



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **N. 160213**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. Cl.⁴ C 08 F 8/40, B 01 J 45/00

(21) Patentsøknad nr. **833826**
(22) Inngivelsesdag 20.10.83
(24) Løpedag 21.02.83
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ROHM AND HAAS COMPANY,**
Independence Mall West,
Philadelphia, PA 19105,
USA.

(86) Internasjonal søknad nr. PCT/EP83/00043
(86) Internasjonal inngivelsesdag 21.02.83
(85) Videreføringsdag 20.10.83
(41) Alment tilgjengelig fra 20.10.83
(44) Utlegningsdag 12.12.88

(72) Oppfinner **MICHEL ARMAND GILBERT CORNETTE,** Chauny,
JACK CARBONEL, Chauny,
JAQUES EDOUARD AUGUSTE FRANC, Chauny,
PAUL DESIRE ANATOLE GRAMMONT, Chauny,
Frankrike.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 25.02.82, FR, nr. 8203114,
8203115.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **MAKROPORØS CHELATDANNENDE ALKYLAMINOFOSFONIUMHARPIKS,
FREMGANGSMÅTE VED DENS FREMSTILLING OG ANVENDELSE AV
HARPIKSEN FOR RENSING AV SALTOPPLØSNINGER.**

(57) Sammendrag

Nye makroporøse, chelatdannende alkylaminofosfoniumharpikser som oppviser utmerket mekanisk stabilitet og styrke og god kjemisk stabilitet. De utmerker seg ved en tilsynelatende densitet på fra 0,35 til 0,425 g/ml, en granulometri som er mindre enn 0,8 mm, en vannretensjon på fra 50 til 60% i syreformen, en porøsitet på fra 800 til 1100 mm³/g, en total teoretisk kapasitet for tilbinding av calciumioner på høyst 31 g/l harpiks i natriumformen og en motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk som er slik at mer enn 90% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk. Den store motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk, kombinert med en adekvat utvekslingskapasitet, gjør de nye harpikser særlig velegnede for anvendelse i oppløsninger med høy konsentrasjon, såsom konsentrerte elektrolytiske saltoppløsninger. Det beskrives en enkel, effektiv og økonomisk fremgangsmåte som gjør det mulig å skille ut, i form av komplekse kationer, de forurensninger som inneholdes i saltoppløsningene som anvendes ved elektrolytisk fremstilling av klor eller alkalimetaller i membranceller eller diafragmaceller samt ved elektrolytisk fremstilling av klorater.

(56) Anførte publikasjoner Fransk (FR) patent nr. 2442859.
Chemical Abstracts, vol. 80, 1974, 83990 y.
Chemical Abstracts, vol. 93, 1980, 97642 s.

Denne oppfinnelse angår makroporøse chelatdannende alkylaminofosfoniumharpikser med særlig fordelaktige egenskaper, spesielt stor motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk i kombinasjon med en adekvat utvekslingskapasitet. Oppfinnelsen angår dessuten en fremgangsmåte for fremstilling av disse harpikser og en anvendelse av harpiksene for rensing av saltoppløsninger, såsom de konsentrerte saltoppløsninger som anvendes for elektrolytisk fremstilling av klor, klorater og alkalimetallhydroxyder.

De fleste av de kjente ioneutvekslingsharpikser, og spesielt alkylaminofosfoniumharpiksene med en styren-divinylbenzen-grunnmasse, oppviser en begrenset motstandsdyktighet mot de suksessive svellinger og kontraksjoner som finner sted når de overføres fra den regenererte form til den mettede form og omvendt. Det store prosentvise antall sprukne og sønderbrutte kuler eller perler som fås i slike harpiksmasser under deres anvendelse, begrenser i alvorlig grad deres anvendelse, spesielt i meget konsentrerte oppløsninger som krever stor mekanisk motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk. Av denne grunn er deres anvendelse i industrien i slike tilfeller utilfredsstillende og enkelte ganger sogar umulig.

De tre fremgangsmåter som for tiden anvendes industrielt for fremstilling av klor ved elektrolyse av konsentrerte alkalimetallkloridoppløsninger, krever alle en tilfredsstillende overvåking av mengdene av calcium og magnesium som er tilstede som forurensninger i disse oppløsninger. Calciumkonsentrasjonen blir vanligvis redusert til ca. 10 mg/l når kvikksølvceller benyttes, og til ca. 3-5 mg/l for effektiv drift av diafragmaceller. Calciumkonsentrasjonen må imidlertid reduseres til mindre enn 0,05 mg/l, fortrinnsvis til en så lav verdi som 0,02 mg/l, for å oppnå effektiv drift av membranceller. Når membranceller anvendes, bør dessuten magnesiumkonsentrasjonen fortrinnsvis reduseres til mindre enn 0,005 mg/l. Et overskudd av calcium og magnesium utover de angitte grenser reduserer ikke bare ytelsen, men også membranenes brukstid. På tilsvarende måte kreves det saltoppløsninger av høy renhet ved elektrolytisk fremstilling av klorater.

160213

Det er således behov for en praktisk talt fullstendig eliminering av calcium- og magnesiumionene som er tilstede i saltoppløsninger som skal underkastes elektrolyse, slik at det oppnåes en høy grad av renhet (spesielt et calciuminnhold som er lavere enn 0,05 mg/l og fortrinnsvis ca. 0,02 mg/l) ved hjelp av ioneutvekslingsharpikser med chelatdannende egenskaper og under anvendelse av et enkelt, konvensjonelt apparat.

Ved praktisk ioneutveksling er det velkjent at dersom man leder en oppløsning som inneholder énverdige ioner (f.eks. natriumioner) og toverdige ioner (f.eks. calciumioner) - hvilket vil være tilfellet når det gjelder elektrolytiske saltoppløsninger - over en ioneutvekslingsharpiks som foreligger i en egnet ionisk form og som er fullstendig fri for toverdige ioner, får man ved ioneutvekslingskolonnens utløp en oppløsning som ikke lenger inneholder toverdige ioner. For at denne fremgangsmåte skal være teknisk og økonomisk forsvarlig er det imidlertid nødvendig at den anvendte ioneutveksler har en tilstrekkelig stor utnyttbar kapasitet, hvilket vil si at den virkelige mengde toverdige ioner som fastholdes under praktiske driftsbetingelser må være tilstrekkelig stor når ioneutveksleren er i likevekt med den innstrømmende oppløsning. Dersom denne utnyttbare kapasitet er liten, vil volumet av oppløsning som er fri for f.eks. calciumioner, og som oppnås pr. utvekslingssyklus, reduseres, og fremgangsmåten vil ikke være tilfredsstillende i teknisk og økonomisk henseende. Denne utnyttbare kapasitet påvirkes sterkt av diverse faktorer såsom kinetikken ved utvekslingen, ioneutvekslingsharpiksens teoretiske totale kapasitet, konsentrasjonen av ionene i oppløsningen og ioneutvekslerens selektivitet med hensyn til ionene som skal skilles ut.

Det er kjent en relativt ny fremgangsmåte for fjerning av calcium- og magnesiumioner fra alkaliske elektrolysesaltoppløsninger, i henhold til hvilken det foreslås å anvende (a) chelatdannende harpikser av den type som har aminoeddik-

syregrupper podet på styren-butadien-copolymerer, styren-divinylbenzen-copolymerer eller N-glycin-glycidylmethacrylat-copolymerer eller på polymerer av epiklorhydrin eller fortrinnsvis (b) chelatdannende forbindelser såsom aminoeddiksyrederivater, som er adsorbert på inerte bærere såsom 5 aktivert carbon, silicagel, aluminiumoxyd, zeolitt eller adsorberende syntetiske polymerer. Disse chelatdannende forbindelser vil, når de er adsorbert på en inert bærer, oppvise mekanisk styrke og kjemisk stabilitet, og de gir lave produksjonskostnader og god ytelse. Likevel vil anvendelse 10 av disse produkter ikke i noen større grad lette reduksjonen av innholdet av calcium- og magnesiumioner i saltoppløsninger til under 10 mg/l.

I fransk patentsøknad nr. 74.25610 og US patentskrift 15 nr. 4 002 564 beskrives chelatdannende alkylaminofosfoniumharpikser av samme type som den harpiks som er gjenstand for den foreliggende oppfinnelse. Imidlertid oppviser ikke de kjente harpikser en tilstrekkelig stor motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk samtidig med at de har en adekvat utvekslingskapasitet, slik at det er mulig å anvende dem på økonomisk 20 måte for utskillelse av metalliske kationer fra meget konsentrerte oppløsninger.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det nu en makroporøs, chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks 25 som er karakteristisk ved at den har en tilsynelatende densitet på fra 0,35 til 0,425 g/ml, en granulometri mindre enn 0,8 mm, en vannretensjon på fra 50 til 60% i syreformen, en porøsitet på 800-1100 mm³/g, en total teoretisk kapasitet for tilbinding av calciumioner som ikke er større enn 31 g/l 30 harpiks i natriumformen, og en motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk som er slik at mer enn 90% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk, og at den er fremstilt ved at man:

(a) velger kuler av en makroporøs, tverrbundet vinylaromatisk copolymer, hvilke kuler har en porøsitet på fra 35 700 til 1000 mm³/g, en svellevolumfaktor i toluen på fra 1,65 til 1,9 og en størrelse i området fra 0,3 til 0,5 mm,

160213

og er fremstilt ved suspensjonspolymerisering av én eller flere vinylaromatiske monomerer valgt blant styren, vinyltoluen, vinylxylener og blandinger av to eller flere av disse, med et tverrbindingsmiddel valgt blant divinylbenzen, ethylen-
glycoldimethacrylat, trimethylolpropan, trivinylbenzen og blandinger av to eller flere av disse, idet tverrbindingsmidlet er anvendt i en mengde av fra 5 til 12 vekt% av monomeren(e),

(b) (i) klormethylerer copolymerkulene for å innføre en ønsket mengde klor,

(ii) aminerer de klorerte kuler for å danne kloraminerte kuler,

(iii) hydrolyserer de kloraminerte kuler under moderate betingelser med fortynnet syre, og

(iv) alkylfosfonerer de hydrolyserte kuler på en slik måte at det ikke skjer noen sekundær tverrbinding av copolymeren, idet

(c) klormethyleringen, amineringen, hydrolysen og alkylfosfoneringen utføres under slike betingelser og i slike tidsrom at den derved erholdte chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks får de ovenfor angitte egenskaper.

Med oppfinnelsen tilveiebringes det likeledes en fremgangsmåte for fremstilling av den ovenfor beskrevne makroporøse, chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks, hvilken fremgangsmåte utføres som angitt i krav 4's karakteristik.

Videre angår oppfinnelsen en anvendelse av den nye alkylaminofosfoniumharpiks for å fjerne forurensende flerverdige kationer fra oppløsninger inneholdende overveiende énverdige kationer.

Den nye harpiks har vist seg å være særlig anvendelig ved rensning av konsentrerte saltoppløsninger, ved at saltoppløsningen føres gjennom et skikt av kuler som har de ovenfor angitte fysikalske egenskaper, og som spesielt har en maksimal total kapasitet for binding av calciumioner på 31 g/l harpiks i natriumformen.

De vinylaromatiske tverrbundne copolymerer av den

type som utgjør basismaterialet eller grunnmassen, er allerede kjent og benyttes for fremstilling av mange ioneutvekslingsharpikser. For oppfinnelsens formål utgjøres basismaterialet fortrinnsvis av styren som er tverrbundet med divinylbenzen (DVB), idet divinylbenzenet fortrinnsvis anvendes i en mengde av fra 5 til 8 vekt%, beregnet på totalvekten av styren og DVB. Det er også mulig å anvende andre vinylaromatiske forbindelser, såsom vinyltoluen eller vinylxylenene, samt andre tverrbindingmidler, såsom ethylenglycoldimethacrylat, trimethylolpropan eller trivinylbenzen. Også blandinger av tverrbindingmidler kan benyttes, såsom f.eks. en blanding av DVB og fra 4 til 9 vekt% ethylenglycoldimethacrylat, beregnet på blandingens vekt, hvilke blandinger fortrinnsvis kan anvendes i kombinasjon med styren i en mengde av fra 6 til 12 vekt%, beregnet på totalvekten av monomere. Basismaterialet fremstilles i form av makroporøse kuler ved hjelp av en kjent suspensjonspolymerisasjonsprosess.

Ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppnås det harpikser med stor motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk, på grunn av valget av en optimal kombinasjon av de fysikalske egenskaper av den tverrbundne vinylaromatiske copolymer, nemlig av dens granulometri, porøsitet og svellevolum. Dannelsen av copolymer-kuler med de nødvendige fysikalske egenskaper kan sikres gjennom en meget streng regulering av temperaturen ved hvilken suspensjonspolymerisasjonsreaksjonen utføres og varigheten av denne, samt av mengden av tverrbindingmiddel og av arten og mengden av det anvendte poredannende middel.

I det foretrukne tilfelle hvor det benyttes en grunnmasse av styren-divinylbenzen, er disse egenskaper som følger: En porøsitet på mellom 700 og 1000 mm³/g (hvilket svarer til en tilsynelatende densitet på mellom 0,30 og 0,35), en granulometri mellom 0,30 og 0,50 mm og et svellevolum i toluen på mellom 1,65 og 1,90.

Etter at den tverrbundne vinylaromatiske makroporøse grunnmasse er blitt fremstilt i henhold til oppfinnelsen innføres de funksjonelle aminofosfoniumgrupper, idet man suksess-

160213

sivt utfører de kjente trinn bestående av klormethylering, aminering, hydrolyse og alkylfosfonerings. Imidlertid justeres utvekslingskapasiteten av de således erholdte harpikser i henhold til oppfinnelsen gjennom valget av og en streng regulering av betingelsene med hensyn til temperatur, varighet og reagenskonsentrasjoner som anvendes ved utførelsen av de enkelte trinn. Disse driftsbetingelser, som bestemmes således at man oppnår den nevnte kombinasjon av fordeler (dvs. den store motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk og den adekvate kapasitet), utgjør således de karakteristiske trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Således gjør en egnet innstilling av mengdeforholdet mellom de organiske komponenter og vannet under klormethyleringstrinnet det mulig å begrense mengden av klor som bindes i harpiksen.

En regulering av temperaturen ved og varigheten av amineringstrinnet gjør det mulig å begrense dannelsen av funksjonelle aldehydgrupper.

En regulering av varigheten og betingelsene ved hydrolysetrinnet gjør det mulig å regulere utvekslingskapasiteten av den erholdte harpiks og følgelig dennes følsomhet for osmotiske sjokk.

En regulering av varigheten av og temperaturen ved alkylfosfoneringsreaksjonen gjør det også mulig å begrense utvekslingskapasiteten av den erholdte harpiks for således å unngå sekundær tverrbinding av copolymeren og derved unngå en negativ innflytelse på motstandsdyktigheten mot osmotiske sjokk.

I det spesielle tilfelle hvor det foretas alkylfosfonerings av et styren-divinylbenzen-basismateriale, kan klormethyleringen foretas med en blanding av formaldehyd og methanol, mens amineringen kan foretas med en blanding av methylal og hexamethylentetramin, den moderate hydrolyse kan foretas med en fortynnet oppløsning av saltsyre, og alkylfosfonerings kan foretas med en blanding av fosforsyre og formaldehyd. Imidlertid kan også andre nitrogenholdige forbindelser (såsom ammoniakk, aminer, aminerte salter, aminosyrer, osv.) eller andre fosfoneringsmidler (såsom fosfitter, alkyl- eller dialkylfosfitter, fosforhalogenider, osv.) benyttes i de nevnte trinn.

De fysikalske egenskaper av harpiksene fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen bestemmes ved hjelp av de følgende metoder:

- Tilsynelatende tetthet: Forholdet mellom volum og vekt av harpiksen etter tørring ved 60°C i 12 timer.

5 - Granulometri: Sikting av harpiksen under vann på en rekke sikter. De granulometriske fraksjoner oppsamles i målesylindere som er dekket med vann, og sammenpakkes til konstant volum ved stamping.

10 - Vannretensjon: Det foretas en måling av mengden av vann som absorberes i harpiksen når harpiksen anbringes i avionisert vann. Den måles ved at en veiet prøve av harpiks som er blitt bløtet i avionisert vann, og fra hvilken overskuddet av vann som hefter til kulene men ikke er absorbert i dem er blitt fjernet, tørres ved 100°C i 14 timer og veies
15 på ny. Overskuddet av vann fjernes ved å oppvarme kulene ved 100°C i en buchner-trakt dekket med en duk som holdes fuktig.

20 - Total teoretisk kapasitet for binding av calcium-ioner: Denne måling foretas under anvendelse av den følgende metode. En prøve av harpiksen i natriumformen skylles med avionisert vann og sammenpresses så ved å stampes i en målesylinder. Det nøyaktige volum noteres. Harpiksen anbringes i en kolonne. En liter av en puffret calciumkloridoppløsning ledes gjennom kolonnen i løpet av 3 til 4 timer. Sammensetningen av denne oppløsning er $12,7 \text{ g CaCl}_2 + 53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl} +$
25 $250 \text{ ml } 20\%-ig \text{ NH}_4\text{OH}$ spedd ut til én liter. pH-verdien er 10.

Overskudd av calcium fjernes fra kolonnen ved å lede avionisert vann gjennom kolonnen med samme strømningshastighet. Vanligvis er det nødvendig å benytte 100 volumdeler vann pr. volumdel harpiks.

30 Calciumet som er blitt absorbert på harpiksen, elueres så ved at det ledes 230 ml 2N HCl oppløsning gjennom kolonnen i løpet av én time. Denne titreres så med hensyn til calcium under anvendelse av en EDTA-oppløsning på konvensjonell måte. Kapasiteten er den eluerte mengde calcium dividert med
35 harpiksvolumet.

For å oppnå et ekvivalent mål på kapasiteten uttrykt som volum harpiks i syreform kan man bare måle volumet av harpiksprøven etter endt syreeluering og i stedet benytte dette volum ved beregningene.

160213

- Motstandsdyktighet mot osmotiske trykk: Visuell bestemmelse av den prosentvise andel sønderbrutte og sprukne harpikskuler etter suksessive sykluser av kontraksjon og ekspansjon av kulene som følge av endringer i ioneformen etter gjennomledning av oppløsninger av kjemiske reaktanter (syre-base) gjennom harpiksen. En kontraksjons- og ekspansjonssyklus representerer et osmotisk sjokk.
- Porøsitet: Denne bestemmes ved hjelp av isotermene for nitrogenadsorpsjon og desorpsjon etter B.J.H.-metoden (Journal of the American Chemical Society, 73, 373-380, 1951).
- Harpikser som er fremstilt i henhold til den beskrevne fremgangsmåte, er særlig velegnede for rensning av elektrolytiske saltoppløsninger. Deres store motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk og spesifikke kapasitet med hensyn til tilbakeholdelse av calcium gjør det mulig å utføre en enkel og økonomisk ioneutveksling ned til sluttelige calciumkonsentrasjoner som er lavere enn 0,05 mg/l saltoppløsning, og som fortrinnsvis er så lave som ca. 0,02 mg/l saltoppløsning. De foretrukne egenskaper av harpiksen er for denne applikasjon:

20	- Tilsynelatende densitet	0,400-0,425 g/ml
	- Granulometri	mindre enn 0,8 mm
	- Vannretensjon	53-55% i hydrogenformen
	- Motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk	mer enn 90% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk, og fortrinnsvis blir mer enn 80% av kulene intakte etter 90 sjokk
25	- Porøsitet (etter B.J.H.-metoden)	850-950 mm ³ /g
30	- Totalkapasitet for calcium	ikke større enn 31 g/l og fortrinnsvis ikke mindre enn 20 g/l, i natriumformen

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for rensning av saltoppløsninger omfatter de følgende fem trinn:

- (a) Fraskillelse ved ioneutveksling
- (b) Fortrengning
- (c) Regenerering
- (d) Vasking
- (e) Overføring til Na^+ -formen

5

Under fraskillelsestrinnet (a) ledes saltoppløsningen som skal renses, gjennom harpiksskiktet, og calcium- og magnesiumionene erstattes med natriumioner, inntil konsentrasjonene av calcium og magnesium i den utgående saltoppløsning er blitt redusert til de ønskede verdier. Vanligvis blir ikke harpiksens totale kapasitet utnyttet. Etter endt operasjon (a) vil 15-20% av harpiksskiktets kapasitet fortsatt være uutnyttet.

10

For best å utnytte kapasiteten av harpiksen uten at calciumkonsentrasjonen i avløpet overskrider den akseptable verdi, kan man benytte to eller flere skikt av harpiksen, koblet i serie.

15

20

Fortrengningen (b) av saltoppløsningen fra harpiksskiktet er vesentlig bare dersom saltoppløsningen tilfeldigvis inneholder klorater eller andre stoffer som ved kontakt med saltsyre i det påfølgende regenereringstrinn vil frigjøre fritt klor, som vil kunne forårsake kjemisk skade på selve harpiksen. Således inneholder spesielt resirkulerte saltoppløsninger f.eks. klorater. Fortrengningen kan foretas ved at harpiksen vaskes med vann eller med saltoppløsning som er fri for klorater eller andre klordannende stoffer.

25

Regenereringen (c) kan foretas med 2N-4N saltsyre, slik at kationene som er blitt kompleksbundet av harpiksen, fjernes fra denne og harpiksen bringes i sin syreform. En kontakttid mellom harpiksen og syren på ca. 30 minutter er vanligvis tilstrekkelig for fullstendig fjerning av de kompleksbundne kationer. Strømningshastigheter på fra 2 til 6 BV pr. time anses å være tilfredsstillende.

30

Vaskingen (d) av den regenererte harpiks foretas fortrinnsvis med avionisert vann og under anvendelse av en strømningshastighet som tillater 50-75% ekspansjon av harpiksskiktet, for det formål å eliminere de fine partikler og uoppløselige faste stoffer som kan være tilstede i harpiks-

35

skiktet. Etter vaskingen tillates harpiksskiktet å sedimentere. Vaskeoperasjonen kan også utføres før regenereringstrinnet utføres, men når vaskeoperasjonen utføres etter regenereringen, utsettes harpiksen for et minimum av osmotiske sjokk.

- 5 Omdannelsen (e) til natrium-formen kan foretas ved å lede en 2N-4N oppløsning av natriumhydroxyd gjennom harpiksskiktet. Innføring av natriumhydroxyd i en mengde av to ganger volumet av harpiksskiktet (2 BV; BV = "bed volume" = skiktvolum) i løpet av ca. 30 minutter er vanligvis tilstrekkelig til å klargjøre harpiksen for en ny operasjon.

10 De følgende driftsbetingelser er velegnede for en vellykket bruk av harpiksen ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen:

- 15 1 - Anvendelse av en kjemisk forbehandlet saltoppløsning som fortrinnsvis har en calciumkonsentrasjon som er lavere enn 10 mg/l, slik at denne konsentrasjon reduseres til under 0,05 mg/l, fortrinnsvis til ca. 0,02 mg/l, på den mest effektive måte.

20 2 - En strømningshastighet for saltoppløsningen på minst 10 BV pr. time, f.eks. 15-40 BV pr. time, anbefales som et kompromiss mellom en økonomisk skala for utstyret og varigheten av syklusene for harpiksen som anvendes ved utøvelsen av oppfinnelsen.

25 3 - Elimineringen av calciumet foretas fortrinnsvis ved en pH-verdi av saltoppløsningen på mellom 8 og 11.

 4 - Da harpiksens utnyttbare utvekslingskapasitet øker med saltoppløsningens temperatur, foretrekkes det å utføre driftssyklusene med saltoppløsningen ved en temperatur som er minst 60°C, men som ikke overskrider 80°C.

30 5 - Alkylaminofosfoniumharpiksen som er gjenstand for den foreliggende oppfinnelse, er som ovenfor angitt ømfintlig overfor klor, og det er derfor nødvendig at mengden av klor som er tilstede i saltoppløsningen, holdes på et absolutt minimum. Derfor må ethvert fritt klor som måtte være til-

35 stede i den urene saltoppløsning, eller som generelt vil kunne være tilstede i saltoppløsninger som resirkuleres, f. eks. fra anodekammeret i en elektrolyse, elimineres før saltoppløsningen bringes i kontakt med harpiksen. Den

vanlige måte å fjerne fritt klor fra saltoppløsningen på er å lede saltoppløsningen gjennom kolonner med aktivert carbon.

6 - Opphopning av oppslemmede faste stoffer i harpiksskiktet forårsaker trykkfall i kolonnene og dannelsen av kanaler. Det er derfor ønskelig at slike oppslemmede faste stoffer fjernes, f.eks. ved filtrering.

De følgende eksempler illustrerer forskjellige utførelsesformer av oppfinnelsen.

Eksempel 1

10 Det fremstilles en copolymer som vil omfatte basismaterialet av harpiksen som er gjenstand for oppfinnelsen, og som må ha spesifikke, forhåndsbestemte fysiske egenskaper.

15 Det podes så på dette basismateriale de funksjonelle grupper som gjør det mulig å komme frem til den ferdige form av ioneutvekslingsharpiksen av alkylaminofosfoniumtypen, ved hjelp av suksessive klormethylerings-, aminerings-, hydrolyse- og alkylfosfoneringsstrinn, under spesifikke betingelser med hensyn til temperatur, reaksjonstid og sammensetning.

20 Det fremstilles kuler av styren-DVB-copolymer ved suspensjonspolymerisering. For dette formål innføres 400 ml vann i en 1000 ml's tre-halset kolbe, som er utstyrt med et røreverk, et termometer og en tilbakeløpskondensator. Det 25 tilsettes så, under omrøring, 5 g calciumklorid, 0,5 g natriumlignosulfonat og 0,5 g hydroxycellulose. Etter oppløsning av disse suspensjonsmidler bringes det derved erholdte suspensjonsmedium til 88°C, og det innføres, under kontinuerlig omrøring, en blanding bestående av 189 g styren, 30 22,5 g 61%-ig DVB (tverrbindingmiddel), 249 g octansyre (poredannende middel) og 3 g benzoylperoxyd (katalysator).

Det 61%-ige divinylbenzen utgjør således 6,5 vekt% av styren-divinylbenzen-blandingen.

35 Det poredannende middel utgjør 54% av den totale vekt av monomerene og det poredannende middel.

Polymerisasjonen utføres ved oppvarming, under omrøring av denne blanding av monomerer, poredannende middel, katalysator og suspensjonsmedium i 4 timer ved 88°C. Blandingen avkjøles så til 20°C, og det settes så vandig natron-

160213

- lut (med en konsentrasjon på 300 g/l) til kolben, inntil det er oppnådd en vedvarende pH-verdi på 12. Temperaturen økes så til 88°C, og blandingen holdes ved denne temperatur i 4 timer. Blandingen avkjøles så og de polymeriserte kuler frafiltreres. Kulene vaskes med vann til nøytral reaksjon og tørres deretter i en ovn ved 60°C i 12 timer.

Det oppnås derved 200 g makroporøse kuler av tverrbundet styren-DVB-copolymer, med de følgende egenskaper:

- | | | |
|----|----------------------------|------------------------|
| | - Tilsynelatende densitet: | 0,325 |
| 10 | - Svelling i toluen: | 1,75 (på volumbasis) |
| | - Granulometri: | mellom 0,25 og 1 mm |
| | - Porøsitet: | 850 mm ³ /g |

- Før de etterfølgende operasjoner utføres siktes disse kuler, slik at det fås en fraksjon med en granulometri mellom 0,3 og 0,5 mm.

Egenskapene av den således erholdte copolymer svarer til de ønskede egenskaper.

- Man foretar så klormethyleringen av den erholdte copolymer ved at det innføres 100 g copolymerkuler i en kolbe utstyrt med et røreverk, et termometer og en tilbakeløpskondensator og inneholdende klormetyleringsoppløsningen, bestående av 94 g formaldehyd, 60 g metanol, 220 ml av en 97%-ig SO₃HCl-oppløsning, 15 ml 40%-ig FeCl₃ og 60 ml vann.

- Blandingen oppvarmes til 30°C, hvorefter den holdes ved denne temperatur i 6 timer. Det foretas så nøytraliseringsring med en 4%-ig NaOH-oppløsning, hvorefter de klormethylerte copolymerkuler frafiltreres og vaskes med vann inntil nøytral reaksjon. Det erholdes derved 370 ml klormethylerte kuler med et klorinnhold på 20%.

- Det foretas deretter aminering ved innføring av de 370 ml klormethylerte kuler i en kolbe utstyrt med et røreverk, et termometer og en tilbakeløpskondensator og inneholdende amineringsoppløsningen, bestående av 335 ml 93%-ig methylal, 212 g 99%-ig hexametylentetramin og 105 ml vann. Blandingen holdes ved 44°C i 6 timer og tillates deretter å avkjøles. Kulene tørres og vaskes deretter med vann, inntil alle spor av amin og methylal er forsvunnet. Det erholdes derved 775 ml aminerte harpikskuler.

Det foretas så hydrolyse ved at de 775 ml aminerte harpikskuler innføres i en kolbe utstyrt med et røreverk, et termometer og en tilbakeløpskondensator og inneholdende 210 ml konsentrert HCl (32%-ig) og 210 ml vann. Denne blanding holdes ved 45°C i 4 timer. Blandingen blir så avkjølt. De hydrolyserte kuler tørres deretter og vaskes med vann inntil nøytral reaksjon. Det erholdes derved 580 ml hydrolyserte kuler, med en anionisk utvekslingskapasitet på 3,9 ekvivalenter pr. kilo i kloridformen.

Disse kuler underkastes så alkylfosfonering. For dette formål innføres de 580 ml kuler i en kolbe utstyrt med et røreverk, et termometer og en tilbakeløpskondensator og inneholdende 267 g 70%-ig fosforsyre, 69 g 97%-ig formaldehyd, 135 ml saltsyre konsentrert til 32% og 230 ml vann. Blandingen holdes ved 90°C i tre timer. Det erholdes derved 640 ml av den chelatdannende aminoalkylfosfoniumharpiks i henhold til oppfinnelsen, med de følgende egenskaper:

	- Tilsynelatende tetthet	0,410 g/ml
	- Granulometri	mindre enn 0,8 mm
20	- Porøsitet	900 mm ³ /g
	- Vannretensjon	54% i syreformen
	- Motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk	ca. 97% av kulene forble intakte etter 30 sjokk
25	- Total kapasitet for calcium	2,25 ekv/l i syreformen; 28,8 g/l i natriumformen

Eksempel 2

Det ble fremstilt en chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks etter fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at det ble benyttet styren-divinylbenzen-copolymer-kuler med en tilsynelatende densitet på 0,300 og en svelningsfaktor i toluen på 1,75.

Den erholdte chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks oppviste en total teoretisk kapasitet for tilbinding av calciumioner på 27 g/l i natriumformen. Harpiksens motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk ble bestemt til å være slik at 85% av kulene forble intakte etter 90 sjokk.

Eksempel 3

Det ble fremstilt en chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks etter fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at det ble benyttet styren-divinylbenzen-copolymer-kuler med en tilsynelatende densitet på 0,313 og en svelningsfaktor i toluen på 1,69. Den således erholdte chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks hadde en total teoretisk kapasitet for tilbinding av calcium på 27,5 g/l i natriumformen, og motstandsdyktigheten mot osmotiske sjokk viste seg å være slik at 90% av kulene forble intakte etter 90 sjokk.

Eksempel 4

100 g copolymerkuler fremstilles og behandles i henhold til eksempel 1, bortsett fra at reaksjonstiden og temperaturen ved alkylfosfoneringstrinnet i dette tilfelle er henholdsvis 3 timer og 103°C.

Det erholdes derved 660 ml chelatdannende harpiks med en kapasitet for tilbinding av calcium på 2,7 ekv/l i syreformen og 34,55 g/l i natriumformen og en motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk svarende til at 35% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk.

Det ses at endringene av varigheten av og temperaturen under alkylfosfoneringen førte til en økning i kulenes kapasitet og en sterk reduksjon av deres motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk, sammenlignet med kulene erholdt i eksempel 1.

Eksempel 5

Fremgangsmåten ifølge eksempel 1 følges, bortsett fra at hydrolysetrinnet utføres ved 45°C i 12 timer. Det erholdes en chelatdannende harpiks med en kapasitet for tilbinding av calcium på 2,48 ekv/l i syreformen og 31,75 g/l i natriumformen og en motstandsdyktighet mot osmotiske trykk svarende til at 50% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk, hvilket er dårligere enn for harpiksen fremstilt i henhold til eksempel 1.

Eksempel 6

I dette eksempel vises innvirkningen av egenskapene

av den makrotverrbundne styrencopolymer som utgjør basis-
materialet eller grunnmassen.

I dette tilfelle starter man med en makrotverrbundet
styrencopolymer med en tilsynelatende densitet på 0,360, en
porøsitet på 1060 mm³/g og et svellevolum på 1,9. Man ut-
fører så samtlige av de trinn som kreves for tilbinding av
alkylaminofosfoniumgruppene som beskrevet i eksempel 1.

Det oppnås i dette tilfelle en chelatdannende harpiks
med en kapasitet for tilbinding av calcium på 2,36 ekv/l i
syreformen og 30,20 g/l i natriumformen, hvilket er sammen-
lignbart med den kapasitet som ble oppnådd for harpiksen
fremstilt i henhold til eksempel 1.

Imidlertid er harpiksens motstandsdyktighet mot osmo-
tiske sjokk i dette tilfelle slik at 50% av kulene forblir
intakte etter 30 sjokk, hvilket er dårligere enn den tilsva-
rende verdi for harpiksen fremstilt ifølge eksempel 1.

Eksempel 7

I dette eksempel starter man med copolymeren fremstilt
i henhold til eksempel 6. Man utfører alle de trinn som
kreves for tilbinding av alkylaminofosfoniumgruppene i hen-
hold til eksempel 1, bortsett fra alkylfosfoneringstrinnet,
som i dette tilfelle utføres i 3 timer ved 103°C.

Det erholdes derved en chelatdannende harpiks med en
kapasitet for tilbinding av calcium på 2,5 ekv/l i syreformen
og 32,0 g/l i natriumformen og en motstandsdyktighet mot
osmotiske sjokk svarende til at 10% av kulene forblir intakte
etter 30 sjokk. Kulenes motstandsdyktighet mot osmotiske
sjokk er således i dette tilfelle 80% mindre enn verdien som
ble oppnådd for kulene fremstilt i henhold til eksempel 1.

Begrensningen i utvekslingskapasiteten, som fås i
henhold til oppfinnelsen, vil hovedsakelig avhenge av den
tiltenkte anvendelse av harpiksen. Grenseverdien for kapasi-
teten kan bestemmes empirisk som en funksjon av ionene som
skal bindes i hvert enkelt tilfelle, på en slik måte at det
samtidig sikres stor motstandsdyktighet mot osmotiske trykk
og en passende utvekslingskapasitet.

Den makroporøse, chelatdannende alkylaminofosfonium-
harpiks ifølge oppfinnelsen har utmerket mekanisk stabilitet

og styrke, god kjemisk stabilitet og tilfredsstillende ione-
utvekslingskapasitet og ioneutvekslingshastighet.

Harpiksen oppviser også en spesifikk rekke av selek-
tiviteter for metalliske kationer, hvilket gjør den særlig
velegnet for ioneutveksling i sterkt konsentrerte oppløsning-
er og for en meget effektiv og økonomisk utskillelse eller
utrensning av visse toverdige kationer av tungmetaller eller
alkaliske metaller. De følgende eksempler illustrerer anven-
delsen av harpiksen for et bestemt formål, nemlig rensning
av konsentrerte saltoppløsninger.

Eksempel 8

Det benyttes et anlegg som innbefatter to stålkolonner
som er foret med gummi. Hver kolonne har et utnyttbart volum
på 150 l.

Den første kolonne fylles med aktivert carbon og
benyttes som et filter. Den andre kolonne, som benyttes som
en utvekslingskolonne, fylles med harpiksen ifølge oppfinnel-
sen. Utvekslingskolonnen tilføres en industriell saltoppløs-
ning som anvendes for elektrolyse i en diafragmacelle, i
hvilken saltoppløsning konsentrasjonen av calcium er fra 2
til 5 mg/l og konsentrasjonen av magnesium er fra 0,15 til
0,20 mg/l. Strømningshastigheten av saltoppløsningen er fra
1,2 til 1,6 m³/time. Tiden mellom regenereringene er lenger
enn 15 dager.

Ingen forringelse av harpiksen kunne påvises etter 8
måneders drift. Cellens utgangseffekt avtok ikke nevneverdig
i den tid den var i drift med den rensede saltoppløsning, og
de prosentvise mengder klor og oxygen forble nesten konstante
i driftsperioden. I motsetning hertil oppviste andre celler,
som ble drevet med en ikke rensed saltoppløsning, en reduk-
sjon i strømutbyttet eller utgangseffekten på 5-10%. Det
ble således oppnådd en klar forbedring av ytelsen i den dia-
fragmacelle hvor den foreliggende oppfinnelse ble utnyttet.

Eksempel 9

Formålet er å senke til under 0,05 mg/l, fortrinnsvis
til ca. 0,02 mg/l, konsentrasjonen av calcium i de industri-
elle konsentrerte saltoppløsninger som anvendes for elektro-

lyse i membranceller.

Det ble benyttet et anlegg som omfattet 3 kolonner som ble drevet i serie. Hver kolonne hadde en kapasitet på 0,85 m³.

5 Etter å være blitt fylt med harpiksen ifølge oppfinnelsen ble kolonnene tilført en industriell saltoppløsning som inneholdt 3-4 mg/l calcium, og som hadde en temperatur på 60°C, en pH-verdi på 9-10 og en strømningshastighet på 5-6 volumer pr. time.

10 Saltoppløsningen ble avkloret før den ble ført inn i den første kolonne.

Den første av kolonnene ble tatt ut av drift og regenerert da den utgående saltoppløsning var nådd opp i en calciumkonsentrasjon på 0,5 mg/l. Den endelige calciumkonsentrasjon i den rensede saltoppløsning var ca. 0,02 mg/l og den 15 endelige magnesiumkonsentrasjon var mindre enn 0,005 mg/l.

Det er også å merke at man kan variere strømningshastigheten av saltoppløsningen gjennom harpiksskiktet og allikevel oppnå akseptable resultater. Som følge av harpiksens kapasitet og effektive kinetikk var det mulig å holde 20 calciumkonsentrasjonen lavere enn 0,05 mg/l i avløpet, samtidig som strømningshastigheten ble øket opp til 40 volumdel saltoppløsning pr. volumdel harpiks og pr. time.

25 Eksempel 10

Den bedre utnyttbare kapasitet for tilbinding av calciumioner som kjennetegner en harpiks ifølge oppfinnelsen sammenlignet med en kjent harpiks med tilfredsstillende motstanddyktighet mot osmotiske sjokk (en styren-divinylbenzen-copolymer podet med iminodieddiksyregrupper) illustreres i 30 dette eksempel.

En elektrolytisk saltoppløsning som ble benyttet industrielt for fremstilling av klor, ble bragt i kontakt med et skikt av harpiks som skulle undersøkes, og harpiksens 35 kapasitet med hensyn til å absorbere calcium, ble målt. Harpiksen ble ansett for å være utbrukt når den ikke lenger var i stand til å redusere calciumkonsentrasjonen i avløpet til 1 mg/l Ca²⁺ eller lavere. Måleverdiene er uttrykt både som vektmengde calcium absorbert og som volumet av behandlet

160213

18

saltoppløsning.

Den nedenstående tabell viser forsøksbetingelsene og de oppnådde resultater.

5

10

15

20

25

30

35

Harpiks- type	Forsøksbetingelser				Utnyttbar kapasitet m.h.t. Ca ⁺⁺ ; harpiksen i natriumform		Volumdeler saltoppløsning behandlet pr. volumdel harpiks
	T°C	Skikt- volumer pr. time	Ca ²⁺ mg/l	pH	Ca ²⁺ (g/l harpiks)	Ca ²⁺ (ekv/l harpiks)	
Imino- dieddiksyre- harpiks ("Amberlite XE 318")	20	10	15.8	9.5	7.0	0.35	460
		20	15.8	9.5	6.8	0.34	400
	60	10	15.8	9.5	7.2	0.36	580
		20	15.8	9.5	7.1	0.355	520
Alkylamino- fosfonium- harpiks ifølge eksempel 1	20	10	15.5	9.8	12.6	0.63	830
		20	15.5	9.8	12.4	0.62	760
	60	10	15.5	9.8	15.8	0.80	1,180
		20	15.5	9.8	15.6	0.79	1,100

Eksempel 11

Dette eksempel viser den evne en harpiks ifølge oppfinnelsen har til å fjerne calcium fra en oppløsning som benyttes for elektrolytisk fremstilling av klorat. En elektrolytisk saltoppløsning som ble behandlet, hadde en pH-verdi på 6,1 og den følgende sammensetning:

	NaClO ₃	500 g/l
	NaCl	150 g/l
10	Na ₂ Cr ₂ O ₇	5 g/l
	Ca ²⁺	100 mg/l
	Mg ²⁺	30 mg/l

Saltoppløsningen ble behandlet med natriumhydroxyd for å øke pH-verdien til 10,5, og ble deretter ledet over et skikt av en harpiks fremstilt i henhold til eksempel 1. Saltoppløsningens temperatur var 40°C, og dens strømningshastighet var 15 skiktvolume pr. time. Skiktet ble regenerert periodisk ved at man først fjernet kloratet og deretter behandlet skiktet med først 3 skiktvolume 2N HCl-oppløsning, deretter 3 skiktvolume avionisert vann, deretter 3 skiktvolume 2N NaOH-oppløsning og til slutt 10 skiktvolume avionisert vann. Etter at skiktet var blitt behandlet med 11.000 skiktvolume saltoppløsning viste tapet i totalt teoretisk kapasitet for tilbinding av calciumioner å være på bare 8,5%, slik at kapasiteten på det tidspunkt var 27 g/l harpiks i natriumformen.

Under hele forsøket var den totale hardhet (Ca²⁺ + Mg²⁺) av den utgående saltoppløsning lavere enn 0,1 mg/l.

Den foreliggende oppfinnelse kan utnyttes for effektiv og økonomisk utskillelse av calcium- og magnesiumioner fra konsentrerte saltoppløsninger som benyttes i elektrolyseceller for fremstilling av klor eller av alkalimetaller, spesielt i membranceller. Anvendelse av denne rensningsmetode gjør det mulig å øke brukstiden for elektrolytiske membraner i vesentlig grad og likeledes elektrolysecellers strømutbytte.

Den nye rensemetodes effektivitet og den letthet med hvilken den kan utføres, gjør den også verdifull fra et øko-

nomisk synspunkt hva angår rensning av saltoppløsninger for diafragmaceller og for elektrolytisk kloratfremstilling.

P a t e n t k r a v

5

1. Makroporøs chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks, k a r a k t e r i s e r t ved at den har en tilsynelatende densitet på fra 0,35 til 0,425 g/ml, en granulometri mindre enn 0,8 mm, en vannretensjon på fra 50 til 60% i syreformen, 10 en porøsitet på 800-1100 mm³/g, en total teoretisk kapasitet for tilbinding av calciumioner som ikke er større enn 31 g/l harpiks i natriumformen, og en motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk som er slik at mer enn 90% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk, og at den er fremstilt ved at man:

15 (a) velger kuler av en makroporøs, tverrbundet vinylaromatisk copolymer, hvilke kuler har en porøsitet på fra 700 til 1000 mm³/g, en svellevolumfaktor i toluen på fra 1,65 til 1,9 og en størrelse i området fra 0,3 til 0,5 mm, og er fremstilt ved suspensjonspolymerisering av én eller 20 flere vinylaromatiske monomerer valgt blant styren, vinyltoluen, vinylxylener og blandinger av to eller flere av disse, med et tverrbindingsmiddel valgt blant divinylbenzen, ethylen-glycoldimethacrylat, trimethylolpropan, trivinylbenzen og blandinger av to eller flere av disse, idet tverrbindingsmidlet 25 er anvendt i en mengde av fra 5 til 12 vekt% av monomeren(e),

(b) (i) klormetylerer copolymerkulene for å innføre en ønsket mengde klor,

(ii) aminerer de klorerte kuler for å danne kloraminerte kuler, 30

(iii) hydrolyserer de kloraminerte kuler under moderate betingelser med fortynnet syre, og

(iv) alkylfosfonerer de hydrolyserte kuler på en slik måte at det ikke skjer noen sekundær tverrbinding av copolymeren, idet 35

(c) klormetyleringen, amineringen, hydrolysen og alkylfosfoneringen utføres under slike betingelser og i slike tidsrom at den derved erholdte chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks får de ovenfor angitte egenskaper.

2. Harpiks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den har en tilsynelatende densitet på fra 0,4 til 0,425 g/ml, en vannretensjon på fra 53 til 55% i syreformen og en porøsitet på fra 850 til 950 mm³/g.
3. Harpiks ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t ved at den har en kapasitet for binding av calcium som er høyst 29 g/l harpiks i natriumformen.
4. Fremgangsmåte for fremstilling av en chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks som har en tilsynelatende densitet på fra 0,35 til 0,425 g/ml, en granulometri mindre enn 0,8 mm, en vannretensjon på fra 50 til 60% i syreformen, en porøsitet på 800-1100 mm³/g, en total teoretisk kapasitet for tilbinding av calciumioner som ikke er større enn 31 g/l harpiks i natriumformen, og en motstandsdyktighet mot osmotiske sjokk som er slik at mer enn 90% av kulene forblir intakte etter 30 sjokk, k a r a k t e r i s e r t v e d a t m a n :
- (a) velger kuler av en makroporøs, tverrbundet vinylaromatisk copolymer, hvilke kuler har en porøsitet på fra 700 til 1000 mm³/g, en svellevolumfaktor i toluen på fra 1,65 til 1,9 og en størrelse i området fra 0,3 til 0,5 mm, og er fremstilt ved suspensjonspolymerisering av én eller flere vinylaromatiske monomerer valgt blant styren, vinyltoluen, vinylxylener og blandinger av to eller flere av disse, med et tverrbindingsmiddel valgt blant divinylbenzen, ethylen-glycoldimethacrylat, trimethylolpropan, trivinylbenzen og blandinger av to eller flere av disse, idet tverrbindingsmidlet er anvendt i en mengde av fra 5 til 12 vekt% av monomeren(e),
- (b) (i) klormetylerer copolymerkulene for å innføre en ønsket mengde klor,
- (ii) aminerer de klorerte kuler for å danne kloraminerte kuler,
- (iii) hydrolyserer de kloraminerte kuler under moderate betingelser med fortynnet syre, og

(iv) alkylfosfonerer de hydrolyserte kuler på en slik måte at det ikke skjer noen sekundær tverrbinding av copolymeren, idet

(c) klormethyleringen, amineringen, hydrolysen og alkylfosfoneringen utføres under slike betingelser og i slike tidsrom at den derved erholdte chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks får de ovenfor angitte egenskaper.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i - s e r t ved at klormethyleringen, amineringen, hydrolysen og alkylfosfoneringen utføres under slike betingelser og i tidsrom av en slik varighet at den derved erholdte chelatdannende alkylaminofosfoniumharpiks får en tilsynelatende densitet på fra 0,4 til 0,425 g/ml, en vannretensjon på fra 53 til 55% i syreformen og en porøsitet på fra 850 til 950 mm³/g.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 4 eller 5, k a r a k t e r i s e r t ved at mengden av klor som bindes under trinn (b) (i) begrenses til 16-22 vekt% av den klormethylerte copolymer.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 4-6, k a r a k t e r i s e r t ved at amineringen utføres med en blanding av vann, hexamethylentetramin og methylal inneholdende fra 1,0 til 2,5 mol hexamethylentetramin pr. mol monomer som anvendes for fremstilling av copolymeren.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t ved at amineringen utføres ved ca. 44°C i 4-6 timer, og at det benyttes en amineringsblanding som inneholder fra 1,5 til 2,0 mol hexamethylentetramin pr. mol monomer som anvendes for fremstilling av copolymeren.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 4-8, k a r a k t e r i s e r t ved at hydrolysen utføres med 15-20% saltsyre ved en temperatur i området fra 40 til 60°C.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 4-9, k a r a k t e r i -
s e r t ved at alkylfosfoneringen utføres ved en temperatur
5 i området fra 80 til 90°C i 3-7 timer.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 4-10, k a r a k t e r i -
s e r t ved at det benyttes copolymerkuler med en porøsitet
i området fra 800 til 900 mm³/g og en svellevolumfaktor i
toluen i området fra 1,70 til 1,80.
10
12. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 11, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det benyttes copolymerkuler fremstilt
under anvendelse av et tverrbindingsmiddel bestående av en
15 blanding av divinylbenzen og ethylenglycoldimethacrylat hvor
ethylenglycoldimethacrylatet utgjør fra 4 til 9 vekt%, idet
tverrbindingsmidlet er anvendt i en mengde av fra 6 til 12
vekt% av monomeren(e) benyttet ved suspensjonspolymeriserin-
gen.
- 20 13. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 11, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det benyttes copolymerkuler fremstilt
ved suspensjonspolymerisering av en blanding av styren og
divinylbenzen, hvor divinylbenzenet utgjør fra 5 til 8 vekt%
av blandingen.
25
14. Fremgangsmåte ifølge krav 4 - 13, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det benyttes copolymerkuler fremstilt ved
suspensjonspolymerisering i nærvær av et poredannende middel
30 som utgjør fra 40 til 60% av den totale vekt av monomerene
og det poredannende middel.
15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i -
s e r t ved at det som poredannende middel anvendes octan-
syre.
35
16. Anvendelse av en harpiks ifølge krav 1 - 3, for å
fjerne forurensende flerverdige kationer fra en oppløsning
inneholdende overveiende énverdige kationer.

17. Anvendelse ifølge krav 16, hvor oppløsningen som inneholder overveiende énverdige kationer, er en konsentrert saltoppløsning som skal anvendes ved elektrolyse.

5

18. Anvendelse ifølge krav 17, hvor saltoppløsningen holdes ved en temperatur fra 50 til 90°C, saltoppløsningens kalsiuminnhold reduseres under fjerningen til mindre enn 0,05 mg/l ved periodisk regenerering av harpiksen ved at denne bringes i kontakt med et volum saltsyre som er tilstrekkelig til
10 å tilveiebringe fra 2 til 6 ekvivalenter syre pr. liter harpiks, og den regenererte harpiks overføres fra syreformen til natriumformen ved at den bringes i kontakt med et volum natriumhydroxydoppløsning som tilveiebringer fra 2 til 6 ekvi-
15 valenter natriumhydroxyd pr. liter harpiks.

20

25

30

35