



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.04.79 (P. 231946)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.11.80

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1985

Int. Cl.⁸ C08G 8/20
B01J 1/08

Twórcy wynalazku: Nazar Jankelevič Ljubman, Jurij Nikolaevič Sviadoš

Uprawniony z patentu: Gosudarstvennyj Naučno-Issledovatel'skij i Pro-
jektnyj Institut po obogašeniju Rud Cvetnych
Metallov „Kazmechanobr”, Ałma-Ata (Związek
Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania żywicy jonowymiennej, zwłaszcza do oddzielania metali grupy V i VI

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania żywicy jonowymiennej, zwłaszcza do oddzielania metali grupy V i VI.

Sposób według wynalazku może znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, w metalurgii metali nieżelaznych i metali ziem rzadkich, przy oczyszczaniu ścieków, w procesach hydrometalurgicznych, w procesach kondycjonowania, roztworów technologicznych oraz w chemii analitycznej.

Do oddzielania metali V i VI grupy układu okresowego pierwiastków można wykorzystywać jonity o charakterze uniwersalnym. Tak na przykład, według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 4046688, dla odzyskania antymonu z roztworu wodnego, proponuje się stosować mocno kwaśne kationity w postaci wodorowej jeżeli antymon występuje w postaci kationów, lub mocno zasadowe żywice w postaci wodorotlenowej, jeżeli antymon występuje w postaci anionów. Jednak uniwersalne jonity nie zapewniają selektywnego odzyskiwania z roztworów przemysłowych, w których zazwyczaj występują w dużych ilościach składniki zdolne do wymiany zarówno kationowej i jak anionowej.

Obecnie obserwuje się tendencje w kierunku otrzymywania i stosowania żywic o działaniu selektywnym. Tak na przykład, według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 887 460 sorbent o zwiększonej aktywności względem arsenu otrzymuje się na drodze polimeryzacji wstępnie skompleksowanych reagentów, na przykład boraksowych kompleksów kwasu salicylowego lub galusowego. Proces wiązania arsenu z zastosowaniem

2

otrzymanego takim sposobem sorbenta przebiega jednak zbyt powolnie, albowiem stan równowagi osiągany jest po upływie około trzech dób.

W 1950 roku, A. S. Smirnow i M. M. Bluwsztein (Referaty AN ZSRR, 1950, Nr 3, 449—451) dla selektywnego odzyskiwania metali ciężkich zaproponowali stosować produkty polikondensacji fenoli wielowodorotlenowych z formaldehydem. Jednakże proponowane sorbenty posiadały niezbyt dobrą strukturę, będącą rezultatem otrzymywania ich w wysokiej temperaturze i przy ciągłym odparowywaniu wody.

Ze względu na niedoskonałą strukturę, sorbenty na bazie fenoli wielowodorotlenowych nie znalazły do chwili obecnej szerokiego zastosowania i nie udało się wykorzystać ich specyficznych własności (selektywność).

Celem niniejszego wynalazku jest usunięcie wad obserwowanych przy stosowaniu sorbentów na bazie fenoli wielowodorotlenowych.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania żywic zapewniających większą selektywność i większą prędkość oddzielania metali V i VI grupy układu okresowego pierwiastków z roztworów i pulp.

Cel ten został osiągnięty na drodze trójstopniowej polikondensacji fenoli wielowodorotlenowych i formaldehydu z włączeniem wody. Pierwszy etap prowadzony jest w temperaturze 50—80°C w ciągu okresu czasu, zapewniającego 96—98% przemianę fenolu wielo-

wodorotlenowego przy jednorodnym stanie układu polimeryzacyjnego.

Na tym etapie niezbędne jest utrzymywanie następujących warunków: pH = 0,2—1,0; stosunek molowy formaldehyd — fenol wielowodorotlenowy 1,2—3 : 1; stosunek wagowy woda — fenol wielowodorotlenowy 0,05—0,1 : 1.

Etap ten najlepiej jest prowadzić w reaktorze wyposażonym w urządzenia do mieszania, nagrzewania i chłodzenia mieszaniny reakcyjnej (odprowadzanie zbędnego ciepła podczas reakcji egzotermicznej, chłodzenie mieszaniny reakcyjnej przed drugim etapem).

Drugi etap polega na tym, że spolimeryzowaną masę studzi się i przetrzymuje w temperaturze 20—54°C w stanie spoczynku w hermetycznym naczyniu w celu wydzielania polikondensatu w postaci globulek o wymiarach rzędu 0,008—20 mikronów. Na tym etapie, gdy zaczynają dominować reakcje przemieszczeń fazowych, znaczną uwagę należy skupić na czynnikach koloidalno-fizycznych, sprzyjających tworzeniu się stabilnego zdyspergowanego w wodzie polimeryzatu. W rezultacie zakończenia tego etapu, otrzymywany jest elastyczny blok w kolorze kości słoniowej z równomiernym rozmieszczeniem w całej jego objętości początkowej ilości wody.

Wydzielone w drugim etapie globulki utrwalane są w trzecim etapie reakcji w temperaturze 70—90°C w ciągu 10—60 godzin w postaci sieci przestrzennej o charakterze bezodstępowym, przy czym otrzymywany jest twardy brunatny blok, który następnie jest rozdrobniony na cząsteczki o średnicy 0,25—1,0 mm.

Dla otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem arsenu, polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody w ilości 2,8—3,0 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny, uzyskując powierzchnię właściwą 300—600 m²/g i objętość por 0,2—0,8 cm³/g.

W celu otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem antymonu, polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody w ilości 3,8—4,0 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny, uzyskując powierzchnię właściwą 122—200 m²/g i objętość porów 1,0—1,4 cm³/g.

Dla otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem bizmutu, polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z dodatkiem pirogalolu w ilości 0,4—0,6 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny i z włączeniem wody w ilości 6,5—6,7 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny, uzyskując powierzchnię właściwą 400—600 m²/g i objętość porów 0,2—0,4 cm³/g.

Dla otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem molibdenu, polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody w ilości 4,5—4,9 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny, uzyskując powierzchnię właściwą 50—80 m²/g i objętość porów 1,8—2,3 cm³/g.

Dla zwiększenia prędkości selektywnej wymiany, polikondensację fenolu wielowodorotlenowego z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody, przy czym mieszaninę o pH 0,5—1,0; stosunku molowym formaldehydu do fenolu wielowodorotlenowego 1,5—1,7 : 1; stosunku wagowym wody do fenolu wielowodorotlenowego 5,5—5,8 : 1 ogrzewa się w naczyniu walcowym w temperaturze 50—53°C w ciągu 40—60

godzin, uzyskując wkładkę filtracyjną z żywicy selektywnej o kształcie walcowym.

Opracowany sposób przewiduje także wykorzystanie selektywnego jonitu w postaci kształtowej. W tym wypadku drugi i trzeci etap syntezy przeprowadzany jest w naczyniu reakcyjnym o określonym kształcie geometrycznym. Wykorzystywanie kształtowego jonitu selektywnego upraszcza wyposażenie aparaturowe procesu. Podane są konkretne przykłady realizacji oferowanego sposobu.

Przykład I. Do reaktora wyposażonego w urządzenia do mieszania, ogrzewania i chłodzenia załaduje się: 460 części wagowych pirokatechiny, 528 części wagowych formaliny (35,6% roztwór formaldehydu), 1021 części wagowych wody i 19,8 części wagowych kwasu solnego (35,2% roztwór). Mieszaninę reakcyjną przy ciągłym mieszaniu przetrzymuje się w ciągu 2 godzin w temperaturze 60°C, do momentu otrzymania przezroczystej mieszaniny koloru ciemnoniebieskiego, zawierającej nie więcej niż 3% niezwiązanej pirokatechiny. Następnie, po wyłączeniu ogrzewania i włączeniu wody chłodzącej, studzi się mieszaninę do 30°C. W dalszej kolejności mieszaninę wylewa się do hermetycznie zamykanego naczynia z nierdzewnej stali, które w stanie spoczynku przechowuje się w termostacie przy temperaturze 30±0,1°C w ciągu 24 godzin. Po upływie tego czasu mieszanina zostaje przekształcona w elastyczny blok koloru kości słoniowej z równomiernym rozmieszczeniem wody wyjściowej.

Naczynie metalowe z utworzonym w nim spolimeryzowanym blokiem przenosi się do termostatu o temperaturze 80°C i przechowuje w nim w ciągu 10 godzin. Następnie po ostudzeniu do temperatury otoczenia wyjmuje się z niego twardy sztywny blok koloru brunatnego. Blok ten rozdrabnia się na części o wymiarach 20—30 mm, płucze w wodzie bieżącej do momentu zaniku reakcji na formaldehyd w odprowadzanej wodzie i suszy w suszarce w temperaturze 80°C, w ciągu 6 godzin. W rezultacie otrzymuje się materiał zawierający około 8% wilgoci. Otrzymany polimer studzi się do temperatury otoczenia, rozdrabnia na walcach i rozdziela na frakcje 0,25—1,0 mm.

Otrzymany sorbent posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 11,5 mg-równoważnik/g absolutnie suchego polimeru; objętość właściwa w stanie spękania — 4,4 mg/l; higroskopijność — 2,3 g/g abs. suchego polimeru; objętość por — 0,8 cm³/g; powierzchnia właściwa — 300 m²/g; statyczna zdolność wymienna względem arsenu — 220 mg/g; skład frakcyjny — 0,25—10,0 mm; wytrzymałość mechaniczna — 96%; stabilność osmotyczna — 94%; odporność na odkształcenia — 96%.

Przykład II. Przez kolumnę, w której umieszczono 0,5 kg jonitu otrzymanego w przykładzie I, przepuszcza się 10 litrów elektrolitu o składzie 1,0 g/l arsenu III, 0,2 g/l miedzi, 4,4 g/l cynku, 0,1 g/l kadmu, 0,6 g/l żelaza, 0,7 g/l glinu, 2,5 g/l fluoru, 110 g/l kwasu siarkowego z prędkością 20 objętości właściwych na godzinę. W rezultacie otrzymujemy elektrolit o składzie (g/l): arsen (III) 0,03; miedź 0,2; cynk 4,4; kadm 0,1; żelazo 0,6; aluminium 0,58; fluor 2,5; kwas siarkowy 109, to jest osiąga się 97% oczyszczanie elektrolitu z arsenu. Regenerację nasyczonego jonitu przeprowadza się przy pomocy płukania go w 10 litrach gorącej wody.

W rezultacie otrzymuje się 1 l stężonego roztworu o zawartości arsenu 9,4 g/l i 9 l roztworu, który wykorzystywany jest w kolejnym cyklu regeneracyjnym.

Przykład III. Do reaktora o objętości 1,8 m³ wyposażonego w mieszadło i rurkę do doprowadzania dwutlenku siarki w postaci gazowej, wprowadza się 1,5 l elektrolitu o składzie (g/l): arsen (V) 8,3; miedź 41,3; nikiel 17,3; kwas siarkowy 168. Przy ciągłym mieszaniu przez elektrolit przepuszcza się w ciągu 30 minut dwutlenek siarki z prędkością 140 l/min. Przygotowany takim sposobem elektrolit filtruje się przez kolumnę załadowaną 60 kg jonitu otrzymanego w przykładzie I. Po dwóch godzinach skład elektrolitu jest następujący (g/l): arsen 0,6; miedź 41,2; nikiel 17,1; kwas siarkowy 172, to jest osiąga się 92,7% oczyszczanie z arsenu (V). Następnie przez kolumnę w ciągu godziny przepuszcza się 6 m³ wody technicznej uzyskując eluat zawierający (g/l): kwasu siarkowego 12; arsenu 1,9. Roztwór ten w ciągu 30 minut miesza się z 15 kg wapna, następnie filtruje się otrzymując placek filtracyjny, stanowiący metarsenin wapniowy, a roztwór wykorzystuje się w następnym cyklu oczyszczania.

Zregenerowany jonit jest ponownie wykorzystywany dla sorpcji arsenu z elektrolitu miedziowego.

Przykład IV. Jonit otrzymujemy analogicznie jak w przykładzie I, za wyjątkiem stosowania kwasu solnego w ilości 9,9 części wagowych (35,2% roztwór) i przeprowadzania drugiego etapu procesu w temperaturze 35°C.

Otrzymany jonit posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych estryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 11,5 mg-równ./g; objętość właściwa w stanie spęcznienia — 2,1 ml/g; higroskopijność — 2,9 g/g; objętość porów — 0,2 cm³/g; powierzchnia właściwa — 600 m²/g; skład frakcyjny — 0,25—1,0 mm; wytrzymałość mechaniczna — 97%; stabilność osmotyczna — 93%; odporność na odkształcenia — 95%.

Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg podanego jonitu, przepuszcza się 10 l elektrolitu o składzie (g/l): arsen (III) 1,0; miedź 0,2; cynk 4,4; kadm 0,1; żelazo 0,6; aluminium 0,7; fluor 2,5; kwas siarkowy 110 z prędkością 20 objętości właściwych na godzinę.

W rezultacie otrzymuje się elektrolit o składzie (g/l): arsen (III) 0,01; miedź 0,2; cynk 4,4; kadm 0,1; żelazo 0,6; aluminium 0,58; fluor 2,5; kwas siarkowy 109, to jest osiąga się 99% oddzielenie arsenu.

Nasycony jonit regeneruje się przy pomocy przemiany 10 l gorącej wody. W rezultacie otrzymuje się 1 l stężonego roztworu o zawartości arsenu 9,7 g/l i 9 l roztworu, który wykorzystywany jest w kolejnym cyklu regeneracyjnym.

Przykład V. Do reaktora wyposażonego w urządzenia do mieszania, nagrzewania i chłodzenia załadowuje się: 460 części wagowych pirokatechiny, 528 części wagowych formaliny (35,6% roztwór), 1483 części wagowych wody i 26,4 części wagowych kwasu solnego (35,2% roztwór). Mieszaninę reakcyjną przy ciągłym mieszaniu przetrzymuje się w ciągu 3 godzin w temperaturze 60°C. Otrzymuje się przezroczystą mieszaninę koloru ciemno-wiśniowego, zawierającą nie więcej niż 3% niezwiązanej pirokatechiny. Następnie, po wyłączeniu ogrzewania i włączeniu wody chłodzącej studzi się mieszaninę do temperatury 40°C. Otrzymaną mieszaninę wylewa się do hermetycznie zamykanego

naczynia, które w stanie spoczynku przechowuje się w termostacie przy temperaturze 40±0,1°C w ciągu 20 godzin. Po upływie tego okresu mieszanina przekształca się w elastyczny blok koloru kości słoniowej z równomiernym rozmieszczeniem w nim wody wyjściowej.

Naczynie z utworzonym w nim blokiem przenosi się do suszarki i przechowuje w temperaturze 80°C w ciągu 12 godzin. Następnie, po ostudzeniu naczynia do temperatury otoczenia, wyjmuje się z niego twardy zhydrolizowany blok koloru brązowego. Blok ten rozdrabnia się na części o wymiarach 20—30 mm, płucze w wodzie bieżącej do momentu zaniku reakcji na formaldehyd w odprowadzanej wodzie i suszy w suszarce w temperaturze 80°C w ciągu 6 godzin. W rezultacie otrzymuje się materiał zawierający około 8% wilgoci. Otrzymany polimer studzi się do temperatury otoczenia, rozdrabnia na walcach i odbiera frakcje 0,25—1,0 mm. Ilość danej frakcji wynosi 78% wyjściowej ilości katechiny. Sumaryczna ilość polimeru wynosi 126% wyjściowej ilości katechiny.

Otrzymany sorbent posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestrifikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 11,3 mg-równ./g abs. suchego polimeru; objętość właściwa w stanie spęcznienia — 5,3 mg/l; higroskopijność — 3,4 g wody/g abs. suchego polimeru; objętość porów — 1,4 cm³/g; powierzchnia właściwa — 122 m²/g; statyczna zdolność wymienna względem antymonu — 460 mg/g; skład frakcyjny 0,25—1,0 mm; wytrzymałość mechaniczna — 93%; stabilność osmotyczna — 94%; odporność na odkształcenia — 97% (notowano zmiany porowatości (%) po 10 cyklach spęcznienia — suszenia).

Przykład VI. Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg jonitu otrzymanego w przykładzie V, przepuszcza się 150 l elektrolitu o składzie (g/l): antymon 0,8; arsen 17; nikiel 22; miedź 52; żelazo 1,0; kwas siarkowy 160 z prędkością 30 objętości właściwych na godzinę. Otrzymuje się roztwór o składzie (g/l): antymon 0,08; arsen 16,8; nikiel 22; miedź 52; żelazo 1,0; kwas siarkowy 158, to jest osiąga się 90% oddzielenie antymonu. Nasycony jonit regeneruje się przy pomocy płukania w 7 l 20% kwasu solnego otrzymując 3 l stężonego roztworu o zawartości antymonu 34 g/l i 4 l roztworu, który wykorzystywany jest w kolejnym procesie regeneracyjnym.

Przykład VII. W celu otrzymania kształtowego jonitu, syntezę prowadzi się w naczyniu walcowym o średnicy wewnętrznej 96 mm i wysokości 80 mm wyposażonym w zdejmowane pokrywy. Po zamknięciu dolnej pokrywy, do naczynia wlewa się jednorodny roztwór, otrzymany w rezultacie wymieszania: 60 g pirokatechiny, 69 g formaliny (35,6% roztwór), 294,4 g wody, 4,9 g kwasu solnego (35,2% roztwór). Po napełnieniu naczynia mieszaniną reakcyjną zamyka się szczelnie górną pokrywę i umieszcza naczynie w termostacie o temperaturze 51°C. Po upływie 48 godzin w naczyniu tworzy się warstwa selektywnego jonitu o wysokości 56 mm, szczelnie przylegająca do ścianek naczynia. Następnie naczynie przetrzymuje się w termostacie w temperaturze 70°C w ciągu 24 godzin.

Przykład VIII. Przez jonowymienny filtr otrzymany według przykładu VII, przepuszcza się 40 l elektrolitu o składzie (g/l): antymon 0,8; arsen 17; nikiel 22; żelazo 1,0; kwas siarkowy 160 z prędkością

140 objętości właściwych na godzinę. W rezultacie otrzymuje się roztwór o składzie (g/l): antymon 0,02; arsen 17; nikiel 22; miedź 52; żelazo 1,0; kwas siarkowy 158, to jest osiąga się 90,8% oddzielenie antymonu. Jonowymienny filtr regeneruje się przy pomocy 2,0 l 20% kwasu solnego, przy czym otrzymuje się 1,0 l stężonego roztworu o zawartości antymonu 31 g/l i 1,0 l roztworu, który wykorzystywany jest w następnym cyklu regeneracyjnym.

Przykład IX. Syntezę jonitu przeprowadza się analogicznie jak w przykładzie V za wyjątkiem stosowania następujących składników w ilości: wody — 1250 części wagowych, kwas solny — 23,1 części wagowych i przeprowadzanie drugiego etapu procesu w temperaturze 44°C.

Otrzymany jonit posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 11,3 mg-równ./g absolutnie suchego polimeru, objętość właściwa w stanie spęcznienia — 3,8 ml/g, higroskopijność — 2,0 g/g abs. suchego polimeru, objętość porów — 1,0 cm³/g, powierzchnia właściwa — 200 m²/g, skład frakcyjny — 0,25—1,0 mm, wytrzymałość mechaniczna — 96%, stabilność osmotyczna — 93%, odporność na odkształcenia — 95%.

Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg takiego jonitu, przepuszcza się 170 l elektrolitu o składzie (g/l): antymon 0,8; arsen 17; nikiel 22; miedź 52; żelazo 1,0; kwas siarkowy 160 z prędkością 30 objętości właściwych na godzinę. W rezultacie otrzymany roztwór posiada skład (g/l): antymon 0,06; arsen 16,6; nikiel 22; miedź 52; żelazo 1,0; kwas siarkowy 155, to jest odzyskano 92,5% antymonu. Nasycony jonit regeneruje się przy pomocy 7,0 l 20% kwasu solnego, przy czym otrzymuje się 3 l stężonego roztworu o zawartości antymonu 39 g/l i 4 l roztworu wykorzystywanego w następnym cyklu regeneracyjnym.

Przykład X. Do reaktora wyposażonego w urządzenia do mieszania, nagrzewania i chłodzenia ładuje się (w częściach wagowych): pirokatechiny 40, pirogalolu 20, formaliny 69 (35,6%), wody 223 i kwasu solnego 4 (35,2%). Mieszaninę reakcyjną przy ciągłym mieszaniu należy przetrzymać w temperaturze 60°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się mieszaninę ciemnoniebieskiego koloru, przezroczystą, zawierającą nie więcej niż 3% niezwiązanego fenolu wielowodorotlenowego. Następnie, po wyłączeniu ogrzewania i włączeniu wody chłodzącej studzi się mieszaninę do temperatury 40°C. W dalszej kolejności mieszaninę wylewa się do hermetycznie zamykanego naczynia i przechowuje w stanie spoczynku w termostacie przy temperaturze 40±0,1°C w ciągu 32 godzin. Po upływie tego okresu mieszanina przekształca się w elastyczny blok koloru kości słoniowej.

Naczynie z utworzonym w nim polimernym blokiem przenosi się do suszarki o temperaturze 80°C i przechowuje w niej w ciągu 10 godzin. Następnie po ostudzeniu do temperatury otoczenia wyjmuje się z niego twardy zhydrolizowany blok koloru brunatnego. Blok ten rozdrabnia się na cząstki o wymiarach 20—30 mm przemywa wodą bieżącą do zaniku reakcji na formaldehyd w odprowadzanej wodzie i suszy w temperaturze 80°C w ciągu 6 godzin. W rezultacie otrzymuje się materiał zawierający około 8% wilgoci. Otrzymany polimer studzi się do temperatury otoczenia, rozdrabnia na walcach i rozdziela na frakcje 0,25—1,0 mm.

Otrzymany sorbent posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 18,5 mg-równ./g abs. suchego polimeru, objętość właściwa w stanie spęcznienia — 2,5 ml/g, higroskopijność — 3,6 g/g abs. suchego polimeru, objętość porów — 0,4 cm³/g, powierzchnia właściwa — 400 m²/g, wytrzymałość mechaniczna — 96%, stabilność osmotyczna — 94%, odporność na odkształcenia — 94%.

Przykład XI. Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg jonitu otrzymanego według przykładu X, przepuszcza się 100 l roztworu o składzie (g/l): bizmut 0,3; antymon 0,6; kwas siarkowy 180 z prędkością 30 objętości właściwych na godzinę. W rezultacie otrzymuje się roztwór o składzie (g/l): bizmut 0,01; antymon 0,02; kwas siarkowy 171. Nasycony jonit regeneruje się przy pomocy 10 l 30% kwasu solnego. W rezultacie otrzymuje się eluat o składzie (g/l): bizmut 2,9; antymon 5,6.

Przykład XII. Syntezę jonitu prowadzi się analogicznie jak w przykładzie X, za wyjątkiem stosowania składników w ilości: woda — 210 części wagowych, formalina — 75 części wagowych.

Otrzymany jonit posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 18,5 mg-równ./g abs. suchego polimeru, objętość właściwa w stanie spęcznienia — 2,0 ml/g, higroskopijność — 1,7 g/g abs. suchego polimeru, objętość porów — 0,2 cm³/g, powierzchnia właściwa — 600 m²/g, skład frakcyjny — 0,25—1,0 mm, wytrzymałość mechaniczna — 94%, stabilność osmotyczna — 93%, odporność na odkształcenia — 95%.

Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg takiego jonitu, przepuszcza się 130 l roztworu o składzie (g/l): bizmut 0,4; kwas siarkowy 190 z prędkością 30 objętości właściwych na godzinę.

W rezultacie otrzymuje się roztwór o składzie (g/l): bizmut 0,01; kwas siarkowy 180, to jest osiąga się 97,5% oczyszczania roztworu z bizmutu.

Nasycony jonit regeneruje się przy pomocy płukania w 10 l 30% kwasu solnego. W rezultacie otrzymuje się eluat o zawartości bizmutu 4,9 g/l.

Przykład XIII. Do reaktora wyposażonego w urządzenia do mieszania, nagrzewania i chłodzenia ładuje się (części wagowe): 460 pirokatechiny, 528 formaliny (35,6% roztwór), 1839 wody i 33,1 kwasu solnego (35,2% roztwór). Mieszaninę reakcyjną przy ciągłym mieszaniu przetrzymuje się w ciągu 50 minut w temperaturze 80°C. Następnie po wyłączeniu ogrzewania i włączeniu wody chłodzącej, studzi się mieszaninę reakcyjną do temperatury 45°C. Otrzymaną mieszaninę wylewa się do hermetycznie zamykanego naczynia i przechowuje w stanie spoczynku w termostacie w temperaturze 45±0,1°C w ciągu 18 godzin. Po zakończeniu tego etapu mieszanina przekształcona zostaje w elastyczny blok koloru białoróżowego.

Naczynie metalowe z utworzonym w nim blokiem polimeru przenosi się do suszarki i przechowuje w niej w temperaturze 80°C w ciągu 10 godzin. Następnie, po ostudzeniu naczynia do temperatury otoczenia, wyjmuje się z niego twardy zhydrolizowany blok koloru brunatnego. Blok ten rozdrabnia się na cząstki o wymiarach 20—30 mm, przemywa wodą bieżącą do momentu zaniku reakcji na formaldehyd w odprowadzanej wodzie i suszy w suszarce w temperaturze

60°C w ciągu 6 godzin. W rezultacie otrzymuje się materiał zawierający około 8% wilgoci.

Otrzymany polimer studzi się do temperatury otoczenia, rozdrabnia na walcach i odbiera frakcje 0,25—1,0 mm.

Otrzymany sorbent posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 11,5 mg-równ./g abs. suchego polimeru, objętość właściwa w stanie pęcznienia — 5,8 ml/g, wodochłonność — 4,6 g wody/g abs. suchego polimeru, maksymalna objętość porów — 1,8 cm³/g, powierzchnia właściwa — 80,0 m²/g, skład frakcyjny — 0,25—1,0 mm, wytrzymałość mechaniczna — 92%, stabilność osmotyczna — 97%, odporność na odkształcenia — 99%.

Przykład XIV. Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg jonitu otrzymanego w przykładzie XIII, przepuszcza się roztwór o składzie (g/l): molibden 2,0; ren 0,41; kwas siarkowy 100 z prędkością 30 objętości właściwych na godzinę. W rezultacie otrzymuje się 140 l roztworu o składzie (g/l): molibden 0,18; ren 0,41; kwas siarkowy 100, to jest opracowany sposób pozwala rozdzielać molibden i ren.

Przykład XV. Jonit otrzymujemy analogicznie jak w przykładzie XIII, za wyjątkiem stosowania kwasu solnego w ilości 43 części wagowych (35,2% roztwór). Otrzymany jonit posiada następujące własności: ilość grup hydroksylowych zestryfikowanych bezwodnikiem kwasu octowego — 11,5 mg-równ./g, objętość właściwa w stanie spęcznienia — 6,4 ml/g, higroskopijność — 5,9 g/g, maksymalna objętość porów — 2,3 cm³/g, powierzchnia właściwa — 50 m²/g, skład frakcyjny — 0,25—1,0 mm, wytrzymałość mechaniczna — 91%, stabilność osmotyczna — 97%, odporność na odkształcenia — 99%.

Przez kolumnę z ładunkiem 0,5 kg takiego jonitu, przepuszcza się 140 l roztworu o składzie (g/l): molibden 2,0; ren 0,41; kwas siarkowy 100 z prędkością 30 objętości właściwych na godzinę. Otrzymany w rezultacie roztwór posiada skład (g/l): molibden 0,2; ren 0,41; kwas siarkowy 100, to jest zapewnione jest 90% odzyskiwanie molibdenu z całkowitym jego oddzieleniem od renu.

Przykład XVI. Przemysłowy szlam anodowy (jednego z zakładów miedziowych) o zawartości: 7,7% antymonu, 44,2% miedzi, 14,2% niklu, 6,4% arsenu (V), 0,5% złota, 2,4% srebra ługuje się sorbcyjnie przy pomocy jonitu, otrzymanego w przykładzie V. Proces prowadzony jest w aparacie typu Pachuca o pojemności 10 l. Do aparatu ładuje się zawieszinę szlamu anodowego (ciężar szlamu w przeliczeniu na absolutnie suchy produkt — 1,3 kg) w elektrolicie miedziowym (o składzie jak w przykładzie V). Stosunek ciał stałych i cieczy w zawieszinie 1 : 5.

Do zawiesziny wprowadza się 0,15 kg (w przeliczeniu na absolutnie suchy produkt) jonitu, otrzymanego w przykładzie V. Do aparatu doprowadza się bezpośrednio parę i sprężone powietrze tak, żeby było zapewnione mieszanie pulpy i podtrzymywanie temperatury w granicach 60—70°C. Po dwóch godzinach pulpę wylewa się na filtr o wymiarze oczek 0,2 mm; na siatce pozostaje jonit, który przy pomocy wody został oddzielony od szlamu.

Analiza jonitu i szlamu pokazuje, że zawartość anty-

monu w jonicie wynosi 142 mg/g, a zawartość antymonu w szlamie obniżyła się do 0,6%.

Antymon z jonitu wypłukuje się 20% kwasem solnym, uzyskując 5 l stężonego roztworu o zawartości antymonu 33 g/l i 6 l roztworu, który jest wykorzystywany w następnym cyklu regeneracyjnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żywicy jonowymiennej, zwłaszcza dla oddzielania metali grupy V i VI, na drodze polikondensacji fenolu wielowodorotlenowego z formaldehydem, **znamienny tym**, że polikondensację z włączeniem wody prowadzi się w trzech etapach, przy czym pierwszy etap prowadzi się w temperaturze 50—80°C, przy ciągłym mieszaniu mieszaniny reakcyjnej, posiadającej pH 0,2—1,0; stosunek molowy formaldehydu do fenolu wielowodorotlenowego 1,2—3,0 : 1; stosunek wagowy wody do fenolu wielowodorotlenowego 2—7 : 1, w ciągu okresu czasu zapewniającego 96—98% przemianę fenolu wielowodorotlenowego przy jednorodnym stanie układu polimeryzacyjnego, drugi etap prowadzi się w stanie spoczynku w hermetycznym naczyniu przy obniżeniu temperatury do 20—54°C, przy czym wydzielony zostaje polikondensat w postaci globulek o średnicy 0,008—20 mikronów, a trzeci etap prowadzi się w temperaturze 70—90°C w ciągu 10—60 godzin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem arsenu, o powierzchni właściwej 300—600 m²/g i objętości porów 0,2—0,8 cm³/g polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody, w ilości 2,8—3,0 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem antymonu, o powierzchni właściwej 122—200 m²/g i objętości porów 1,0—1,4 cm³/g polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody, w ilości 3,8—4,0 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem bizmutu, o powierzchni właściwej 400—600 m²/g i objętości porów 0,2—0,4 cm³/g polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z dodatkiem pirogalolu w ilości 0,4—0,6 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny i z włączeniem wody, w ilości 6,5—6,7 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla otrzymania żywicy o zwiększonej selektywności względem molibdenu, o powierzchni właściwej 50—80 m²/g i objętości porów 1,8—2,3 cm³/g polikondensację pirokatechiny z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody, w ilości 4,5—4,9 części wagowych na 1 część wagową pirokatechiny.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla zwiększenia prędkości selektywnej wymiany, polikondensację fenolu wielowodorotlenowego z formaldehydem prowadzi się z włączeniem wody, przy czym mieszaninę o pH 0,5—1,0; stosunku molowym for-

11

maldehydu do fenolu wielowodorotlenowego 1,5—
—1,7 : 1; stosunku wagowym wody do fenolu wielo-
wodorotlenowego 5,5—5,8 : 1 ogrzewa się w naczyniu

12

walcowym w temperaturze 50—53°C w ciągu 40—60
godzin, uzyskując wkładkę filtracyjną z żywicy selek-
tywnej o kształcie walcowym.