



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226 963

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 16 02 82  
(21) PV 1041-82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 22 B 11/04

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 01 01 86

(75)

Autor vynálezu GORGON OLDŘICH ing., PRAHA

FORMÁNEK JAN, ČESKÝ BROD

KRATOCHVÍL PAVEL, PRAHA

(54) Způsob zachycování stříbra z odpadů fotochemického a fotografického stříbra

Vynález se týká nového způsobu zachycování a koncentrace stříbra z odpadů fotochemického a fotografického průmyslu s vysokou účinností a nízkými provozními náklady.

Odpadní vody s obsahem stříbra jsou vedeny do kelen s náplní kaseinu, s výhodou pak kaseinového polymeru, přičemž stříbro je z roztoku zachycováno. Získání stříbra z náplně je možné převést spálením této náplně, výměnou iontů, popřípadě iontovýměnou spojenou s elektrolyzou.

Další využití je možné ve fotochemickém průmyslu, dále v oblasti těžby rud a jejich zpracování, popřípadě v oboru galvanického pokovení.

Vynález se týká nového způsobu zachycování a koncentrace stříbra z odpadů fotochemického a fotografického průmyslu s vysokou účinností a nízkými provozními náklady.

Jsou běžně známy způsoby regenerace kevého stříbra znehodnocených fotografických emulzí obsahujících Ag halogenidy. Tyto emulze se mohou vyskytovat buď v původním stavu např. jako želatinový gel s obsahem halogenidu Ag, případně je již tato emulze polita na filmové podložce. Průmyslové zpracování těchto odpadů je v podstatě zvládnuto s relativně dobrou účinností. Rovněž tak je známo a v praxi se realizuje využití obsahu stříbra ve fotografických ustalevačích.

Oba výše popsané způsoby zpracování odpadů s následnou regenerací kevého stříbra zachycují hlavní podíly tohoto kovu odpadající při běžné fotochemické a fotografické výrobě. Všeobecně lze říci, že se jedná o využití odpadů, které mají relativně vysokou koncentraci Ag v odpadní hmotě, není tedy nutné zařazovat speciální koncentrační postupy před vlastním zpracováním odpadu nebo regenerací. Dále se v těchto případech vyskytuje Ag v relativně a snadno regenerovatelné formě, t.j. v emulsních odpadech jako halogenid a v ustalevačích jako komplex.

Avšak existují dále fotochemické fotografické odpady, kde se Ag vyskytuje v různých formách od rozpustné až po koloidní, přičemž tyto odpady se obvykle vyznačují nízkými koncentracemi základního kovu a to až do  $10^{-5}\%$  hmotnosti. Jedná se o odpady různých typů, z nichž lze uvést na příklad prací vedy po ustálení filmových materiálů s obsahem Ag přibližně  $5 \cdot 10^{-3}$  až  $10^{-4}\%$  hmotnosti, dále pak praní emulsních nudlí s obsahem Ag přibližně  $10^{-4}$  až  $10^{-5}\%$  hmotnosti a podobně.

Zachycování stříbra z těchto odpadů je velmi obtížné s dostatečnou účinností. Vyjíměčně jsou zde používány buď ionteměniče na bázi syntetických pryskyřic nebo zachycování na železných pilinách, účinnost těchto způsobů je však nízká a práce s nimi obtížná.

Vypouštění těchto odpadů do kanalizačního řádu znamená jednak ztráty těžko dostupné suroviny a dále vzhledem k silnému baktericidnímu účinku až do koncentrace  $2 \cdot 10^{-10}$  gramionu v litru narušuje biologickou samočisticí schopnost odpadních vod.

Výše uvedené nevýhody nemá způsob zachycování stříbra z odpadů fotochemického a fotografického průmyslu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že odpadní vody jsou přivedeny do styku s kaseinem, s výhodou s kaseinovým polymerem, tvořícím s výhodou náplň kolony, načež se stříbro zachycené na kaseinu od kaseinu oddělí.

Jako kaseinu lze použít běžným způsobem vyráběného mléčného kaseinu ve formě granulí nebo perliček, výhodnější je však použití kaseinových polymerů na bázi neupraveného mléčného kaseinu ve formě granulí nebo perliček nebo polymeru kaseinu na bázi aldehydů, ketenů, derivátů karbových kyselin, sulfonátů, vinylsulfonátů, aktivních elefinů, izokyanátů a oxidovaných polysacharidů, jako například dialdehydového škrobu nebo taninu, především z důvodů jejich lepších technologických vlastností (nasáklivost, rozpustnost, pádová rychlost v ionexové koleně a pod.).

Oddělení stříbra od kaseinu se provede spálením kaseinu nebo regenerací kaseinu ionteměnou, případně spojenou s elektrolýzou.

Výhodou způsobu podle vynálezu jsou výhodné vlastnosti kaseinu nebo kaseinových polymerů jako ionteměniče při zachycování Ag iontů z vodných roztoků. Tyto vlastnosti jsou společné prakticky všem živočišným bílkovinám, které mají velmi dobrou vlastnost zachycovat i

z velmi zředěných roztoků různé těžké kovy. I když je možné tedy pro tento účel využít různé typy bílkovin, je z hlediska průmyslové přístupnosti vhodný především kasein respektive jeho polymery. Při provedených testech bylo dosaženo při použití kasein formaldehydových polymerů, kterými procházel zředěný roztok stříbra a při kolenovém způsobu práce maximálního nasycení kaseinového polymeru v rozsahu 12 až 27 g kovového Ag na kg suché kaseinové hmoty. Zpracovaný tekutý odpad obsahoval méně než  $10^{-7}$  % hmotnosti Ag. Vzhledem k vysokému stupni zachycování stříbra a nízké ceně základního kaseinového polymeru umožňuje tento proces tedy nejen běžnou regeneraci ionexu na př. v H-cyklu, ale též i přímé spálení kaseinového polymeru se zachyceným stříbrem. Rovněž tak jsou možné i další varianty, kdy pro zjednodušení převozu v malých výrobních jednotkách jsou nasycené náplně regenerovány v centrálním speciálním provozu.

Velmi snadná je příprava polymerů kaseinu s formaldehydem, kterou lze uskutečnit přidáním roztoku formaldehydu k nabobtnalému kaseinu za normální teploty nebo za tepla, po reakci se přebytečný formaldehyd odstraní praním. Podobným způsobem lze připravit i další kaseinové polymery; na bázi aldehydů všeobecně, blokových aldehydů, ketonů, derivátů karboenových kyselin, sulfonanesterů, sulfenylhalogenidů, vinylsulfenylesterů, aktivních olefinů, isokyanátů, nebo polymerních látek na př. oxidovaných polysacharidů jako dialdehydového škrobu, taninu a pod.

Způsob regenerace t.j. získání kovového stříbra nebo stříbrné soli z kaseinové náplně je možné provést jednak spálením této náplně, kdy popel pak obsahuje převážně kovové stříbro, nebo výměnou Ag iontů za vodíkový iont /H-cyklus/ nebo Na, respektive K iont podobně jako u ionteměničů praním zředěnou kyselinou nejlépe dusičnou nebo síreovou. V tomto případě je výsledným produktem dusičnan nebo síran stříbrný. Regenerace náplně umožňuje její vícenásobné využití a tím i zvyšuje ekonomii provozu. Při regeneraci lze na příklad s výhodou v některých případech použít koncentrovaný roztok sirnatanu sodného a pod. Výhodná je práce s jednou nebo několika bateriemi kolen, kdy je dosaženo maximální účinnosti náplně a vhodným přepínáním nasycených náplní za nové nebo regenerované je provoz nepřerušovaný.

Je možná rovněž regenerace kaseinové hmoty s výměnou iontů se současnou (průtekovou) nebo následnou elektrolýzou vytěsněných Ag solí, rovněž tak je možné vytěsnění rozpustné soli Ag srážet a zachycovat ve formě halogenidů.

#### Příklad 1

1.000 g mléčného kaseinu o střední velikosti částic 0,8 mm se nechá 15 min bobtnat s 3.000 ml vody, pak se přidá 60 ml koncentrovaného roztoku formaldehydu a suspenze se ohřeje na 95 až 98 °C po dobu 5 minut a ihned se ochladí, lx se vypere v demineralisované vodě a vysuší se, čímž je připraven kaseinový polymer. 100 g kaseinového polymeru se nechá po dobu 4 hodin bobtnat a pak vnese do skleněné kolony upravené pro práci s ionexem. Po nakypření náplně se přivádí roztok obsahující  $4 \cdot 10^{-3}$  % hmotnosti Ag ve formě sirnatanového komplexu. Odpadní voda obsahuje méně než  $10^{-6}$  % hmotnosti Ag. Nasycený kaseinový polymer na hodnoty 18 až 22 mg Ag/g sušiny se regeneruje 2 %ní kyselinou dusičnou, nebo síreovou, případně se spálí.

#### Příklad 2

2x 100 g kaseinového polymeru z příkladu 1 se nechá bobtnat po dobu 4 hodin a pak se vnese do 2 ionteměničových kolen, které jsou zapojeny v baterii za sebou.

Pe krátkém nakypření se nechá přes obě klony přecházet roztok obsahující  $10^{-2}$  % hmotnosti Ag ve formě dusičnanu a síranu. Odpadní voda obsahuje méně než  $10^{-7}$  % hmotnosti Ag. Nasycený kaseinový polymer na hodnoty 20 až 24 mg Ag/g sušiny se zpracuje jako v příkladu 1.

Využití předmětu vynálezu je možné ve fotochemickém a fotografickém průmyslu při zpracování odpadních roztoků obsahujících stříbro, další využití je možné v oblasti těžby rud a jejich zpracování případně v oboru galvanického pokovení. V posledně jmanovaných oborech je možné využití pro zpracování odpadních nebo jiných roztoků s obsahem různých dalších těžkých kovů.

#### P Ř E D M Ě T   V Y N Á L E Z U

1. Způsob zachycování stříbra z odpadů fotochemického a fotografického průmyslu, vyznačený tím, že odpadní vody jsou přivedeny do styku s kaseinem, s výhodou pak kaseinovým polymerem, tvořícím s výhodou náplň kolony, načež se stříbro zachycené na kaseinu od kaseinu oddělí.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije neupraveného mléčného kaseinu ve formě granulí nebo perliček nebo polymeru kaseinu na bázi aldehydů, ketonů, derivátů karboxylových kyselin, sulfonátů esterů, sulfonylhalogenidů, vinylsulfoesterů, aktivních olefinů, izokyanátů a oxidovaných polysacharidů, jako například dialdehydového škrobu nebo taninu.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se oddělení stříbra od kaseinu provede spálením kaseinu nebo regenerací kaseinu iontovýměnou, případně spojenou s elektrolýzou.