



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228489

(11)

(B1)

[22] Přihlášeno 15 07 82
[21] (PV 5419-82)

[40] Zveřejněno 15 09 83

[45] Vydáno 15 07 86

[51] Int. Cl.³
B 01 J 20/00

(75)
Autor vynálezu

LENFELD JIŘÍ ing. CSc., BOR JAN prom. chem., PEŠKA JAN ing. CSc.,
PRAHA, PROCHÁZKA HUBERT RNDr. CSc., BRNO,
ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., ŠTAMBERG KAREL ing. CSc.,
MIKOLÁŠ PETR prom. chem., PRAHA, PROCHÁZKA JIŘÍ prom. chem.,
KROMĚŘÍŽ

(54) Kompozitní sorbent a způsob výroby tohoto sorbentu

1

2

Vynález se týká kompozitního sorbentu pro zachycování kovů, zejména k selektivní sorpci elektro pozitivních prvků ze zředěných roztoků a způsobu jeho výroby.

Podstatou vynálezu je kompozitní sorbent sestávající z gelu regenerované celulózy nabotnalé ve vodě, v němž jsou rozptýleny anorganické sorbenty ve formě částic libovolného tvaru o průměrné velikosti od 0,1 do 100 μm , v množství od 1,0 do 30 obj. % na objem kompozitu, a které mají tvar sférických částic o velikosti od 10 do 3000 μm .

Výroba kompozitního sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že se viskozita směchá s anorganickým sorbentem, který nereaguje s viskózou, nebo s látkou, která poskytne sorbent v průběhu dalšího zpracování. Získaná směs se disperguje v kapalině nemísitelné s vodou a inertní vůči dispergované fázi. Disperze se zahřeje na teplotu 60–100 °C po dobu 5 minut až 2 hodin, solidifikované částice se odsají a regeneruje se v nich celulóza.

Kompozitní sorbent podle vynálezu lze také připravit způsobem, který spočívá v tom, že se anorganické sorbenty srážejí v pórech vysoce porézní sférické celulózy.

Význam vynálezu spočívá v účelné kombinaci anorganických a organických sorbentů.

Vynález se týká kompozitního sorbentu pro zachycování kovů, zejména k selektivní sorpci elektropozitivních prvků ze zředěných roztoků a způsobu jeho výroby.

Sorbenty nabývají stále na významu při zachycování kovů, vzácných zemin, radioaktivních prvků a jejich štěpných produktů. V těchto případech nacházejí uplatnění především při dekontaminaci přírodních a odpadních vod, při izolaci a separaci z vodných roztoků.

Sorbenty by měly mít dostatečně vysokou sorpční kapacitu a selektivitu, případně specifitu, vůči příslušným sorbátům. Podle povahy použití se klade důraz na první nebo druhý požadavek. V řadě případů se s úspěchem používají sorbenty na bázi syntetických polymerů s kyselými případně komplexotvornými (chelujícími) aktivními skupinami nebo biosorbenty, tj. sorbenty na bázi biopolymerů a derivatizovaných biopolymerů jako celulózy, chitinu, chitosanu, proteinů apod.

Ukázalo se, že některé anorganické sorbenty mají významnou účinnost, těžko dosažitelnou polymerními sorbenty. Jedná se zvláště o těžko rozpustné anorganické sloučeniny jako siřníky, zirkoniumfosfáty, hexakvanoželeznatany, hexakvanoželezitany těžkých kovů, oxid křemičitý, manganičitý, železitý nebo titaničitý, fosforečnan hlinitý aj.

Vykazují často vyšší selektivitu sorpce než organické polymerní sorbenty a neobyčejně vysoké rozdělovací koeficienty při sorpci elektropozitivních prvků ze zředěných roztoků. Výhodné sorpční vlastnosti však často nelze využít pro těžko překonatelné nedostatky anorganických sorbentů. Mají nedokonalou vnější formu jednotlivých částic a jejich zrnitost lze jen v určitých mezích regulovat tak, aby byla pro dané použití optimální.

Mají nepravidelný tvar částic, který je nevhodný pro práci v koloně, a značný prachový podíl, ztěžující průtočnost kolon a filtrů. Mechanická stálost anorganických sorbentů je většinou nízká, takže dochází snadno k otěru a k vyplavování náplní kolon a filtrů. Tyto nedostatky většinou rozhodujícím způsobem ovlivní použitelnost anorganických sorbentů, zvláště v provozním měřítku.

Podstata kompozitního sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že sestává z gelu regenerované celulózy nabotnalé ve vodě, v němž jsou rozptýleny anorganické sorbenty ve formě částic libovolného tvaru o průměrné velikosti od 0,1 do 100 μm , v množství od 0,1 do 80 obj. % na objem kompozitu, a které mají tvar sférických částic o velikosti od 10 do 3000 μm .

Jako anorganické sorbenty se používají látky vybrané ze skupiny látek zahrnujících oxid křemičitý, siřník olovnatý, hexakvanoželeznatany a hexakvanoželezitany těžkých kovů.

Podstata způsobu výroby kompozitního sorbentu podle vynálezu spočívá v tom, že se viskóza smíchá s anorganickým sorbentem, který nereaguje s viskózou, nebo s látkou, která poskytně sorbent v průběhu dalšího zpracování, ve hmotnostních poměrech od 100 : 0,01 až 100 : 50, získaná směs se disperguje v kapalině nemísitelné s vodou a inertní vůči dispergované fázi, ve hmotnostních poměrech 1 : 1 až 1 : 20, disperze se zahřeje na teplotu 60–100 °C, po dobu 5 minut až 2 hodin, solidifikované částice se odsají a regeneruje se v nich celulóza známými způsoby.

Kompozitní sorbent podle vynálezu lze také připravit způsobem, který spočívá v tom, že se odsátá vysoce porézní sférická celulóza smíchá s roztokem anorganického sorbentu nebo s roztokem látky, která poskytne sorbent v průběhu dalšího zpracování, v hmotnostním poměru 1 : 0,1 až 1 : 100, o koncentraci roztoků 0,001 M až nasycený roztok a ponechá se v kontaktu 1 min až 24 hodin, nasycená sférická celulóza se odsaje a uvede do kontaktu na dobu 1 min až 24 hodin s prostředím ve formě kapaliny nebo plynu, jehož působením dojde k vysrážení sorbentu v pórech sférické celulózy.

Význam vynálezu spočívá v účelné kombinaci anorganických a organických sorbentů. Využívá vysokou sorpční účinnost anorganických látek a tvarovatelnost celulózy na sférický produkt s regulovatelnou velikostí zrna a dobrými mechanickými vlastnostmi pro práci v kolonách a filtrech. Celulóзовý gel je dostatečně soudržný při působení obvyklých mechanických vlivů, je však také porézní a snadno penetrabilní sorbátem. Anorganické sorbenty si zachovávají v prostředí celulóзовého gelu svou selektivitu a vykazují vysoké distribuční koeficienty při sorpci elektropozitivních prvků ze zředěných roztoků.

Kompozitní sorbenty podle vynálezu jsou vhodné k dekontaminaci přírodních a odpadních vod. Osvědčují se při likvidaci odpadů z atomových elektráren.

Příklad 1

Odsátá sférická celulóza (100 ml) a 100 mililitrů vodního skla bylo mícháno za teploty 25 °C 1 hodinu. Pak byl pevný podíl separován a opět převeden do 100 ml vodního skla. Celý cyklus byl opakován třikrát. Po separaci byla vodním sklem nasycená sférická celulóza rychle promyta 500 ml destilované vody, 500 ml acetonu, izolována a převedena do prostředí plynného HCl. Po 15 minutách reakce při teplotě 25 °C byl produkt izolován a promyt vodou do neutrální reakce eluátu. Vzniklý sorbent obsahoval 17,2 % SiO_2 a 22 % sušiny.

Sorpční kapacita pro U(VI): 2,4 g/kg odstředěného sorbentu. [Stanovení sorpční kapacity: cca 3 ml sorbentu se promyje 50 ml

0,1 M HCl a destilovanou vodou do slabě kyselé reakce. Po odstředění a zvažení se vzorek kontaktuje s 50 ml roztoku 10^{-3} M $UO_2(NO_3)_2$ o pH cca 5, po dobu minimálně 24 hodin. Pak se v roztoku stanoví koncentrace U(VI) a z jeho úbytku se určí sorpční kapacita.]

Příklad 2

Směs (100 g), připravená smícháním 100 gramů viskózy a 20 g vodního skla, byla za intenzivního míchání suspendována ve 300 mililitrech chlorbenzenu s přídavkem 270 miligramů kyseliny olejové. Suspenze byla zahřívána 30 minut na teplotu 90 °C. Vzniklý sférický produkt byl izolován a po dobu 15 minut promýván 500 ml 1 M kyseliny chlorovodíkové. Proces byl ukončen promytím produktu 1 litrem vroucí vody. Vzniklý sorbent obsahoval 4,5 % SiO_2 a 17,3 % sušiny.

Sorpční kapacita pro U(VI): 2,0 g/kg odstředěného sorbentu. (Stanovení sorpční kapacity: viz příklad 1.)

Příklad 3

Odsátá sférická celulóza (100 ml) byla převedena do 100 ml nasyceného vodného roztoku octanu olovnatého (nasycený roztok při 20 °C) a směs byla míchána 1 hodinu. Pak byla celulóza separována a opět převedena do 100 ml roztoku octanu olovnatého. Celý cyklus byl opakován třikrát. Po separaci byla celulóza promyta 500 ml acetonu, odsáta a převedena do 100 ml acetonu. Do této směsi byl vháněn sirovodík 150 minut při 25 °C, pak byla vhánění ukončeno a směs byla ponechána v uzavřené nádobě 24 hodin. Produkt byl izolován a promyt acetonem a vodou do vymizení Pb a sirovodí-

ku v eluátu. Vzniklý sorbent obsahoval 24,6 proc. olova a 24,5 % sušiny.

Sorpční kapacita pro U(VI): 18,0 g/kg odstředěného sorbentu. (Stanovení sorpční kapacity: viz příklad 1.)

Příklad 4

Homogenní směs (100 g), připravená smícháním 100 g viskózy a 20 g jemného práchu sirníku olovnatého, byla za intenzivního míchání suspendována ve 300 ml chlorbenzenu s přídavkem 300 mg kyseliny olejové a suspenze byla zahřívána 30 minut na teplotu 90 °C. Po reakci byl produkt izolován a promyt 1 litrem vroucí vody. Vzniklý sorbent obsahoval 27,8 % olova a 25,2 proc. sušiny.

Sorpční kapacita pro U(VI): 23,8 g/kg odstředěného sorbentu. (Stanovení sorpční kapacity: viz příklad 1.)

Příklad 5

Sférická celulóza (100 ml) se uvede do kontaktu s 500 ml roztoku 0,1 M $CoCl_2$ a po dobu 2 hodin se suspenze míchá. Poté se sorbent zbaví přebytečného činidla a uvede do kontaktu s 500 ml roztoku 0,1 M $K_3Fe(CN)_6$ a opět se suspenze míchá po dobu 2 hodin. Po skončení srážecího procesu se sorbent promyje destilovanou vodou.

Příklad 6

Stejný postup jako v příkladu 5 s roztoky: 0,1 M $CuCl_2$ + 0,1 M $K_4Fe(CN)_6$.

Příklad 7

Stejný postup jako v příkladu 5 s roztoky: 0,1 M $NiCl_2$ + 0,1 M $K_4Fe(CN)_6$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kompozitní sorbent pro zachycování kovů, vyznačený tím, že sestává z gelu regenerované celulózy nabotnalé ve vodě, v němž jsou rozptýleny anorganické sorbenty ve formě částic libovolného tvaru o průměrné velikosti od 0,1 do 100 μ m, v množství od 0,1 do 80 obj. % na objem kompozitu, a které mají tvar sférických částic o velikosti od 10 do 3000 μ m.

2. Kompozitní sorbent podle bodu 1, vyznačený tím, že anorganické sorbenty jsou vybrány ze skupiny látek zahrnujících oxid křemičitý, sirník olovnatý, hexakvanoželeznatany a hexakvanoželezitany těžkých kovů.

3. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se viskóza smíchá s anorganickým sorbentem, který nereaguje s viskózou nebo s látkou, která poskytne sorbent v průběhu dalšího zpracování, ve hmotnostních poměrech od 100 :

: 0,01 až 100 : 50, získaná směs se disperguje v kapalině nemísitelné s vodou a inertní vůči dispergované fázi, ve hmotnostních poměrech 1 : 1 až 1 : 20, disperze se zahřeje na teplotu 60–100 °C, po dobu 5 minut až 2 hodin, solidifikované částice se odsají a regeneruje se v nich celulóza.

4. Způsob výroby kompozitního sorbentu podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se odsátá vysoce porézní sférická celulóza smíchá s roztokem anorganického sorbentu nebo s roztokem látky, která poskytne sorbent v průběhu dalšího zpracování, v hmotnostním poměru 1 : 0,1 až 1 : 100, o koncentraci roztoků 0,001 M až nasycený roztok a ponechá se v kontaktu 1 min až 24 hodin, nasycená sférická celulóza se odsaje a uvede do kontaktu na dobu 1 min až 24 hodin s prostředím ve formě kapaliny nebo plynu, jehož působením dojde k vysrážení sorbentu v pórech sférické celulózy.