RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217761**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **393084**

(22) Data zgłoszenia: **30.11.2010**

(51) Int.Cl.
B01J 20/00 (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania kompozytowego sorbentu na bazie NiFN**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.06.2012 BUP 12/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.08.2014 WUP 08/14

(73) Uprawniony z patentu:
INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ IM. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BARBARA KUBICA, Kraków, PL
ZBIGNIEW HUBICKI, Lublin, PL
MARCIN STOBIŃSKI, Kraków, PL
KATARZYNA SZARŁOWICZ, Kraków, PL
MIROSŁAW BARTYZEL, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Henryk Drelichowski

PL 217761 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nieorganicznego kompozytowego sorbentu o zwiększonych właściwościach sorbujących radioizotop cezu w zakresie pH 6 do pH 2, zsyntezowanego na bazie zmodyfikowanego trudno rozpuszczalnego w wodzie heksacyjanożelazianu niklowego (zwanego dalej NiNF) i magnetytu wbudowanych w żywicę fenolosulfonową.

Szczególnym obszarem wykorzystania sorbentu na bazie zmodyfikowanego heksacyjanożelazianu niklowego jest dekontaminacja radioizotopu cezu z próbek gleby oraz osadów dennych.

Z polskiego opisu patentowego nr 145 676 znany jest sposób otrzymywania kompozytowych wymieniaczy jonowych poprzez wbudowanie nieorganicznego wymieniacza jonowego w żywicę kationowymienną. W sposobie tym w trakcie syntezy usieciowanej żywicy kationowej otrzymywanej przez polikondensację kwasu fenolosulfonowego i formaldehydu dodaje się co najmniej jeden aktywny składnik w postaci sproszkowanej w ilości 1-80% wagowych w przeliczeniu na produkt gotowy, którego wielkość ziaren jest poniżej 1 mm. Ziarna sorbentu otrzymuje się poprzez rozproszenie zawiesiny polimeryzacyjnej w postaci drobnych kropli w środowisku oleju. Aktywne składniki stanowią nieorganiczne wymieniacze jonowe jako nierozpuszczalne w wodzie żelazocyjanki zawierające dwuwartościowe metale takie jak między innymi tytan kobalt, żelazo, nikiel miedź, cynk. Proces sulfonowania jest prowadzony w temperaturze 120°C przez okres 2 godzin, po czym sulfomasa jest schładzana do temperatury 20°C. Następnie do roztworu jest wprowadzany wodny roztwór formaldehydu o stężeniu 40% w ilości 10 gramów w kilku etapach. W trakcie polimeryzacji żywicy fenolosulfonowej dodaje się do niej nieorganiczny wymieniacz jonowy w postaci żelazocyjanków, albo uwodnionego tlenku antymonu, albo fosforanów metali czterowartościowych takich jak tytan lub cyrkon, bądź zeolity naturalne lub sztuczne. W trakcie dodawania żelazocyjanku lub innego sorbentu mieszanina jest dokładnie wymieszana, po czym jest wlewana do gorącego oleju o temperaturze 90°C i dalej jest mieszana aż do uzyskania ziaren kompozytu. Otrzymane ziarna jonitu są oddzielane od oleju, odtłuszczane, a następnie suszone.

Znany jest również z polskiego opisu patentowego nr 196 361 trudno rozpuszczalny w wodzie kompozytowy magnetyczny wymieniacz jonowy dedykowany do sorpcji radioizotopu Cs-137. Wymieniacz ten powstaje poprzez spreparowanie magnetycznych sorbentów kompozytowych w postaci sferycznych ziaren z dodatkiem sproszkowanych sorbentów w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie heksacyjanożelazianów dwuwartościowych metali przejściowych takich jak kobalt, nikiel, miedź, cynk oraz magnetytu w procesie syntezy polikondensacyjnej żywicy fenolosulfonowej zbudowanej z kwasu fenolosulfonowego i formaldehydu.

Znane sposoby wytwarzania wymieniaczy jonowych jak i znane wymieniacze jonowe są mało wydajne i posiadają ograniczoną możliwość sorpcji Cs-137.

Sposób wytwarzania kompozytowego sorbentu na bazie NiNF jest prowadzony w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, w chłodnicę, w termometr oraz wkraplacz. NiNF określany jako heksacyjanożelazian niklu stanowi mieszaninę trzech heksacyjanożelazianów niklu $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$ i $KNi\ [Fe(CN)_6]$ - zawierający jon żelazowy na +3 stopniu utlenienia. Do reaktora jest wprowadzany stężony kwas siarkowy w ilości 40 do 60% wagowych, do którego następnie jest dodawany stopiony fenol w ilości 30 do 45% wagowych, po czym jest prowadzony proces sulfonowania fenolu w temperaturze od 120°C do 150°C przez około 6 godzin. Powstałą sulfomasę ciągle mieszaną poddaje się schłodzeniu do temperatury 40°C, a następnie dodaje się do niej w ilości 10-25% wagowych 36-38% wodnego roztworu formaliny mieszając z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 45°C. Powstałą mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 70°C do 75°C a potem do temperatury 90-95°C przez koło 1 godzinę. Następnie reaktor wraz z mieszaniną schładza się do temperatury około 40°C, po czym do ciągle mieszanej substancji dodaje się następną część 36-38% wodnego roztworu formaliny w ilości 6-10% wagowych ciągle mieszając. Mieszanie jest prowadzone z tak dobraną prędkością, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 40°C do 45°C. Do tak przygotowanej mieszaniny wprowadza się 5% do 10% wagowych sproszkowanego zmodyfikowanego heksacyjanożelazianu niklowego oraz 10% do 15% magnetytu o uziarnieniu około 50 nm. Modyfikacja heksacyjanożelazianu niklowego polega na jego wygrzewaniu w temperaturze 70°C przez 24 godziny przed wprowadzeniem go do żywicy fenolosulfonowej. Otrzymaną w reaktorze zawiesinę przenosi się z reaktora do dozownika. Z dozownika zawiesina jest przelewana do drugiego cylindrycznego reaktora wyposażonego w termometr i w mieszadło mechaniczne i wypełnionego olejem rozgrzanym do temperatury od 90°C do 95°C. Z dozownika zawiesina jest przelewana cienkim strumie-

niem do reaktora wypełnionego gorącym olejem i intensywnie mieszanego. Po kilku minutach mieszania dodaje się ostatnią porcję 36-38% formaliny w ilości 15-20% wagowych. Wprowadzanie tej ostatniej porcji formaldehydu już do zawiesiny znajdującej się w reaktorze wypełnionym olejem też stanowi element nowości i bardzo poprawia jakość otrzymanego sorbentu. Proces prowadzi się aż do otrzymania bardzo drobno zdyspergowanej mieszaniny w gorącym oleju. W wyniku procesu prowadzonego sposobem według wynalazku uzyskuje się dobrze rozdrobnione magnetyczne kulki, których średnica kropel wynosi około 0,2 mm. Zdyspergowane krople mieszaniny twardnieją w oleju w ciągu kilku minut, tworząc granulat o dużej odporności mechanicznej i o kulistym kształcie ziaren. Powstałe w procesie wytwarzania ziarna kompozytowego sorbentu są następnie poddawane procesowi odsączania z oleju. Odsączone ziarna sorbentu są następnie kilkakrotnie przemywane 10% roztworem Na_2CO_3 o temperaturze od 30°C do 35°C celem pozbycia się śladowych ilości kwasu fenolosulfonowego. Po zakończeniu procesu neutralizacji otrzymany sorbent jest przemywany gorącą wodą zawierającą dodatek detergentów, a następnie wielokrotnie gorącą czystą wodą o temperaturze około 75°C. Otrzymane ziarna sorbentu są następnie poddawane procesowi odolejania przy pomocy czterochlorku węgla przez okres około 4 godzin w aparacie Soxhleta. Odolejone ziarna sorbentu są następnie wygrzewane w temperaturze około 50°C.

Uzyskany sposobem według wynalazku sorbent kompozytowy, stanowiący silnie reagujący kompozytowy magnetyczny wymieniacz jonowy zawiera około 10% do 30% zmodyfikowanego heksacyjanożelazianu dwuwartościowego metalu przejściowego i około 30% do 40% magnetytu.

Sposób zastosowania kompozytowego sorbentu wytworzonego sposobem według wynalazku polega na jego rozsypaniu na powierzchnię zanieczyszczoną cezem i jej zwilżeniu wodą. Po około 3-4 godzinach należy rozpocząć zbieranie sorbentu wraz z zaadsorbowanym na nim radioaktywnym cezem przy zastosowaniu silnego magnesu stałego lub elektromagnesu.

Zaletą sposobu wytwarzania kompozytowego sorbentu na bazie NiNF jest uzyskanie nowej jakości wymieniacza jonowego o bardzo wysokiej sorpcji w stosunku do zbieranego cezu, niż dotychczas stosowane wymieniacze jonowe, przy stosunkowo niewysokich kosztach wytwarzania. Otrzymany sposobem według wynalazku kompozytowy sorbent o właściwościach magnetycznych posiada wysoką trwałość chemiczną i mechaniczną, niewielki ciężar właściwy i silne właściwości magnetyczne. Duże rozdrobnienie sorbentu właściwego (NiNF) i magnetytu w materiale matrycy przy silnym usieciowaniu struktury żywicy fenolosulfonowej wpływa korzystnie na kinetykę sorpcji i desorpcji i charakteryzuje się silnymi własnościami magnetycznymi, dużą selektywnością w stosunku do cezu, usuwając skutecznie ten radioizotop z gleby i z osadów dennych. Ze względu na wysokie własności magnetyczne kompozytowego sorbentu na bazie NiNF, może on być z powodzeniem stosowany do zbierania cezu z podłoża piaszczystego, z każdego rodzaju gleby lub z próbek osadów dennych (rzecznych czy jeziornych). Wydajność zbierania cezu z podłoża piaszczystego wynosi ponad 95%, natomiast z gleby wydajność ta wynosi około 85%.

P r z y k ł a d:

Do reaktora chemicznego wyposażonego w mieszadło mechaniczne, chłodnicę, termometr i wkraplacz wlano 33 gramy stężonego kwasu siarkowego, do którego dodano 25 gramów stopionego fenolu, po czym ciągle mieszając prowadzono proces sulfonowania fenolu w temperaturze 138°C przez okres 6 godzin. Powstałą w reaktorze sulfomasę schłodzono do temperatury 40°C. Do tak wychłodzonej sulfomasy, ciągle mieszając, wkroplono pierwszą porcję w ilości 10 cm^3 36-38% wodnego roztworu formaliny. Szybkość wkraplania formaliny wynosiła 0,5 cm3/min, przy ciągłej kontroli temperatury mieszaniny reakcyjnej, która w trakcie wkraplania nie przekroczyła 70-75°C.

Po wprowadzeniu pierwszej porcji formaliny zawartą w reaktorze mieszaninę podgrzano do temperatury 90-95°C i w tej temperaturze trzymano mieszaninę przez okres 60 minut, po czym schłodzono mieszaninę do temperatury 40°C. Po ustabilizowaniu się temperatury całości mieszaniny na poziomie 40°C dodano do ciągle mieszanej mieszaniny drugą porcję 36-38% wodnego roztworu formaliny w ilości 3,0 cm^3 przy ciągłej kontroli temperatury mieszaniny, która w trakcie wkraplania nie przekroczyła 45°C. Po dokładnym wymieszaniu do mieszaniny dodano 3 gramy sproszkowanego zmodyfikowanego heksacyjanożelazianu niklowego oraz 7,5 gramów magnetytu o uziarnieniu 50 nm.

Po dokładnym wymieszaniu uzyskano zawiesinę, która została przeniesiona do dozownika. Następnie do przygotowanego drugiego reaktora o kształcie cylindrycznym wyposażonego w termometr i w mieszadło mechaniczne wlano 400 cm^3 gorącego oleju o temperaturze 95°C. W reaktorze tym uruchomiono mieszadło mechaniczne i do mieszanego oleju wlewano z dozownika cienkim strumieniem powstałą wcześniej zawiesinę. Po kilku minutach wprowadzono ostatnią porcję 36-38% roztworu

formaliny w objętości 7 cm^3. W reaktorze uzyskano rozdrobnione zdyspergowane magnetyczne kulki o średnicy kropel wynoszącej 0,2 mm. Następnie ciągle mieszając poczekano, aby zdyspergowane krople mieszaniny stwardniały w oleju. Stwardniałe w oleju zdyspergowane krople mieszaniny utworzyły granulat o kulistym kształcie ziaren i o znacznej odporności mechanicznej. Następnie opróżniono reaktor z oleju i zawieszonym w oleju powstałym granulacie, przelewając tę mieszaninę przez sączek Büchnera. Odsączone ziarna sorbentu zostały następnie poddane procesowi neutralizacji poprzez czterokrotnie przemycie 10% roztworem Na_2CO_3, którego temperatura wynosiła 32°C. Po usunięciu resztek kwasu fenolosulfonowego i uzyskaniu pH 7, ziarna sorbentu przemyto gorącą wodą o temperaturze około 10°C zawierającą detergenty, a następnie gorącą czystą wodą w ilości 8 dm^3. Przemyte ziarna sorbentu zostały następnie poddane procesowi odolejania w aparacie Soxhleta w środowisku czterochlorku węgla. Proces odolejania był prowadzony przez 4 godziny. Otrzymane odolejone ziarna sorbentu po ich usunięciu z aparatu Soxhleta wygrzewano następnie w temperaturze 50°C przez okres 2 godzin.

Uzyskany w przykładzie wykonania kompozytowy sorbent magnetyczny zawierał 5% heksacyjanożelazianu dwuwartościowego metalu przejściowego oraz 13% magnetytu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytowego sorbentu na bazie NiNF, polegający na wbudowaniu nieorganicznego wymieniacza jonowego w żywicę kationową, polikondensacji związku fenolowego w obecności kwasu nieorganicznego, dodaniu do mieszaniny reakcyjnej co najmniej jednego aktywnego nieorganicznego wymieniacza jonowego w postaci sproszkowanej w ilości 1-80% wagowych w przeliczeniu na produkt gotowy o ziarnach mniejszych niż 1 mm, a powstały sorbent podlega kształtowaniu się ziaren przez rozproszenie zawiesiny polimeryzacyjnej w postaci drobnych kropli w środowisku ciekłym oraz na odolejeniu powstałych ziaren gotowego produktu, **znamienny tym**, że proces sulfonowania fenolu jest prowadzony w temperaturze od 120°C do 150°C przez około 6 godzin w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, w chłodnicę, w termometr oraz wkraplacz i wypełnionym stężonym kwasem siarkowym w ilości 35% do 60% wagowych, do którego jest dodawany stopiony fenol w ilości 28 do 40% wagowych, a powstałą sulfomasę ciągle mieszaną poddaje się schłodzeniu do temperatury 40°C, a następnie dodaje się do niej w ilości 10-15% wagowych 36-38% wodnego roztworu formaliny mieszając z taką szybkością, aby temperatura mieszany reakcyjnej nie przekroczyła wartości od 70°C do 75°C, po czym ciągle mieszaną zawiesinę ogrzewa się do temperatury od 90°C do 95°C przez koło 1 godzinę, a następnie reaktor wraz z mieszaniną schładza się do temperatury około 40°C, po czym do ciągle mieszanej mieszany dodaje się pozostałą część 36-38% wodnego roztworu formaliny w ilości 4 do 10% wagowych, przy czym proces mieszania jest prowadzony z tak dobraną prędkością, aby temperatura mieszaniny nie przekroczyła 45°C, po czym do tak przygotowanej mieszaniny wprowadza się 4% do 10% wagowych sproszkowanego zmodyfikowanego heksacyjanożelazianu niklowego oraz 8% do 15% magnetytu korzystnie o uziarnieniu około 50 nm, a otrzymaną zawiesinę przenosi się z reaktora do dozownika, z którego zawiesina jest dozowana cienkim strumieniem do drugiego cylindrycznego reaktora wyposażonego w termometr i w mieszadło mechaniczne i wypełnionego olejem rozgrzanym do temperatury 90°C do 95°C, przy czym zawartość reaktora jest intensywnie mieszana, a po kilku minutach po zakończeniu dozowania zawiesiny do reaktora dodaje się w ilości 8-15% wagowych 36-38% wodnego roztworu formaliny, prowadząc w reaktorze w dalszym ciągu proces intensywnego mieszania jego zawartości do otrzymania dyspersyjnej mieszaniny w gorącym oleju w postaci zdyspergowanych kropli o średnicy około 0,2 mm, które pozostawia się w reaktorze do momentu ich stwardnienia, po czym stwardniały granulat odsącza się od oleju i poddaje procesowi neutralizacji, następnie procesowi odolejania, po czym wytworzone ziarna sorbentu zostają poddane procesowi wygrzewania w temperaturze około 50°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zmodyfikowany heksacyjanożelazian niklu stanowi mieszaninę trzech heksacyjanożelazianów niklu $K_2Ni[Fe(CN)_6]$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$ i $KNi[Fe(CN)_6]$ i zawiera jon żelazowy na +3 stopniu utlenienia.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że modyfikacja heksacyjanożelazianu niklowego polega na jego wygrzewaniu w temperaturze 70°C przez 24 godziny przed wprowadzeniem go do żywicy fenolosulfonowej.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces neutralizacji stwardniałego granulatu polega na przemywaniu powstałego granulatu 10% roztworem Na_2CO_3 o temperaturze od 30°C do 35°C, po czym otrzymany sorbent przemywa się kilkakrotnie gorącą wodą z detergentem, a następnie gorącą wodą czystą o temperaturze powyżej 75°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces odolejania powstałych ziaren sorbentu jest prowadzony czterochlorkiem węgla przez okres około 4 godzin.

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)