



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 01 G
C 02 F

3/00
1/62

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTCHRIFT** A5

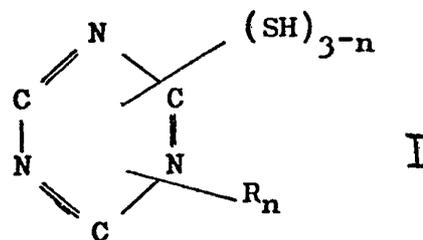
⑪

631 683

| | |
|--|--|
| <p>⑰ Gesuchsnummer: 11426/77</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 19.09.1977</p> <p>⑳ Priorität(en): 20.09.1976 DE 2642238</p> <p>⑳ Patent erteilt: 31.08.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 31.08.1982</p> | <p>⑦③ Inhaber: Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Dr. Helmut Knorre, Seligenstadt (DE) Dr. Gerhard Pohl, Hanau 9 (DE) Klaus Stützel, Bergen-Enkheim (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Bovard & Cie., Bern</p> |
|--|--|

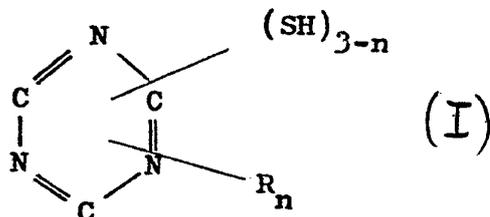
⑤④ **Verfahren zur Abtrennung von Cu⁺⁺-Ionen aus wässrigen Lösungen, insbesondere Abwasser.**

⑤⑦ Wässrige Lösung, insbesondere Abwasser, enthaltend neben Cu⁺⁺-Ionen gleichzeitig Äthylendiamintetraessigsäure und/oder Diäthylentriaminpentaessigsäure beziehungsweise deren Anionen, werden unter Verwendung einer HS-haltigen Triazinverbindung der Formel I, worin die Substituenten und Indizes die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben, als Fällungsmittel behandelt. Die Fällung der Cu⁺⁺-Ionen wird in Gegenwart einer mindestens äquivalenten Menge Fe⁺⁺⁺-Ionen, bezogen auf den Mengenanteil Komplexbildner in der Lösung, ausgeführt. In Gegenwart der Fe⁺⁺⁺-Ionen werden die in der Lösung enthaltenen Cu⁺⁺-Ionen überraschenderweise auch dann, wenn ihre Konzentration sehr niedrig ist, praktisch quantitativ als schwerlöslicher Niederschlag ausgefällt. Ein Überschuss der als Fällungsmittel verwendeten Triazinverbindung der Formel I oder ihres wasserlöslichen Salzes ist im Abwasser nicht schädlich, da diese Verbindungen gegenüber pflanzlichen und tierischen Lebewesen nicht toxisch wirken.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Abtrennung von Cd^{++} -Ionen aus wässrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, die gleichzeitig Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure und/oder Diäthylentriaminpentaessigsäure bzw. deren Anionen enthalten, unter Verwendung einer HS-haltigen Triazinverbindung der Formel



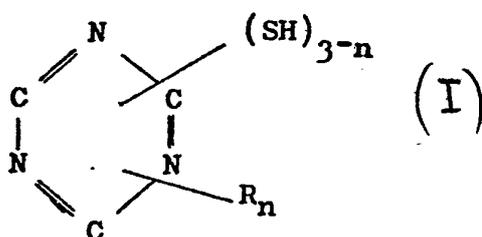
in der R Wasserstoff, gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die Gruppierung $-\text{NR}^1\text{R}^2$ oder die Gruppierung $-\text{OR}^3$, R^1 , R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff, gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest, und $n = \text{null}$, 1 oder 2 bedeuten, oder eines wasserlöslichen Salzes derselben als Fällungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fällung der Cd^{++} -Ionen in Gegenwart einer mindestens äquivalenten Menge Fe^{+++} -Ionen, bezogen auf den Komplexbildner-Gehalt in der Lösung, bei einem pH-Wert von 4–10 vornimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Fällung der Cd^{++} -Ionen in Gegenwart eines molaren Überschusses an Fe^{+++} -Ionen von 10 bis 200%, vorzugsweise von 50 bis 100%, bezogen auf den Komplexbildner-Gehalt in der Lösung, vornimmt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die erforderliche Konzentration an Fe^{+++} -Ionen in der Lösung durch potentiometrisch indizierte Zugabe einer wässrigen Fe^{+++} -Salzlösung einstellt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man anschliessend an die Fällung und Abtrennung der Cu^{++} -Ionen den gebildeten Fe^{+++} -Ionenkomplex im Filtrat durch Zugabe von Wasserstoffperoxid bei pH-Werten über 7 zerstört und die Fe^{+++} -Ionen als schwerlösliches $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt und abtrennt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Cu^{++} -Ionen aus wässrigen Lösungen, insbesondere Abwässern, die gleichzeitig Äthylendiamintetraessigsäure und/oder Diäthylentriaminpentaessigsäure bzw. deren Anionen enthalten, unter Verwendung einer HS-haltigen Triazinverbindung der Formel



in der R Wasserstoff, gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, die Gruppierung $-\text{NR}^1\text{R}^2$ oder die Gruppierung $-\text{OR}^3$, R^1 , R^2 und R^3 jeweils Wasserstoff, gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest, und $n = \text{null}$, 1 oder 2 bedeuten, oder eines wasserlöslichen Salzes derselben als Fällungsmittel.

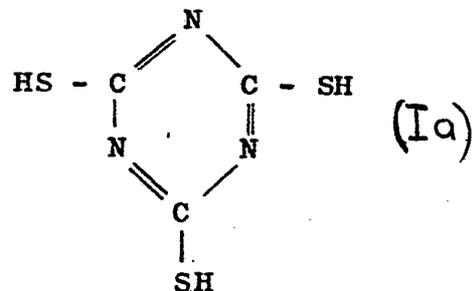
Aus der DE-OS 2 240 549 ist es bekannt, Cu^{++} -Ionen aus wässrigen Lösungen mittels HS-haltiger Triazinverbindungen der oben definierten Art als schwerlösliche Niederschläge auszufällen.

Die Ausfällung der Cu^{++} -Ionen gelingt jedoch nur dann, wenn die freie Metallionenkonzentration in der Lösung ein bestimmtes Mindestmass überschreitet. So ist es beispielsweise auch durch Anwendung eines grossen Überschusses an Fällungsmittel nicht möglich, Cu^{++} -Ionen aus einer wässrigen Lösung praktisch vollständig auszufällen, in der sie als Äthylendiamintetraacetat- und/oder Diäthylentriaminpentaacetat-Komplex vorliegen. Aufgrund der hohen Stabilität der Komplexe ist die freie Metallionenkonzentration in der Lösung in diesem Falle zu niedrig, als dass eine Ausfällung bewirkt werden könnte.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Fällung der Cu^{++} -Ionen in Gegenwart einer mindestens äquivalenten Menge Fe^{+++} -Ionen, bezogen auf den Komplexbildner-Gehalt in der Lösung, bei einem pH-Wert von 4–10 vornimmt.

Ueberraschenderweise werden in Gegenwart der Fe^{+++} -Ionen die in der Lösung enthaltenen Cu^{++} -Ionen praktisch quantitativ als schwerlöslicher Niederschlag ausgefällt, und zwar auch dann, wenn ihre Konzentration nur sehr niedrig ist.

Besonders geeignete Fällungsmittel für das erfindungsgemässe Verfahren sind das Trismercaptoptriazin der Formel



und dessen Alkalimetallsalze.

Die HS-haltigen Triazinverbindungen bzw. deren wasserlösliche Salze werden beim erfindungsgemässen Verfahren in einer solchen Menge eingesetzt, dass pro Äquivalent Cu^{++} -Ionen mindestens ein, vorzugsweise zwei bis acht Äquivalente, Mercapto- bzw. Mercaptid-Gruppen vorhanden sind.

Es ist beim erfindungsgemässen Verfahren von Vorteil, wenn die Fe^{+++} -Ionen in einem molaren Überschuss, bezogen auf den Komplexbildner-Gehalt in der Lösung, vorliegen. Zweckmässig ist ein Ueberschuss von 10 bis 200%, insbesondere von 50 bis 100%.

Die erforderliche Mindestkonzentration an Fe^{+++} -Ionen in der Lösung und gleichzeitig auch die für eine quantitative Ausfällung der Cu^{++} -Ionen erforderliche Menge der HS-haltigen Triazinverbindung oder deren wasserlöslichen Salzes kann auf sehr einfache Weise potentiometrisch ermittelt werden. Bei Verwendung eines Platin/Kalomel-Elektrodenpaares tritt dann, wenn die zugesetzte Menge an Fe^{+++} -Ionen dem in der Lösung vorhandenen Komplexbildner gerade äquivalent ist, eine sprunghafte Potentialän-

dieser Zeit hatte sich das in der Lösung enthaltene Eisen quantitativ als schwerlösliches $\text{Fe}(\text{OH})_3$ abgeschieden und konnte durch Filtration abgetrennt werden.

Beispiel 3

Zur Erprobung der Abtrennung des Kupfers mit Trismercaptopotriazin wurde ein praxisgerechtes Abwasser herangezogen, das bei einer Eindampfanlage für chemische Kupferbäder als Kondensat anfällt. Das Abwasser enthielt ca. 30 mg Cu/l als EDTA-Komplex und besass einen pH-Wert von ca. 10.

500 ml dieses Abwassers wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 1 ml 10%iger Salzsäure auf pH-Wert 4 eingestellt und solange mit einer Eisen-III-chlorid-Lösung (4 g $\text{Fe}^{+++}/1$) versetzt, bis sich das mit einem Platin/Kalomel-Elektrodenpaar gemessene Redoxpotential der Lösung sprunghaft um ca. 130 mV änderte. Dann wurde noch einmal die gleiche Menge Fe^{+++} -Lösung im Überschuss zugegeben, woraus ein Gesamtbedarf von 6,6 ml Fe^{+++} -Lösung pro 500 ml Abwasser resultierte. Entsprechend diesem Verbrauch wurden anschliessend ebenfalls unter Rühren 6,6 ml einer 1,2%igen Lösung des Mononatriumsalzes von Trismercaptopotriazin zugesetzt, mit 4 ml 20%iger Soda-Lösung auf pH-Wert 7 eingestellt und 15 Minuten lang nachgerührt. Dann wurde die Lösung durch ein Blauband-Filter filtriert.

Resultat: Im Filtrat wurde mittels AAS noch ein Restgehalt von 0,45 mg Cu/l festgestellt; somit sind die Abwasservorschriften erfüllt.

Beispiel 4

Ein Abfallkonzentrat, das aus dem Badüberlauf eines chemischen Kupferbades stammte, enthielt 1,8 g Cu/l sowie 49,4 g $\text{EDTANa}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}/1$ und hatte einen pH-Wert von 8,9.

Zu 1000 ml dieses Konzentrates wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren eine Eisen-III-chlorid-Lösung (20 g $\text{Fe}^{+++}/1$) kontinuierlich zugesetzt, bis sich das mit einem Platin/Kalomel-Elektrodenpaar gemessene Redoxpotential der Lösung sprunghaft um ca. 160 mV änderte. Hierfür wurden 368 ml Fe^{+++} -Lösung benötigt. Anschliessend wurden unter Rühren nochmals 151 ml Fe^{+++} -Lösung und 50 ml ei-

4

ner Lösung von Trismercaptopotriazin-Trinatriumsalz (224 g $\text{TMTNa}_3/1$) zugegeben, die Lösung auf pH-Wert 7 eingestellt und 15 Minuten lang nachgerührt. Nach ca. 8 Stunden wurde durch ein Blauband-Filter filtriert und mittels AAS im Filtrat der Restgehalt an Kupfer analysiert; er betrug 0,7 mg Cu/l. Das heisst, dass auch in diesem Falle die Abtrennung des Kupfers den Abwasservorschriften entspricht.

Das Filtrat der Kupferausfällung wurde anschliessend auf 60 °C erwärmt und langsam mit 410 ml H_2O_2 (30 Gewichtsprozent) versetzt. Nach 4 Stunden wurde der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag abfiltriert und das Filtrat analysiert.

Resultat: Das Filtrat war nach dieser Behandlung frei von Schwermetallionen.

Beispiel 5

Ein bei einer Sondermüllbeseitigung angeliefertes Abwasser enthielt 480 mg Cu/l, EDTA als Komplexbildner und grosse Mengen an Fe-Salzen. Zum Zwecke der Abtrennung des Kupfers wurden 5 m³ dieses sauren Abwassers zunächst mit Lauge auf pH-Wert ~4 eingestellt und dann unter Rühren mit 40 l einer Trismercaptopotriazin-Trinatriumsalz-Lösung (206 g $\text{TMTNa}_3/1$) versetzt. Anschliessend wurde der pH-Wert auf 7 eingestellt, 30 Minuten lang nachgerührt und nach Zusetzen der gleichen Volumenmenge eines pumpfähigen Galvanik-Schlammes bei pH-Wert ~8 über eine Filterpresse filtriert.

Im Filtrat konnte dann kein Kupfer mehr nachgewiesen werden.

Beispiel 6

Es wurden 200 ml einer CuSO_4 -Lösung (7,859 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}/1$) mit 63 ml einer 0,1 m-DTPA-Pentanatriumsalzlösung und 137 ml Wasser vermischt.

Zu dieser Lösung wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur 52,8 ml Eisen-III-chloridlösung (20 g $\text{Fe}^{+++}/1$) und anschliessend 38 ml einer Trismercaptopotriazin-Trinatriumsalzlösung (201 g $\text{TMTNa}_3/1$) zugegeben. Dann wurde der pH-Wert des Reaktionsgemisches mit 6 ml 10%iger HCl auf 7 eingestellt, 15 Minuten lang nachgerührt und nach 2 Stunden durch ein Blauband-Filter filtriert.

Im Filtrat konnten durch AAS nur noch weniger als 1 mg Cu/l festgestellt werden.

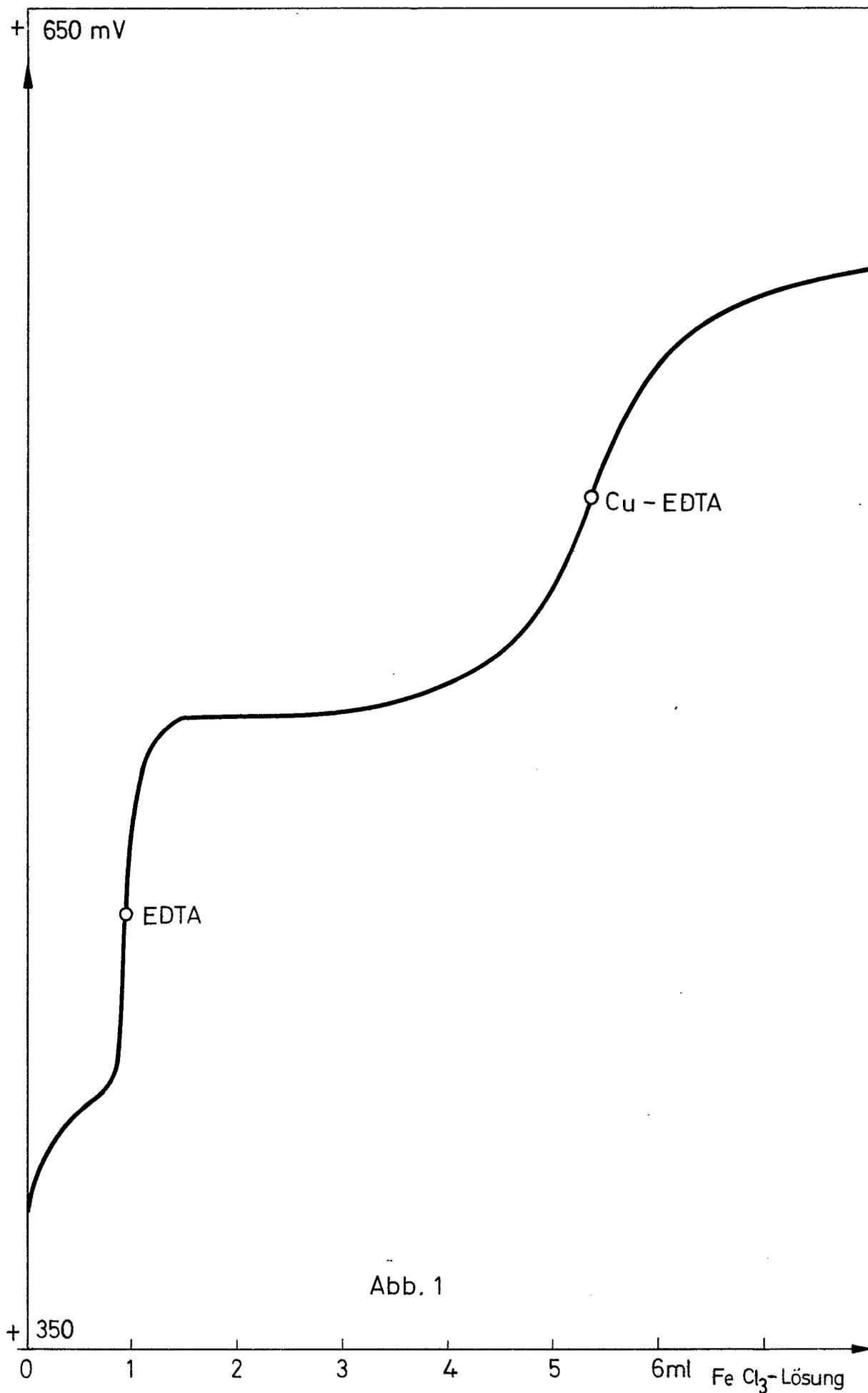


Abb. 1