

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

93547

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.05.76 (P. 180365)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C01g 3/00
C07c 6/01

Int. Cl.² C01G 3/00
C07C 6/01

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Wincenty Korpak, Zbigniew Kosiński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe
Polskie Odczynniki Chemiczne,
Gliwice (Polska)

Sposób odzyskiwania miedzi i kwasu etylenodwuaminoczworoocowego z roztworów

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania miedzi i kwasu etylenodwuaminoczworoocowego (EDTA) z roztworów, w szczególności z eluatów miedziowych chromatograficznego procesu rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich. Proces ten polega na sorpcji ziem rzadkich w jednej lub więcej kolumn jonitowych i przesuwaniu utworzonego pasma przez kilka kolumn wysyconych miedzią i jonami wodorowymi. W trakcie procesu chromatograficznego, w miarę przesuwania się pasma pierwiastków ziem rzadkich – pod wpływem przepływającego przez baterię kolumn roztworu eluatu zawierającego EDTA – następuje rozdzielanie się mieszaniny na przylegające do siebie pasma poszczególnych pierwiastków, podczas gdy miedź i jony wodorowe ulegają wypieraniu i opuszczają baterię w postaci tak zwanego eluatu miedziowego – roztworu zawierającego kompleks CuH_2Y , gdzie Y oznacza resztę kwasową EDTA,

Eluat miedziowy zawiera zazwyczaj około 1g/l Cu i ma pH 2–3. Zawarty w nim kompleks miedziowy jest bardzo trwały i jedynie w niewielkim stopniu ulega rozkładowi pod wpływem wodorotlenku sodowego, podczas gdy mocne kwasy mineralne rozkładają go z równoczesnym utworzeniem rozpuszczalnych w wodzie katjonowych kompleksów, na przykład H_5Y^+ . Stąd też działaniem kwasów nie można odzyskać EDTA w postaci trudnorozpuszczalnego H_4Y , a wodorotlenek sodowy – użyty nawet w dużym nadmiarze – nie wytrąca całkowicie $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

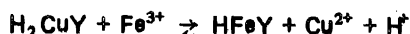
Eluaty miedziowe kierowane do rzek powodują znaczne ich zanieczyszczenie, co ma poważny wpływ na naturalne środowisko człowieka. Nie obojętny jest także odzysk zawartych w tym roztworze cennych składników miedzi i EDTA.

Znanych jest kilka sposobów odzyskiwania miedzi i EDTA z eluatów miedziowych.

Sposób elektrolityczny – polega na wydzieleniu miedzi z roztworu kwasu siarkowego. Odzyskuje się tym sposobem miedź, lecz EDTA ulega częściowemu utlenieniu i rozkładowi, co utrudnia regenerację obydwu składników roztworu.

Metoda żelazowa polega na dodawaniu do eluatu miedziowego soli żelazowej przy czym w wyniku reakcji tworzy się trwalszy od miedziowego kompleks HFeY , a miedź przechodzi w postać katjonową Cu^{2+} . Tak

przygotowany roztwór przepuszcza się przez złożo kationitu, który sorbuje miedź, podczas gdy kompleks żelazowy przechodzi do odcieku. W celu przesunięcia równowagi reakcji:



w prawo konieczne jest użycie nadmiaru jonów żelazowych, które sorbuje się równocześnie z miedzią w złożu kationitu.

Tak więc przez eluację kationów zasorbowanych na jonicie nie uzyskuje się czystej miedzi nadającej się do bezpośredniego zawrócenia do procesu. Odzyskana miedź wymaga dodatkowego oczyszczenia od żelaza. Odciek z kolumny jonitowej, zawierający kompleks HFeY nie rozkłada się ilościowo ani pod wpływem kwasów ani zasad. Stąd też dla odzyskania EDTA niezbędne jest uprzednie zredukowanie związanego w kompleks jonu Fe^{3+} do Fe^{2+} , co najłatwiej dokonuje się przez redukcję włórami żelaznymi. Utworzony po redukcji kompleks H_2FeY jest znacznie słabszy od żelazowego i rozkłada się już pod wpływem rozcieńczonych kwasów mineralnych z wydzielaniem słabo rozpuszczalnego H_4Y , który jako osad się cdfiltrowuje. Osad ten oczyszcza się od śladów żelaza na przykład przez rozpuszczenie w amoniaku i ponowne wytrącenie osadu kwasu wersenowego.

Metoda wapienna polega na zadaniu eluatu miedziowego nadmiarem mleka wapiennego. W wyniku podwyższonego pH i kompleksowania wapnia przez EDTA kompleks miedzi ulega rozkładowi z utworzeniem osadu wodorotlenku wapnia i niezbyt trwałego kompleksu wapniowego. Przy ogrzaniu otrzymuje się trudny do filtracji objętościowy osad tlenku miedziowego zanieczyszczony wodorotlenkiem i węglanem wapnia. Osad ten poddaje się oczyszczaniu od wapnia. Z przesączu wydziela się przez zakwaszenie osad H_4Y , który przed zawróceniem do ponownego użycia należy oczyścić od śladów wapnia.

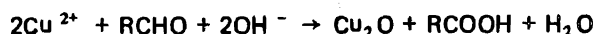
Metoda siarkowodorowa polega na wydzieleniu miedzi w postaci siarczku. W tym celu roztwór zadaje się wodorotlenkiem sodowym i wysyca gazowym siarkowodorem. W tych warunkach z roztworu wypada osad CuS a EDTA w postaci soli sodowej pozostaje w roztworze. Z przesączu wytrąca się kwas H_4Y , który nadaje się do ponownego użycia, podczas gdy siarczek miedzi wypraża się do tlenku i po przeprowadzeniu w odpowiednią sól zawraca do procesu chromatograficznego. Modyfikacją tej metody jest przeróż eluatu miedziowego za pomocą tiomocznika. Siarkowódór jest w tym przypadku generowany w ośrodku alkalicznym w trakcie ogrzewania eluatu z dodatkiem tiomocznika. Produktami są siarczek miedzi i roztwór soli sodowej EDTA.

Celem wynalazku jest uproszczenie procesu regeneracji miedzi i EDTA z eluatów miedziowych.

Sposób według wynalazku polega na dodaniu do eluatu miedziowego reduktorów organicznych takich jak aldehydy, przykładowo aldehydu mrówkowego, sacharozy itp, oraz wodorotlenku sodowego i ogrzewanie roztworu. W podwyższonej temperaturze, korzystnie wrzenia, zachodzi redukcja miedzi według reakcji:



lub



przy czym niezależnie od rodzaju użytego aldehydu miedź przechodzi do osadu a EDTA pozostaje w roztworze w postaci soli sodowej. Po oddzieleniu osadu miedzi przez filtrację, osad wypraża się w celu utlenienia miedzi i bez tworzenia toksycznych gazów roztwarza się tlenek CuO w dowolnym kwasie. Reakcja redukcji miedzi przebiega całkowicie w ciągu kilku minut z wydajnością 99,7–99,9%, przy czym w roztworze pozostaje nie więcej niż 1,5 mg Cu w litrze. Z przesączu zawierającego sól sodową EDTA wytrąca się w znany sposób kwas H_4EDTA przez zakwaszenie do pH 1,6–1,8. Osad zawiera poniżej 1 ppm Cu i może być bez dodatkowych operacji oczyszczających zawrócony do procesu chromatograficznego. Jako mocnej zasady używa się NaOH lub NaOH i Na_2CO_3 . Zasadę tę można dodać po wprowadzeniu do roztworu aldehydu, korzystnie po uprzednim ogrzaniu roztworu, do temperatury wyższej od 80°C , najdogodniej do 95°C , po czym roztwór ogrzewa się do wrzenia. Otrzymany osad metalicznej miedzi lub tlenku miedziowego poddaje się w znany sposób prażeniu w celu utlenienia miedzi do CuO .

Sposobem według wynalazku można przerabiać nawet bardzo rozcieńczone roztwory miedzi, również w przypadku, gdy jest ona skompleksowana przez kompleksony przykładowo EDTA. Reakcja redukcji przebiega bardzo szybko z wydajnością sięgającą 99,9%, tak że w roztworze pozostaje nie więcej niż 1,5 mg Cu w litrze. Odzyskane ostateczne produkty, to jest CuO oraz EDTA, są czystością takiej, że można je bezpośrednio zawrócić do podstawowych procesów chromatograficznych.

Zaletą sposobu według wynalazku jest także to, że w całym procesie regeneracji nie tworzą się trudne do unieszkodliwienia toksyczne produkty gazowe, jak na przykład H_2S , SO_2 i tlenku azotu.

Sposób według wynalazku ilustrują przykłady.

Przykład 1. Do 1500 l eluatu miedziowego o pH 3,0 i zawartości 0,975 g Cu i 0,015 m EDTA w litrze dodano 6 kg 38% roztworu aldehydu mrówkowego, roztwór ogrzewano do 95°C i dodano 8 kg NaOH , po czym

podwyższono temperaturę do wrzenia i utrzymywano w niej przez 15 minut. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury około 50°C odsączono drobnoziarnisty osad metalicznej miedzi, a przesącz po zakwaszeniu stężonym kwasem siarkowym pozostawiono na 4 godziny do krystalizacji. Wydzielone kryształy wolnego kwasu wersenowego odsączono. Przesącz zawierał 1,3 mg Cu w litrze a osad EDTA – 0,1 ppm Cu. W celu usunięcia śladów sodu osad EDTA rozpuszczono w amoniaku i ponownie wytrącono wolny kwas EDTA uzyskując 5,4 kg EDTA. Wydajność odzysku miedzi wyniosła ponad 99,9% a dla EDTA 80%.

Przykład II. W podobnej próbie z roztworu zawierającego 1,03 g Cu i 0,015 m EDTA odzyskano 78% EDTA o zawartości poniżej 0,1 ppm Cu, a przesącz po wydzieleniu EDTA zawierał 0,4 mg Cu w litrze, co wskazuje na ponad 99,9% odzysk miedzi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzysku miedzi i kwasu etylenodwuaminoczworoocowego z roztworów, w szczególności eluatów miedziowych z procesów chromatograficznych, przez redukcję miedzi, odfiltrowanie powstałego osadu i wydzielenie z filtratu EDTA przez zakwaszenie, z n a m i e n n y t y m, że do roztworu eluatu miedziowego dodaje się aldehydu i mocnej zasady, ogrzewa roztwór, odfiltrowuje osad tlenku miedziowego, metalicznej miedzi lub mieszaninę miedzi i tlenku miedziowego i wydziela z filtratu w sposób znany EDTA.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że mocną zasadę korzystnie NaOH lub NaOH i Na_2CO_3 , dodaje się po wprowadzeniu aldehydu.

3. Sposób, według zastrz. 1 z n a m i e n n y t y m, że zasadę dodaje się do roztworu ogrzanego uprzednio do temperatury wyższej od 80°, po czym roztwór ogrzewa się w temperaturze wrzenia.

4. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że dodawany jest aldehyd mrówkowy, sacharoza lub inna aldoza czy też ich mieszanina.