



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.III.1963 (P 100 991)

Pierwszeństwo

Opublikowano: 15.XI.1965

Kl. 12 n, 5/00

MKP C 01 g 5/00

UKD 661.857

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Feliks Polak, dr Edgar Bortel

Właściciel patentu: Uniwersytet Jagielloński (Katedra Technologii Chemicznej), Kraków (Polska)

Sposób odzyskiwania srebra z roztworów pofotograficznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania srebra z zużytych utrwalaczy fotograficznych.

Znane dotychczas sposoby polegają na: redukcji jonów srebra za pomocą nieszlachetnych metali na przykład cynku, albo redukcji za pomocą podsiarczynu sodu lub wytrącaniu srebra w postaci nierozpuszczalnej przy użyciu siarczku sodu, względnie koncentracji srebra na anionicie oraz regeneracji wysyconego wymiennicza roztworem soli obojętnej lub zasadami. Tak na przykład przepuszczano tiosiarczanowe roztwory pofotograficzne przez kolumnę wypełnioną silnie zasadowym anionitem styrenowo-dwuwinylobenzenowym aż do pojawienia się jonów srebra w wycieku.

W celu odzyskania pochłoniętego srebra i przygotowania anionitu do dalszego cyklu przepuszczano przez kolumnę roztwór zawierający chlorek sodowy obok tiosiarczanu sodowego. Według innego sposobu roztworem desorbującym kompleksy tiosiarczanowe srebra z anionitu słabo zasadowego, uzyskanego drogą kondensacji formaldehydowej amin, jest wodorotlenek sodowy. Desorpcja srebra z kolumny po każdym cyklu sorpcyjnym jest kosztowna, kłopotliwa i nie daje pełnej regeneracji.

Wszystkie wymienione wyżej sposoby są praktycznie rzadko stosowane, ponieważ nie nadają się jednakowo do regeneracji utrwalaczy o różnych stężeniach srebra, wymagają drogich odczynników, długiego czasu działania, podwyższonej temperatury i nie gwarantują całkowitego odzysku srebra,

2

a przy tym mogą wydzielać szkodliwe dla zdrowia składniki.

Sposób według wynalazku eliminuje wyżej wymienione niedogodności. Opiera się na stwierdzeniu, że jony kompleksowe srebra zaadsorbowane na anionicie pod wpływem roztworów kwasów mineralnych o najkorzystniejszym stężeniu 1 n — 3 n, ulegają rozkładowi, przy czym wytrąca się na anionicie prawdopodobnie siarczki srebra, a anionit odzyskuje swoje pierwotne właściwości chłonne.

Sposobem według wynalazku odzyskiwanie srebra prowadzi się tak, że przez kolumnę jonitacyjną przepuszcza się roztwór pofotograficzny, a gdy nastąpi przeskok, to znaczy pojawią się jony srebra w wycieku, złoża jonitu nie regeneruje się przez wyparcie zaadsorbowanych jonów srebra z jonitu, lecz nagromadzone w nim jony kompleksowe srebra rozkłada się 2 n kwasem siarkowym tak, aby srebro pozostało w wymienniaczu, a sam wymiennicz odzyskał wyjściową zdolność chłonną. W ten sposób pomijając regenerację wymiennicza po każdym cyklu sorpcyjnym można na kolumnie nagromadzić srebro w ilościach przewyższających masę użytego jonitu więcej aniżeli dwu-, a nawet trzykrotnie. Ze względu na tanie produkty wyjściowe użyte do produkcji wymienniczy srebro odzyskuje się przez spalenie substancji organicznej.

Warunkiem prawidłowego przebiegu procesu jest właściwy dobór anionitu. W sposobie według wynalazku można stosować anionity typu polimery-

zacyjnego jak na przykład Amberlite IRA-400, Dowex-1 względnie Dowex-2, Permutit-S 1, o dostatecznie rozwiniętej powierzchni i zdolne do pochłaniania dużych kompleksowych jonów z podstawnikami tiosiarczanowymi. Jako jonity można zastosować również anionity otrzymane na drodze kondensacji formaldehydowej w środowisku kwaśnym, na przykład melaminy, mocznika, guanidyny względnie poliamin. Uzyskany produkt pozostawia się w formie wysoko uwodnionej o zawartości 50–85% wody, a dla nadania mu najlepszej chłonności wytwarza w nim strukturę porowatą przy pomocy substancji lotnych powstających na skutek rozkładu reagentów podczas procesu polikondensacji.

Przykład. Do sorpcji srebra z roztworu pofotograficznego zastosowano anionit melaminowo-guanidynowo-formaldehydowy otrzymany w następujący sposób:

Około 35%-wy roztwór formaliny zawierający 1 mol aldehydu mrówkowego ogrzewa się z mieszaniną $\frac{1}{4}$ mola azotanu guanidyny i $\frac{1}{4}$ mola melaminy przez 15 minut w temperaturze 65° oraz 5 minut w temperaturze 70°. Po ostygnięciu do 40° wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej roztwór stężonego kwasu solnego w stosunku 0,367 mola HCl na 1 mol melaminy + guanidyny. Po 15 minutach powstaje żel, który po upływie 24 godzin poddawany jest 3-godzinnejmu ogrzewaniu na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w warunkach uniemożliwiających wysuszenie. Produkt przemawia się wodą do reakcji obojętnej i jako żel o zawartości 67,7% wody wprowadza do kolumny jonitacyjnej.

W kolumnie jonitacyjnej umieszczono 4,07 g w przeliczeniu na suchą masę, anionitu przygotowanego jak wyżej. Jonit przeprowadzono do formy siarczanowej przy pomocy kwasu siarkowego, a następnie przez kolumnę, przepuszczano tiosiarczanowy roztwór srebra o stężeniu 1197 mg/l z szybkością 2 ml/minutę. Do punktu przeskoiku anionit zaadsorbował 53 mg Ag na 1 g anionitu suchego. Celem zregenerowania złoża przepuszczano roztwór 2n H_2SO_4 z taką samą prędkością co roztwór pofotograficzny, to znaczy 2 ml/minutę.

Pod wpływem kwasu siarkowego nastąpił rozkład kompleksu, przy czym srebro pozostało w jonie w postaci nierozpuszczalnej uwalniając grupy jonotwórcze, wskutek czego chłonność wymiennicza została odrestaurowana. Cały taki cykl powtórzono 20 razy. Nagromadzono w ten sposób 114,2% srebra w stosunku do suchej masy jonitu.

Celem odzyskania zaadsorbowanego srebra jonit spalono w temperaturze 450–500°. Ilość meta-

licznego srebra wyosobnionego drogą kupelacji z produktów spalania odpowiadała ilości srebra wprowadzonego do kolumny.

Podobne wyniki uzyskano przy zastosowaniu jako wymiennicza anionitu melaminowo-formaldehydowego otrzymanego przez ogrzanie około 35%-wego roztworu formaliny zawierającego 2 mole aldehydu mrówkowego z $\frac{1}{2}$ molem melaminy przez 15 minut w temperaturze 65° oraz 5 minut w temperaturze 70°. Po ostygnięciu mieszaniny reakcyjnej wprowadzono do niej stężony roztwór kwasu solnego w stosunku 0,367 mola HCl na 1 mol melaminy. Zakwaszenie zainicjowało szybką reakcję. Po upływie 24 godzin powstały żel ogrzewano przez 3 godziny na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną w warunkach uniemożliwiających wysuszenie, po czym przemity go wodą do reakcji obojętnej. Uzyskano produkt o zawartości 82,5% wilgoci.

Przy zastosowaniu polimeryzacyjnego anionitu Amberlite — IRA 400 zaadsorbowano opisanym sposobem po 28 cyklach 266,7% srebra w stosunku do suchej masy wymiennicza.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania srebra z roztworów pofotograficznych przez przepuszczanie tego roztworu przez substancję aniono-wymienną, **znamienny tym**, że roztwór przepuszcza się przez anionit, a gdy w wycieku pojawią się jony srebra, wówczas zaadsorbowane na jonie tiosiarczanowe związki kompleksowe srebra rozkłada się roztworem kwasu mineralnego, najkorzystniej roztworem 2 n kwasu siarkowego, w celu wytrącenia na jonie nierozpuszczalnego siarczku srebra, przy czym jonit odzyskuje zdolność chłonną dla następnego cyklu, po czym po wielokrotnym powtórzeniu tego procesu jonit suszy się i spala, a z pozostałości odzyskuje srebro znanymi sposobami.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór pofotograficzny przepuszcza się przez anionit typu polimeryzacyjnego jak na przykład Amberlite IRA-400, Dowex-1, względnie Dowex-2, Permutit-S1.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór pofotograficzny przepuszcza się przez uwodniony słabo zasadowy anionit o zawartości 50–85% wody i wykazujący silnie rozwiniętą powierzchnię, otrzymany na drodze kondensacji formaldehydowej w środowisku kwaśnym melaminy, mocznika, guanidyny lub poliamin.