

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 122

(21) PV 3163-87.A
(22) Prihlásené 05 05 87

(40) Zverejnené 13 10 89
(45) Vydané 27 02 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/58
C 02 F 1/28

(75) Autor vynálezu

KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
GARAJ JÁN prof. ing. DrSc.,
VÉGH DANIEL ing. CSc., BOBOŠÍK VLADIMÍR ing. CSc.,
RÍŠOVÁ JÚLIA ing. CSc., BRATISLAVA
WARADZIN WALTER doc. ing. CSc., ŠALA
KISS GABRIEL RNDr. CSc., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob odstraňovania a získavania paládia
z odpadových a hydrogennačných vôd

(57)

Riešenie sa týka odstraňovania a získavania paládia z odpadových a hydrogennačných vôd, s obsahom 2 až 25 ug/ml paládia. Podstata riešenia spočíva v tom, že ako absorbent sa použije makroporézny polymér polystyrénového typu s amidooxidovou funkčnou skupinou, pričom absorpcia prebieha pri pH 1 až 6,5, rýchlosti odpadovej vody 0,3 až 2,5 m/h a zachytené paládium sa z absorbenta získa spálením, resp. extrakciou silnými minerálnymi kyselinami. Ako absorbent možno použiť polymér s prídavkom aktívneho uhlia, alebo azbestu v množstve 5 až 15 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť polyméru, prípadne sa k polyméru pridá 1 až 5 % hmot. oxidovadla, ako kyselina dusičná, organické perkyseľiny ako peroxová, permravčia, formaldehyd.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania a získavania paládia z odpadových a hydrogenných vôd.

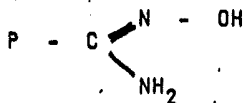
Vysoká rozpustnosť paládia v odpadových vodách z hydrogenných procesov, v ktorých paládium je vo forme kationu Pd^{+2} a ako neutrálny komplex Pd^0 , vyvolá nevyhnutnosť zabezpečiť zachytávanie a jeho regeneráciu.

Výroby, ktoré využívajú hydrogenácie na paládiovom katalyzátore stokujú značné množstvá odpadových vôd s obsahom 2 až 25 $\mu\text{g/ml}$ tohoto kovu, ktorý má nepriaznivé biologické účinky a môže pôsobiť aj ako inhibítor biologického čistenia. Jeho vysoká cena pri relatívne vysokých prienikoch do odpadových pôd podstatne zvyšuje výrobné náklady.

V súvislosti s potrebou riešiť požiadavky ochrany vôd so zameraním na likvidáciu kationov a neutrálnych molekúl paládia, bola publikovaná práca Horvátová E., Kachaňák Š.: Vodní hospodářství B, 8(1987). Zaoberá sa zachytávaním paládia na zeolitoch.

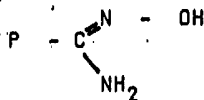
Použitím zeolitov ako absorbentov nemožno z odpadových vôd zachytiť paládium o koncentrácii nižšej ako 2 $\mu\text{g/ml}$ a proces absorpcie prebieha len pri veľmi úzkom rozmedzí pH.

Tieto nevýhody v podstatnej miere odstraňuje spôsob podľa vynálezu, ktorého podstatou spočíva v tom, že ako absorbent sa použije makroporézny polymér polystyrénového typu s amidoxidovou funkčnou skupinou všeobecného vzorca



kde P znamená makromolekulárnu zlúčeninu s molekulovou hmotnosťou 2 000 až 50 000 s obsahom alifatických skupín ako metyl, etyl alebo aromatických skupín ako fenyl poprípade fenylén, pričom absorpcia prebieha pri pH 1 až 6,5, rýchlosti odpadovej vody 0,3 až 2,5 m/h a zachytené paládium sa z absorbenta získa spálením, resp. extrakciou silnými minerálnymi kyselinami.

Ako absorbent možno použiť polymér s prídavkom aktívneho uhlia alebo azbestu v množstve 5 až 15 % hmot. vzťahnuté na hmotnosť polyméru, prípadne sa k polyméru pridá 1 až 5 % hmot. oxidovadla ako kyselina dusičná, organické perkyseliny ako peroxová, permravná, formaldehyd. Minimálne dĺžky stĺpca absorbentu polyméru s amidoxidovou funkčnou skupinou sú 1 až 2 m. Použitý polymér je makroporézny polystyrén divinylbenzénový kopolymér s amidoxidovou funkčnou skupinou vzorca



Je nerozpustný v bežných organických rozpúšťadlách, netvorí komplexy a nezachytáva alkalicke kovy a má silnú chelataciu k Pd^{+2} a Pd^{+4} iónom (7 až 9 g Pd^{+2} na 100 g polyméru). Dovoľuje pracovať v oblasti pH 1 až 2, pH nízkych, kde iné polyméry sú neúčinné popr. nestabilné. Dovoľuje odstrániť Pd^{+2} a Pd^{+4} ióny z vody a z polárnych organických rozpúšťadiel na min 0,1 až 0,2 $\mu\text{g/ml}$. Viazané Pd ióny je možné minerálnymi kyselinami uvoľniť reversibilne v množstve 90 až 98% bez porušenia štruktúry polyméru.

Pre zachytávanie neiónového paládia sa aktívne uhlie upraví zahriatím s 10 % HNO_3 1 h za prídavku redukčných látok. Zachytené Pd^0 možno získať priamo pálením uhlíka alebo ho možno previesť na Pd^{+2} pomocou HNO_3 a tak ho zachytiť na polymére, pričom sa aktívne

uhlíe regeneruje súčasne aktiváciou pre ďalšie použitie.

Uvedené príklady ilustrujú ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Cez 100 g makroporézneho polyméru polystyrén divinylbenzén s amidoxidovými skupinami v H cykle sa nechá pretieť 10 l vody zbavenej organických nečistôt s obsahom 2,7 $\mu\text{g/ml}$ pri pH 5,5 až 6,5 pri teplote laboratória rýchlosťou 0,3 m/h. Získa sa voda s 0,1 až 0,4 $\mu\text{g/ml}$ Pd.

P r í k l a d 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako absorbent sa použije makroporézny polymér polystyrén akrylonitril divinylbenzén.

P r í k l a d 3

Postupuje sa podobne ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako absorbent sa použije makroporézny polymér polystyrén butyromitril divinylbenzén.

P r í k l a d 4

85 g makroporézneho polyméru ~~polystyrén~~ divinylbenzénu s amidoxidovými skupinami v H cykle sa zmieša s 15 g aktívneho uhlia a takto upraveným polymérom sa nechá pretieť 10 l vody zbavenej organických nečistôt s obsahom 2,7 $\mu\text{g/ml}$ Pd^{+2} pri pH 5,5 až 6,5, teplote laboratória a rýchlosti pretekajúcej vody 0,3 m/h.

Získa sa voda s obsahom 0,1 až 0,3 $\mu\text{g/ml}$ Pd.

P r í k l a d 5

80 g makroporézneho polyméru podľa príkladu 1 sa zmieša s 15 g aktívneho uhlia a 5 g kyseliny mravčej. Takto upraveným polymérom sa nechá pretieť 10 l vody za podmienok uvedených v príklade 1.

Získa sa voda s obsahom 0,1 až 0,3 $\mu\text{g/ml}$ Pd.

P r í k l a d 6

95 g makroporézneho polyméru podľa príkladu 1 sa zmieša s 5 g azbestu. Takto upraveným polymérom sa nechá pretieť 10 l vody za podmienok uvedených v príklade 1.

Získa sa voda s obsahom 0,1 až 0,4 $\mu\text{g/ml}$ Pd.

P r í k l a d 7

Cez 100 g polyméru polystyrén divinylbenzén s amidoxidovými skupinami v H cykle sa nechá pretieť 10 l vody s obsahom 2,0 $\mu\text{g/ml}$ Pd^{2+} pri pH 4,5 až 6,5 a 25 °C rýchlosťou 0,3 až 0,4 m/h.

Získa sa voda s 0,1 až 0,4 $\mu\text{g/ml}$ Pd.

P r í k l a d 8

110 g polyméru polystyrén divinylbenzén s amidoxidovými skupinami v H cykle sa pri pH 1,5 až 3,5 mieša 1 h s 1000 ml vodného roztoku obsahujúceho 4000 $\mu\text{g/ml}$ Pd^{2+} . Po prefiltrovaní roztoku rýchlosťou 0,3 m/h sa získa voda s obsahom 5,5 $\mu\text{g/ml}$ Pd.

P r í k l a d 9

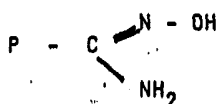
110 g polyméru polystyrén divinylbenzén s amidoxidovými skupinami v H cykle nasýteného 0,7 až 0,9 g Pd^{2+} sa pri teplote laboratória elúciou s 10 % kyselinou chlorovodíkovou spracováva a pri rýchlosti 1 až 2 m/h eluačného činidla sa získa 90 % Pd^{2+} . Spotreba rozpúšťadla 1,5 až 2,7 l.

P r í k l a d 10

Cez 100 g makroporézneho polyméru polystyrén divinylbenzén s amidoxidovými skupinami v H cykle sa nechá pretiecť voda zbavená organických nečistôt s obsahom 2,7 $\mu\text{g/ml}$ pri pH 5,5 až 6,5 a teplote laboratória rýchlosťou 0,3 m/h až do nasýtenia polyméru (odtekajúca voda pred nasýtením nesmie obsahovať viac ako 0,4 $\mu\text{g/ml}$ Pd). Po spálení polyméru sa získalo 7 g Pd. Efektívnosť tejto metódy preháňaná z ceny polyméru a získaného Pd je zhruba 88 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob odstraňovania a získania paládia z odpadových a hydrogenačných vôd jeho zachytávaním na absorbente vyznačujúci sa tým, že ako absorbent slúži makroporézny polymér polystyrénového typu s amidoxidovou funkčnou skupinou všeobecného vzorca



kde P znamená makromolekulárnu zlúčeninu s molekulovou hmotnosťou 2000 až 50 000 s obsahom alifatických skupín ako metyl, etyl alebo aromatických skupín ako fenyl, alebo fenylén, prípadne sa k polyméru pridá aktívne uhlie v množstve 5 až 15 % hmot. vztiahnuté na hmotnosť polyméru, alebo 1 až 5 % hmot. oxidovadla ako kyselina dusičná, organické perkyseliny ako peroxová, permravná, formáldehyd, prípadne sa k polyméru pridá azbest v množstve 6 až 15 % hmot. vztiahnuté na hmotnosť polyméru, pričom absorpcia prebieha pri pH 1 až 6,5 m rýchlosti odpadovej vody 0,3 až 2,5 m/h a zachytené paládium sa z absorbenta získa spálením, resp. extrakciou silnými minerálnymi kyselinami.