ионы серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов. Это достигается за счет высокой селективности используемого сорбента по отношению к ионам серебра при заявленном значении pH раствора. Также, это позволяет увеличить КПД способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов за счет наличия возможности многократного использования предложенного типа сорбента.

Благодаря этому обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в селективном извлечении ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов с возможностью последующей регенерации поверхности органического сорбента с целью его повторного применения. Вследствие чего повышается эффективность способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

Изобретение обладает ранее неизвестной из уровня техники совокупностью существенных признаков, что свидетельствует о его соответствии критерию патентоспособности «новизна».

Из уровня техники не известен способ извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов, где в качестве органического сорбента используют тиокарбамоилированный полиметилстирол, который обеспечивает селективное извлечение ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов с последующей десорбцией сорбировавшихся ионов азотнокислыми растворами тиомочевины, полная динамическая сорбционная емкость 0,16 ммоль/г, динамическая сорбционная емкость до проскока 0,10 ммоль/г. Показатель кислотности раствора, из которого происходит извлечение, может находиться в диапазоне от 1 до 2.

Ввиду этого изобретение соответствует критерию патентоспособности

«изобретательский уровень».

Изобретение поясняется следующими фигурами.

Фиг. 1 - Схема получения тиокарбамоилированного полиметилстирола.

Фиг. 2 - Химическое строение сорбента, $n=0,33$, $m=0,67$.

5 Фиг. 3 - Таблица с используемыми модельными растворами.

Фиг. 4 - Динамическая выходная кривая сорбции серебра из многокомпонентного раствора №2, при массе сорбента, составляющей 0,0100 г, и диаметре частиц сорбента, составляющем $0,100 > d > 0,071$ мм.

10 Фиг. 5 - Динамические выходные кривые сорбции серебра из многокомпонентных растворов, в частности из индивидуального раствора №10 и многокомпонентного раствора №11 при массе сорбента, составляющей 0,0500 г, и диаметре частиц сорбента, составляющем $0,100 > d > 0,071$ мм.

15 Фиг. 6 - Зависимость степени извлечения серебра от показателя кислотности среды (рН) многокомпонентных растворов № 1-9, при массе сорбента, составляющей 0,0100 г, и диаметре частиц сорбента, составляющем $d < 0,071$ мм.

Для иллюстрации возможности реализации и более полного понимания сути изобретения ниже представлен вариант его осуществления, который может быть любым образом изменен или дополнен, при этом настоящее изобретение ни в коем случае не ограничивается представленным вариантом.

20 Перед началом извлечения ионов серебра осуществляют синтез сорбента.

Поли(п-хлорметилстирол) обрабатывают тиомочевинной следующим образом: смесь 16 см^3 1,4-диоксана, 2,5 г (0,01 моль) поли(п-хлорметилстирола), 0,6 г (1,65 ммоль) тетрабутиламмония йодистого и 2,5 г (0,033 моль) тиомочевины нагревают с обратным холодильником на бане с температурой 150°C в течение 18 ч. После охлаждения
25 полученный продукт диспергируют в 50 см^3 воды, осадок отфильтровывают, промывают его водой до отсутствия в промывных водах роданид-иона и сушат до постоянной массы при комнатной температуре. Выход сорбента составил 3,2 г (98 %), степень функционализации составила 1,00.

30 Схема получения тиокарбамоилированного полиметилстирола представлена на Фиг. 1

Химическое строение сорбента отображается общей формулой, представленной на Фиг. 2.

35 После этого сорбент вымачивают в течение часа в растворе $0,1 \text{ моль/дм}^3$ азотной кислоты для того, чтобы исключить наличие хлорид-ионов на поверхности сорбента. Далее сорбент промывают деионизованной водой, промывание прекращают, когда рН промывных вод становится равным 7. После этого сорбент сушат на воздухе до постоянной массы.

40 В процессе работы с сорбентом используют модельные растворы согласно таблице, представленной на Фиг. 3. Все растворы готовят с использованием деионизованной воды, вся химическая посуда должна быть промыта деионизованной водой.

45 Для точного определения количества выделенного серебра определяют полную динамическую емкость и динамическую емкость до проскока сорбента. Для этого через концентрирующий патрон (диаметр патрона составляет 0,5 см, высота патрона составляет 2,0 см), заполненный 0,1 г сорбента (диаметр частиц сорбента составляет $0,125 > d > 0,100$ мм, высота сорбционного слоя составляет 5 мм) со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ пропускают модельный раствор № 3. Фильтрат собирают порциями по 15 см^3 в заранее подготовленную чистую химическую посуду. Полученная динамическая выходная

кривая сорбции серебра представлена на Фиг. 4.

Для сравнительного анализа эффективности способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов предложенный способ извлечения реализуют:

5 - по отношению к раствору, содержащему только ионы серебра. Через концентрирующий патрон (диаметр патрона составляет 0,5 см, высота патрона составляет 2,0 см), заполненный 0,0500 г сорбента (диаметр частиц сорбента составляет $0,125 > d > 0,100$ мм, высота сорбционного слоя составляет 2,5 мм) со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ пропускают модельный раствор № 10. Фильтрат собирают порциями по 15 см^3 в заранее подготовленную чистую химическую посуду. Полученные результаты представлены на Фиг.5;

15 - по отношению к многокомпонентному раствору. Через концентрирующий патрон (диаметр патрона составляет 0,5 см, высота патрона составляет 2,0 см), заполненный 0,1 г сорбента (диаметр частиц сорбента составляет $0,125 > d > 0,100$ мм, высота сорбционного слоя составляет 5 мм) со скоростью $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ пропускают модельный раствор № 11. Фильтрат собирают порциями по 15 см^3 в заранее подготовленную чистую химическую посуду. Полученные результаты представлены на Фиг. 5.

20 Раствор № 11 имеет pH 2, так как при увеличении кислотности раствора возрастает влияние ионов посторонних металлов по отношению к серебру, присутствующих в многокомпонентном азотнокислом растворе. Зависимость степени извлечения серебра от pH раствора представлена на Фиг. 6.

25 После стадии сорбции сорбент в патроне промывают деионизованной водой. Далее через патрон с сорбентом со скоростью $1 \text{ см}^3/\text{мин}$ пропускают 10 см^3 азотнокислого раствора тиомочевины (концентрация азотной кислоты составляет 0,1 моль/дм³, концентрация тиомочевины составляет 0,3 моль/дм³). Фильтрат собирают в заранее подготовленную чистую химическую посуду.

30 Как видно из графика, представленного на Фиг. 5, селективные свойства использованного в данном способе сорбента позволяют сорбировать ионы серебра из многокомпонентного азотнокислого раствора на таком же уровне, как и из азотнокислого раствора, не содержащего ионы неблагородных металлов.

35 Таким образом, обеспечивается достижение технического результата, заключающегося в селективном извлечении ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов с возможностью последующей регенерации поверхности органического сорбента с целью его повторного применения, следовательно, совокупность данных признаков способствует повышению эффективности способа извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов.

40 (57) Формула изобретения

Способ извлечения ионов серебра из многокомпонентных азотнокислых растворов посредством использования органического сорбента, включающий хемосорбционное взаимодействие ионов серебра и поверхностных тиомочевинных групп сорбента в динамическом режиме сорбции с использованием органического сорбента при фиксированной скорости пропускания раствора, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют тиокарбамоилированный полиметилстирол, полная динамическая сорбционная емкость которого составляет 0,16 ммоль/г, а динамическая сорбционная емкость до проскока - 0,10 ммоль/г, показатель кислотности среды раствора, из которого

извлекают ионы серебра, находится в диапазоне от 1 до 2, скорость пропускания раствора через сорбент составляет $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, при этом концентрация ионов сопутствующих металлов в многокомпонентном азотнокислом растворе составляет от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, для десорбции сорбированных ионов серебра через слой сорбента пропускают азотнокислый раствор тиомочевины, а после стадии десорбции сорбент применяют повторно для извлечения ионов серебра.

10

15

20

25

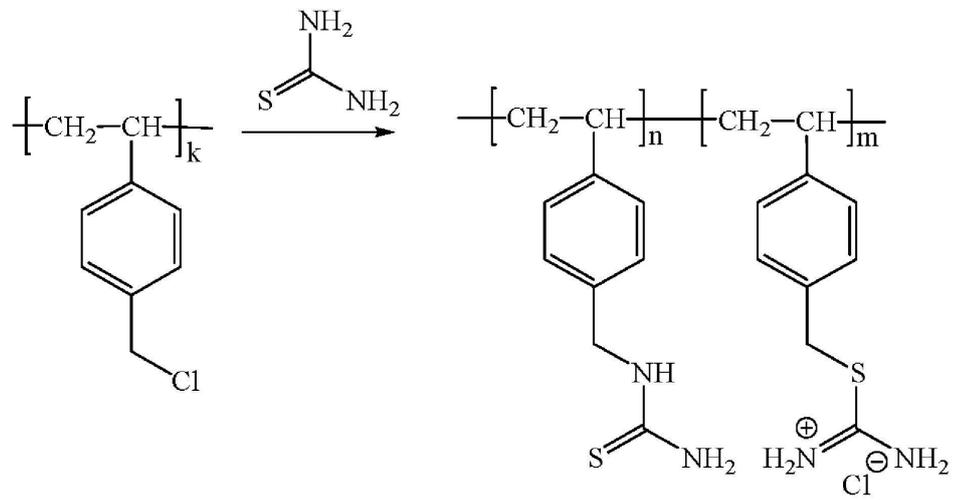
30

35

40

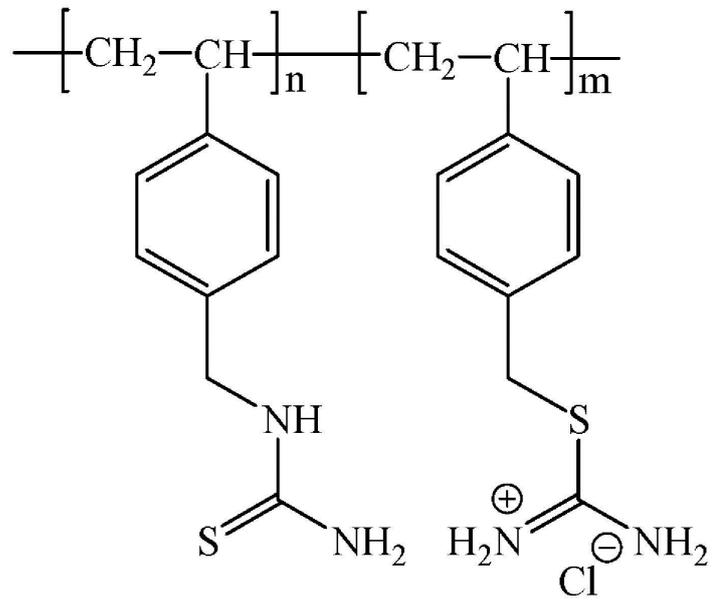
45

1



Фиг.1

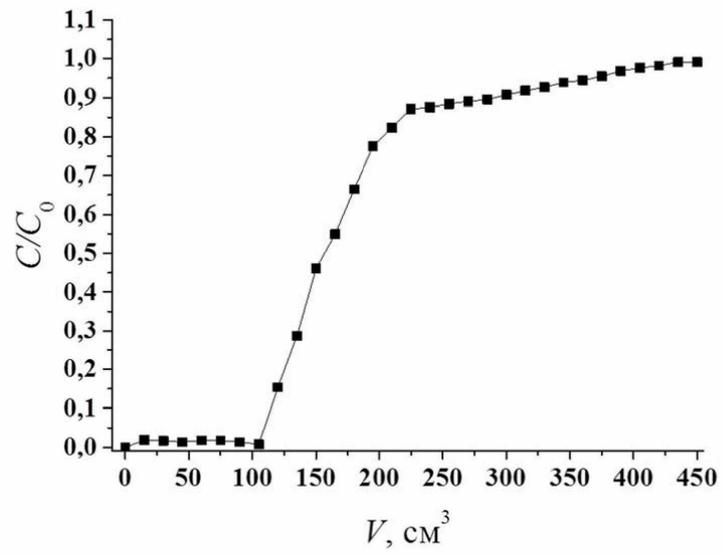
2



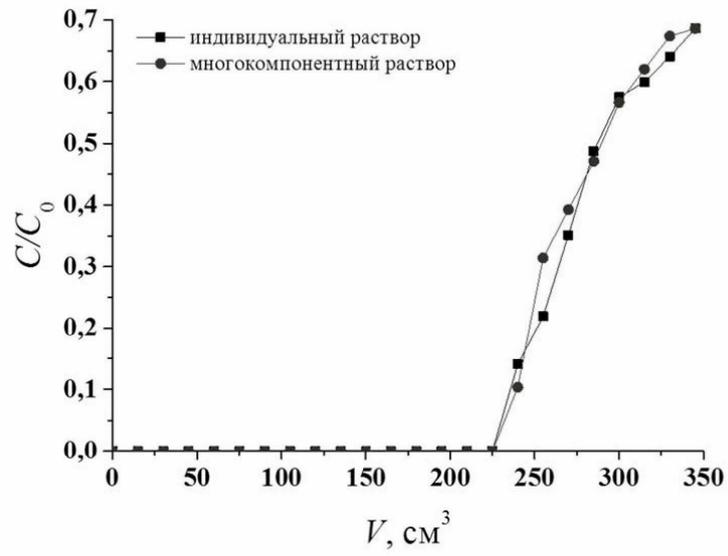
Фиг.2

№	Реактивы для регулирования уровня pH	pH раствора	Ионы металлов	Концентрация, моль/дм ³	
1	HNO ₃	0	Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺	1·10 ⁻⁴	
2		1		1·10 ⁻⁴	
3		2		1·10 ⁻⁴	
4	Аммиачно-ацетатный буферный раствор	3		1·10 ⁻⁴	
5		4		1·10 ⁻⁴	
6		5		1·10 ⁻⁴	
7		6		Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺	1·10 ⁻⁴
8		7		1·10 ⁻⁴	
9		8		1·10 ⁻⁴	
10	HNO ₃	2		Ag ⁺	1·10 ⁻⁵
11	HNO ₃	2	Ag ⁺	1·10 ⁻⁵	
			Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺	1·10 ⁻²	

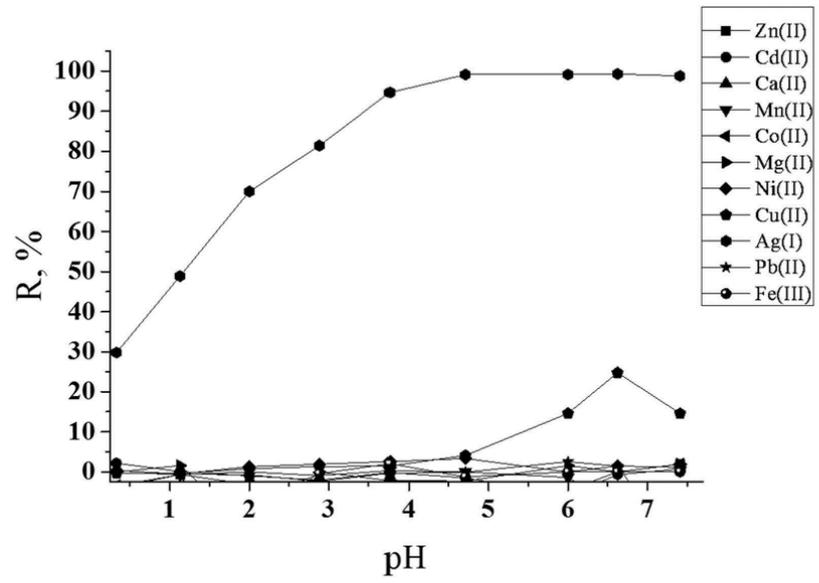
Фиг. 3



Фиг.4



Фиг. 5



Фиг.6