



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **76675** (13) **C2**
(51) **МПК (2006)**
C02F 1/58
C02F 1/62
C02F 1/64 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

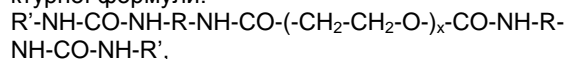
(54) СПОСІБ ОБРОБКИ ВОДИ

1

(21) а200506170
(22) 22.06.2005
(24) 15.08.2006
(46) 15.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.
(72) Вортман Марина Яківна, Клименко Ніна Сергіївна, Шевченко Валерій Васильович, Шевчук Олександр Володимирович, Синівський Володимир Георгієвич
(73) ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ
(56) SU 583540, А1, 30.05.1982
SU 988312, А1, 15.01.1983
RU 2 022 976, С1, 15.11.1994
RU 2 135 418, С1, 27.08.1999
Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. - М.: Химия, 1970. 416 С.
Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. - К.: Наукова думка, 1989. 288 С.
Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. - М.: Химия, 1986. 272 С.
Дытнерский Ю.И., Жилин Ю.Н., Волчек К.А. и др. Концентрирование переходных металлов в многокомпонентных растворах комплексобразованием и ультрафильтрацией //Химия и технология воды. - 1984. -Т.6, №5. -С.401-404.
(57) Спосіб обробки води видаленням та розділенням іонів полівалентних металів шляхом обробки води комплексоутворювачем, ультрафільтра-

2

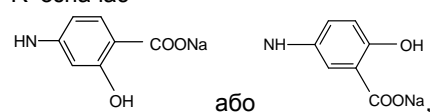
цією та одержанням суміші іонів металів, розділенням їх зміною рН з подальшою ультрафільтрацією для переходу окремих металів в пермеат, який **відрізняється** тим, що як комплексоутворювач використовують олігоуретанбіссаліцилат структурної формули:



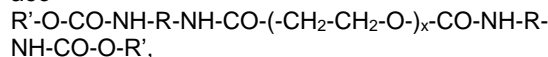
де

R означає 2,4-2,6 C₆H₃CH₃,

R' означає



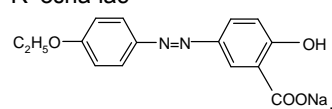
або



де

R означає 2,4-2,6 C₆H₃CH₃,

R' означає



X=13, 32, 90,
MM=1240-4710.

Вінахід належить до способу обробки води шляхом видалення та розділення іонів полівалентних металів та може бути використаний у гідрометалургійній промисловості при очищенні стічних вод гальванічних виробництв, а також в аналітичній хімії для концентрування, розділення та визначення вмісту іонів металів.

При очищенні стічних вод різних виробництв, переробці морської води та інших водних розчинів

існує проблема селективного видалення цінних компонентів, до яких належать і полівалентні метали.

Відомий метод обробки води для її очищення, заснований на використанні осаджуючих неорганічних та деяких органічних реагентів [1].

Для розділення іонів металів у вигляді гідроксидів широко використовують зміну рН розчину. В залежності від добутку розчинності гідроксид ме-

(13) **C2**

(11) **76675**

(19) **UA**

талу буде осаджуватися при вищому або нижчому значенні pH. Однак, гідроксиди багатьох металів осаджуються при одних і тих же або перекриваючих значеннях pH, наприклад, гідроксиди таких металів як: Co, Ni, Cu, Pb та Fe. При осадженні металів у вигляді хелатних сполук часто не вдається досягти задовільних результатів, оскільки pH випадання в осад комплексів багатьох металів перекриваються. В таблиці 1 приведені умови осадження гідроксиднолініатів металів (А) та комплексів з N-бензоілфенілгідроксиламіном (Б) [2].

Таблиця 1

Умови осадження
гідроксиднолініатів металів (pH середовища)

Метали	А, pH	Б, pH
Fe ³⁺	2,5-10,0	3,0-5,2
Co ²⁺ , Ni ²⁺	4,0-13,5	5,2-6,5
Cu ²⁺	5,5-13,5	3,5-6,3
Cd ²⁺	5,0-13,0	5,5-6,5
Mn ²⁺	6,0-9,0	6,5-7,8
Pb ²⁺	8,5-12,5	3,0-6,0

Відомий спосіб обробки води видаленням іонів металів з багатокомпонентних розчинів, який поєднує в собі комплексоутворення та ультрафільтрацію (КОУФ) [3, 4].

Принцип методу КОУФ полягає в тому, що в розчин, який містить іони полівалентних металів, вводиться високомолекулярний компонент, який утворює з ними стійкі комплексні сполуки, що приводить, як правило, до утворення полімерних комплексів більших стеричних розмірів, що дозволяє здійснювати їх виділення (концентрування) з розчинів на великопористих ультрафільтраційних мембранах з великою продуктивністю. У фільтраті залишаються низькомолекулярні компоненти, які не утворюють комплекси і тому не затримуються ультрафільтраційними мембранами. При цьому відбувається розділення суміші низькомолекулярних сполук, які містять мікрокількості цінних, але важковиділяємих іонів полівалентних металів (перехідних, рідких і рідкоземельних), які необхідно відділити від макрокількості іонів лужних та лужноземельних елементів а також концентрування високомолекулярних комплексів полівалентних металів [4].

Найбільш близьким за технічною суттю до зазначеного винаходу є спосіб обробки води із застосуванням як реагентів водорозчинних полімерів-полівінілпіролідону, поліакриламід, промислових флокулянтів ВА-2 і ВА-212 та поліетиленполіміну з молекулярною масою 30000 [3].

У вказаному способі обробки води, який містить іони полівалентних металів та інші іони, змішується в реакторі з полімерним водорозчинним реагентом, який утворює комплексні сполуки з полівалентними металами. Підготовлений таким чином розчин подається в ультрафільтраційний апарат, де напівпроникла мембрана затримує тільки полімерний комплекс, вільно пропускаючи в пермеат воду та солі металів, які залишилися незв'язаними. Потім комплекс руйнують у регенераторі зміною pH середовища, і потік направляють

на другий ультрафільтраційний апарат, де мембраною затримується тільки полімер, а суміш катіонів проходить у пермеат, який являє собою концентрат, збагачений іонами полівалентних металів. До недоліків запропонованого методу слід віднести:

1 - малу ефективність таких полімерних агентів як полівінілпіролідон, поліакриламід, флокулянт ВА-2 та ВА-212 внаслідок малого ступеня комплексоутворення з іонами полівалентних металів;

2 - використовуємий поліетиленполімін не має селективності щодо окремих полівалентних металів, що не дозволяє здійснювати їх розділення;

3 - необхідність введення 10-20 - кратного надлишку полімеру в розчин пояснюється неможливістю повної участі функціональних груп полімеру в комплексоутворенні внаслідок стеричних труднощів у молекулах полімеру.

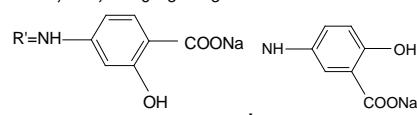
Завданням цього винаходу є створення ефективного способу обробки води із забезпеченням видалення та селективного розділення полівалентних металів із водних середовищ.

Вирішення поставленого завдання здійснюється тим, що спосіб обробки води видаленням та розділенням іонів полівалентних металів з водних розчинів, включаючи обробку вихідного розчину комплексуювачем, ультрафільтрацію з отриманням суміші комплексів металів, розділення їх зміною pH концентрату суміші комплексів з подальшою ультрафільтрацією для переходу окремих металів у пермеат, згідно із запропонованим винаходом, як комплексуювачі використовують олігоуретанбіссаліцилати структурної формули:

R'-NH-CO-NH-R-NH-CO-(-CH₂-CH₂-O)_x-CO-NH-R-NH-CO-NH-R'

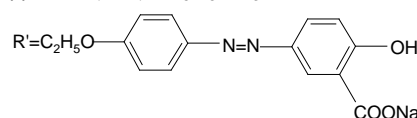
де

R=2,4-2,6 C₆H₃CH₃



R'-O-CO-NH-R-NH-CO-O-(-CH₂-CH₂-O)_x-CO-NH-R-NH-CO-O-R'

де R= 2,4-2,6 C₆H₃CH₃



X=13, 32, 90 MM=1240-4710

Вказані олігоуретанбіссаліцилати, їх властивості та спосіб одержання в літературі не описані.

Синтез олігоуретанбіссаліцилатів здійснювали за передполімерним способом. На першій стадії в розплаві реакцією олігооксietиленгліколю (ОЕГ) молекулярних мас (ММ) 500-4000 з подвійним мольним надлишком толуїлєндіізоціанату (ТДІ) отримували ізоціанатний форполімер (ІФП) з вмістом ізоціанатних груп, близьким до теоретично розрахованого. Потім ІФП обробляють подвійним мольним надлишком 4-аміно- або 5-аміносаліциловими кислотами (АСК), або оксietилфеніленазосаліциловою кислотою (ОФАСК). Синтез проводять у середовищі органічного розчинника (ДМФА, діоксан) при концентрації розчину 70%. Цільовий продукт виділяли шляхом видалення

розчинника у вакуумі при 70°C до постійної маси кінцевого продукту.

Олігоуретанбіссаліцилати в конденсованому стані представляють собою тверді речовини або в'язкі рідини, розчинні у воді, ДМФА, діоксані та нерозчинні в ефірі, гексані.

Будову отриманих сполук підтверджували за допомогою 14-спектрів та функціонального аналізу на кінцеві групи, вміст яких був у всіх випадках близьким до теоретично розрахованого. В ІЧ-спектрах присутні смуги валентних коливань СО уретанової групи при 1680см⁻¹, широка смуга валентних коливань NH та OH груп з максимумом 3400см⁻¹.

В таблиці 2 подані деякі характеристики використаних олігоуретанбіссаліцилатів.

Таблиця 2

Характеристики олігоуретанбіссаліцилатів

№ п/п	ММ вихідного олігоетеру	Тип саліцилової кислоти	ММ кінцевого продукту	Вміст іонних груп, %
1	500	АСК	1296	11,2
2	1500	АСК	2196	6,10
3	1500	ОФАСК	2464	5,43
4	4000	АСК	4680	2,86

Для експериментальної перевірки заявляемого способу було вивчено дію олігоуретанбіссаліцилатів та їх комплексів на мембранах типу УАМ (50, 100, 200, 500) у діапазоні тиску 0,1-0,5МПа.

Заявляемий спосіб підтверджується такими прикладами, які ні в якому разі не обмежують обсяг патентних домагань.

Приклад 1

Молекулярна маса використаної олігоуретанбіссаліцилату ММ- 4680. По заявляемому способу обробки води в 1дм³ суміші, яка містить в 1м³ водного розчину 0,120кг заліза, 0,126кг міді, 20,0кг NaCl, 50,0кг CaCl₂, 10,0кг KCl, 10,0кг MgCl₂ з рН=6, додають 28,1кг олігоуретанбіссаліцилату, яка утворює в водному розчині комплекс з іонами міді та заліза. Потім розчин підлягає ультрафільтрації на мембрані УАМ-500 при тиску 0,5МПа. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат олігоуретанбіссаліцилатних комплексів металів затримується в надмембранному просторі, вода залишається очищеною. Потім концентрат комплексів міді та заліза підкисляли 1М розчином соляної кислоти у регенераторі до рН=3,5, при цьому руйнується комплекс міді та безперешкодно фільтрується через мембрану, потім підкисляли водний розчин соляною кислотою до рН=0,2, при цьому руйнується комплекс заліза та безперешкодно фільтрується через мембрану, суміш катіонів металів переходить в пермеат, який являє собою концентрат, збагачений іонами полівалентних металів, коефіцієнт концентрування заліза становить 19,4, а міді 19,2.

Приклад 2

Використовували олігоуретанбіссаліцилат ММ 1296. В 1дм³ суміші, яка містить в 1м³ водного розчину 0,128кг титану, 0,126кг міді, 20,0кг NaCl, 50,0кг CaCl₂, 10,0кг KCl, 10,0кг MgCl₂ з рН=6, додають 7,44кг олігоуретанбіссаліцилату, яка утворює в водному розчині комплекс з іонами міді та титану. Потім розчин підлягає ультрафільтрації на мембрані УАМ-500 при тиску 0,5МПа. Високомінералізований розчин, який містить іони лужних та лужноземельних металів, на 100% проходить через мембрану, а концентрат олігоуретанбіссаліцилатних комплексів металів затримується в надмембранному просторі. При цьому коефіцієнт концентрування міді становить 19,2, а титану - 19,6, рН утворення комплексів становить 6,0, рН руйнування комплексу з міддю становить 3,5, а рН, необхідне для руйнування комплексу з титаном - 0.

Приклад 3

Використовували олігоуретанбіссаліцилат ММ 2196. В умовах прикладу 1 підлягають ультрафільтрації 12,66кг олігомеру 3 в суміші, яка містить в 1дм³ водного розчину 0,12кг заліза, 0,542кг урану, 20,0кг NaCl, 50,0кг CaCl₂, 10,0кг KCl, 10,0кг MgCl₂ на мембрані УАМ -200. При цьому коефіцієнт концентрування заліза становить 19,4, а урану -19,2. рН утворення комплексів становить 5,0, рН руйнування комплексу з ураном становить 2,5, рН руйнування комплексу з залізом - 0,2.

Приклад 4.

Використовували олігоуретанбіссаліцилат ММ 2464. В умовах прикладу 1 підлягають ультрафільтрації 7,56кг олігомеру в суміші, яка містить в 1дм³ водного розчину 0,16кг нікелю, 0,126кг титану, 20,0кг NaCl, 50,0кг CaCl₂, 10,0кг KCl, 10,0кг MgCl₂ на мембрані УАМ-200. При цьому рН середовища дорівнює 6,0 концентрація соляної кислоти, яка необхідна для руйнування комплексу становить 0,6моль/дм³, рН руйнування комплексу з міддю - 3,5. Коефіцієнт концентрування нікелю - 2,2, титану - 19,8.

Приклад 5 (за прототипом).

1дм³ суміші відходів калійного виробництва, яка містить в 1м³ 0,00036кг Cu, 0,00033 кг Ni і 174кг NaCl обробляли 0,5кг поліетиленполііміном при рН=7,2. Вказаний розчин підлягав ультрафільтрації на мембрані УАМ-300 при тиску 0,15Мпа. Концентрат поліетиленімінних комплексів полівалентних металів затримується в надмембранному просторі, а розчин лужних металів на 100% проходить через мембрану. Потім концентрат комплексів міді та нікелю підкислювали 1М розчином соляної кислоти до рН=3, що сприяє руйнуванню обох комплексів та переходу нікелю та міді в пермеат. Коефіцієнт розділення міді - 17,5, а нікелю - 17,0.

Цільові метали вводились у розчин баластних солей у вигляді хлоридних та нітратних солей. Концентрація баластних солей в дослідях, кг/м³: NaCl - 20,0, CaCl₂ - 50,0, KCl - 10,0, MgCl₂ - 10,0. У таблиці 3 наведені ступені видалення іонів полівалентних металів із водних розчинів.

Таблиця 3

Ступені видалення іонів полівалентних металів із водних розчинів

№ п/п	Склад вихідної води, г/л	Олігоуретан біссаліцилат	pH зразка	Вміст іонів металів, %				
				Fe ³⁺	Cu ²⁺	TiO ²⁺	UO ₂ ²⁺	Ni ²⁺
1	Fe ³⁺ =0,12	1	6,0	95-98	94-97	-	-	
	Cu ²⁺ =0,176							
2	Cu ²⁺ =0,176	2	6,0	-	95-97	96-98	-	
	TiO ²⁺ =0,128							
3	Fe ³⁺ =0,12	3	5,0	95-98	-	-	93-96	
	UO ₂ ²⁺ =0,542							
4	Ni ²⁺ =0,16	4	6,0	-	-	97-98	-	96-97
	TiO ²⁺ =0,176							
5	Fe ³⁺ =0,00012	Поліетиленполіімін	6,0	96-99	-	-	-	
	Cu ²⁺ =0,000176							

Як видно з даних таблиці, ступінь видалення іонів полівалентних металів Fe³⁺, Cu²⁺, TiO²⁺, UO₂²⁺ за допомогою синтезованих олігоуретанбіссаліцилатів становить 93-99%.

У таблиці 4 наведені дані по затримці іонів полівалентних металів на ультрафільтраційних мембранах, їх вміст в концентраті після руйнування комплексів, pH руйнування комплексів, а також коефіцієнт концентрування.

Таблиця 4

Дані по затримці іонів полівалентних металів

№ п/п	Метал	Тип та вміст олігоуретан- біссаліцилату, кг/м ³	Тип мем- брани	рН вихід- ної суміші	Вміст іонів, кг/м ³		Кк, коефіцієнт концентрування	РН руйну- вання ком- плексу
					вихідне	в концентра- ті		
1	Fe,	28,1	УАМ-500	6,0	0,120	2,33	19,4	0,2
	Cu				0,126	2,42	19,2	3,5
2	Ti,	7,44	УАМ-100	6,0	0,128	2,51	19,6	0,0
	Cu				0,126	2,46	19,5	3,5
3	Fe,	12,6	УАМ-200	5,0	0,120	2,31	19,3	0,2
	U				0,542	10,5	19,2	2,5
4	Ni,	7,56	УАМ-100	5,0	0,120	2,34	19,5	0,2
	Ti				0,542	10,5	10,4	2,5
5	Fe,	14,25	УАМз-200	6,0	0,128	2,33	19,1	3,0
	U				0,128	2,48	19,4	0,0
Прототип. - калійні виробництва (Δ P=0,15Мпа; Kv=18)								
6	Si ,	Поліетилен- поліімін 0,5	УАМ-300	7,2	0,0036	0,063	17,5	3,0
	Ni ,				0,0033	0,056	17,5	3,0
	Na				177	177	1,0	

Тиск при проведеному експерименті ΔP=0,5МПа, K_v=20. К_к - коефіцієнт концентрування, співвідношення вмісту металу в концентраті і у вихідному розчині. K_v - коефіцієнт зменшення об'єму, співвідношення об'єму, вихідного розчину і концентрату. Вміст металів у пробах визначали абсорбційним методом на спектрофотометрі "Сатурн" з приставкою "Графік".

Порівнювальний аналіз із прототипом показує, що завдяки реалізації вищенаведеної структурної формули дані олігоуретанбіссаліцилати утворюють комплекси із іонами полівалентних металів, константи стійкості яких відрізняються один від одного. Це дозволяє послідовно змінюючи кислотність концентрату, селективно виділяти цільові йони полівалентних металів.

Таким чином, з наведених прикладів та даних таблиць 3 та 4 слід зробити висновок, що олігоу-

ретанбіссаліцилати утворюють стійкі комплекси з Fe²⁺, Cu²⁺, UO₂²⁺, TiO²⁺, Ni²⁺ та інш. За даними спектроскопії комплекси з залізом мають максимум поглинання у видимій області спектру 490нм, а дослідження спектрів ЕПР показує, що залізо у комплексі має координаційне число 6 та до складу координаційної сфери входять атоми О та N. При ультрафільтрації розчинів комплексів олігоуретанбіссаліцилатів з іонами полівалентних металів, спостерігається незначне збільшення затримки комплексів з підвищенням тиску. Параметри ультрафільтрації, pH утворення та руйнування комплексів подані в таблиці 4.

Слід зазначити, що, представлені полімери показують, що даний спосіб легко здійснюється на сучасному обладнанні та може бути використаний в гідрометалургійній промисловості, при очищенні стічних вод гальванічних виробництв, а також у

аналітичній хімії для концентрування, розділення та визначення вмісту іонів металів.

Література:

1. Темкина В.Я, Дятлова Н.М., Колпакова И.Д. Комплексоны. М. «Химия» 1970, 415С.
2. Брык М.Т, Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. К. «Наукова думка», 1989, 320С.

3. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.. «Химия», 1986, 272С.

4. Дытнерский Ю.И., Жилин Ю.Н., Волчек К.Ф. Концентрирование переходных металлов в многокомпонентных растворах. комплексобразованием и ультрафильтрацией // Химия и технология воды. - 1984. - 6.- №5.- С.401-408.