



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

1

(24) 25.02.93

(60) 05.05.91, 4932166/05 (SU)

(46) 15.09.95, Бюл.№3

(72) Н.Я.Любман, М.С.Камулбаева, Н.Р.Пашкова, Н.А.Полетаева, Е.В.Самойлова, А.И.Исабеков

(57) Изобретение относится к технологии изготовления пористых изделий пространственно – глобулярной структуры (ПГС), предназначенных для осуществления процесса сорбции и ионного обмена по отношению к ионам цветных металлов. Изобретение может найти применение в цветной металлургии, для очистки шахтных и технических вод, сточных вод гальванических производств, обогатительных фабрик и в химической промышленности.

Цель изобретения – повышение сорбционной способности изделия по отношению к ионам цветных металлов и сокращение времени изготовления.

Способ получения полимерного фильтрующего изделия пространственно–глобулярной структуры включает конденсацию резорцина и формальдегида в водной среде в статических условиях с последующей обработкой полученного изделия в среде водного раствора карбоната натрия. Для обработки используют 8–10%-ный раствор карбоната натрия и проводят ее в течение 3,5–4 ч и перед обработкой изделие выдерживают в 0,8–1,0%-ном растворе гидроксида натрия в течение 3,5–4 ч и отдувают сжатым воздухом.

2

(73) Государственное научно-производственное объединение промышленной экологии (ГНОПЭ) "Казмеханобр"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФИЛЬТРУЮЩЕГО ИЗДЕЛИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЛОБУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Изобретение относится к технологии изготовления пористых изделий пространственно-глобулярной структуры /ПГС/, предназначенных для осуществления процессов сорбции и ионного обмена по отношению к ионам цветных металлов.

Оно может найти применение в цветной металлургии, в химической промышленности для очистки шахтных и технических вод, сточных вод гальванических производств обогатительных фабрик.

Известен способ получения полимерного фильтрующего изделия с определенной селективностью к ионам цветных металлов путем резорцин - формальдегидной конденсации в условиях образования полимера макроскопически стабильной формы и пористой структуры с последующей его обработкой /1/.

Недостатки способа: низкая сорбционная способность по отношению к ионам цветных металлов.

Известны способы получения ПГС-ионита для избирательного извлечения меди из растворов путем обработки резорцин-формальдегидного полимера 20%-ным водным раствором азотной кислоты при 10-15°C в течение 1,5-2 ч /2/, обработкой озонородной смесью в среде 18-20%-ного раствора карбоната натрия при расходе озона 2-3 г на 1 дм³ обрабатываемого изделия в течение 1,0-1,5 часов.

Недостатки: в первом случае - низкая избирательность по отношению к ионам меди из слабощелочных растворов, например, с pH 6-8 ионит непригоден для очистки промывных сточных вод, во втором случае - сложность процесса обработки, а именно, использование озонаторной установки, низкая сорбционная способность по отношению к ионам цинка, кадмия, кобальта.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к предлагаемому является способ получения полимерного фильтрующего изделия пространственно-глобулярной структуры путем конденсации резорцина и формальдегида в водной среде и статических условиях с последующей обработкой смесью 0,5-2%-ного водного раствора карбоната натрия и воздуха при 15-35°C в течение 12-24 часов при расходе воздуха 1,5-2,0 м³/ч на 1 дм³ обрабатываемого фильтрующего изделия /3/.

Известный способ имеет следующие недостатки. Недостаточная сорбционная способность ПГС-изделия по отношению к ионам цветных металлов: ДОЕ по Zn^{++} -1,03 мг/-эquiv/г, по Cd^{++} - 0,54 мг-эquiv/г, по Co^{++} 0,92 мг-эquiv/г, продолжительность време-

ни обработки фильтрующего изделия, которая составляет 12-24 ч, недостаточная химустойчивость: при концентрации карбоната натрия выше 2,0% ПГС - изделие разрушается.

Целью заявляемого способа является повышение сорбционной способности ПГС-изделия по отношению к ионам цветных металлов, сокращение времени обработки фильтрующего изделия.

Сущность заявляемого способа заключается в том, что для сорбции ионов цветных металлов применяют резорцин-формальдегидное полимерное фильтрующее изделие пространственно-глобулярной структуры, обработанное в статических условиях последовательной выдержкой изделия предварительно в растворе NaOH и карбоната натрия в течение 3,5-4-х часов.

Установлено, что при обработке ПГС-изделия предварительно в 0,8-1,0%-ном растворе гидроксида натрия, затем в 8-10%-ном растворе карбоната натрия происходит максимальное окисление резорцин-формальдегидного изделия, при меньшей концентрации гидроксида натрия и карбоната натрия полимер окисляется не полностью, а при большей концентрации растворов окисление максимальное, т.е. не способствует увеличению обменной емкости сорбента по ионам цветных металлов.

Установлено, что оптимальное время выдержки ПГС-изделия в растворе гидроксида натрия составляет 3,5-4 ч и в растворе карбоната натрия составляет 3,5-4 ч, меньшее время обработки недостаточно для максимального окисления ПГС-изделия, большее время обработки не способствует дополнительному окислению полимера.

Полученный полимер обладает селективностью по отношению к ионам цветных металлов за счет реакций комплексообразования, что позволяет повысить его сорбционную способность.

Ниже приведены примеры практического осуществления способов по прототипу и заявленному.

Пример 1 /по прототипу/.

В реактор, снабженный мешалкой и водяной рубашкой, последовательно загружают 180 г резорцина, $0,174 \text{ дм}^3$ /36%-ного формалина и $0,382 \text{ дм}^3$ воды. Смесь перемешивают в течение 30 мин., температуру реакционной массы доводят до 20°C и выливают в межтрубное пространство герметично закрывающейся формы, образованной двумя, коакси-

ально расположенными, трубами разного диаметра. Форму в вертикальном положении помещают в водяной термостат и выдерживают в статических условиях при температуре 20°C в течение 36 часов, затем переносят в водяной термостат при температуре 80°C и выдерживают в течение 48 часов. Из формы извлекают высокопористое полимерное изделие красного цвета длиной 250 мм, наружным и внутренним диаметром 60 и 40 мм соответственно объемом $0,650 \text{ дм}^3$ со следующими параметрами:

пористость 65%

средний размер пор 3-5 мкм

Удельная проницаемость по воде при давлении 0,015 МПа - $650 \text{ дм}^3/\text{ч}$.

Полученное изделие герметизируют с торцов с помощью полипропиленовых заглушек, к одной из них подведен источник сжатого воздуха. Изделие для последующей обработки карбоксилированием помещают в открытый сосуд, заполненный 2%-ным водным раствором карбоната натрия таким образом, чтобы изделие было погружено полностью в раствор при температуре 20°C . Через изделие пропускают сжатый воздух в течение 12 часов при расходе $1,5-2,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ на 1 дм^3 обрабатываемого материала. Затем изделие отмывают 15 дм^3 проточной дистиллированной воды до нейтральной реакции.

Изделие помещают в оргстеклянный корпус. Сборку осуществляют таким образом, чтобы получить две полости: внутреннюю и наружную. Внешняя полость, представленная пространством между корпусом и наружной поверхностью изделия, сообщается с напорными емкостями для исходного раствора. Внутренняя полость сообщается с источником сжатого воздуха. Само изделие выполняет роль распределительной перегородки между внутренней и внешней полостями.

Через сорбционное изделие в направлении от наружной поверхности к внутренней пропускают исследуемые исходные растворы, содержащие ионы цветных металлов. Скорость пропускания раствора через изделие $650 \text{ дм}^3/\text{ч} / 1000 \text{ уд.об/ч}$. Пробы фильтрата анализируют на содержание ионов цветных металлов.

В таблице 1 приведены результаты опытов по определению динамической обменной емкости до проскока /ДОЕ/ и полной динамической обменной емкости /ПДОЕ/ по ионам цветных металлов.

Пример 2 /по заявленному способу, как и все последующие/.

Иллюстрирует получение резорцин-формальдегидного изделия в соответствии с заявленным способом и его сорбционную способность по отношению к ионам цветных металлов. Обосновывает верхний предел концентрации гидроксида натрия - 1% NaOH.

В реактор, снабженный мешалкой и водяной рубашкой, последовательно загружают 180 г резорцина, $0,382 \text{ дм}^3$ воды, при температуре реакционной массы 25°C , $0,7 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты /пл. $1,12 \text{ г/см}^3$ /, $0,174 \text{ дм}^3$ 36%-ного формалина, затем через 15 мин. при температуре реакционной смеси 36°C добавляют еще $0,5 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты. При охлаждении смеси до 30°C температуру реакционной массы выдерживают стабильно до заметного помутнения смеси, при этом общее время составляет 45-50 минут. Смесь выливают в межтрубное пространство герметично закрывающейся формы, образованной двумя коаксиально расположенными трубами разного диаметра. Форму в вертикальном положении выдерживают в течение 24 часов в статических условиях при комнатной температуре, затем переносят в водяной термостат при температуре 80°C и выдерживают в течение 24 часов.

Из формы извлекают высокопористое полимерное изделие красного цвета длиной 200 мм, наружным и внутренним диаметром 70 и 40 мм. соответственно, объемом $0,47 \text{ дм}^3$ со следующими параметрами:

пористость 65%

средний размер пор 3-5 мкм

удельная проницаемость по воде

при напоре

$0,015 \text{ МПа}-470 \text{ дм}^3/\text{ч}$.

Полученное изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатом воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа, после чего изделие промывают проточной дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полученно ПГС-изделие черного цвета.

Изделие помещают в оргстеклянный корпус. Сборку осуществляют таким образом, чтобы получить две полости: внутреннюю и наружную. Внешняя полость, представленная пространством между корпусом и наружной поверхностью изделия сообщается с напорными емкостями для исходного раствора. Внутренняя полость сообщается с источником

сжатого воздуха. Само изделие выполняет роль распределительной перегородки между внутренней и внешней полостями.

Через сорбционное изделие в направлении от наружной поверхности к внутренней пропускают исследуемые исходные растворы, содержащие ионы цветных металлов. Скорость пропускания растворов через изделие составляет $470 \text{ дм}^3/\text{ч} / 1000 \text{ уд.об/ч}$. Пробы фильтратов анализируют на содержание ионов цветных металлов. В таблице 2 приведены результаты опытов по определению динамической обменной емкости до проскока /ДОЕ/ и полной динамической обменной емкости /ПДОЕ/ по ионам цветных металлов.

Регенерацию сорбента осуществляют 5%-ным раствором серной кислоты/10 уд.об/.

В последующих примерах сорбция цветных металлов показана на примере цинка.

Пример 3.

Обосновывает нижний предел концентрации гидроксида натрия - 0,8% NaOH.

По примеру 2, но используют для обработки 0,8%-ный раствор гидроксида натрия. ПГС-изделие погружают полностью в 0,8%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ 1,55 мг-экв/г

ПДОЕ 2,08 мг-экв/г

Пример 4

Обосновывает концентрацию гидроксида натрия за нижним пределом оптимальности 0,6% NaOH.

По примеру 2, но используют для обработки 0,6%-ный раствор гидроксида натрия. ПГС-изделие погружают полностью в 0,6%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,25 мг-экв/г

ПДОЕ - 1,99 мг-экв/г

Пример 5

Обосновывает концентрацию гидроксида натрия за верхним пределом оптимальности-1,2% NaOH.

По примеру 2, но используют для обработки 1,2%-ный раствор гидроксида натрия. ПГС-изделие погружают в 1,2%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа. Поверхность ПГС-изделия частично повреждена.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ 1,56 мг-экв/г

ПДОЕ 2,1 мг-экв/г

Приведенные примеры /2-5/ подтверждают оптимальность выбранной концентрации гидроксида натрия 0,8±1,0% NaOH, так как при меньшей концентрации гидроксида натрия 0,6% не достигается максимальная емкость сорбента по цинку, а большая концентрация - 1,2% приводит к механическому разрушению ПГС-изделия и неспособствует увеличению динамической обменной емкости по цинку.

Пример 6.

Обосновывает верхний предел концентрации карбоната натрия - 10% Na₂CO₃.

По примеру 2, но используют для обработки 10%-ный раствор Na₂CO₃. Изделие обрабатывают 4 часа 0,1% р-ром NaOH, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,56 мг/экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г

Пример 7.

Обосновывает нижний предел концентрации карбоната натрия - 8% Na₂CO₃.

По примеру 2, но используют для обработки 8%-ный раствор карбоната натрия. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 8%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,54 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,05 мг-экв/г

Пример 8.

Обосновывает концентрацию карбоната натрия за нижним пределом оптимальности - 6% Na_2CO_3 .

По примеру 2, но используют для обработки 6%-ный раствор карбоната натрия, ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают слатым воздухом и погружают в 6%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,1 мг-экв/г

ПДОЕ - 1,9 мг-экв/г.

Пример 9.

Обосновывает концентрацию карбоната натрия за верхним пределом оптимальности-12% Na_2CO_3 .

По примеру 2, но используют для обработки 12%-ный раствор карбоната натрия ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают слатым воздухом и погружают в 12%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,56 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г.

Приведенные примеры /6-9/ подтверждают оптимальность выбранной концентрации карбоната натрия 8-10% Na_2CO_3 , так как при меньшей концентрации карбоната натрия 6% не достигается максимальная емкость сорбента по цинку, а большая концентрация 12% не приводит к увеличению динамической обменной емкости по цинку.

Пример 10.

Обосновывает нижний предел времени обработки гидроксидом натрия - 3,5 часа.

По примеру 2, но ПГС-изделие обрабатывают гидроксидом натрия в течение 3,5 часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 3,5 часа, затем отдувают слатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,55 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г.

Пример 11

Обосновывает верхний предел времени обработки гидроксидом натрия - 4 часа.

По примеру 2 ПГС-изделие обрабатывают гидроксидом натрия в течение 4 часов, ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка.

ДОЕ - 1,56 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г

Пример 12.

Обосновывает время обработки гидроксидом натрия за нижним пределом оптимальности - 3 часа.

По примеру 2, но ПГС-изделие обрабатывают гидроксидом натрия в течение 3-х часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 3 часа затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,32 мг-экв/г

ПДОЕ - 1,9 мг-экв/г

Пример 13.

Обосновывает время обработки гидроксидом натрия за верхним пределом оптимальности - 4,5 часов.

По примеру 2, но ПГС-изделие обрабатывают гидроксидом натрия в течение 4,5 часов, ПГС-изделие обрабатывают гидроксидом натрия в течение 4,5 часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 5 часов, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 1%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,56 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г.

Приведенные примеры /10-13/ подтверждают оптимальность выбранного времени обработки 3,5-4 ч. тем как при меньшем времени обработки гидроксидом натрия 3 ч не достигается максимальная емкость сорбента по цинку, а при большем времени обработ-

ки 4,5 ч увеличения сорбционной емкости по цинку не происходит.

Пример 14.

Обосновывает нижний предел времени обработки карбонатом натрия - 3,5 часа.

По примеру 2, но ПГС-изделие обрабатывают карбонатом натрия в течение 3,5 часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 3,5 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,55 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,05 мг-экв/г.

Пример 15.

Обосновывает верхний предел времени обработки карбонатом натрия - 4,0 часа.

По примеру 2 ПГС-изделие обрабатывают карбонатом натрия в течение 4-х часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,56 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г.

Пример 16.

Обосновывает время обработки карбонатом натрия за нижним пределом оптимальности - 3 часа.

По примеру 2, но ПГС-изделие обрабатывают карбонатом натрия в течение 3-х часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 3 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,25 мг-экв/г

ПДОЕ - 1,9 мг-экв/г.

Пример 17.

Обосновывает время обработки карбонатом натрия за верхним пределом оптимальности - 4,5 часа.

По примеру 2, но ПГС-изделие обрабатывают карбонатом натрия в течение 4,5 часов. ПГС-изделие погружают полностью в 1%-ный раствор гидроксида натрия на 4 часа, затем отдувают сжатым воздухом и погружают в 10%-ный раствор карбоната натрия на 4,5 часа.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 1,56 мг-экв/г

ПДОЕ - 2,1 мг-экв/г.

Приведенные примеры /14-17/ подтверждают оптимальность выбранного времени обработки 3,5-4 ч, так как при меньшем времени обработки карбонатом натрия - 3 часа не достигается максимальная емкость сорбента по цинку, а при большем времени обработки 4,5 часа увеличения сорбционной емкости по цинку не происходит.

Для обоснования совместной обработки ПГС-изделия последовательно гидроксидом натрия и карбонатом натрия ниже приведены примеры, иллюстрирующие обработку ПГС-изделия гидроксидом натрия и карбонатом натрия каждым в отдельности.

Пример 18.

Иллюстрирует получение ионообменного изделия обработкой раствором карбоната натрия и его сорбционную способность по отношению к ионам цветных металлов.

По примеру 2, но ПГС-изделие погружают полностью 10%-ный раствор карбоната натрия на 4 часа, затем промывают проточной дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Полученные данные по сорбции цинка:

ДОЕ - 0,82 мг-экв/г

ПДОЕ - 1,2 мг-экв/г.

Технико-экономическое сравнение заявляемого способа с прототипом.

Использование заявляемого способа получения полимерного фильтрующего изделия пространственно-глобулярной структуры по сравнению с прототипом обеспечивает следующие преимущества:

1. Повышение сорбционной способности ПГС-изделия по отношению к ионам цветных металлов.
2. Сокращение времени обработки ПГС-изделий в 2-3 раза:

по заявляемому способу:

7-8 ч

по прототипу:

12-24 ч

3. Повышение глубины очистки растворов:

по заявляемому способу:

$0,01 \text{ мг/дм}^3 Z_{\text{н}}$ в фильтрате

по прототипу:

$0,1-0,2 \text{ мг/дм}^3 Z_{\text{н}}$ в фильтрате

4. Повышение прочности ПГС-изделий:

по заявляемому способу:

устойчивость в 10%-ном

растворе карбоната натрия

по прототипу:

механическое разрушение в растворе

карбоната натрия с концентрацией,

большой 2%.

Таблица 1

№№	Состав исходных растворов по Me, мг/дм ³	Количество % очищенных удельных объемов, уд.об.	ДЮЕ, мг-экв./г	ЩОЕ мг-экв./г
1	цинк рН 5,5	1000	1,05	1,77
2	кадмий 10 рН 5,5	900	0,54	1,04
3	кобальт 10 рН 5,5	800	0,97	1,71
4	никель 10 рН 5,5	800	0,92	1,62

Таблица 2

№	Состав исходных растворов	Количество очищенных удельных объемов, уд.об.	ДОЕ, мг-эquiv/г сухого сорбента	ПДОЕ мг-эquiv/г сухого сорбента
1	Цинк 10 рН 5,5	1400	1,56	2,1
2	Кадмий 10 рН 5,5	1400	0,94	1,98
3	Кобальт 10 рН 5,5	1200	1,51	2,51
4	Никель 10 рН 5,5	1200	1,53	2,62

Таблица 3

№№	Цветные металлы	По заявленному способу ДОЕ, мГ-экв/Г	По протолигу ДОЕ, мГ-экв/Г	Разница ДОЕ, мГ-экв/Г
1.	Цинк	1,56	1,03	0,53
2.	Кадмий	0,94	0,54	0,40
3.	Кобальт	1,51	0,97	0,54
4.	Никель	1,53	0,92	0,61

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения полимерного фильтрующего изделия пространственно-глобулярной структуры путем конденсации резорцина и формальдегида в водной среде в статических условиях с последующей обработкой полученного изделия в среде водного раствора карбоната натрия, отличающийся тем, что с целью повышения сорбционной способности изделия по отношению к ионам цветных металлов и сокращения времени изготовления, используют 8-10%-ный раствор карбоната натрия, обработку проводят в течение 3,5-4 ч и перед указанной обработкой изделие выдерживают в 0,8-1,0%-ном растворе гидроксида натрия в течение 3,5-4 ч и отдувают сжатым воздухом.