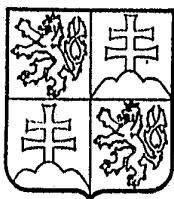


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 369

(21) PV 4523-88.Q
(22) Přihlášeno 27 06 88

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 27 01 92

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁵
B 01 J 20/26

(75) Autor vynálezu ŠEBESTA FERDINAND ing. CSc., PRAHA

(54) Sorbent: složený z aktivní složky a pojivě organické matrice a způsob jeho výroby.

(57) Sorbent složený z aktivní složky a pojivě organické matrice, přičemž pojivá matrice je tvořena polymerem nebo kopolymerem akrylonitrilu obsahujícím alespoň 40 %, výhodně 85 % akrylonitrilových jednotek. Způsob výroby sorbentu spočívá ve smísení aktivní látky s roztokem polymeru nebo kopolymeru akrylonitrilu. Vzniklá viskózní kapalina se vnáší do vodné srážecí lázně.

Vynález se týká sorbentu složeného z aktivní složky a pojivové organické matrice, ve které je aktivní složka uložena v podobě malých částic s relativně velkým aktivním povrchem, a způsobu jeho výroby.

Použití samotných aktivních látek bez pojivové matrice má hlavní nevýhodu v tom, že povrch sorbentu je vzhledem k jeho hmotě relativně malý, mechanická stabilita a granulometrické vlastnosti jsou nevyhovující pro použití v kolonách. Proto bylo navrženo používat pojivové matrice, ve kterých může být aktivní látka jemně rozptýlena, čímž se její povrch radikálně zvětší. Matrice musí být ovšem propustná pro sorbované látky a tedy obvykle i pro vodu. Z toho důvodu byly navrženy a celkem dobře se osvědčily matrice z organických hydrogelů, V. Stoy a kol., čs. autorské osvědčení č. 181 605, ve kterých se daly aktivní látky přímo srážet na koloidní sraženiny s mimořádně velkým povrchem. Nevýhodou matic popsaných v tomto autorském osvědčení je jejich poměrně malá radiační stabilita, takže matrice se po jisté době použití může rozpadnout, když předtím změni svou botnavost ve vodě. Měkké, silně botnající hydrogely mají kromě toho tu nevýhodu, že se v provozu deformují tlakem náplně kolony, což způsobuje zmenšení průtočnosti až ucpání, hlavně u vysokých kolon. Podobné nedostatky vykazují i matrice z jiných hydrogelů, například U.S. patent 3 284 238 z roku 1966, autor M. L. White. Jiné navržené matrice z polyvinylalkoholu, japonský patent č. 20 823 z roku 1963, nebo polyvinylacetátu a dalších netvrditelných pryskyřic, čs. autorské osvědčení č. 140 896 mají také některé nevýhody: Polyvinylalkohol je částečně rozpustný ve vodě a brzy se odplaví, hlavně při vyšších teplotách, kdežto polyvinylacetát je špatně propustný pro vodné roztoky, takže aktivní složka se uplatní jen v blízkosti povrchu zrn. V tomto případě se proto musí volit jen takové množství pojiva, aby spojovalo jen jednotlivé částice aktivní látky, J. Stejskal a kol., Improved Inorganic Ion Exchangers, J. Radioanal. Chem., vol. 31, 1974, s. 371 až 379. Z dalších organických pojiv bylo popsáno použití močovinoformaldehydové pryskyřice, čs. autorské osvědčení č. 201 705, po jejímž vytvrzení a rozdrobení produktu se získají značně rozdílné, ostrohranné částice, o nestejné trvanlivosti, omezeně propustné pro vodu, což způsobuje nedokonalé využití aktivní složky. Polykondenzační pryskyřice obsahující sulfonovaný fenol s formaldehydem umožňují přípravu sférických částic kompozitního sorbentu, nevýhodou postupu je však pracnost, potřeba dokonalého vymývání oleje z produktu, přičemž postup umožňuje přípravu sorbentu pouze s nižším obsahem aktivní složky. Použití perlové celulozy jako pojivého polymeru, čs. autorské osvědčení č. 228 489, má závažnou nevýhodu v tom, že výsledný produkt není dostatečně pevný a je omezen jen na určité typy aktivní složky sorbentu.

Uvedené nevýhody podstatně snižují sorbent složený z aktivní složky a pojivové organické matrice, ve které je aktivní složka uložena v podobě malých částic s relativně velkým aktivním povrchem a způsob jeho výroby podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že pojivá matrice je tvořena polymerem nebo kopolymerem akrylonitrilu, obsahujícím alespoň 40 %, výhodně 85 % akrylonitrilových jednotek. Způsob výroby sorbentu spočívá v tom, že se aktivní látka nebo její složky smísí s roztokem polymeru nebo kopolymeru akrylonitrilu a vzniklá viskózní kapalina se vnáší do vodné srážecí lázně, obsahující popřípadě druhou složku aktivní látky. Velikost makropórů sorbentu se upravuje nastavením teploty srážecí lázně pod 70 °C. Srážecí rychlost se upravuje nastavením koncentrace rozpouštědla polyakrylonitrilu ve srážecí lázni.

Pojivá organická matrice tvořená polyakrylonitrilem nebo kopolymerem akrylonitrilu se sráží vodou nebo vodnými roztoky za podmínek, při kterých vzniká makroporózní až houbovitý polymer. Velikost pórů se dá řídit buď teplotou srážecí lázně, nebo přidáním organických rozpouštědel polyakrylonitrilu, popřípadě anorganických solí nebo kyselin, zejména těch, které v koncentrovaných vodných roztocích jsou dobrými rozpouštědly polyakry-

lonitrilu. Je samozřejmé, že koncentrace těchto látek nesmí překročit hodnotu, při které by už nedocházelo ke srážení, ale jen ke zředění roztoku polymeru. Přidané pomocné látky jsou vždy rozpustné ve vodě a dají se odstranit, pokud je to nutné v jednotlivých případech, vypráním vodou. Jako příklady organických rozpouštědel polyakrylonitrilu, neomezeně mísitelných s vodou, lze uvést například dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid. Čím vyšší je obsah zmíněných přísad ve srážecí lázni, tím menší je velikost pórů, až při určité hodnotě koncentrace, charakteristické pro každou z přidávaných látek a snadno zjistitelné jednoduchým pokusem, viditelné póry úplně zmizí. Tyto hodnoty jsou ostatně známy z literatury pojednávající o výrobě akrylových vláken mokrou cestou, používajících různá rozpouštědla.

Použije-li se k úpravě velikosti pórů teploty, je pravidlem, že použitá srážecí lázeň musí mít vždy teplotu nad hodnotou, při které se tvoří aquagel, to je sraženina obsahující jen neviditelné meziřetězcové prostory vyplněné srážecí lázní a žádné viditelné makropóry, které by se projevíly ztrátou průsvitnosti až průhlednosti, bílým zbarvením a podstatným snížením pevnosti v tahu.

Matrice z polymerů a kopolymerů akrylonitrilu, které jsou prakticky nehydrofilní, pokud nebyly záměrně hydrofilizovány například částečnou hydrolýzou, umožňují přístup vodných roztoků k aktivní složce sorbentu, kterou obklopují, a to i když byly před vlastním použitím vysušeny. Propustnost pro vodné roztoky a vodu se však dá markantně zvýšit, jestliže k vysušení vůbec nedojde takže se sorbent po své výrobě během veškeré manipulace včetně dopravy udržuje ve vlhkém stavu.

Aby se dosáhlo dobré propustnosti pro vodné kapaliny, lze tenké, původně aspoň zčásti souvislé stěny sraženého sorbentu mezi jednotlivými makropóry rozrušit mechanickým stlačením a následující relaxací, což obojí se musí provést za vlhka nebo ještě lépe v nadbytku vodného roztoku nebo vody.

Matrice z nehydrolyzovaných polymerů a kopolymerů akrylonitrilu je výhodná pro svou velkou stálost chemickou i radiační, snadnou přípravu sorbentů s relativně vysokým obsahem aktivní látky a dostatečnou mechanickou pevnost a stálost proti oděru v koloně během provozu. Několik snadno použitelných proměnných faktorů, především složení a teploty srážecí lázně, umožňuje přizpůsobení vlastností sorbentu pro různé účely. Aktivní látku lze buď smísit s roztokem polymeru, nebo kopolymeru akrylonitrilu před srážením nebo lze vytvořit aktivní látku uvnitř sraženiny v koloidním stavu analogickými metodami, jaké jsou popsány v čs. autorské osvědčení č. 181 605, tedy například srážením, při kterém jedna složka aktivní látky je přimísena k roztoku polymeru nebo kopolymeru akrylonitrilu a druhá, tvořící s ní sraženinu, je rozpuštěna ve srážecí lázni. Nebyla-li sraženina polymeru předtím vysušena, lze srážet aktivní látku ve sraženině i v oddělené lázni, dodatečně. Po vysušení nebo zahřátí vlhké sraženiny nad 70 °C již neprobíhá srážení aktivní látky, při ponoření do roztoku druhé složky, uspokojivě. Také přístup zpracovávané kapaliny k aktivní složce sorbentu se takovým zahřátím zpomalí a zhorší.

Polymery a kopolymery akrylonitrilu lze použít v jakékoliv formě, například jako prášek získaný srážecí polymerací nebo kopolymerací akrylonitrilu ve vodě, jako roztoky získané přímou polymerací nebo kopolymerací akrylonitrilu v jeho rozpouštědle, například v 50 až 60% vodném roztoku rodanidu sodného ve vodě, v 70% vodném roztoku chloridu zinečnatého, v alespoň 50% vodné kyselině dusičné. V posledně zmíněném případě je nutno provést polymeraci co nejrychleji a získaný roztok polymeru ihned zpracovat, aby se zabránilo znatelné částečné hydrolýze polyakrylonitrilu. Vhodnou formou jsou různé odpady například

fólií nebo textilních vláken. Tyto polymery se rozpustí v příslušném rozpouštědle, například v dimethylsulfoxidu nebo v některém ze shora zmíněných anorganických rozpouštědel, smísí s aktivní látkou sorbentu nebo s jeho složkou, ze které vznikne koloidní sorbent působením druhé složky rozpuštěné ve srážecí lázni nebo v odděleném roztoku.

Jeho přednosti spočívají zvláště v univerzálnosti popsaných postupů, jejich snadnosti a nízké ceně používaných surovin, přičemž upravené sorbenty mají dobré granulometrické vlastnosti, které se dají podle požadavků měnit. Použitá matrice neovlivňuje negativně rychlost sorpce i kapacitu používané aktivní složky. Granulované sorbenty mohou v důsledku značné porosity obsahovat až 50 hmot. % vody při zachování dostatečné pevnosti, což umožňuje dokonalé využití aktivní složky, jejíž obsah v sušině upraveného sorbentu může dosahovat až 95 hmot. %. Uvedenými modifikacemi popsaného způsobu lze upravovat všechny známé sorbenty jako jsou přírodní i syntetické hlinitokřemičitany, hydratované oxidy vícemocných prvků, málo rozpustné soli vícemocných prvků a polybasických anorganických kyselin, soli heteropolykyselin, titaničitan sodný i další ve vodných roztocích málo rozpustné sloučeniny a látky používané jako sorbenty. Využití vynálezu není omezeno na určité aktivní složky, ale pouze na jejich kombinaci s makroporézním polyakrylonitrilem a jeho kopolymery jako pojivem a na způsob úpravy sorbentů, umožňující vytváření aktivní složky přímo v polymeru, výhodně tak, že aktivní složka je homogenně rozptýlena jako koloidní částice v granulích sorbentu. Způsob výroby sorbentu podle vynálezu umožňuje použití práškovitých sorbentů v kolonách, zlepšuje využití aktivních složek sorbentů, zvyšuje trvanlivost sorbentů v provozních podmínkách a snižuje poruchovost sorpčních kolon způsobovanou drobením sorbentu s následujícím ucpáním nebo aspoň snížením průtoku kolonou.

Sorbent a způsob jeho výroby je blíže vysvětlen v následujících příkladech.

P ř í k l a d 1

5 g odpadní akrylonitrilové stříže obsahující nejméně 85 % polyakrylonitrilu se rozpustí ve 100 g 65% kyseliny dusičné při pokojové teplotě, během 1 hodiny. Vzniklý roztok se smísí s 30 g práškovitého molybdatofosforečnanu amonného a vzniklá směs se vytlačí tenkou tryskou za současné dispergace stlačeným vzduchem do přebytku vodného roztoku dusičnanu amonného ($1 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \text{ v dm}^3$), který se udržuje v krouživém pohybu. Po promytí vodou je sorbent skladován ve zbotnalém stavu a lze jej použít k selektivnímu koncentrování radiocesie z vodných roztoků na kolonách při vysokém zatížení.

P ř í k l a d 2

Práškový polyakrylonitril o průměrné mol. hmotnosti 300 000 se rozpustí z bezvodém dimethylsulfoxidu na 7,5% roztok. 100 g tohoto roztoku se smísí s 50 g vysušeného kyslíčnku titanučetitého nebo titaničitanu sodného o zrnění menším než 0,1 mm. Vzniklá směs se vytlačuje do mírně míchané vodní lázně za současné dispergace tlakovým vzduchem. Vzniklé granule sorbentu se ponechají ve vodní lázni několik hodin za mírného míchání. Zbotnalý sorbent je po dekantaci vhodný pro separaci ^{90}Sr , ^{226}Ra a dalších radionuklidů z různých typů odpadních vod.

P ř í k l a d 3

Postup podle příkladu 2, s tím rozdílem, že k přípravě roztoku pojícího polymeru se použije stříž z polyakrylonitrilu a jako aktivní složka se použije vysušený a rozetřený syntetický nebo přírodní hlinitokřemičitan. Vzniklá směs se vytlačuje do lázně obsahující 5 až 10% vodný roztok dimethylsulfoxidu.

P ř í k l a d 4

Práškovitý polyakrylonitril nebo odpadní stříž z polyakrylonitrilu se rozpustí v dimethylformamidu na 10% roztok. Ke 100 g tohoto roztoku se přidá 30 g vysušeného a rozetřeného hydratovaného oxidu antimonického. Vzniklá směs se za míchání nechá kapat tenkou tryskou do vodní lázně. Vzniklé kuličky se míchají několik hodin. Zbotnalý sorbent je po dekantaci vhodný k selektivní separaci radiosodíku.

P ř í k l a d 5

8,5 g rozetřeného hexakynoželeznatanu draselného a 7,5 g rozetřeného chloridu nikelnatého o zrnění menším než 0,1 mm se vysuší při 100 °C po dobu 4 hodin. Po ochlazení se smíchá s 25 g 5% roztoku akrylonitrilové stříže v dimethylsulfoxidu. Vzniklá směs se vytlačí tryskou za současné dispergace stlačeným vzduchem do vodní lázně, kde vznikají granule sorbentu obsahujícího jako aktivní složku koloidně rozptýlený hexakynoželeznatan draselnato-nikelnatý. Po vymytí rozpouštědla polymeru a dekantací sraženiny vzniklé mimo produkt je sorbent vhodný pro selektivní separaci radiocesie z radioaktivních odpadů o vysoké koncentraci balastních solí a různé aciditě v rozmezí od zředěných minerálních kyselin až do pH 11.

P ř í k l a d 6

5 g práškovitého polyakrylonitrilu o průměrné mol. hmotnosti 100 000 se rozpustí v 50 g 65% kyseliny dusičné a vzniklý roztok se smíchá s 20 g rozetřeného dusičnanu barnatého. Vzniklá směs se disperguje pomocí vzduchu do lázně z 10% kyseliny sírové nebo roztoku síranu sodného, udržované při teplotě 50 °C. Granulovaný sorbent obsahující koloidně rozptýlený síran barnatý jako aktivní složku se dekantuje vodou, aby se odstranila sraženina vyloučená mimo granulovaný produkt.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Sorbent složený z aktivní složky a pojivé organické matrice, ve které je aktivní složka uložena v podobě malých částic s relativně velkým aktivním povrchem, vyznačující se tím, že pojivá matrice je tvořena polymerem nebo kopolymerem akrylonitrilu, obsahujícím alespoň 40 %, výhodně 85 % akrylonitrilových jednotek.
2. Způsob výroby sorbentu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se aktivní látka nebo její složky smísí s roztokem polymeru nebo kopolymeru akrylonitrilu a vzniklá viskozní

kapalina se vnáší do vodné srážecí lázně, obsahující popřípadě druhou složku aktivní látky.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že velikost makropórů sorbentu se upravuje nastavením teploty srážecí lázně pod 70 °C.
4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že srážecí rychllost se upravuje nastavením koncentrace rozpouštědla polyakrylonitrilu ve srážecí lázni.