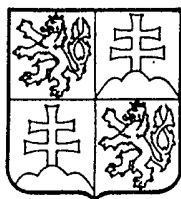


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 039

(21) PV 3067-88.L
(22) Přihlášeno 05 05 88

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 12 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/28

(75) Autor vynálezu

SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO,
ŠTASTNÝ MILAN ing. CSc., TŘEBÍČ,
BARTÁŠKOVÁ PAVLA ing.,
ELEFANTOVÁ DAGMAR, BRNO,
HOSPODÁŘ ČESTMÍR, NERATOVICE

(54)

Sorpční prostředek pro čištění vody

(57) Voda znečištěná aromatickými nebo chlorovanými uhlovodíky se čistí průtokem ložem sorbentu, tvořeného polyfenylenoxidem o polymeračním stupni 100 až 1000. Polyfenylenoxid se snadno regeneruje rozpouštědly a sušením.

Vynález se týká čištění odpadních vod, znečištěných aromatickými a nebo chlorovanými uhlovodíky.

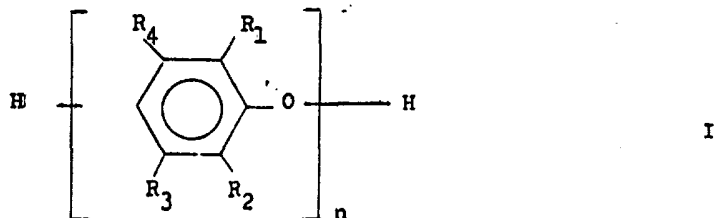
Nejefektivnější způsoby čištění odpadních vod jsou založené na sorpci nečistot vhodným sorbentem. Efektivnost těchto metod spočívá v možnosti regenerace sorbentu i zachycené sloučeniny. Procesy na tomto principu jsou většinou bezodpadové technologické postupy, energeticky nenáročné. Jejich výhodnost je zvýšena zpravidla o snadnou automatizaci a nenáročnou kontrolu procesu.

Pro skupinu látek aromatického charakteru nebyl dosud v průmyslové aplikaci publikován vhodný sorbent s dostatečnou kapacitou. Některé látky aromatického charakteru se odstraňují z odpadních vod biologickým čištěním /například fenoly/. Práce v odborné literatuře potvrzují, že se sorbenty pro skupinu aromatických sloučenin intenzivně hledají.

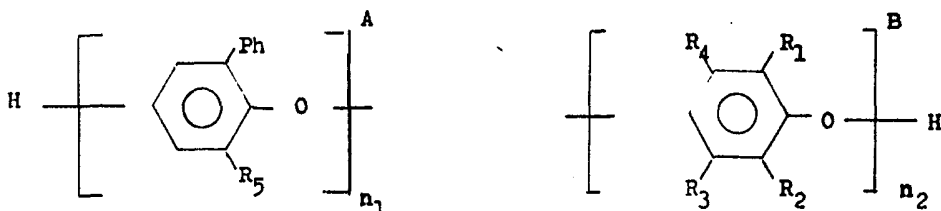
Při studiu možnosti izolace látek z odpadních vod jsme zjistili, že řadu organických sloučenin lze prakticky kvantitativně izolovat z vody pomocí sorbentů na bázi polymerních látek se základní strukturou polyfenylenoxidu. Tyto polymerní sorbenty mají vysokou kapacitu a snadno se regenerují bez ztráty aktivity, selektivity a kapacity. Lze je s výhodou použít zejména při čištění vod, znečištěných toluénem, benzenem, xylenem, halogenovanými aromáty jako například chlorbenzenem, dichlorbenzenem a halogenovanými alifatickými uhlovodíky, jako například chloroformem, tetrachlorethanem a podobně.

Jejich účinnost a kapacita je však poměrně vysoká i pro řadu jiných sloučenin, tak například je možné s výhodou použít uvedené typy polymeru jako sorbentu při čištění odpadních vod, obsahujících některé chinoidní sloučeniny, jako například 2,6 -dimetyl-p-benzochinon, 2,6, 2'6'-tetrametyldifenoquinon a podobně.

Předmětem vynálezu je použití polyfenylenoxidu o polymeračním stupni 100 až 1 000 jako sorpčního prostředku při čištění vod obsahujících aromatické a nebo chlorované uhlovodíky. Základní strukturou alkylovaného a nebo arylovaného polyfenylenoxidu je obecný vzorec I



kde R_1 a R_2 je CH_3 -, C_2H_5 - nebo fenylyl, R_3 a R_4 je vodík, CH_3 - nebo C_2H_5 -, n je polymerační stupeň 100 až 1 000 nebo obecný vzorec II



kde část B je totožná se vzorcem I a v části A, Ph je fenylyl a R_5 je CH_3 -, nebo fenylyl, n_1 a n_2 jsou polymerační stupně, přičemž součet n_1 a n_2 je rovno n .

Tyto polymery jsou dnes průmyslově vyráběny a ve formě směsí s dalšími polymery, zejména s polyetyrenem a polyamidy tvoří širokou základnu konstrukčních plastů. Sorpční kapacita polymerních sorbentů na bázi polyfenylenoxidu je pro většinu uvedených látek velmi vysoká a pohybuje se v závislosti na druhu látky 1 až 10 % hmot. na sorbent. Z ekonomických důvodů jako sorbent připadá v úvahu především poly(2,6-dimethylfenyle-

noxid), který je vyráběn ve velkém měřítku.

Jedna z významných předností polyfenylenoxidů je regenerovatelnost, ve většině případů bez snížení kapacity. Regeneraci lze snadno provést například extrakcí alkoholem nebo vysušením sorbentu za zvýšené teploty. K urychlení regeneračního cyklu lze použít vakua nebo stripování inertním plynem. Protože teplota měknutí polymerů na bázi polyfenylenoxidu je vyšší než 200 °C a stabilita této skupiny polymerů je vysoká, lze při regeneraci použít často teploty vyšší než body varu sorbovaných látek. Tato skutečnost hraje významnou roli v regeneračním cyklu, protože zkracuje pracovní cyklus a posunuje sorpční rovnováhu na stranu desorbce.

Blížeji objasnění podstaty předloženého vynálezu a výhody využití polymerního sorbentu na bázi polyfenylenoxidu a jeho kopolymerů vysvětlí lépe z dalšího textu, ve kterém je uvedeno několik případů praktického využití, ppm znamená hmotnostní koncentraci 10^{-6} . % v příkladech jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

100 g polymeru připraveného a izolovaného podle čs. autorského osvědčení č. 167 575 příklad 1 a zbaveného podílu částic menších jak $20\text{ }\mu\text{m}$ bylo naplněno do skleněné kolony o poloměru 1,66 cm. Do vytvořeného sloupce polymerního sorbentu vysokého asi 40 cm byla spodem zaváděna voda, kontaminovaná toluenem 80 ppm. Průtok vody byl udržován na konstantní rychlosti 0,833 l = 1 min. Čistota odtékající vody byla kontinuálně analyzována. Koncentrace toluenu ve vodě vyšší jak 1 ppm byla zjištěna v 812,5 min., to je po projití 677 litrů kontaminované vody. Sorpční kapacita C_s použitého polymeru počítána ze vztahu

$$\frac{L \cdot K \cdot 100}{G} = C_s \% = 5,4 \%$$

kde L = množství vody v litrech prošlé kolonou s koncentrací znečišťující látky nižší jak 1 ppm

K = koncentrace znečišťující látky ve vodě vstupující do kolony

G = hmotnost polymerního sorbentu v koloně

Polymer byl regenerován extrakcí alkoholem do zmizení toluenu, dále vysušen při 200 °C do konstantní hmotnosti a znovu použit v tomto příkladě popsaným způsobem. Cyklus sorbce, regenerace byl 10x zopakován. Nalezené kapacity v jednotlivých měřeních: 5,6 %; 5,9 %; 5,0 %; 5,1 %; 5,7 %; 5,6 %; 6,0 %; 6,6 %; 5,8 %.

Příklad 2

100 g polymeru připraveného a izolovaného podle čs. autorského osvědčení č. 167 575 příklad 3 a zbaveného částic menších jak $20\text{ }\mu\text{m}$ bylo testováno stejným způsobem, jak je uvedeno v příkladě 1. K testování sorpční kapacity polymeru byla použita voda s obsahem 11 ppm benzenu. Průtok vody byl udržován na konstantní hodnotě 1,5 litru/min. Odtékající voda byla kontinuálně analysována pomocí UV-spektroskopie. Koncentrace benzenu vyšší jak 1 ppm byla detekována v 463 min, po projití 654,5 litrů vody znečištěné benzenem.

Sorpční kapacita použitého polymeru, počítaná ze vztahu uvedeného v příkladě 1 jako $C_s = 7,2 \%$.

Příklad 3

Podle příkladu 4, uvedeném v čs. autorském osvědčení č. 231 922 byl připraven polymer ze zonálně čistého 2,6-dimetylfenolu a pomocí sedimentační techniky v prostředí 70 % metanolu a 30 % vody objemově byla oddělena granulometrická frakce pod $22\text{ }\mu\text{m}$. Polymer byl vysušen a 10 g polymeru naplněna kolona o průměru 1,48 cm. Polymer vytvořil sloupec 20 cm. Kapacita polymeru byla postupně testována na schopnost izolovat z odpadní vody chlorbenzen a chloroform.

K testování byly použity dva druhy odpadních vod z kontinuálních extraktorů o následujícím složení

Vzorek odpadní voda 1 s obsahem 11 ppm chlorbenzenu

-- odpadní voda 2 s obsahem 8 ppm chloroformu

Testování bylo zastaveno, jakmile byl zjištěn pokles kapacity sorbentu, za počátek poklesu kapacity byl považován čas, ve kterém byla analyticky prokázána koncentrace kontaminantu ve vodě prošlé kolonou vyšší než 1 ppm.

Průtok odpadní vody kolonou u všech vzorků 50 ml/min.

Kolona byla regenerována po každém testu extrakcí metanolem a sušením při 210 °C, po dobu 4 hodin.

Výsledky jednotlivých testů jsou v tabulce 1.

Tabulka 1		Doba poklesu	Objem prošlé	Sorbční kapa-
Test	Odpadní voda	kapacity (min)	odpadní vody	cita podle
			litrů	vztahu z přík-
				ladu 1
				%
1	1	2180	109	12
2	1	2220	111	12,21
5	2	2250	112,5	9,0
6	2	2510	125,5	10,04
7	2	2610	130,5	10,44
8	2	2510	125,5	10,04
9 až 21 x/	2	2320-2660	116-133	9,28 - 10,64

x/ 9 až 21 prokazuje, že sorpční kapacita polymerního sorbentu je prakticky nezávislá na počtu cyklů a při regeneraci se v celém rozsahu obnovuje.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití polyfenylenoxidu o polymeračním stupni 100 až 1 000 jako sorpčního prostředku pro čištění vod, obsahujících aromatické a/nebo chlorované uhlovodíky.