

OLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

128 480

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 05 07 /P. 231068/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 11 08

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ C01G 3/06
C22B 15/12
C23G 1/36

Twórca wynalazku: Tadeusz Wolski

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Lublin /Polska/

SPOSÓB ODZYSKU MIEDZI Z ROZTWORÓW POTRAWIENNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzysku miedzi, znajdującej się w ściekach potrawiennych, które powstają w czasie trawienia obwodów drukowanych w przemyśle teleradiotechnicznym.

Dla zapewnienia odpowiedniego rozwoju ilościowego i jakościowego, urządzeń i aparatów produkowanych przez przemysł teleradiotechniczny, koniecznym było wybudowanie odpowiedniego zaplecza technicznego zajmującego się produkcją tzw. obwodów drukowanych w postaci płytek laminatowych pokrytych odpowiednią siatką miedzianych ścieżek przewodzących, które powstają przez wytrawienie części folii miedzianej naniesionej w sposób trwały na taką płytkę. W ten sposób znaczna część miedzi z płytek laminatowych przechodzi po wytrawieniu do roztworu, dając duże ilości bardzo silnie toksycznych ścieków potrawiennych zawierających jony miedziowe.

Dotychczasowe metody utylizacji kąpieli z trawienia obwodów drukowanych polegały na wytrącaniu wodorotlenku miedzi, który po ogrzaniu przeprowadzano w tlenek lub jego hydrat, a ten po odfiltrowaniu przerabiano przez rozpuszczenie w kwasie siarkowym na siarczan miedzi. Znany jest sposób regeneracji roztworu trawiącego zawierającego amoniakalne kompleksy chlorków miedzi /BUP 14/79 - P 203714 / polegający na wytrącaniu kwasem solnym wodorotlenku miedzi i wykorzystaniu pozostałego w roztworze chlorku amonu do ponownego procesu trawienia. Oddzielenie powstających wodorotlenków miedzi od roztworu prowadzi się przez sedymentację.

Inny sposób regeneracji kąpieli trawiących powierzchnie miedziane stosowany zwłaszcza do wytwarzania ścieżek przewodzących w obwodach drukowanych opisany jest w opisie patentowym PRL nr 108581. Regeneracja kąpieli trawiących tą metodą polega na tym że zużyta kąpiel trawiąca kieruje się do przestrzeni katodowej elektrolizera przedzielonego porowatą przegrodą i włącza stały prąd elektryczny o gęstości katodowej 1-15 A/dm². utrzymując temperaturę 10-70°C.

Opisana metoda pozwala wprowadzić na odzysk metalicznej miedzi w postaci elektrolitycznie czystego metalu, wymaga to jednak budowy specjalnego urządzenia i ciągu technologicznego, a jego eksploatacja jest dość droga. Znany jest również z opisu patentowego PRL P-229796 sposób odzysku miedzi z roztworów potrawiennych który pozwala na odzysk miedzi w postaci chlorku miedziowego. Sposób ten polega na neutralizacji roztworu potrawiennego, rozpuszczalnym w kwasie solnym, związkami miedzi, a zwłaszcza tlenkiem, węglanem lub zasadowym węglanem albo wodorotlenkiem miedzi, względnie ich mieszaninami do uzyskania pH 1-6, korzystnie 2,5-4,5. W końcowym etapie, mieszaninę korzystnie podgrzewa się do temperatury 50-80°C. Uzyskany roztwór zatęża się i wykrystalizowuje chlorek miedziowy, który po oddzieleniu od roztworu suszy się w temperaturze 30-40°C, zaś ługi pokrystaliczne zwraca się do procesu neutralizacji.

Do zasadniczej niedogodności tej metody należy zaliczyć konieczność stosowania do neutralizacji rozpuszczalnych w kwasie solnym związków miedzi, które nie zawsze są produktami łatwo dostępnymi dla zakładu, w którym powstają ścieki potrawienne. Z kolei przewożenie ścieków do specjalistycznych zakładów nastręcza duże trudności techniczne, transportowe i organizacyjne.

Sposób według wynalazku usuwa powyższe niedogodności i pozwala zneutralizować powstające ścieki na użyteczne i poszukiwane produkty chemiczne, przy zastosowaniu tanich i dostępnych odczynników chemicznych lub kopalin występujących w postaci naturalnych złóż. Zagospodarowanie ścieków potrawiennych według wynalazku odbywa się dwuetapowo. W pierwszym etapie następuje właściwy proces neutralizacji nadmiaru kwasu solnego w mieszaninie potrawiennej, przy użyciu węglanów, kwaśnych węglanów metali alkalicznych lub ziem alkalicznych lub ich mieszanin względnie mleka wapiennego do pH 1-7.

Następnie w drugim etapie utylizacji ścieków potrawiennych do zubożonego roztworu dodaje się metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, względnie wodorotlenku wapnia w ilościach zapewniających całkowite wytrącenie jonów miedziowych w postaci tlenochlorku miedzi, który następnie można przeprowadzić w użyteczne dla rolnictwa preparaty.

Według wynalazku, ścieki potrawienne zawierające od 10-100g/dm³ miedzi w postaci chlorku miedziowego oraz kwas solny do 100g/dm³ korzystnie rozcieńcza się wodą w proporcji 1:1 do 1:5 i podgrzewa do temperatury 60-80°C, a następnie neutralizuje się, nasyconym roztworem lub w postaci stałej węglanami lub kwaśnymi węglanami metali alkalicznych lub ziem alkalicznych lub ich mieszaninami, względnie wodorotlenkiem wapnia do pH 1-7, korzystnie 2-3 a następnie dodaje się odczynnik użyty do neutralizacji w ilości zapewniającej całkowite wytrącenie jonów miedzi w postaci osadu tlenochlorku miedziowego, który po dokładnym przemyciu poddaje się suszeniu i przerabia znanymi metodami na preparaty rolnicze, na przykład o działaniu grzybobójczym, takie jak miedzian-50 lub miedzian-12.

Zaletą sposobu jest możliwość neutralizacji ścieków potrawiennych dostępnymi i tanimi kopalinami naturalnymi w postaci kredy lub dolomitów, a także innych odpadowych minerałów zawierających węglan wapnia i/lub magnezu. Zastosowanie do neutralizacji mleka wapiennego jest również metodą prostą w wykonaniu i dającą pełną ochronę naturalnego środowiska.

P r z y k ł a d I. Do kolby erlenmayera pojemności 10 dm³ odmierzone 3 dm³ ścieków potrawiennych zawierających 96,54 g miedzi w jednym dm³, oraz 46,7 g HCl/dm³. Roztwór ten poddawano neutralizacji węglanem wapniowym do uzyskania pH=3, dodając 192g węglanu wapniowego. Całość roztworu rozcieńczono do objętości 6 dm³ a następnie podgrzano do temperatury 80°C i dodawano dalsze porcje węglanu wapniowego do całkowitego wytrącenia jonów miedzi w postaci tlenochlorku miedzi dodając w ten sposób dalsze 445g węglanu wapnia. Wytrącony osad tlenochlorku miedzi był osadem dobrze

sedymetującym, który przemywano kilkakrotnie gorącą wodą demineralizowaną a następnie odsączano na lejku Büchnera przemywając w trakcie sączenia. Otrzymany osad wysuszone w temperaturze 105-110°C i uzyskano 510g tlenochlorku miedzi w postaci drobnokrystalicznego osadu koloru blade zielonego o zawartości 56,2 % Cu.

P r z y k ł a d II. Do kolby o pojemności jak w przykładzie I, odmierzone ścieki potrawienne w ilości 3 dm³ zawierające miedź w postaci chlorku miedzi i kwas solny w stężeniach jak w przykładzie I. Roztwór ścieków potrawiennych poddawano neutralizacji dozując porcjami węglan sodu do uzyskania pH=2,5 dodano w ten sposób 203,5g odczynnika neutralizującego. Uzyskany po neutralizacji roztwór rozcieńczono do objętości 5 dm³, a następnie podgrzano do temperatury 70°C i dodawano zawiesinę wodną węglanu sodu do całkowitego wytrącenia miedzi z roztworu potrawiennego w postaci tlenochlorku miedziowego. Do całkowitego wytrącenia jonów miedziowych ilość dodanego w zawieszynie wodnej węglanu sodu wynosiła 365,5g. Wytrącony osad tlenochlorku miedziowego poddawany był obróbce technologicznej jak w przykładzie I. Po wysuszeniu uzyskano 509,5g tlenochlorku miedziowego o zawartości 54,7 % Cu.

P r z y k ł a d III. W naczyniu o pojemności jak w przykładzie I i II przeprowadzono neutralizację mlekiem wapiennym ścieków potrawiennych zawierających chlorek miedziowy i kwas solny w stężeniach jak podano w przykładzie I i II. W tym celu też, do kolby odmierzone 3 dm³ ścieków potrawiennych i dodano wodorotlenek wapnia w ilości 143g, uzyskując w ten sposób odczyn roztworu o pH=6. Uzyskaną w ten sposób mieszaninę, rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 5dm³, a następnie ogrzewano do temperatury 80°C i dodawano mleko wapienne do całkowitego wytrącenia jonów miedzi w postaci tlenochlorku miedziowego. Dla zapewnienia całkowitości wytrącenia jonów miedzi dodano 254g wodorotlenku wapniowego. Wytrącony osad tlenochlorku miedziowego poddawano obróbce technologicznej jak w przykładzie I i II, a po wysuszeniu uzyskano 514g blade zielonego osadu o zawartości 54,0 % miedzi.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób odzysku miedzi z roztworów potrawiennych, powstających zwłaszcza w czasie trawienia obwodów drukowanych w przemyśle teleradiotechnicznym, z n a m i e n n y t y m, że ścieki potrawienne zawierające od 10-100g/dm³ miedzi w postaci chlorku miedziowego oraz kwas solny w ilości do 100g/dm³, korzystnie rozcieńcza się wodą w proporcji 1:1 do 1:5 i podgrzewa do temperatury 60-80°C a następnie neutralizuje się węglanami lub kwaśnymi węglanami metali alkalicznych lub ziem alkalicznych lub ich mieszaninami w postaci stałej lub ich nasyconych roztworów, względnie wodorotlenkiem wapnia do pH 1-7, korzystnie 2-3, po czym do zobojętnionego roztworu dodaje się następną porcję odczynnika strącającego do całkowitego wytrącenia jonów miedzi w postaci osadu, tlenochlorku miedzi, który po oddzieleniu przemywa się i suszy i ewentualnie przerabia znanymi metodami na preparaty rolnicze.