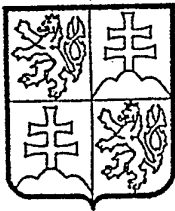


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu :

275 824

(21) Číslo přihlášky : 2579-90.L  
(22) Přihlášeno : 28 05 90  
(30) Prioritní data :  
  
(40) Zveřejněno : 18 03 92  
(47) Uděleno : 20 12 91  
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> :

C 22 B 11/00

//B 01 J 23/50

(73) Majitel patentu : VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ, PRAHA

(72) Původce vynálezu : KALALOVÁ ELIŠKA doc. ing. CSc.,  
MASTNÝ LIBOR ing. CSc., PRAHA,  
SVEC FRANTIŠEK ing. DrSc., HŘEBEČ

(54) Název vynálezu : Způsob izolace stříbrných iontů z roztoků

(57) Anotace :

Ekologicky významný způsob izolace stříbrných iontů z roztoků obsahujících současně ionty alkalických kovů spočívá v tom, že se pH roztoku upraví na hodnotu vyšší než 1,5 hydroxidem alkalického kovu, načež se uvede do kontaktu s chelatačním sorbentem, získaným reakcí kopolymeru glycidylmetakrylátu a etylendimetakrylátu s diethylaminem a zachycené stříbrné ionty se vytěsní kyselinou dusičnou.

Vynález se týká způsobu, jakým lze s použitím chelatačního sorbentu izolovat stříbrné ionty z roztoků, včetně roztoků o velmi nízké koncentraci stříbrných iontů, které obsahují i značný podíl dalších iontů, především alkalických kovů a řeší tak závažný národohospodářský problém ztrát deficitního drahého kovu.

Stříbro, podobně jako ostatní drahé a vzácné kovy, zůstává pro svoje mimořádné vlastnosti nenahraditelné. Jeho rozšíření a velmi různorodé použití není však vždy propojeno adekvátní technologií, která by přísně a důsledně respektovala aplikaci deficitního kovu ve smyslu opatření, zaručujících maximální úspornost provozu či návratnost kovu ve formě použitelné suroviny. Jedná se zejména o chemické provozy, které drahé a vzácné kovy používají pro výrobu katalyzátorů anebo z vyčerpaných katalyzátorů tyto kovy regenerují. Značné ztráty v těchto závodech představuje únik drahých a vzácných kovů obsažených ve výstupních vodách.

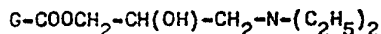
Velká část prací věnovaná izolaci stříbrných iontů z roztoků se zabývá studiem účinných sorbentů, a to především chelatačních, které se vyznačují zvýšenou selektivitou k určitým iontům nebo jejich skupinám. Tato selektivita je podmíněna charakterem reaktivních skupin, které jsou vázány na organickou matici syntetické pryskyřice, jejíž předností je značná mechanická pevnost.

Pro vazbu stříbrných kationtů byla například aplikována pryskyřice na bázi styren-divinylbenzenového kopolymeru substituovaného močovinou nebo kyselinou iminodiocetovou, která kromě stříbra reaguje i se všemi dalšími těžkými kovy. Podobně byl vypracován postup k vázání přechodných kovů ze znečištěné vody pomocí merkaptoethylen-vinylacetátového kopolymeru. Selektivní ionexová pryskyřice schopná vázat těžké kovy z průmyslových odpadních vod byla připravena alkylfosfonací kopolymeru styren-divinylbenzenu s vázanými amínoskupinami. Pro tytéž účely byla připravena ionexová pryskyřice na bázi polyhydroxamových kyselin a pryskyřice získaná reakcí kopolymeru styren-divinylbenzenu s deriváty esterů kyseliny karbamové. Jako sorbent těžkých kovů byl použit i kopolymer akrylonitrilu a divinylbenzenu modifikovaný hydroxylaminem.

Nevýhodou popisovaných způsobů je příliš nákladná syntéza navrhovaných pryskyřic pro průmyslové uplatnění, relativně nízká reálná sorpční kapacita pro stříbro, aplikace méně běžných elučních činidel nebo obtížné vytěsňování sorbovaného stříbra ze zesíťované polymerní matrice.

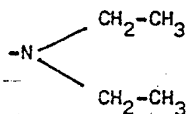
Možnost izolace stříbrných iontů z vodných roztoků byla ověřována na iontoměničích, které se prosadily v technické praxi. Aplikace komerčních měničů iontů nebyla však úspěšná, především pro obsah sodných iontů přítomných ve vodě. Běžné kyselé katexy mají větší selektivitu k iontům alkalických kovů a stříbro se prakticky neváže.

Nevýhody výše uvedených způsobů izolace stříbra z roztoků obsahujících současně alkalické kovy odstraňuje vynález, který spočívá v tom, že se pH roztoku upraví na hodnotu vyšší než 1 hydroxidem alkalického kovu, načež se uvede do kontaktu s chelatačním sorbentem vzorce



kde G označuje polymerní skelet,

získaného reakcí kopolymeru glycidylmetakrylátu a ethylendimetakrylátu s diethylaminem, obsahujícího 1,5 až 2,5 mmol g<sup>-1</sup> funkčních skupin



Zachycené stříbrné ionty nebo komplexně vázané stříbro se po vyčerpání sorpční kapacity pryskyřice získá zpět elucí kyselinou dusičnou. Sloupec sorbentu se po promytí vodou regeneruje promytím roztokem hydroxidu alkalického kovu koncentrace nejlépe 1 mol l<sup>-1</sup>. Tím se obnoví původní sorbent pro opakované použití.

Účinný sorbent použití podle tohoto vynálezu je makroporézni kopolymer glycidylmetakrylátu s ethylendimetakrylátem, získaný podle čs. autorského osvědčení 162 535, obsahující diethylaminové skupiny vázané na polymerní skelet.

K izolaci stříbrných iontů z roztoku sorpcí na uvedené pryskyřici dochází na základě vazby stříbra do komplexu s aminovými funkčními skupinami, nikoliv na principu iontové výměny. Na tvorbě komplexu se sodné ionty nepodílejí, proto protékají sorbentem, aniž by byly zadrženy.

Sloupec chelatačního sorbentu je schopen zachytit veškeré stříbrné ionty i komplexně vázané stříbro z roztoku až do vyčerpání jeho praktické kapacity. Jakmile k tomu dojde, přeruší se přívod zpracovávaného roztoku do kolony, sloupec pryskyřice se promyje vodou a začne se přivádět roztok eluční kyseliny, nejlépe kyseliny dusičné o koncentraci v rozsahu od 2 do 5 mol  $l^{-1}$ , s tím, že při použití kyseliny dusičné nižší koncentrace se zvyšuje objem eluátu. Získaný vodný roztok dusičnanu stříbrného je možno vrátit zpět, například do procesu výroby katalyzátoru nebo jako výchozí surovinu pro jiné adekvátní použití.

Sorbent lze mnohokrát opakovaně použít, aniž by se změnila jeho průtokové vlastnosti, tvar a velikost jednotlivých zrn, či jeho sorpční kapacita.

Z popisu je zřejmé, že uvedený způsob je možno použít nejen pro izolaci stříbra z odpadních roztoků tvořících se při výrobě katalyzátorů nebo zpracování katalyzátorů v případě vyčerpání jejich aktivity, ale obecně pro izolaci z roztoků s malou koncentrací stříbrných iontů, pohybujících se při hranici přípustné normy pro obsah tohoto kovu ve výstupních vodách (0,5 až 0,05 mg Ag  $l^{-1}$ ) a také pro řešení separací stříbra, zejména od kovů nepřechodných, které netvoří komplexy s N-nukleofilními centry sorbentu.

Výhodou způsobu podle vynálezu je možnost zachycení stříbrných iontů vedle iontů alkalických kovů, použití běžně dostupného elučního činidla, a v neposlední řadě je výhodou i snadná příprava sorbentu z běžně dostupných látek, jako jsou glycidylmetakrylát a ethylendimetakrylát.

Způsob izolace stříbrných iontů z roztoku podle vynálezu je dokumentován následujícím příkladem.

#### Příklad

Do kolony světlosti 20 mm byl vsypán 1 g suchého sorbentu získaného reakcí kopolymeru glycidylmetakrylátu - ethylendimetakrylátu s diethylaminem, obsahujícího 1,5 mol  $g^{-1}$  funkčních skupin. Výška sloupce činila 50 mm. Sloupcem proteklo během 20 min. 300 ml roztoku o pH = 12, který obsahoval 0,01 % hmot. Ag. Přitom se na sorbentu zachytilo 29,1 mg stříbra. Veškeré množství vázaného kovu bylo eluováno objemem 20 ml kyseliny dusičné koncentrace 2 mol  $l^{-1}$  a 80 ml 5M-HNO<sub>3</sub>. Stříbrné ionty byly z náplně kolony zcela desorbovány a získány zpět ve formě dusičnanu stříbrného. Sorbent se po promytí vodou regeneruje roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol/ $l^{-1}$ .

#### P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob izolace stříbrných iontů z roztoků obsahujících současně ionty alkalických kovů, vyznačující se tím, že se pH roztoku upraví na hodnotu vyšší než 1,5 hydroxidem alkalického kovu, načež se uvede do kontaktu s chelatačním sorbentem, získaným reakcí kopolymeru glycidylmetakrylátu a ethylen-dimethakrylátu s diethylaminem a zachycené stříbrné ionty se vytěsní kyselinou dusičnou.