



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

235143

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 03 01 84
(21) [PV 75-84]

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 02 87

(51) Int. Cl.³
B 01 J 20/26
B 01 J 20/30

[75]

Autor vynálezu

LENFELD JIŘÍ ing. CSc., ŠTAMBERK JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Selektivní sorbenty s organortuťnatými skupinami

1

Vynález se týká nového typu selektivních sorbentů s organortuťnatými skupinami v perlové formě, které je možno použít k sorpci halogenidů, rhodanidu, thiolů apod. Chemickým složením to jsou dvousložkové systémy sestávající z merkurovaného fenol-formaldehydového polykondenzátu a z regenerované celulózy. Odlišují se od dosud známých sorbentů podobného typu dokonalým promísením obou složek; jsou pevnými roztoky celulózové a syntetické složky. Významnou výhodou sorbentů podle vynálezu je jejich stálost v podmínkách používání, zvláště s ohledem na nežádoucí vymývání stopových množství rtuti do upravovaných roztoků.

2

Vynález se týká selektivních sorbentů s organortuťnatými skupinami, které se používají k sorpci halogenidů, rhodanidů, thio-lů apod.

Polymerní sorbenty obsahující organortuťnaté skupiny ($R-Hg^+$) jsou dobře známé a dají se poměrně snadno připravit polymer-analogickou merkurací. První typy byly jen málo účinné s ohledem na nepatrnou botnavost ve vodě, znamenající nízkou porositu a špatnou difúzi interagujících látek z vnějšího prostředí hmotou sorbentu k aktivním skupinám. Tyto nedostatky se podařilo odstranit dvěma rozdílnými řešeními: V prvním případě se k merkuraci použil makroretikulární styrendivinybenzenový kopolymer s rozsáhlým vnitřním povrchem [J. Lenfeld, J. Peška a J. Štamberg, *Reactive Polymers* 1 (1982) 47] a ve druhém případě byla kompaktní (neporézní) merkurovaná polymerní složka vytvořena v makropórech vysoce porézní sférické celulózy (čs. autorské osvědčení č. 227 506).

Oběma způsoby se podařilo zpřístupnit účinný povrch merkurované polymerní fáze, čímž se například podstatně urychlila sorpce halogenidů z vodných roztoků.

Společnou nevýhodou obou typů sorbentů je pozvolné, byť nepatrné vymývání rtuti za podmínek používání, což omezuje zvláště lékařské nebo potravinářské aplikace, například odstraňování stopových množství ^{131}I jodu z pitné vody.

Nedostatky dosavadních sorbentů se odstraňují selektivními sorbenty podle vynálezu. Selektivní sorbenty s organortuťnatými skupinami podle vynálezu vyznačují se tím, že sestávají z pevného roztoku 2 až 30 hmotnostních procent merkurovaného fenolformaldehydového polykondenzátu v regenerované celulóze a mají sférický tvar o velikosti částic od 0,05 do 2,00 mm, přednostně od 0,3 do 1,2 mm.

Způsob výroby sorbentů podle vynálezu spočívá v tom, že se rozpustí merkurovaný novolak ve viskóze v množství od 0,15 do 2,5 hmotnostních procent, roztok se disperguje v prostředí nemísícím se s vodou 5 až 20 min. za teploty místnosti, 10 až 60 min. při 80 až 98 °C, perlový produkt se oddělí filtrací a promyje methanolem a vodou.

Způsob podle vynálezu je dále vyznačený tím, že se ve viskóze rozpustí novolak a na perlový produkt se působí merkuračním roztokem.

Vzhledem k chemickému složení je nový typ sorbentu dvousložkovým systémem sestávajícím z hydrofilní regenerované celulózy a sorpčně aktivního merkurovaného fenolformaldehydového polykondenzátu, podobně jako kompozitní sorbenty podle čs. autorského osvědčení č. 227 506.

Výjimečnost sorbentů podle vynálezu však spočívá ve stupni disperze sorpčně aktivní složky v celulózové matici. Zatímco v předešlém řešení se makropóry hotové sférické celulózy dodatečně vyplňovaly syntetickým

polymerem za vzniku diskrétní fáze, v postupu podle vynálezu se obě složky vzájemně rozpustí ještě před tvářením sférických částic, takže se získá mnohem homogennější systém, který je pevným roztokem merkurovaného fenolformaldehydového polykondenzátu v regenerované celulóze. Vyšší stupeň disperze sorpčně aktivní složky znamená podstatné zvýšení účinného povrchu pro sorpci a možnost snížení obsahu organortuťnaté komponenty bez újmy na sorpční schopnosti.

Významným důsledkem strukturní odlišnosti sorbentů podle vynálezu od dosud známých sorbentů podobného typu je výrazné snížení nežádoucí stopové koncentrace rtuti v upravovaných roztocích. U známých kompozitních sorbentů podle výše uvedeného čs. a. o. se pozoroval například ve stovkách μg Hg/litr, zatímco u sorbentů podle vynálezu byly za podobných podmínek změřeny hodnoty o dva řády nižší. Je vidět, že struktura nových sorbentů je stabilnější, což se vysvětluje dokonalejším fixováním organortuťnaté složky v celulózové matici a jejím nižším obsahem v objemu sorbentu.

Při výrobě sorbentů podle vynálezu se vychází ze známého způsobu přípravy perlové celulózy z viskózy podle čs. a. o. 172 640. S překvapením bylo zjištěno, že jak novolak, tak merkurovaný novolak se dobře rozpouštějí ve viskóze a jejich přítomnost v reakční směsi nepříznivě neovlivní povahu tepelného sol-gel přechodu, takže se podaří připravit perlový produkt s výhodnými vlastnostmi při práci v kolonách.

Příprava sorbentů nového typu je objasněna následujícími příklady, aniž se na ně omezuje.

Příklad 1

V třetí misce bylo smícháno 90 g viskózy a 0,3 g novolaku (výrobce MCHZ Ostrava, výr. označení 70) a směs byla třena, dokud se novolak nerozpustil. Roztok byl za intenzivního míchání suspendován ve 270 ml chlorbenzenu za přídavku 270 mg kyseliny olejové (kys. cis-9-oktaďecenová) a zahříván 30 minut na 90 °C. Vzniklý perlový produkt byl separován na skleněné fritě a promyt 2 l vroucí vody. Po odsátí vody na fritě bylo 35 g produktu smícháno se 100 ml merkuračního roztoku o složení: 5 gramů octanu rtuťnatého, 10 ml konc. kyseliny octové, 2 ml 70 % kyseliny chloristé a voda do 100 ml. Směs byla třepána 12 hodin na třepačce za laboratorní teploty. Pak byl pevný podíl izolován na fritě, promyt 100 ml konc. kyseliny octové, dekantován 3 × 250 ml vody, pak převeden do kolony a promyt 250 ml vody, 250 ml methanolu a 250 ml vody. Takto získaný materiál obsahoval 14,4 % sušiny a 0,25 % Hg v sušině.

Příklad 2

Provedení podle příkladu 1, k přípravě výchozího viskózního roztoku použito 1,5 gramu novolaku 70. Merkurační roztok měl složení: 10 g octanu rtuťnatého, 10 ml konc. kyseliny octové, 4 ml 70 % kyseliny chloristé a voda do 100 ml. Výsledný materiál obsahoval 14,5 % sušiny a 1,7 % Hg v sušině.

Příklad 3

Byl připraven methanolický roztok novolaku 70 o složení 3 g novolaku a 9,5 ml methanolu. Tento roztok byl smíchán s merkuračním roztokem o složení 2 g octanu rtuťnatého a 10 ml methanolu a míchán za laboratorní teploty 20 hodin. Vzniklá sraženina byla separována na fritě, promyta 150 ml methanolu, 150 ml vody, 10 ml methanolu a vysušena ve vakuu. Takto vzniklý merkurovaný novolak obsahoval 44,6 % Hg.

0,3 g merkurovaného novolaku bylo rozpuštěno v 90 g viskózy a tento roztok byl za intenzivního míchání suspendován ve 270 mililitrech chlorbenzenu za přídavku 270 miligramů kyseliny olejové (kys. cis-9-oktadecenová) a zahříván 30 minut na 90 °C. Produkt byl separován na fritě, promyt 2 l vroucí vody, pak převeden do kolony a promyt 250 ml vody, 250 ml methanolu a 250 mililitry vody. Tento materiál obsahoval 14,3 proc. sušiny a 0,3 % Hg v sušině.

Příklad 4

Provedení podle příkladu 3, směs pro suspenzní přípravu sorbentu měla složení 90 g viskózy, 1,5 g merkurovaného novolaku 70,9 g 6 % NaOH/H₂O, 270 ml chlorbenzenu a 350 mg kyseliny olejové (kys. cis-9-oktadecenová). Výsledný materiál obsahoval 14,4 % sušiny a 1,6 % Hg v sušině.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Selektivní sorbenty s organortuťnatými skupinami, vyznačené tím, že sestávají z pevného roztoku 2 až 30 hmotnostních procent merkurovaného fenolformaldehydového polykondenzátu v regenerované celulóze a mají sférický tvar o velikosti částic od 0,05 do 2,00 mm, přednostně od 0,3 do 1,2 mm.

2. Způsob výroby selektivních sorbentů podle bodu 1, vyznačený tím, že se rozpustí merkurovaný novolak ve viskóze v množ-

ství od 0,15 do 2,5 hmotnostních procent, roztok se disperguje v prostředí nemísicím se s vodou 5 až 20 min. za teploty místnosti, 10 až 60 min. při 80 až 98 °C, perlový produkt se oddělí filtrací a promyje methanolem a vodou.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se ve viskóze rozpustí novolak a na perlový produkt se působí merkuračním činidlem.