



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253047 ✓

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/62

(22) Přihlášeno 01 10 85
(21) PV 7029-85

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 16 05 88

(75)
Autor vynálezu

ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ, KÁLALOVÁ ELIŠKA doc. ing. CSc.,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., MASTNÝ LIBOR ing., PRAHA,
HLUBUČEK VRATISLAV ing. CSc., ŠRÁMEK JAROMÍR ing., NERATOVICE

(54) Způsob odstraňování mědi z odpadních rozpouštědel

Předmětem řešení je způsob odstraňování mědi z odpadních rozpouštědel vznikajících při výrobě polyfenylenoxidu, jeho podstata spočívá v tom, že se odpadní nevodný roztok obsahující měď nechá protékat sloupcem makroporézní pryskyřice získané reakcí makroporézního kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s ethylendiaminem a obsahující 1,5 až 2,5 mmol/g navázaného diaminu, schopné z roztoku sorbovat měď ve formě komplexu s polymerním ligandem, po vysycení kapacity se sloupec promyje čistým rozpouštědlem, s výhodou toluenem, a měď se ve formě soli eluuje methanolickým roztokem chlorovodíku o koncentraci 1 až 5 mol/l.

Vynález se týká způsobu odstraňování mědi z odpadních roztoků při výrobě technického plastu - polyfenylenoxidu.

Polyfenylenoxid se vyrábí tzv. oxidativní kopulací 2,6-disubstituovaných fenolů, přičemž nejširšího použití doznal polymer získaný z 2,6-dimethylfenolu. Tento polymer označovaný v češtině PFO (v angličtině PPO) má vynikající konstrukční vlastnosti v nichž v mnoha směrech převyšují i polykarbonáty a další. Patří sem vynikající elektroinstalační vlastnosti, dobrá tvářitelnost běžnými zpracovatelskými plastikářskými technologiemi, vysoká tepelná stabilita i relativně vysoký bod měknutí. Proto se tento plast používá v elektrotechnickém průmyslu, při výrobě armatur pro rozvod horkých médií, pro odolné konstrukce a tak podobně.

Jak již bylo zmíněno, je prakticky jedinou výrobní metodou pro PFO oxidativní kopulace. Spočívá v polymerizaci, která probíhá za katalýzy komplexem mědi s aminem rozpuštěným spolu s monomermem v organickém rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel. Do roztoku se uvádí za běžných teplot kyslík, který iniciuje polymerizaci. Polymer vypadává v průběhu polymerizace ze systému jako diskrétní pevná fáze a může být v kteroukoliv dobu odseparován. Jeho molární hmotnost je cca 40 000, ale v průběhu polymerizace vznikají i molekuly s podstatně kratším řetězcem i oligomery, které zůstávají rozpuštěny v roztoku. Polymer se většinou separuje ze směsi až v okamžiku, kdy je veškerý monomer zreagován, zpravidla odstředováním. Kapalná fáze, která projde filtračním zařízením při separaci a promytí produktu se shromažďuje v zásobníku a posléze destilací rozdělí na recyklovatelná rozpouštědla a zbytek určený k likvidaci. V uvedené kapalně fázi je však kromě různých kapalin obsažen i komplex mědi, který se během regenerace v odparce rozkládá, měď se částečně redukuje na čistý kov, případně vznikají různé oxidy a tato pevná součást zanáší teplosměnné plochy a další části odparky. Tím se zhoršuje přestup tepla, ale i kvalita celé regenerace rozpouštědel, a je tedy nutné relativně často odparku odstavit a velmi pracně čistit. Měď odchází v odpadních oligomerech a může být na závadu jejich eventuelnímu využití. Kromě toho dochází tímto způsobem i k nezadnedbatelným ztrátám deficitního kovu. Tato současná technologie nemůže být proto považována za uspokojivou.

Byly proto podniknuty snahy odstraňovat měď z odpadních roztoků pomocí měničů iontů. Tato cesta však v případě standardních ionexů nemůže být výhodná, protože silně hydrofilní katex v používaných rozpouštědlech nebotná a jeho výměnná kapacita je značně omezena. Makroporézní ionexy rovněž nesplňují potřebné požadavky. Protože odpadní roztok obsahuje jenom nepatrné množství vody není ionex dostatečně hydratován a pracuje proto pomalu, ale současně ani měď není přítomna ve formě volného iontu, nýbrž jako komplex s aminem a se skupinami měniče nereaguje nebo raguje jako celek. Tím vzniká ovšem chemická sloučenina navázaná na polymerní skelet měniče iontů, která je velmi pevná a je téměř vyloučeno po vysycení kapacity ionexu ji opět běžnými metodami zregenerovat.

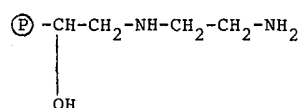
Přestože nelze reálně použít makroporézních ionexů, neboť jejich spalováním, které je prakticky jediným způsobem jak získat sorbovanou měď zpět do procesu, by neúměrně narostly náklady, je myšlenka použít polymerní sorbent zřejmě správná.

Je známo, že sorbce iontů prostou iontovou výměnou není jediným mechanismem, který lze k navázání kovového iontu na polymerní matici použít. Jiný přístup spočívá ve tvorbě komplexů na níž se zúčastní jako ligandy i skupiny navázané k nerozpustnému polymernímu řetězci. Tak vznikne polymerní komplex, v němž však iontové poměry nehrají podstatnou roli a disociace, předpokládají vhodné rozpouštědlo, není podmínkou úspěchu při sorbci.

Aby mohl vzniknout polymerní komplex, který je dostatečně pevný a v etapě sorbce váže měď vcelku ireversibilně, ale, na druhé straně, změnou vnějších podmínek, například složení obklopujícího roztoku, ho lze opět rozrušit a kationty kovu získat v roztoku zpět, je potřebná vhodná kombinace donorových atomů v chemické skupině, která je součástí polymeru. Mezi nejjednodušší, nejčastěji používané, ale i velmi účinné ligandy patří ty, které sestávají z atomů kyslíku a dusíku zejména ve formě hydroxylových a aminoskupin. Ty lze zpravidla snadno připravit.

Jistou potíží může být jejich navázání na polymerní skelet. Ta však byla překonána syntézou nerozpustných polymerních látek na bázi glycidylmethakrylátu podle čs. AO 175 112, které se kromě vysoce reaktivních epoxidových skupin vyznačují i makroporozitou, tedy vlastností, která je jednou z nezbytných podmínek úspěšného nasazení v nevodném prostředí. Epoxidová skupina může být snadno zreagována a získány sorbenty s nejrůznějšími ligandy.

Podle údajů, které jsou shrnuty v běžných učebnicích anorganické chemie pro pokročilé (například Cotton, Wilkonson: Anorganické chemie, Academia, Praha 1973) je jedním z vynikajících ligandů vhodných pro komplexaci s mědí ethylendiamin. Současně je výhodný i proto, že lze snadno připravit jeho polymerní formu. Již zmíněný makroporézní kopolymer glycidylmethakrylátu reaguje podle čs. AO 162 535 s ethylendiaminem za vzniku skupin.



kde $\textcircled{\text{P}}$ reprezentuje polymerní kostru. Přitom stačí pouze smíchat polymer s diaminem a po 3 hodinách reakce při 80 °C vyprat nezreagovaný amin s vodou a sorbent je okamžitě k dispozici.

Tento polymer je schopen řešit problém odstraňování mědi z nevodných, odpadních roztoků způsobem podle tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob odstraňování mědi z odpadních rozpouštědel vznikající při výrobě polyfenylenoxidu vyznačený tím, že se odpadní nevodný roztok obsahující měď nechá protékat sloupцем makroporézní pryskyřice, získané reakcí makroporézního kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s ethylendiaminem a obsahující 1,5 až 2,5 mmol/g navázaného diaminu, schopné z roztoku sorbovat měď ve formě komplexu s polymerním ligandem, po vysycení kapacity se sloupec promyje čistým rozpouštědlem s výhodou toluenem měď se ve formě soli eluuje methanolickým roztokem chlorovodíku o koncentraci 1 až 5 mol/l.

Způsob odstraňování mědi podle vynálezu je velmi jednoduchý nevyžaduje prakticky žádnou energii, separovaná měď se získává ve formě, kterou lze opět použít i na jiném místě při průmyslovém zpracování. Přitom lze pryskyřici po desorpci a eluci mědi mnohokrát opakovaně použít, což zlepšuje ekonomiku procesu.

Jednotlivé detaily popisují příklady použití v laboratoři i pracujícím poloprovozních zařízení.

Příklady

Laboratorní kolona o průměru 30 mm a výšce 500 mm byla naplněna 25 g (99 ml, výška sloupce 140 mm) kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát modifikovaného ethylendiaminem a obsahujícího 1,9 mmol/g navázaného diaminu. Přes tuto kolonu byl prolit 1 l roztoku z výroby polyfenylenoxidu obsahující 430 mg mědi ve formě komplexu s morfolinem a diethanolaminem rozpouštěného ve směsi toluenu (cca 65 % obj.), methanolu (cca 31 % obj.), vody (cca 1,4 % obj.) a dalších minoritních látek. Přitom veškerá měď zůstala navázána k sorbentu. Po skončení cyklu sorpce byla kolona propláchnuta 250 ml toluenu a roztokem o koncentraci 1 mol/l chlorovodíku v methanolu prováděna eluce kovu z kolony. Úplné desorbce veškeré navázané mědi bylo dosaženo přelitím 3 000 ml methanolického roztoku, ale již v počátečních 500 ml bylo obsaženo 67,4 % mědi, v 1 000 ml 85,5 %, v 1 500 ml 97,7 %. Promytí toluenem po skončení sorbce je důležité pro odstranění oligomerů, které se mohou vyloučit na sorbentu a ztížit eluci. Použití methanolického roztoku kyseliny chlorovodíkové jako elučního media má výhodu v mísitelnosti methanolu s toluenem a snazší návaznost sorbčního a desorbčního procesu a též v jednoduchém recyklování methanolu po pouhé destilaci vedoucí k pevné soli mědi a opět použitelnému rozpouštědlu.

P ř í k l a d 2

Do kolony o průměru 100 mm a délce 800 mm bylo předloženo 5,14 l (1,4 kg) kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát modifikovaného ethylendiaminem obsahujícího 1,9 mmol/g diaminových skupin. Kolona byla připojena k výtlačnému potrubí přivádějícímu měď obsahující odpadní rozpouštědla do zásobníku. Po dobu 8 hodin byl přes kolonu veden roztok, jehož celkový objem byl 1 486 l obsahující 0,16 g mědi/l. Po dobu 5 hodin odcházela z kolony směs rozpouštědel, která neobsahovala žádnou měď, poté obsah zvolna stoupal až na 0,02 g mědi (Cu)/C a po 8 hodinách došlo k vysycení kapacity sorbentu. Poté byla kolona odstavena, promyta toluenem a směsí toluen-methanol (3:2) až vytékala čirá kapalina a sorbent měl světle modrou barvu. K rozpouštění oligomerů, morfolinu a jiných organických sloučenin postačilo cca 5 l promývacích medií.

Eluce sorbované mědi byla provedena methanolickým roztokem chlorovodíku o koncentraci, zpočátku až 5, později pak 2 mol/l. Prvních 5 l desorbovalo cca 50 % vázané mědi, 20 l pak více než 80 %. K úplné desorbci celého navázaného množství (77 g) bylo potřeba cca 50 l methanolického roztoku kyseliny chlorovodíkové (HCl).

Eluát byl odpařen oddestilováním methanolu a získán chlorid měďnatý, přičemž methanol byl vrácen zpět do procesu.

Regenerovaný sorbent lze opakovaně použít bez ztráty kapacity.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob odstraňování mědi z odpadních rozpouštědel vznikajících při výrobě polyfenylenoxidu vyznačený tím, že se odpadní nevodný roztok obsahující měď nechá protékat sloupem makroporézní pryskyřice získané reakcí makroporézního kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát s ethylendiaminem a obsahující 1,5 až 2,5 mmol/g navázaného diaminu, schopné z roztoku sorbovat měď do formy komplexu polymerním ligandem, po vysycení kapacity se sloupec promyje čistým rozpouštědlem a měď se ve formě soli eluuje methanolickým rozpouštědlem chlorovodíku o koncentraci 2 až 5 mol/l.