



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 729 A5

4(51) C 01 G 3/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 G / 300 369 7
(31) P3606920.5

(22) 02.03.87
(32) 04.03.86

(44) 09.03.88
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) Langner, Bernd, Dr.; Wilde, René-Holger, DE
(73) Norddeutsche Affinerie AG, 2000 Hamburg 36, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Kupferhydroxid

(55) Kupferhydroxid, Herstellungsverfahren, Galvanikbäder, Fungizide, Kupfersalze, Holzschutzmittel, Feinverteilung
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von blauem Kupferhydroxid durch Behandeln von metallischem Kupfer mit einer wäßrigen, Ammoniumionen enthaltenden Lösung unter Einleiten von sauerstoffhaltigem Gas unter Rühren, sowie Abtrennen des Reaktionsproduktes vom metallischen Kupfer, bei dem zwecks Gewinnung eines feinteiligen schwebefähigen Kupfer-II-hydroxids metallisches Kupfer enthaltendes Material mit einer Lösung enthaltend
0,1 bis 10 g/l Ammoniumsalz (als NH_4 gerechnet) und
0 bis 10 g/l Ammoniumhydroxid (als NH_3 gerechnet) sowie gegebenenfalls
0 bis 5 g/l Kupfer-II-salz
bei einer Temperatur von 0 bis 40 °C behandelt und das gebildete Kupfer-II-hydroxid abgetrennt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von blauem Kupferhydroxid durch Behandeln von metallischem Kupfer mit einer wäßrigen, Ammoniumionen enthaltenden Lösung unter Einleiten von sauerstoffhaltigem Gas unter Rühren, sowie Abtrennen des Reaktionsproduktes vom metallischen Kupfer, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von feinteiligem schwebefähigem Kupfer-II-hydroxid metallisches Kupfer enthaltendes Material mit einer Lösung, enthaltend 0,1 bis 10 g/l Ammoniumsalz (als NH_4 gerechnet) und 0 bis 10 g/l Ammoniumhydroxid (als NH_3 gerechnet) sowie gegebenenfalls 0 bis 5 g/l Kupfer-II-salz, bei einer Temperatur von 0 bis 40°C behandelt und das gebildete Kupfer-II-hydroxid abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Ammoniumsalz Ammoniumchlorid, -sulfat, -phosphat, -nitrat oder -acetat einzeln oder zu mehreren verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung bei einer Temperatur von 0 bis 30°C durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Kupferhydroxid aus metallisches Kupfer enthaltendem Material.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Kupferhydroxid ist ein technisch wichtiger Ausgangsstoff, der vor allem als wirksamer Bestandteil fungizider und insektizider Mittel Verwendung findet. Weitere Anwendungsgebiete sind der Einsatz in galvanischen Verkupferungsbädern und die Verwendung als Ausgangsstoff für Katalysatoren. Weiterhin dient Kupferhydroxid als reaktiver Ausgangsstoff für die Herstellung weiterer Kupfersalze, wie Kupferarsenat für die Holzschutzmittelindustrie.

Es ist bekannt, Kupferhydroxid in zweistufigen Verfahren herzustellen, worin von einem vorgängig hergestellten Kupfersalz, wie Kupfersulfat, Kupfercarbonat, Kupferoxychlorid, ausgegangen wird und durch nachfolgende Fällung mit Alkalien bei Temperaturen üblicherweise unter 20°C Kupferhydroxid erhalten wird (US-PS 3635668, US-PS 4490337, EP-PS 80226). Die Nachteile der vorgenannten Verfahren sind darin zu sehen, daß zunächst als Zwischenprodukt immer ein Kupfersalz benötigt wird und bei der Fällung mit Alkalien erhebliche Mengen an Abwasser entstehen, die für die Entsorgung aufbereitet werden müssen. Gemäß der US-PS 2536096 wird in einem einstufigen Verfahren Kupferhydroxid direkt aus Kupferschrott in ammoniakalischer Lösung bei Ammoniakkonzentrationen von größer als 10 g/l und vorzugsweise größer als 30 g/l hergestellt. Hierbei lagert sich das entstehende Hydroxid zunächst auf der Kupferoberfläche ab und wird durch Reibung ständig von der Kupferoberfläche entfernt. Dieses Verfahren weist andere Nachteile auf: Nur bei hohen Ammoniakkonzentrationen sind die Laugungsgeschwindigkeiten ausreichend groß, so daß ein Wäscher oder ein vollständig gekapseltes Reaktionsgefäß erforderlich ist. Ferner enthält das Produkt noch erhebliche Mengen an Ammoniak, die durch große Wassermengen ausgewaschen werden müssen. Des weiteren treten erhebliche Arbeitsplatz- und Umweltbelästigungen durch Ammoniak auf.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der insbesondere vorgenannten Verfahren zu vermeiden und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Kupferhydroxid die hoher Schwebefähigkeit ohne Abwasserprobleme bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von blauem Kupferhydroxid zu entwickeln. Hierzu geht die Erfindung von einem einstufigen Herstellungsverfahren aus. Bei einem Verfahren der genannten Art zur Herstellung von blauem Kupferhydroxid durch Behandeln von metallischem Kupfer mit einer wäßrigen, Ammoniumionen enthaltenden Lösung unter Einleiten von sauerstoffhaltigem Gas unter Rühren sowie Abtrennen des Reaktionsproduktes vom metallischen Kupfer besteht die Erfindung darin, daß zur Herstellung von feinteiligem, schwebefähigem Kupfer-II-hydroxid metallisches Kupfer enthaltendes Material mit einer Lösung, enthaltend 0,1 bis 10 g/l Ammoniumsalz (als NH_4 gerechnet) und 0 bis 10 g/l Ammoniumhydroxid (als NH_3 gerechnet) sowie gegebenenfalls 0 bis 5 g/l Kupfer-II-salz, bei einer Temperatur von 0 bis 40°C behandelt und das gebildete Kupfer-II-hydroxid abgetrennt wird.

Es wurde gefunden, daß schon allein die Anwesenheit von Ammoniumsalzen in der Behandlungslauge ausreichend ist, um das metallische Kupfer bei Temperaturen unter 40°C und vorzugsweise bei 0 bis 30°C zur Reaktion zu bringen und feinteiliges blaues Kupferhydroxid auszufällen. Ein derartiges Material weist eine hervorragende Schwebefähigkeit in der Suspension auf.

Das als Ausgangsstoff verwendete kupferhaltige Material kann in Form von Kupferschrott, beispielsweise aus Shredder-Anlagen, in Form von Drahtabschnitten oder Granulaten vorliegen. Geeignetes Schrottmateriale sind beispielsweise Kupferdrahtabschnitte von etwa 1 bis 5 mm Länge und etwa 0,1 bis 1 mm Dicke.

Es ist zweckmäßig, die Behandlungslauge mit dem kupferhaltigen Material kräftig zu rühren, und zwar mit solcher Heftigkeit, daß im wesentlichen das gesamte Ausgangsmaterial aufgewirbelt wird.

Das Ammoniumsalz ist in einer Mischung von 0,1 bis 10 g/l und vorzugsweise 0,5 bis 6 g/l (jeweils als NH_4 gerechnet) in der wäßrigen Lauge enthalten. Als Ammoniumsalz werden zweckmäßig Ammoniumchlorid, -sulfat, -phosphat, -nitrat oder -acetat einzeln oder zu mehreren verwendet. Es können aber auch Ammoniumsalze anderer anorganischer oder organischer Säuren einzeln oder zu mehreren verwendet werden. In manchen Fällen kann es zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit von Vorteil sein, der wäßrigen Ammoniumsalz enthaltenden Lauge noch geringe Mengen Ammoniumhydroxid zuzusetzen. Dieser Anteil beträgt maximal 10 g/l und liegt im allgemeinen bei 0,5 bis 8 g/l (jeweils als NH_3 gerechnet).

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Behandlungslauge noch eine geringe Menge eines Kupfer-II-salzes enthalten, beispielsweise Kupfersulfat oder -nitrat. Diese Menge beträgt höchstens 5 g/l (als Cu(II) gerechnet) und dient zu einer gleichmäßigen Initiierung der Reaktion.

Der Sauerstoff oder das sauerstoffhaltige Gas wird zweckmäßig in der Lauge feinverteilt, beispielsweise durch Einbringen über Fritten oder perforierte Platten, oder durch ein Rohr, wenn die Verteilung über das Rührsystem erfolgt. Der Sauerstoff kann als reines Gas oder in Verdünnung mit inerten Gasen zur Anwendung gelangen. Zweckmäßig kann Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft als Sauerstoffquelle benutzt werden. Der Druck in dem Reaktionsgefäß ist nicht kritisch. Zweckmäßig wird das metallische Kupfer enthaltende Ausgangsmaterial bei Atmosphärendruck behandelt, doch können auch erhöhte Drücke angewendet werden.

Die Laugungsbehandlung des metallischen Kupfers kann absatzweise oder im kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Betrieb erfolgen.

Nach beendeter Laugungsbehandlung, die in Abhängigkeit von der Korngröße des Ausgangsmaterials, Menge und Art der Behandlungskomponenten sowie der Behandlungstemperatur zwischen etwa 6 und etwa 20 Stunden liegen kann, wird die Suspension des blauen feinteiligen Kupferhydroxids von dem nicht umgesetzten metallischen Kupfer abgetrennt und aus der Suspension das Kupferhydroxid abfiltriert und getrocknet. Bei der Trocknung darf das Gut keine Temperatur über 110°C annehmen. Es ist im allgemeinen nicht notwendig, das Kupferhydroxid auszuwaschen, da die Behandlungslauge ohnehin nur geringe Mengen der Behandlungskomponenten enthält. Das Kupferhydroxid besitzt in der Suspension aufgrund seiner Feinheit eine hohe Schwebefähigkeit. Diese Eigenschaft ist insbesondere bei der Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Kupferhydroxids als Wirkstoff in fungiziden oder insektiziden Mitteln von wesentlicher Bedeutung. Die Teilchengröße des erfindungsgemäß hergestellten Kupferhydroxids liegt unter 30 micron.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in der ebenso einfachen wie wirtschaftlichen einstufigen Herstellung eines feinteiligen, schwebefähigen Kupferhydroxids zu sehen, bei welchen Verfahren keine aufzubereitenden Abwässer anfallen.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher und beispielhaft erläutert.

Beispiel 1

In einen offenen Reaktor, versehen mit schnellaufendem Rührwerk und einem porösen Gaseinleitungskörper am Boden des Gefäßes, wurden 1,5 l einer wäßrigen Behandlungslauge eingefüllt, enthaltend 1 g/l NH_3 , 1 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 4 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Lauge wurde mit 260 g Kupferdrahtabschnitten ($l = 3 \text{ mm}$, $d = 0,5 \text{ mm}$) versetzt und bei Raumtemperatur unter Rühren und Einblasen von Sauerstoff gelaugt, wobei die Temperatur aufgrund der Reaktionswärme während der Laugung auf etwa 30°C anstieg. Nach 7 Stunden war der Kupfergehalt der Kupferhydroxid-Suspension auf 66 g/l angestiegen, wobei weniger als 300 mg/l Cu in Lösung vorlagen. Nach der Reaktion wurde die Suspension über ein Sieb gegeben, um das restliche metallische Kupfer vom Kupferhydroxid abzutrennen. Das abfiltrierte Kupferhydroxid wies eine Schwebefähigkeit von 91 % nach 30 Minuten auf und enthielt nach der Trocknung bei 60°C 66,7 % Cu. Wird bei der Reaktion eine Kühlung auf eine Temperatur von etwa 20°C vorgenommen, so werden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhalten.

Beispiel 2

Es wurden Bedingungen wie in Beispiel 1 eingestellt, wobei als Startlauge eine wäßrige Lösung mit 1 g/l NH_3 , 1 g/l NH_4NO_3 und 3,8 g/l $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt wurde. Nach 6 Stunden war der Kupfergehalt der Kupferhydroxid-Suspension auf 40 g/l angestiegen. Das blaue seidig glänzende Produkt wies eine Schwebefähigkeit von 89 % auf und enthielt nach dem Trocknen 66 % Cu.

Beispiel 3

Es wurde entsprechend Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde als Startlauge eine solche mit 1 g/l NH_3 , 1 g/l NH_4Cl und 4 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Nach 6 Stunden wurde die blaue Kupferhydroxid-Suspension mit 58 g/l $\text{Cu}(\text{OH})_2$ filtriert. Das Produkt wies eine Schwebefähigkeit von 96 % und einen Kupfergehalt von 67,1 % auf.

Beispiel 4

Es wurde entsprechend Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde als Startlauge eine solche mit 1 g/l NH_4Cl und 1 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eingesetzt, und die Reaktionsmischung wurde durch Kühlung auf einer Temperatur von 18°C gehalten. Nach 6 Stunden waren 105 g/l $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in der blauen Suspension enthalten, und das Produkt enthielt nach dem Trocknen 65 % Cu und wies eine Schwebefähigkeit von 78 % auf.

Beispiel 5

Es wurde entsprechend dem Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde als Startlauge eine solche mit 5 g/l NH_4Cl und 1 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwendet. Die Reaktionsmischung wurde durch Kühlung auf einer Temperatur von 18°C gehalten. Nach 20 Stunden hatten sich

132 g/l Cu umgesetzt. Das abfiltrierte Kupferhydroxid wies nach dem Trocknen einen Kupfergehalt von 64 % und eine Schwebefähigkeit von 93 % auf.

Beispiel 6

Es wurde entsprechend dem Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde als Startlauge eine solche mit 5 g/l NH_4Cl , 1 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 1 g/l Ammoniak verwendet. Die Reaktionsmischung wurde durch Kühlung auf einer Temperatur von 18 °C gehalten. Nach 6 Stunden hatten sich 131 g/l Cu umgesetzt. Das abfiltrierte Kupferhydroxid wies nach dem Trocknen einen Kupfergehalt von 64 % auf.
