



Patent dodatkowy
do patentu nr ———

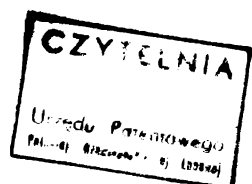
Zgłoszono: 85 05 23 (P. 253568)

Pierwszeństwo: 84 05 23 Republika
Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 86 02 25

Opis patentowy opublikowano: 88 10 31

Int. Cl.⁴ C01G 3/02



Twórca wynalazku ———

Uprawniony z patentu: Norddeutsche Affinerie AG,
Hamburg (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania wodorotlenku miedzi (II)

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilizowanego wodorotlenku miedzi (II) w reakcji tlenochlorku miedzi z zasadowymi substancjami.

W znanym z opisu patentowego RFN DE-OS nr 31 45 995 sposobie wytwarzania wodorotlenku miedzi (II) dodaje się w celu otrzymania trwałego, nadającego się do składowania produktu, przed reakcją zawieszonego w wodnej fazie tlenochlorku miedzi z wodorotlenkiem metalu alkalicznego i/lub ziem alkalicznych, jonów fosforanowych, przemywa osad otrzymanego w reakcji wodorotlenku miedzi (II) i stabilizuje od nowa zawieszony wodorotlenkiem miedzi (II) kwaśnym fosforanem przy ustawieniu wartości pH 7,5-9. Sposób ten wymaga kilku etapów, a więc większego nakładu pracy i wyposażenia aparaturowego. Znanym jest również wytwarzanie wodorotlenku miedzi (II) bez dodatkowego ustawiania wartości pH (Chem. Abstr. tom 99, 1983, str. 128, 160 785 g). Sposób ten ma jednak tę zasadniczą wadę, że wytworzony wodorotlenek miedzi (II) przy dłuższym staniu względnie natychmiast przy suszeniu co najmniej częściowo przekształca się w czarny tlenek miedzi (II).

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania wodorotlenku miedzi (II) z tlenochlorku miedzi wymagających małego nakładu pracy i aparatury, prostym do przeprowadzania i prowadzącym do otrzymania trwałego, nadającego się do składowania wodorotlenku miedzi (II).

Rozwiązanie tego zadania wytwarzania wodorotlenku miedzi (II) polega według wynalazku na reakcji tlenochlorku miedzi w wodnej zawieszynie z wodorotlenkiem metalu alkalicznego albo ziem alkalicznych w obecności środka stabilizującego, oddzielaniu i przemyciu produktu. Sposób według wynalazku polega na tym, że jako środek stabilizujący dodaje się nieorganiczne związki krzemu w ilości 1-10% wagowych, licząc na stały wodorotlenek miedzi (II), które zawierają grupy hydroksylowe (SiOH, grupy silanolowe) w cząsteczce albo je tworzą w środowisku wodnym.

Dodanie tych substancji w sposobie według wynalazku powoduje w prosty sposób trwałość wytrąconego wodorotlenku miedzi i także zapobiega częściowemu przekształceniu wodorotlenku miedzi w czarny tlenek miedzi (II) zarówno przy dłuższym składowaniu, jak również przy uzyskiwaniu suchego preparatu wodorotlenku miedzi (II).

W sposobie według wynalazku jako odpowiedni środek stabilizujący stosuje się subtelnie rozdrobnione stałe albo rozpuszczalne w wodzie względnie koloidalnie rozpuszczone kwasy krzemowe. O ile chodzi o substancje dodatkowe nierozpuszczalne w wodzie należy je dodawać bezpośrednio do wodnej zawiesiny świeżo wytworzonego tlenochloru miedzi. To znaczy, środek stabilizujący wprowadza się do reaktora zawierającego zawiesinę tlenochloru miedzi przed reakcją z wodorotlenkiem metalu alkalicznego albo ziem alkalicznych. W przypadku dodatku rozpuszczalnych w wodzie albo koloidalnie rozpuszczonych środków stabilizujących, celem jest wprowadzenie substancji bezpośrednio po przemyciu i sączeniu do oddzielnie przygotowanej zawiesiny wodorotlenku miedzi (II).

Jako nierozpuszczalne w wodzie nieorganiczne związki krzemu zawierające w cząsteczce grupy hydroksylowe albo tworzące je w środowisku wodnym, odpowiednie są pirogeniczne kwasy krzemowe, przykładowo kwasy krzemowe wytworzone przez termiczny rozkład tetrachloru krzemu płomieniem tlenowo-wodorowym. Tego rodzaju pirogeniczne kwasy krzemowe posiadają na ogół średnicę cząsteczki 10–20 nm i poprawiają jednocześnie fizyczne właściwości produktu końcowego, przykładowo zdolność osadzania albo zwilżalność wodorotlenku miedzi. W podobny sposób można również stosować subtelnie rozdrobniony dwutlenek krzemu. Korzystna jest tu również wielkość ziarna 10–80 nm odpowiednio obrobionego dwutlenku krzemu. Stałe kwasy krzemowe gromadzą, w wodnym środowisku, łatwo cząsteczki wody przez mostki wodorowe tak, że prowadzi to do utworzenia wysokiej zawartości grup SiOH. Do wytworzenia sposobem według wynalazku stabilizowanego wodorotlenku miedzi nadają się rozpuszczalne w wodzie względnie koloidalnie rozpuszczone kwasy takie jak orto-, meta-, lub polikrzemowe. Przykładowo właściwe są zole i żele krzemionkowe, które wytwarzane są przez dodatek rozcieńczonych kwasów do roztworu szkła wodnego.

Według korzystnej postaci wykonania sposobu według wynalazku można także stosować krzemian metalu alkalicznego w roztworze przykładowo roztwór szkła wodnego.

W sposobie według wynalazku stosuje się nieorganiczne związki krzemu celowo w ilości 1–10% licząc na stały wodorotlenek miedzi (II).

Według korzystnej postaci wykonania wynalazku do wytwarzania stabilizowanego wodorotlenku miedzi (II) stosuje się środek stabilizujący w ilości 2–5% licząc każdorazowo na stały wodorotlenek miedzi (II).

Dalsza korzystna postać wynalazku polega na tym, że można tak dobrać substancje działające stabilizująco, że poprawiają one równocześnie fizyczne właściwości produktu końcowego np. zdolność osadzania zwilżalność przez co może być przydatny do różnych zastosowań, zwłaszcza jako środek ochrony roślin. Pod tym względem przydatne są zwłaszcza wytwarzane pirogeniczne kwasy krzemowe.

W sposobie według wynalazku należy zapewnić wartość pH zawiesiny wytworzonego stabilizowanego wodorotlenku miedzi (II) w zakresie 7,5–9. Osiąga się to w prosty sposób w procesie przemycania albo przez dodanie kwasu fosforowego.

Sposób według wynalazku wykazuje następujące korzyści. Woda odpadowa z przemysłów praktycznie nie zawiera żadnych substancji, które prowadziłyby do obciążenia ścieków, ługi macierzyste i część wody z przemysłów mogą być stosowane ponownie w obiegu do zawieszania surowca wyjściowego tlenochloru miedzi. W tym przypadku musi tylko podnieść się stężenie ługów od poprzedniego 2–5 g/l do 4–10 g/l.

Wytworzony sposobem według wynalazku wodorotlenek miedzi (II) zawiera 45–61% wagowo-miedzi, posiada wielkość ziarna wynoszącą 0,1–5 μm i nie zmienia się sam pod względem fizycznego i chemicznego składu w ciągu wielu lat. Otrzymany sposobem według wynalazku wodorotlenek miedzi (II) nadaje się zwłaszcza do wytwarzania innych związków miedzi właściwych do dalszej obróbki prowadzonej do barwników miedziowych i do preparatów ochrony roślin. Wynalazek wyjaśniają bliżej poniższe przykłady.

Przykład I. 116 litrów świeżo utworzonej zawiesiny tlenochloru miedzi o zawartości substancji stałej 860 g/l łączy się przy mieszaniu z 3 kg subtelnie zdyspergowanego, pirogenicznego kwasu krzemowego w 600 ml wody. Następnie, przy utrzymaniu temperatury reakcji maks. 25°C, dodaje się szybko przy mieszaniu, 36 g wodorotlenku sodu rozpuszczonego przedtem w 150 ml wody. Po kilku minutach reakcja kończy się, co rozpoznaje się po intensywnym niebieskim zabarwieniu powstałego wodorotlenku miedzi (II). Następnie przemycza się wodą otrzymany wodorotlenek miedzi (II) na filtrze obrotowym, przy czym wartość pH obniża się do 7,5–9.

Otrzymany produkt można przerobić dalej do zawiesiny albo wysuszyć na proszek. Tworzeniu tlenku miedzi (II) nie towarzyszy czarne zabarwienie i nie występuje ono ani przy przechowywaniu płynnego produktu, ani przy jego suszeniu.

Przykład II. Sposób opisany w przykładzie I powtarza się, stosując jednak zamiast wody jako środowisko zawiesiny dla surowca wyjściowego tlenochloru miedzi, ług macierzysty wzbogacony w ług sodowy i część wody z przemycia. Chlorek sodu znajdujący się w tej wodzie ma tylko taki wpływ, że stężenie ługu, w stosunku do przykładu I, musi być podwyższone z 4 g/l do 7 g/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorotlenku miedzi (II) w reakcji tlenochloru miedzi w wodnej zawieszynie z wodorotlenkiem metalu alkalicznego albo ziem alkalicznych, w obecności środka stabilizującego, oddzielenie i przemycie produktu reakcji, **znamienny tym**, że jako środek stabilizujący dodaje się nieorganiczne związki krzemu w ilości 1–10% wagowych licząc na stały wodorotlenek miedzi (II), które zawierają grupy hydroksylowe (SiOH) w cząsteczce albo je tworzą w środowisku wodnym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się subtelnie rozdrobnione stałe albo rozpuszczalne w wodzie względnie koloidalnie rozpuszczone kwasy krzemowe.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się kwasy orto-, meta- albo polikrzemowe.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się kwasy krzemowe wytworzone przez pirogeniczny rozkład tetrachloru krzemu.

5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że dodaje się subtelnie rozdrobniony dwutlenek krzemu o wielkości ziarna wynoszącej 10–80 nm.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się krzemian metalu alkalicznego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się nieorganiczne związki krzemu w ilości 2–5% wagowych, licząc na stały wodorotlenek miedzi (II).