

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219791
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 23 03 81
(21) (PV 2107-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 09 85

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/26

(75)
Autor vynálezu

KRÁLÍČEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., MAROUŠEK VLADIMÍR ing. CSc.,
MRNKA MIROSLAV doc. ing. CSc., SCHRÖTTEROVÁ DARIA ing. CSc.,
PRAHA, RUZIN LEONID IVANOVICH ing. CSc., LIBEREC, NOVÁK LUBOŠ
ing. CSc., ČESKÁ LÍPA

(54) Sorbent pro separaci kovů z vodných roztoků a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká sorbentu pro separaci kovů z vodných roztoků a způsobu jeho výroby. Hydrometalurgické postupy zpracování polymetalických rud patří k důležitým metodám získávání některých vzácnějších kovů. Rudy jsou obvykle zpracovávány loužením roztoky minerálních kyselin, nejčastěji kyselinou sírovou. Kovy, které ve formě solí přejdou do roztoku, mohou být izolovány řadou metod, nejčastěji však pomocí iontoměničů nebo extrakcí roztoky organických činidel. Často používanou skupinou extrakčních činidel jsou výšemolekulární aminy. Kapalinová extrakce však má přes svoji vysokou účinnost negativní stránky, z nichž je možno jmenovat především použití hořlavých nebo toxických rozpouštědel a jejich ztráty včetně extrakčních činidel způsobené jejich rozpouštěním a strháváním do vodné fáze. Kromě toho nelze tento postup aplikovat při izolacích ze rmutů. U iontoměničů je nevýhodou snižování kapacity měniče iontoměničovými „jedy“ v průběhu separace, malá rychlost přestupu hmoty závislá na difúzi iontů skeletem. U měničů na bázi kopolymeru styren-divinylbenzen jsou některé operace spojené se zavedením funkčních skupin doprovázeny tvorbou karcinogenních látek.

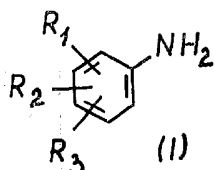
Při extrakční chromatografii se používají

2

jako náplň kolon různé nosiče se zakotveným extrakčním činidlem na jejich povrchu. Teoreticky lze téměř všechny extrakční systémy použít v extrakční chromatografii. Jako nosiče se používají buď látky s velkou povrchovou energií, které se dobře smáčejí jen silně polárními látkami, například silikagel, celulóza, kysličník hlinitý apod. nebo organické polymery s nízkou povrchovou energií, dobře smáčlivé organickými rozpouštědly, například kopolymery styren-divinylbenzen, polytrifluorchlorethylen, hydrofobizovaná celulóza apod. Jako zakotvená fáze pro separaci kovů jsou ze skupiny aminových extrakčních činidel popsány různé sekundární aminy, z terciárních aminů například tri-n-oktylamin, triisooktylamin. Většinou se jedná o analytické využití připravených náplní.

Většina nedostatků uvedených postupů odstraňuje sorbent podle vynálezu. Podstata sorbentu pro separaci kovů z vodných roztoků na bázi makroporézního polymerního nosiče ze skupiny zahrnující kopolymery vinylaromatických uhlovodíků a kopolymery akrylických sloučenin, který je napuštěn aminickou aktivní složkou, spočívá v tom, že aktivní složka v množství 10 až 40 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost, je vázána na nosič fyzikálně a je tvo-

řena alkylaromatickým aminem nebo směsí aminů obecného vzorce I,



kde

R_1 je alifatický alkyl s 10 až 25 uhlíkovými atomy,

R_2 je vodík, methyl, ethyl nebo isopropyl,

R_3 je vodík nebo methyl,

přičemž R_1 , R_2 a R_3 jsou vzhledem k aminové skupině vázány na benzenovém jádře v jakékoliv poloze a zesíťovaný makroporézní polymerní nosič je tvořen látkou ze skupiny látek tvořené kopolymerem styren-divinylbenzen, 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylen-dimethakrylát nebo kopolymery vinylických monomerů, například deriváty kyseliny akrylové či methakrylové se síťovadly jako jsou divinylbenzen, ethylen(meth)akrylát, 2-hydroxypropylendimethakrylát.

Výroba sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že se zesíťovaný makroporézní nosič smíchá se samotným aminem nebo jeho roztokem v organickém rozpouštědle, v němž je amin rozpustný, o koncentraci 5 až 100 procent hmotností a po jeho expozici se sorbent izoluje odstředěním nebo filtrací. Jako rozpouštědla se s výhodou používá benzen, toluen, xylen, dioxan, ethanol.

Podstatnou výhodou sorbentu podle vynálezu je, že se s ním může manipulovat obdobně jako s ionexy, tj. v kolonovém uspořádání, přičemž kinetika sorpce kovu je lepší než u ionexů a zároveň selektivita je dána selektivitou zakotveného činidla. Dále je výhodné, že je možné provádět separace ze rmutů. Desorpce se provádí 10 až 30 % hmot. roztokem uhličitany sodného nebo 0,5 až 2 M kyselinou dusičnou, po promytí vodou je sorbent použit k další sorpci.

Sorbenty připravené podle tohoto vynálezu lze použít pro separaci kovů, které vytvářejí komplexní anionty, jako například uran, zirkonium, thorium, hafnium apod.

Vynález a jeho účinky jsou blíže objasněny na dále uvedených příkladech jeho provedení.

Příklad 1

Na makroporézní kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 190 m²/g bylo z roztoku dioxanu zakotveno 32 % hmot. technického dodecylanilinu vztaženo na celkovou

hmotnost. Na takto připravený sorbent byl sorbován uran z roztoku o koncentraci 0,4 g U/l a koncentraci kyseliny sírové 60 g/l. Nalezená kapacita byla 20 mg U/l g sorbentu. Dále byl tento sorbent použit k izolaci uranu ze rmutu obsahujícího 0,1 % hmot. uranu. Po oddělení rmutu byl uran eluován 10 % hmot. uhličitany sodným. Kapacita sorbentu byla 18 mg uranu/l g sorbentu.

Příklad 2

Na makroporézní kopolymer styren-divinylbenzen o specifickém povrchu 360 m²/g s 30 % hmot. technického dodecylanilinu vztaženo na celkovou hmotnost a o kapacitě 16 mg U/l g sorbentu, přičemž se sorpce prováděla z roztoku 0,4 g uranu/l a konc. kyseliny sírové 60 g/l se eluoval 10% roztokem Na₂CO₃. Koncentrace uranu v eluátu dosahovala až 25 g uranu/l a 90% eluze se dosáhlo při protečení 335 ml 10 % Na₂CO₃. Po promytí vodou byl sorbent opět použit k další sorpci.

Příklad 3

Na makroporézní kopolymer styren-divinylbenzen-2,3-epithiopropylmethakrylát o specifickém povrchu 45 m²/g bylo zakotveno 23 % hmot. technického dodecylanilinu vztaženo na celkovou hmotnost. Produkt sorboval za obdobných podmínek jako v příkladu 1 18 mg U/l g sorbentu.

Příklad 4

Makroporézní kopolymer glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát o specifickém povrchu 105 m²/g byl zahříván s přebytkem technického dodecylanilinu po dobu 6 hodin na teplotu 110 °C. Po ochlazení a odstředění byl získán sorbent obsahující 30 % hmot. techn. dodecylanilinu, vztaženo na celkovou hmotnost. Na takto připravený sorbent bylo sorbováno zirkonium z roztoku o koncentraci 2 g Zr/l a koncentraci kyseliny sírové 60 g/l. Nalezená kapacita sorbentu byla 26 miligramů Zr/l g sorbentu.

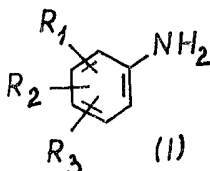
Příklad 5

Makroporézní kopolymer glycidylmethakrylát-2-hydroxypropylendimethakrylát byl zahříván s 50% roztokem techn. dodecylanilinu v dioxanu na 100 °C po dobu 6 hodin. Po ochlazení a filtraci byl získán sorbent obsahující 20 % hmot. dodecylanilinu, vztaženo na celkovou hmotnost. Za stejných podmínek jako v příkladě 4 bylo nasorbováno 16 mg Zr/l g sorbentu.

Vynález je použitelný zejména v hydrometalurgii vzácnějších kovů.

PŘEDMĚT VYNALEZU

1. Sorbent pro seperaci kovů z vodných roztoků na bázi makroporézního polymerního nosiče ze skupiny zahrnující kopolymery vinylaromatických uhlovodíků a kopolymery akrylických sloučenin, který je napuštěn aminickou aktivní složkou, vyznačující se tím, že aktivní složka je tvořena alkylaromatickým aminem nebo směsí aminů obecného vzorce I,



kde

R₁ je alifatický alkyl s 10 až 25 uhlíkovými atomy,

R₂ je vodík, methyl, ethyl nebo isopropyl,

R₃ je vodík nebo methyl,

přičemž R₁, R₂ a R₃ jsou vzhledem k aminové skupině vázány na benzenovém jádře v jakékoliv poloze a zesíťovaný makroporézní polymerní nosič je tvořen látkou ze skupiny látek tvořené kopolymerem styren-divinylbenzen-2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát nebo kopolymery vinylických monomerů, například deriváty kyseliny akrylové či methakrylové se síťovadly jako jsou divinylbenzen, ethylendi(meth)akrylát, 2-hydroxypropylendi(meth)akrylát.

2. Způsob výroby sorbentu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se zesíťovaný makroporézní polymerní nosič smíchá se samotným aminem nebo jeho roztokem v organickém rozpouštědle, v němž je amin rozpustný, o koncentraci 5 až 100 % hmot. a po jeho expozici se sorbent izoluje odstředěním nebo filtrací.