

B01J 20/20 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2013-784
(22) Přihlášeno: 09.10.2013
(30) Právo přednosti: 15.08.2013 SK 77-2013
(40) Zveřejněno: 25.02.2015
(Věstník č. 8/2015)
(47) Uděleno: 21.07.2021
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 01.09.2021
(Věstník č. 35/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
US 5288728 A; US 5437792 A.

(73) Majitel patentu:
VIPO a.s., Partizánske, SK

(72) Původce:
Hidetoshi Hirahara, Ph.D., Morioka, JP
prof. Kunio Mori, Morioka, JP
prof. Eichichi Narita, Morioka, JP
Sumio Aisawa, Ph.D., Morioka, JP
Ing. Ján Oravec, CSc., Partizánske, SK

(74) Zástupce:
Ing. Jan Görig, Korábová 98, 763 16 Fryšták

(54) Název vynálezu:
**Karbonizovaný materiál impregnovaný
1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem, způsob jeho
přípravy a jeho použití**

(57) Anotace:
Karbonizovaný materiál impregnovaný 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem má schopnost hromadit z odpadových emisí stříbro a kovové ionty s vysokou účinností. Dále se popisuje způsob přípravy uvedeného materiálu, způsob adsorpce kovových iontů za použití uvedeného materiálu a způsob recyklace kovů za použití karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem.

Karbonizovaný materiál impregnovaný 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem, způsob jeho přípravy a jeho použití

5 Oblast techniky

Vynález se týká karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem a způsobu jeho přípravy. Dále se vynález týká použití tohoto materiálu k adsorpci kovových iontů na jeho povrchu a k recyklaci takto adsorbovaných kovových iontů.

10

Dosavadní stav techniky

15 V posledních letech se zvyšuje nevyhnutelnost ochrany životního prostředí a povědomí vztahu k přírodním zdrojům surovin a odstraňování kovů a jejich recyklace z odpadních vod z výroby a různých provozů se stává velmi důležitým.

20 Primárním cílem je recyklace kovů z odpadních emisí v každém odvětví průmyslu (v chemickém průmyslu odpadní katalyzátory, v polovodičovém průmyslu leptání kovů, v zdravotnických zařízeních fotografický odpad atd.), kromě toho souvisí s detoxikací průmyslového nebezpečného odpadu, ochranou přírodních zdrojů. Z hlediska ochrany životního prostředí je recyklace přírodních surovinových zdrojů velmi důležitá technologie. Na koncentrování kovových iontů se používají metody jako jsou výměnné reakce iontů, adsorpce, společné srážení, membránové separační systémy, extrakce rozpouštědlem a další. Jeden ze způsobů popisuje i patent US 3778368.

25

Ale všechny metody mají omezený rozsah použití, daný nutností aplikace dalších chemikálií, následného zpracování, nevyhnutelností recyklačního procesu. Z pohledu nákladové efektivnosti recyklačního systému se očekává vývoj účinné technologie a výroby nových pokrokových materiálů.

30

Jsou známy aplikace triazinthiolů jako lapačů kovových iontů. Používají se také jako činidla pro povrchovou modifikaci kovů u adhezních technologií a také jako síťovací činidla pro polymery. V případě použití jako lapače kovových iontů je zde několik problémů. Za prvé je ho třeba použít ve velkém množství a dále po reakci s kovem vzniká v důsledku jeho drobných částic problém s odstraněním triazinthiolů z odpadních vod. 35 Technologii recyklace stříbra s použitím merkapto-s-triazinů popisuje například japonská patentová přihláška JPH 111726.

Aktivní uhlí je možné použít na úpravu vody při recyklaci ušlechtilých kovů, čištění vzduchu a používá se taktéž jako katalyzátor. Nevýhodou je, že na úpravu aktivního uhlí je potřebná pokroková technologie, která zvyšuje náklady. Na úpravu odpadní vody je možné použít i dřevěné uhlí, ale jeho schopnost shromažďovat kov je v porovnání s aktivním uhlím mnohem menší. Uvedeným problémům je možné předejít řešením podle předkládaného vynálezu, přičemž se využijí vlastnosti triazinthiolů vázat kovové ionty a eliminují se těžkosti s jejich odstraněním z odpadních vod.

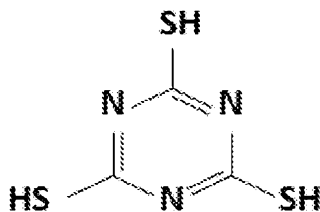
45

Podstata vynálezu

50 Uvedené nevýhody a nedostatky doposud známých postupů odstraňování kovových iontů z odpadních emisí do značné míry odstraňuje adsorpce kovových iontů na karbonizovaném materiálu impregnovaném 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem podle vynálezu.

Podstata vynálezu spočívá vtom, že 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem impregnovaný karbonizovaný materiál je připraven impregnací 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu (vzorec I) do pórů karbonizovaného

materiálu získaného z dřevní suroviny jehličnatých stromů, nejlépe z cedru japonského (*Cryptomeria japonica*).



(I): 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiol

Způsob přípravy karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem spočívá v tom, že karbonizovaný materiál je dispergován ve vodě, pH disperze karbonizovaného materiálu je upraveno na acidické, přikapáváním je přidáván až do neutrální reakce roztok sodné soli 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu, po skončení přidávání je z disperze oddělen a následně vysušen karbonizovaný materiál impregnovaný 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem.

Další charakteristikou podstaty vynálezu je použití karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem k adsorpci kovových iontů jeho uvedením do kontaktu s roztokem obsahujícím kovové ionty, přičemž jsou kovové ionty adsorbovány.

Použití karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem k recyklaci kovů spočívá v tom, že karbonizovaný impregnovaný materiál je uveden do kontaktu s roztokem obsahujícím kovové ionty, které jsou adsorbovány a následně je pak karbonizovaný materiál impregnovaný 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem s adsorbovanými kovovými ionty zpopelněn při 550 až 1000 °C.

Podle vynálezu je možné připravit 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem impregnovaný karbonizovaný materiál s nízkými náklady a s vysokou účinností odstranění anebo adsorpce kovových iontů z průmyslových odpadních vod, které mohou být následně recyklovány.

K realizaci vynálezu jsou optimální dále uvedené podmínky (je třeba ovšem poznamenat, že následující vysvětlení má jen ilustrační účel a technologický rozsah vynálezu jím není limitován):

Příprava karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem:

1,3,5-triazin-2,4,6-trithiol (dále označován jako RTD) se připraví následovně: v zásaditém prostředí se rozpustí jeho sodná sůl a po změně prostředí na kyselé se RTD vysráží. Dále se připraví disperze karbonizovaného materiálu v kyselém prostředí a zásaditý roztok sodné soli se přidává přikapáváním do oky selené disperze karbonizovaného materiálu, kde se na jeho povrchu adsorbuje RTD. Reakce se kontroluje stanovením pH reakčního prostředí. Za tímto účelem můžeme použít monosodnou, dvojsodnou nebo trojsodnou sůl RTD, taktéž jejich směs. Nejvhodnější se jeví trojsodná sůl RTD.

40

Objasnění výkresů

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží přiložené výkresy, které představuje:

45 Obr. 1: SEM karbonizovaného materiálu.

Obr. 2: Metoda přípravy a hodnocení RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu.

Obr. 3: Disperze karbonizovaného materiálu (a) před přidáním vodného roztoku RTD, (b) po přidání vodného roztoku RTD.

Obr. 4: Analýza distribuce mikro-pórů RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu podle MP metody.

Obr. 5: Analýza distribuce mezo-pórů RTD impregnovaného materiálu podle BJH metody.

Obr. 6: RTD impregnovaný karbonizovaný materiál po vysušení.

Obr. 7: Freundlichova adsorpční izoterma.

Obr. 8: Langmuirova adsorpční izoterma.

Obr. 9: Eliminace stříbra z fotografického odpadního roztoku násadovou metodou.

Obr. 10: Vliv impregnačního poměru RTD na zůstatkovou koncentraci Ag po průchodu kolonou.

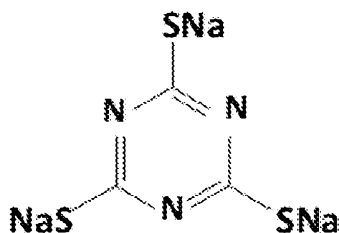
Obr. 11: Vliv průtoku kolonou na zůstatkovou koncentraci Ag v odpadní vodě po průchodu kolonou.

Tab. 1: Závislost RTD impregnačního poměru na velikosti částic RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu a RTD impregnovaného aktivního uhlí.

Příklady uskutečnění vynálezu

Na přípravu RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu byly použity následující suroviny:

vodný roztok troj sodné soli 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu (18,16 % hmotn.) molekulová hmotnost: 243,3, produkce Sankyo Kassei j.s.c Japonsko, (vzorec II).



(II): Trojsodná sůl 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu

Karbonizovaný materiál z dřevní suroviny, velikost částic: 1680 až 1410 μm , 841 až 500 μm , 250 až 177 μm , 149 až 125 μm , a do 74 μm , výroby Green Recycle j.s.c. Japonsko.

Kyselina solná HCl, molekulová hmotnost: 36,47 výroby Wako Pure Chemicals j.s.c. Japonsko
hydroxid sodný NaOH, molekulová hmotnost: 40,00 výroby Wako Pure Chemicals j.s.c. Japonsko.

Příklad 1

Způsob přípravy RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu.

Příprava roztoku RTD: Na přípravu roztoku RTD se použil vodný roztok trojsodné soli 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu (18,16 % hmotn.). Do odměrné baňky se přeneslo vypočítané množství vodného roztoku trojsodné soli 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu a dořídí se destilovanou vodou. Použité množství vodného roztoku trojsodné soli 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu odpovídá požadovanému RTD impregnačnímu poměru 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 a 80 % hmotn., podle rovnice I a karbonizovaný materiál je v množství 1 g. Připravené roztoky trojsodné soli RTD odpovídají příslušným teoretickým impregnačním poměrům.

$$RTD \text{ impregn. poměr (\% hmotn.)} = \frac{RTD \text{ přidané množství (g)}}{Karboniz. mat. (g) + RTD \text{ přidané množství (g)}}$$

Rovnice I: Výpočet teoretického RTD impregnačního poměru

Příprava karbonizovaného materiálu: jako surovina bylo použito řezivo z jehličnatých stromů z cedru japonského (*Cryptomeria japonica*). Z něj je možno získat karbonizovaný materiál s dobrou porézností a vhodnými povrchovými vlastnostmi. Pro použití karbonizovaného materiálu na impregnaci s RTD za účelem adsorbovat kovové ionty byla teplota karbonizace 800 °C. Takto byl připraven karbonizovaný materiál se dvěma druhy částic: granulované a jemně prachové. Granulovaný a jemně prachový podíl karbonizovaného materiálu byl sušen 24 hodin při 105 °C, potom rozemlet na mixéru a separován na kovových sítích podle velikosti a opět sušen 24 hodin při 105 °C. Na obr. 1 je snímek skenovací elektronové mikroskopie (SEM) karbonizovaného materiálu.

Příprava RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu: Karbonizovaný materiál připravený podle výše uvedeného způsobu v množství 1 g z každé velikosti částic (velikosti částic 1680 až 1410 µm, 841 až 500 µm, 250 až 177 µm, 149 až 125 µm, a do 74 µm) byl dispergován v 50 ml destilované vody. pH disperze karbonizovaného materiálu bylo průběžně měřeno a upravováno na pH 2 přikapáváním 0,1 M roztoku HCl. Jakmile pH dosáhlo hodnoty 2, začal se do disperze karbonizovaného materiálu přikapávat roztok trojsodné soli RTD (50 ml) rychlostí 2 ml/min. každé koncentrace, vypočítané pro příslušné impregnační poměry, jak je uvedeno výše. Po dobu přidávání roztoku trojsodné soli RTD se pH udržovalo na hodnotě pH 2 přidávkou 0,1 M roztoku HCl. Po skončení přidávání se oddělil karbonizovaný materiál od roztoku. Tuhá a kapalná fáze se oddělila na nálevce s filtračním papírem (Toyo Roshi j.s.c, papír č. 5, průměr 15 cm). Jakmile se v průběhu přikapávání roztoku trojsodné soli RTD vy srážel RTD, bylo v momentě zjištění této skutečnosti přidávání zastaveno a karbonizovaný materiál se oddělil z roztoku a vysráženého RTD na síti příslušné velikosti (velikosti částic 1680 až 1410 µm, 841 až 500 µm, 250 až 177 µm, 149 až 125 µm, a do 74 µm). Po rozdělení kapalně a tuhé fáze se impregnovaný karbonizovaný materiál sušil 24 hodin při 105 °C. Podle uvedeného způsobu se připravil referenční vzorek RTD impregnovaného aktivního uhlí (výroby firmy Serachem j.s.c Japonsko), velikost částic 177 až 149 µm.

Příklad 2

Hodnocení RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu.

Stanovení impregnačního poměru RTD: RTD impregnační poměr v karbonizovaném materiálu se vypočítal podle rovnice II po stanovení celkového organického uhlíku (Shimadzu TOC 5000 Analyzer) v roztoku po oddělení tuhé a kapalně fáze způsobem, jako je popsáno v části „Příprava RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu“. V případě, že došlo k vysrážení RTD v průběhu přidávání do disperze karbonizovaného materiálu, do odfiltrovaného roztoku se přidal NaOH, RTD se rozpustil, následně se roztok okyselil a stanovil se celkový organický uhlík, ze kterého se vypočítalo zůstatkové množství RTD. Na obr. 2 je znázorněno schéma přípravy a charakterizace RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu. V tab. 1 je vyjádřena závislost RTD impregnačního poměru na velikosti částic RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu

a RTD impregnovaného aktivního uhlí. Při impregnaci karbonizovaného materiálu s velikostí částic 1680 až 1410 µm, 841 až 500 µm a 250 až 177 µm na teoretických 10 % hmotn. došlo v průběhu přidávání roztoku trojsodné soli RTD k vysrážení žluté sraženiny. V okamžiku zpozorování bylo přidávání ukončeno. V případě karbonizovaného materiálu s velikostí částic 149 až 125 µm při přidávání vodného roztoku trojsodné soli RTD k vysrážení nedošlo. Při impregnaci karbonizovaného materiálu s velikostí částic do 74 µm roztokem trojsodné soli RTD v teoretickém rozsahu impregnace 10 až 80 % hmotn. nebyla zpozorována žlutá sraženina. Na obr. 3 je zobrazena disperze karbonizovaného materiálu před a po přidání vodného roztoku trojsodné soli RTD. Po přidání roztoku a proniknutí do pórů karbonizovaného materiálu bylo pozorováno sbalení disperze do sraženiny.

$$\text{RTD impregn. poměr (\% hmotn.)} = \frac{\text{přidané RTD (g)} - \text{zůstatek RTD v roztoku (g)}}{\text{Karboniz. mat. (g)} + \text{přidané RTD (g)}}$$

Rovnice II: Výpočet RTD impregnačního poměru

Metody hodnocení RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu: Charakterizace připraveného vysušeného RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu se uskutečnila měřením distribuce velikosti pórů a porovnáním s hodnotami neimpregnovaného karbonizovaného materiálu. Každý vzorek byl před měřením vysušen po dobu 24 hodin při 105 °C a dále sušen 3 hodiny za sníženého tlaku. Bylo naváženo 0,6 g RTD impregnovaného a neimpregnovaného karbonizovaného materiálu, 3 hodiny odplyňováno při 120 °C v atmosféře dusíku, zchlazeno na pokojovou teplotu a změřena distribuce pórů na přístroji BELSORP mini (výroby Nihon Belu j.s.c. Japonsko). Charakteristika mikropórů se hodnotila podle MP metody. Na obr. 4 je analýza distribuce mikropórů RTD impregnovaného materiálu podle MP metody. Na vodorovné ose je vyjádřen průměr pórů D_p (nm), na svislé ose je poměr sumární distribuce objemu k poměru dV_p/dD_p . V případě neimpregnovaného materiálu (% hmotn. = 0) je v oblasti 0,6 nm výrazný pík $dV_p/dD_p = 1205$, ve všech ostatních případech už výrazné píky pozorovány nebyly. Je to vysvětleno tím, že v případě impregnace došlo k poklesu mikropórů vlivem akumulace RTD. Na charakteristiku mezo-pórů byla použita BJH metoda. Na obr. 5 je analýza distribuce mezopórů RTD impregnovaného materiálu podle BJH metody. Vodorovná osa vyjadřuje poloměr pórů R_p (nm) a svislá osa měrný objem pórů V_p (mm³/g). Jak je vidno z obr. 6, poloměr mezopórů v neimpregnovaném materiálu je menší než 3 nm. Distribuce mezopórů vykazuje s rostoucím poloměrem pokles, a bez ohledu na míru impregnace dosahují poloměry mezopórů 3 až 10 nm.

Na pozorování povrchu RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM, Hitachi S-2250). Obr. 6 zobrazuje SEM analýzu RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu po vysušení. Do impregnačního poměru 41,5 % hmotn. nebyl na povrchu pozorován rozdíl, od 51,5 % hmotn. se barva povrchu měnila na popelavou, což souvisí s vyšším stupněm impregnace RTD do pórů karbonizovaného materiálu.

Příklad 3

Adsorpce kovových iontů pomocí připravených adsorbérů.

Adsorpční charakteristiky násové (šaržové) aplikace RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu.

U násové aplikace RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu k odstranění stříbra z vodného roztoku dusičnanu stříbrného byl hodnocen vliv RTD impregnačního poměru, potřebné množství karbonizovaného materiálu a vliv počátečního pH vodného roztoku dusičnanu stříbrného. Použité množství a koncentrace jsou následující:

RTD impregnovaný karbonizovaný materiál (velikost zrna do 74 μm): 3 mg, RTD impregnační poměr 23,3 %;

karbonizovaný materiál (velikost zrna do 74 μm) neimpregnovaný;

aktivní uhlí: 50 mg;

Vodný roztok dusičnanu stříbrného: 10 ml, koncentrace stříbra 100 až 500.10⁻⁴ %, pH 5;

Doba reakce: 3 hodiny.

Na obr. 7 je zobrazena Freundlichova adsorpční izoterma a na obr. 8 je zobrazena Langmuirova adsorpční izoterma. Q_e je rovnovážné adsorpční množství a C_e vyjadřuje rovnovážnou koncentraci. Při použití neimpregnovaného karbonizovaného materiálu a aktivního uhlí Freundlichova i Langmuirova adsorpční izoterma vykazovala lineární závislost, v případě RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu (RTD impregnační poměr 23,3 % hmotn.) Freundlichova adsorpční izoterma neměla lineární tvar, ale Langmuirova adsorpční izoterma byla lineární. Z těchto měření můžeme usoudit, že adsorpce stříbra v pórech neimpregnovaného karbonizovaného materiálu a aktivního uhlí probíhá jako fyzikální adsorpce, zatímco při použití RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu vlivem RTD proběhla chemická adsorpce. Dále, průběh Freundlichovy a Langmuirovy adsorpční izotermy ukazuje zvýšenou účinnost adsorpce na povrchu neimpregnovaného karbonizovaného materiálu s velikostí částic do 74 μm v porovnání s aktivním uhlím.

Na obr. 9 je zobrazen výsledek eliminace stříbra z průmyslové odpadní vody. Použité množství a koncentrace jsou následující:

RTD impregnovaný karbonizovaný materiál (velikost zrna do 74 μm): 100, 150 mg, RTD impregnační poměr 23,3 % hmotn.;

karbonizovaný materiál (velikost zrna do 74 μm) neimpregnovaný;

aktivní uhlí: 300 mg;

vodný roztok trojsodné soli RTD (18,16 % hmotn.);

Odpadní roztok dusičnanu stříbrného: 10 ml, koncentrace stříbra 3000.10⁻⁴ %;

Doba reakce: 30 min.

Při aplikaci RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu (RTD impregnační poměr 23,3 % hmotn.) v množství 100 mg na uvedené množství dusičnanu stříbrného byla zůstatková koncentrace stříbra 170.10⁻⁴ %, při použitím množství 150 mg poklesla zůstatková koncentrace Ag na 3.10⁻⁴ %. Tyto výsledky potvrzují, že tento způsob je vhodný na eliminaci stříbra z odpadních vod v reálném průmyslovém využití.

Adsorpční vlastnosti RTD impregnovaného karbonizovaného materiálu při aplikaci na koloně.

Kolona průměru 1 cm byla naplněna vysušeným RTD impregnovaným karbonizovaným materiálem a za použití čerpadla byl dopravován vodný roztok dusičnanu stříbrného s koncentrací 500.10⁻⁴ % a pH = 5. Na obr. 10 jsou zobrazeny křivky zůstatkové koncentrace Ag po průchodu kolonou naplněnou RTD impregnovaným karbonizovaným materiálem při různém množství navázaného RTD, vyjádřeno v % hmotn., za následujících podmínek:

RTD impregnovaný karbonizovaný materiál: náplň 0,5 g; poměr RTD impregnace 0 až 74,3 % hmotn.;

Vodný roztok dusičnanu stříbrného: koncentrace $500 \cdot 10^{-4}$ %, pH = 5;

Průtok: 1 ml/min;

Kontaktní čas: 2 min;

Délka kolony: 20 mm.

V případě, kdy se stříbrný iont naadsorbuje do adsorbéru na karbonizovaném materiálu a množství překročí určitou hranici, na výstupu z adsorbéru okamžitě vzroste koncentrace Ag. Tento okamžik se nazývá saturačním bodem. V tomto bodě se ukončí proces adsorpce na nosiči. V případě experimentu s použitím kolony naplněné neimpregnovaným karbonizovaným materiálem, případně aktivním uhlím, byla saturace pozorována krátce po průniku vodného roztoku dusičnanu stříbrného kolonou. V koloně s RTD impregnovaným karbonizovaným materiálem byla až do počátku saturace naměřena zůstatková koncentrace stříbra v roztoku po průchodu kolonou pod $1 \cdot 10^{-4}$ % a množství roztoku dopravené kolonou do bodu saturace rostlo se zvyšujícím se poměrem RTD impregnace.

Na obr. 11 je vyjádřen vliv rychlosti průtoku přes kolonu na zůstatkovou koncentraci Ag ve vodném roztoku dusičnanu stříbrného po průchodu kolonou. Podmínky experimentu byly následující:

RTD impregnovaný karbonizovaný materiál: náplň 0,5 g; poměr RTD impregnace 23,3 % hmotn.

Vodný roztok dusičnanu stříbrného: koncentrace $500 \cdot 10^{-4}$ %, pH = 5;

Průtok: 1 ml/min, 3 ml/min;

Kontaktní čas: 2 min, 40 s;

Délka kolony: 20 mm.

Při průtocích 1 ml/min (kontaktní čas 2 min) a 3 ml/min (kontaktní čas 40 s) byl shodně pozorován počátek nasycení po průtoku 200 ml vodného roztoku dusičnanu stříbrného kolonou. Z tohoto výsledku je jasné, že čas 40 s je dostatečný k odstranění stříbra za použití kolony. Při prodloužení kontaktního času až na 2 min. se účinek kolony při odstraňování stříbra nezvýšil. Z uvedeného je zřejmé, že stříbro je možné odstraňovat i při vyšší rychlosti průtoku.

Příklad 4

Recyklace kovových iontů z adsorbovaných komplexů.

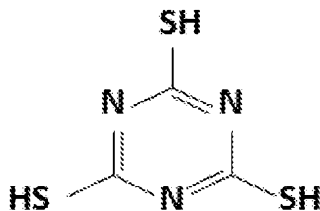
Byly připraveny soli triazintrithiolů s kovovými ionty (Ag, Pt) a tyto byli přidávány do alkalických vodných roztoků, přičemž byla pozorována jejich nízká rozpustnost. Recyklace kovů z adsorbovaných komplexů RTD na karbonizovaném materiálu byla pro tento účel experimentálně uskutečněna spalováním.

Podmínky spalování byly následující: teplota 550 až 1000 °C v atmosféře dusíku, doba zahřívání 0,5 až 2 hod. Porovnávala se hmotnost po a před spálením. V případě, kdy bylo stříbro adsorbováno na RTD impregnovaném karbonizovaném materiálu, byl hmotnostní poměr 0,63 až 0,70 a v případě RTD 0,19 až 0,22. Při spalování RTD se karbonizovaný materiál zpopelní a s použitím této metody se získá recyklovaný kov v surovém stavu. Totiž pokud se použije karbonizovaný materiál,

uhlík v něm obsažený působí jako redukční činidlo a pomocí této metody můžeme v souladu s podstatou vynálezu přímo recyklovat kov v surovém stavu.

PATENTOVÉ NÁROKY

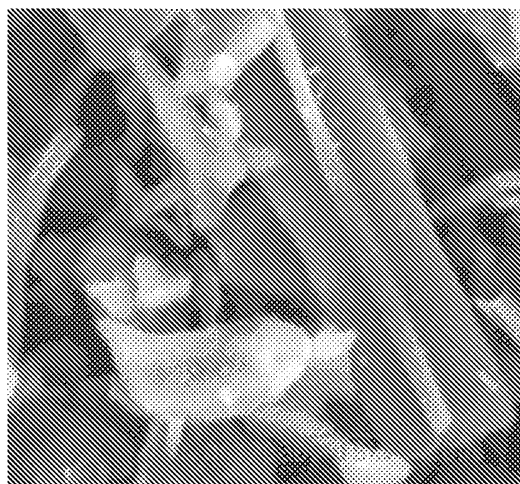
1. Karbonizovaný materiál impregnovaný 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem, **vyznačující se tím**, že
 5 je připraven impregnací 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu podle vzorce (I)



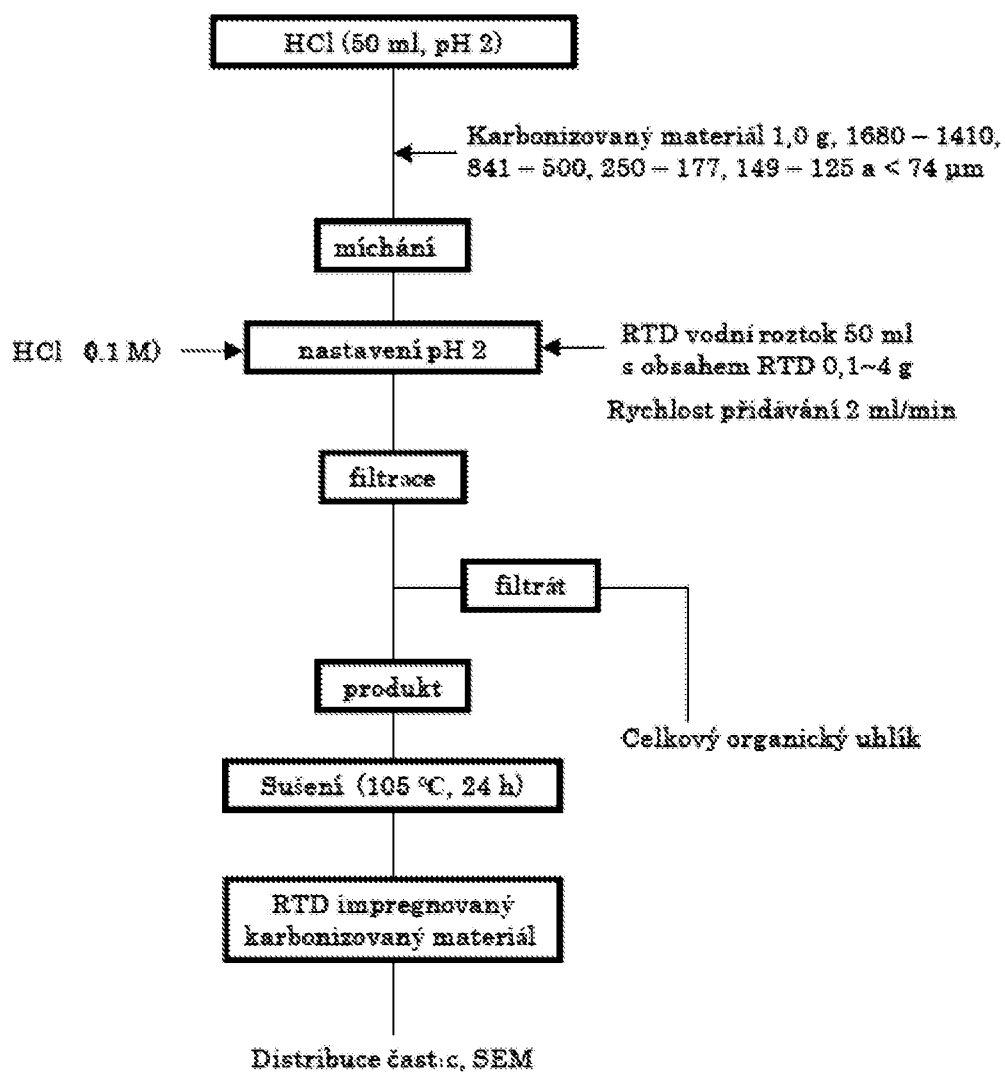
(I): 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiol

- 10 do pórů na povrchu karbonizovaného materiálu získaného z dřevní suroviny jehličnatých stromů, nejlépe z cedru japonského (*Cryptomeria japonica*).
2. Způsob přípravy karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že karbonizovaný materiál je dispergován ve vodě, pH disperze
 15 karbonizovaného materiálu je upraveno na acidické, přikapáváním je přidán roztok sodné soli 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolu podle vzorce (I), po skončení přidávání je z disperze oddělen a vysušen karbonizovaný materiál impregnovaný 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem.
3. Použití karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem podle
 20 nároku 1, k adsorpci kovových iontů jeho uvedením do kontaktu s roztokem obsahujícím kovové ionty.
4. Použití karbonizovaného materiálu impregnovaného 1,3,5-triazin-2,4,6-trithiolem podle
 25 nároku 1, k recyklaci kovů jeho uvedením do kontaktu s roztokem obsahujícím kovové ionty a jeho následným zpopelněním při teplotě 550 až 1000 °C.

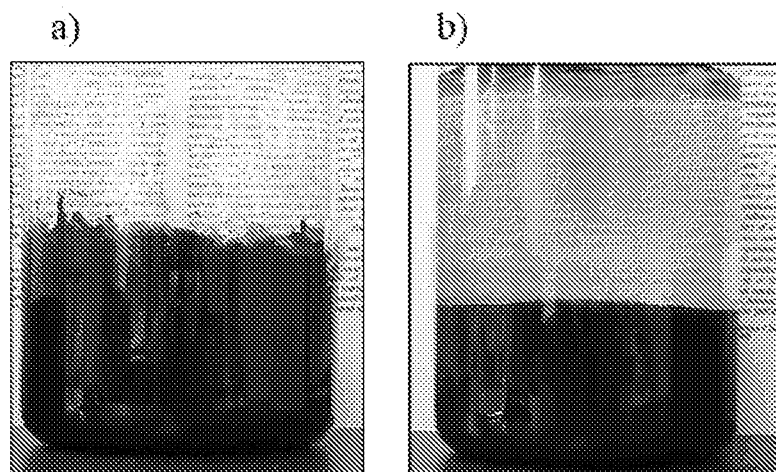
7 výkresů



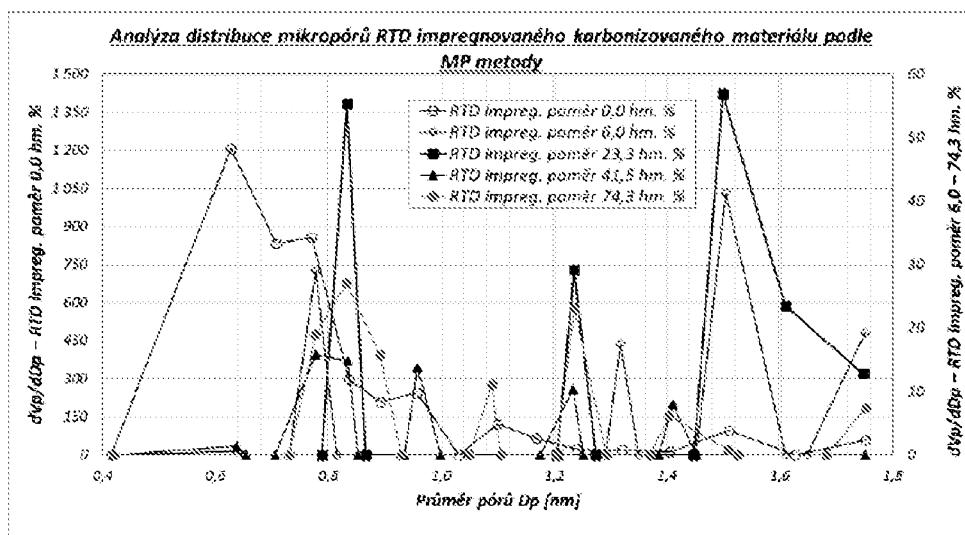
Obr. 1



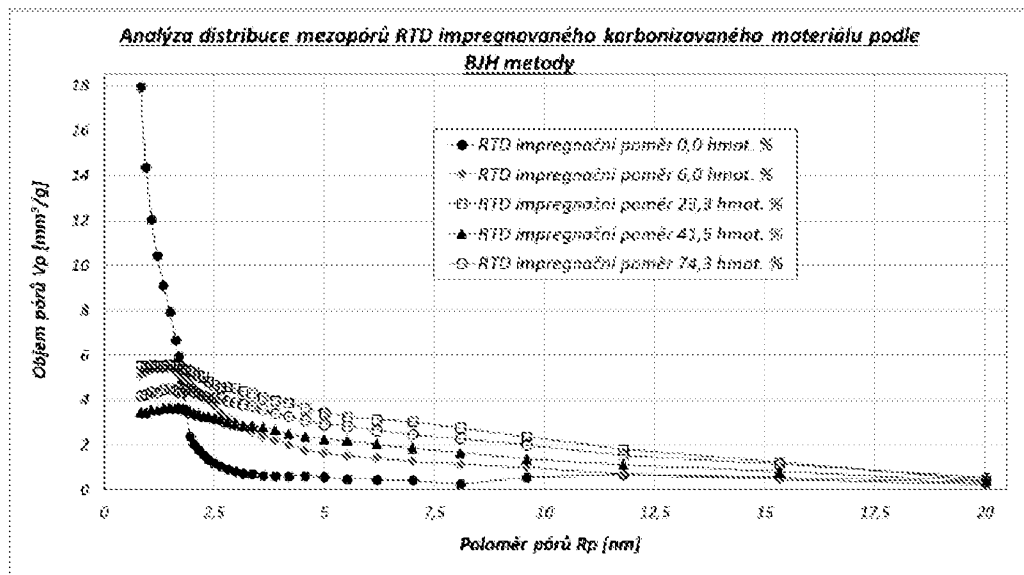
Obr. 2



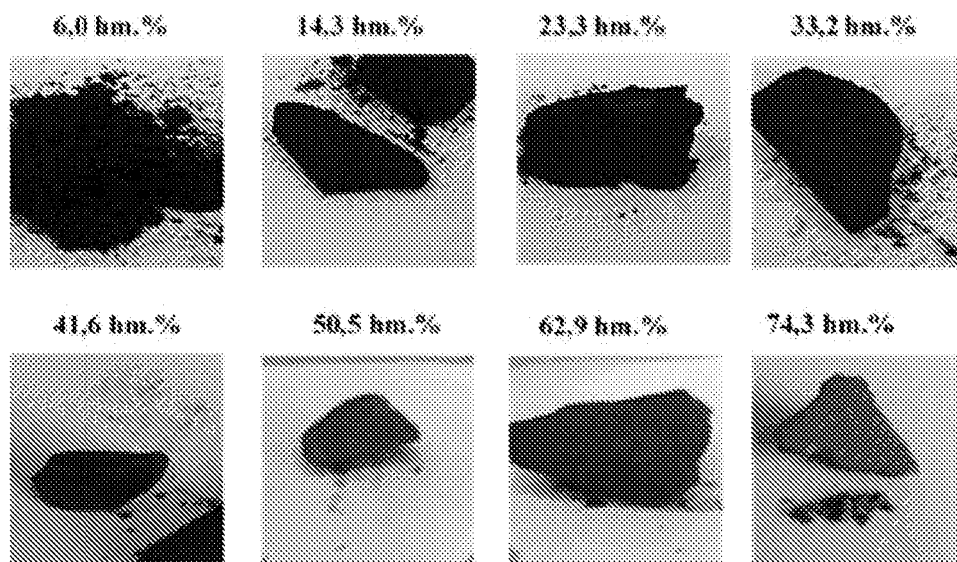
Obr. 3



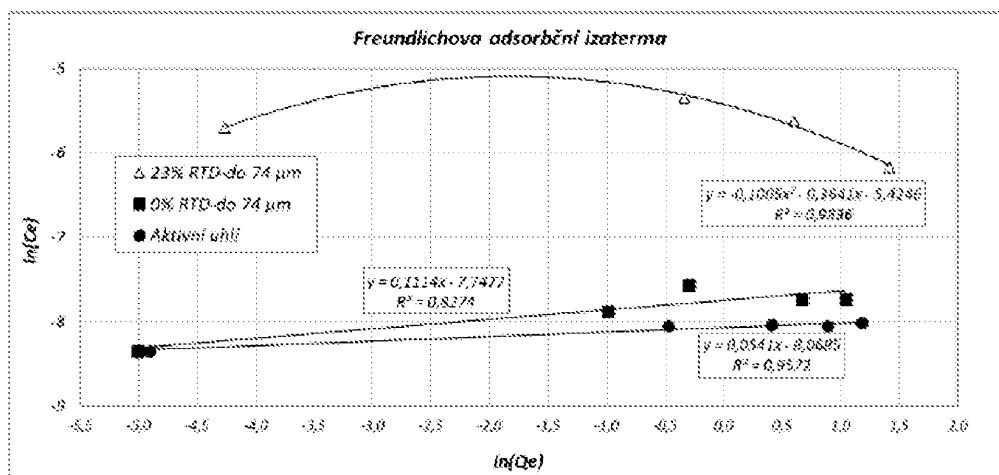
Obr. 4



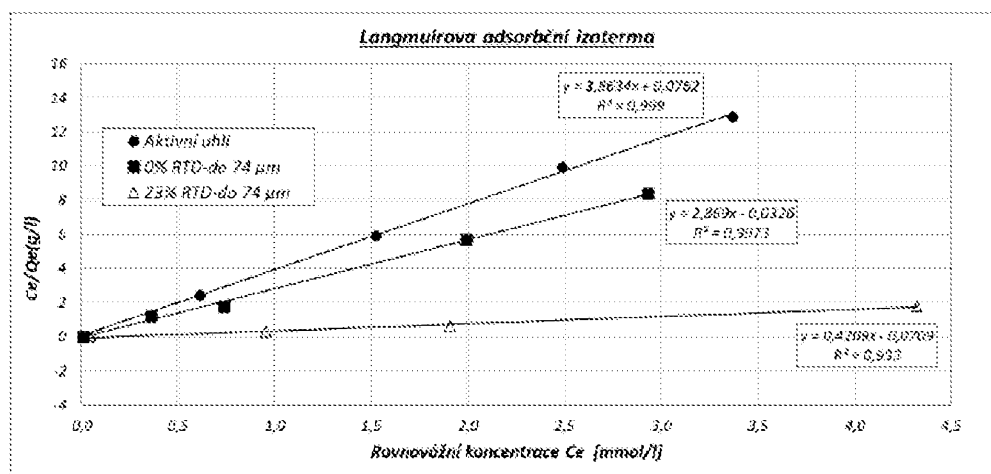
Obr. 5



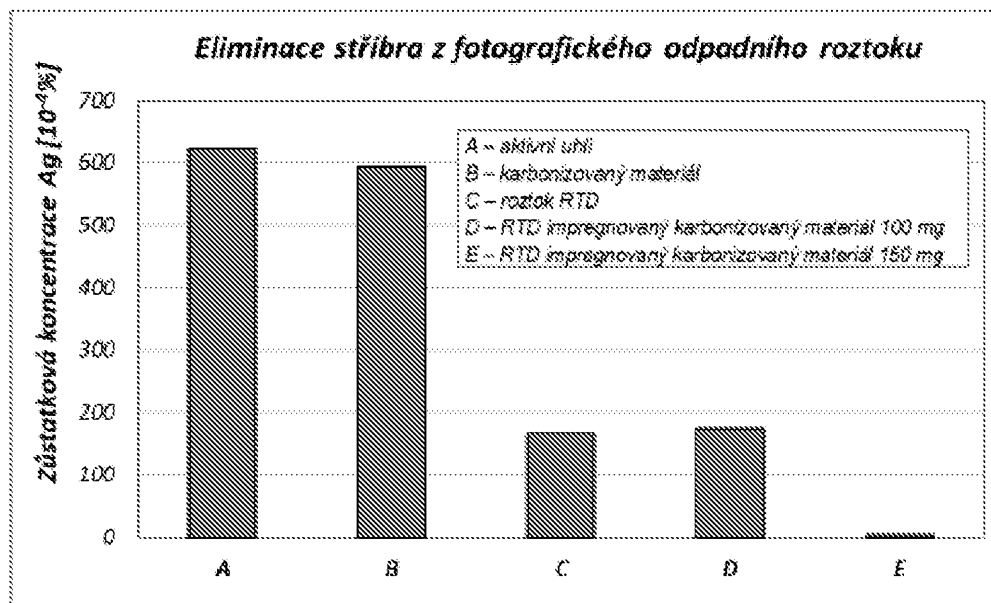
Obr. 6



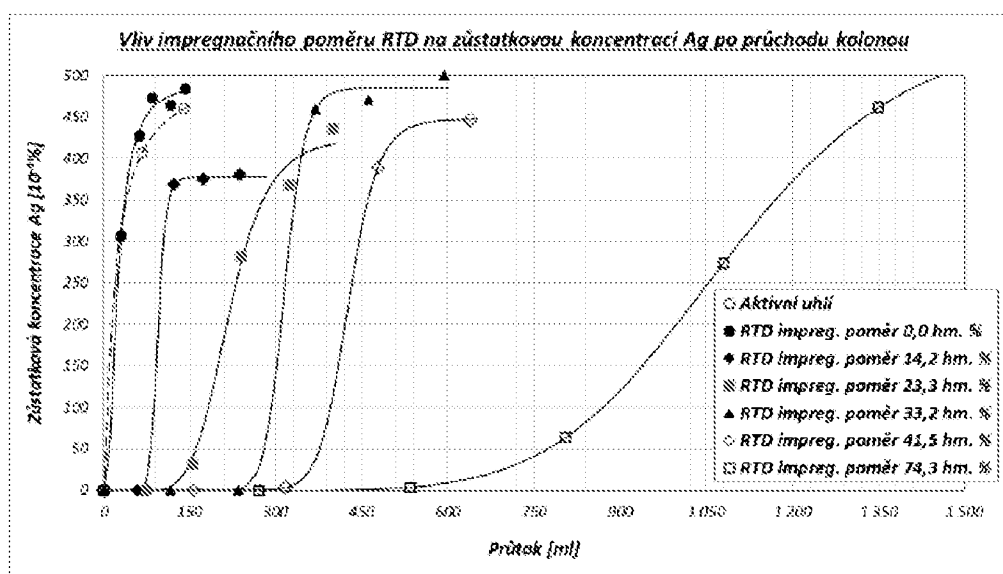
Obr. 7



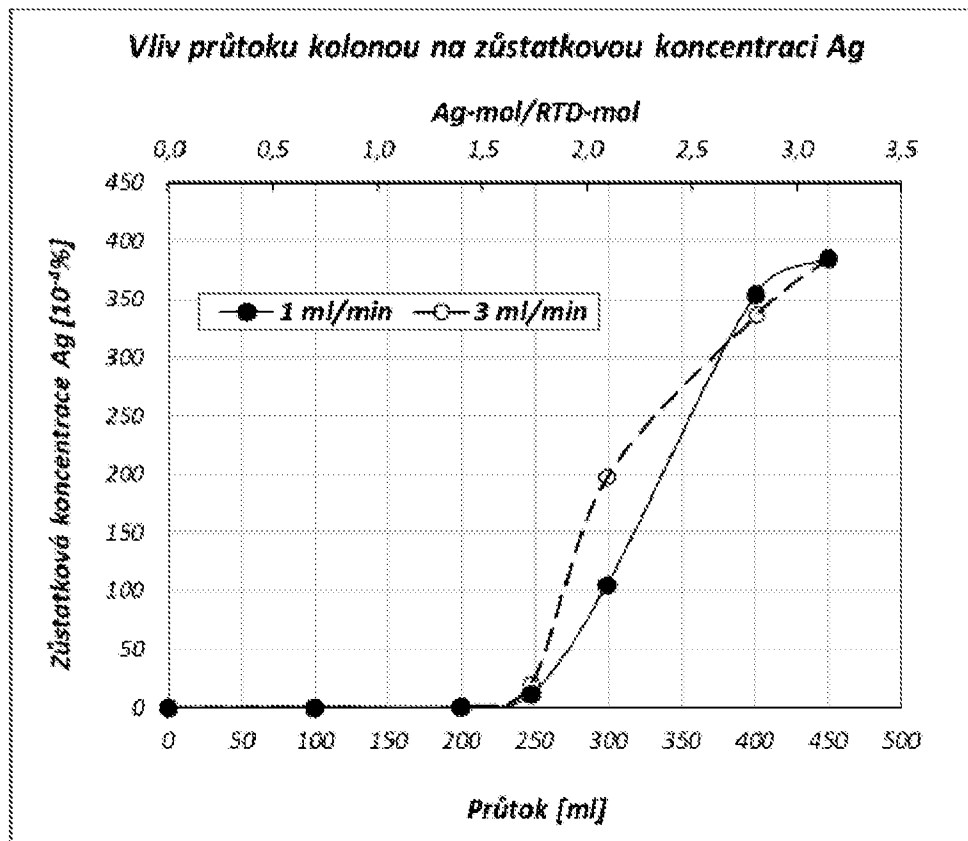
Obr. 8



Obr. 9



Obr. 10



Obr. 11

Nosič	Velikost částic	Impregnační poměr (hmot. %)	RTD roztok (teoretické hmot. %)
Karbonizovaný materiál	1 680 – 1 410 μm	5,9	10
	841 – 500 μm	5,9	10
	250 – 177 μm	6,9	10
	149 – 125 μm	6,8	10
	< 74 μm	6,0	10
		14,3	20
		23,3	30
		33,2	40
		41,6	50
		50,5	60
		62,9	70
		74,3	80
	Aktivní uhlí	180 – 150 μm	10,0
20,0			20
29,4			30
38,8			40
47,8			50
57,4			60
67,9			70
74,4			80

Tab. 1