

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 49023

022c 5/08

Patent dodatkowy
do patentu

Kl 85 c, 1

Zgłoszono: 29.I.1964 (P 103 569)

MKP C 02 c

Pierwszeństwo: _____

UKD

Opublikowano: 5.II.1965

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Czesława Troszkiewicz, dr inż. Romuald Bogoczek, mgr inż. Zbigniew Wałaszek, mgr inż. Henryk Weideman, mgr inż. Bogdan Krajewski

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób odzyskiwania miedzi ze ścieków przy wytwarzaniu butadienu

1

Przy wytwarzaniu butadienu z etanolu w reakcji katalitycznej powstają również butyleny. Rozdzielanie butadienu i butylenów prowadzi się amoniakalnym roztworem miedzi, w którym głównie butadien jest rozpuszczalny. W wielkich współczesnych instalacjach przemysłowych powstają z różnych przecieków i popłuczek poważne ilości wody ściekowej, zawierającej miedź. Odzyskanie miedzi ze ścieków jest celowe zarówno ze względu na wartość miedzi, jak i na wymagania dotyczące oczyszczania ścieków.

Znane są sposoby odzyskania miedzi ze ścieków, powstających w instalacjach syntezy amoniaku, gdzie gaz do syntezy przemywa się amoniakalnym roztworem miedzi. Polegają one na stosowaniu kationitów, które wiążą kationy miedziowe i amino miedziowe, a przy regeneracji kwasem siarkowym oddają roztwór siarczanu miedziowego o stężeniu nadającym się do dalszej przeróbki.

Próby zastosowania znanych sposobów do wyżej wymienionych ścieków przy wytwarzaniu butadienu zawiodły. Otrzymano wyniki niereproduktywne i niezadawalające. Aktywność kationitu bardzo szybko spadała. W niektórych przypadkach już od pierwszej chwili przepuszczania przez kationit stwierdzono przechodzenie miedzi. Dopiero badania mające na celu wyjaśnienie przyczyn tego niepowodzenia wykazały, że istnieją dwie odmienne przyczyny. Wyeliminowanie ich stanowi istotę wynalazku.

2

Jedną, z przyczyn niepowodzenia, stanowi zanieczyszczenie ścieków substancjami organicznymi przeważnie wysoko molekularnymi, które w ściekach przy syntezie amoniaku nie występują. Substancje organiczne częściowo ulegają adsorpcji, a częściowo odfiltrowują się na kationicie. Jedno i drugie powoduje zamykanie rozwiniętej powierzchni kationitu. W pracy doświadczalnej okazało się, że substancje te można usunąć drogą ekstrakcji ścieku organicznymi rozpuszczalnikami, co jako zbyt kosztowne, nie miało znaczenia poza pracami laboratoryjnymi. Druga przyczyna niepowodzeń polega na znacznej zawartości soli amonowych w tym samym roztworze, przy czym kation amonowy pochłaniany przez typowe kationity formaldehydowo fenolosulfonowe zmniejsza ich zdolność do gromadzenia kationów miedzi, lub amino miedziowych.

Według wynalazku obie te trudności pokonano. Znalezione tani sposób usuwania zanieczyszczeń organicznych, polegający na zastosowaniu węgla aktywnego, który je pochłania ilościowo nie zatrzymując miedzi. Ponadto stwierdzono, że wśród znanych i powszechnie stosowanych kationitów istnieje specyficzny typ słabiej wiążący kation amonowy niż kationy miedziowe lub amino miedziowe, które wypierają z niego kation amonowy. Do tego typu kationitów należą związki polistyrenowo-sulfonowe.

Sposób według wynalazku polega na odstaniu ścieków w celu możliwego ich sklarowania, następnie zadaniu małą ilością węgla aktywowanego, dokładnym wymieszaniu i odsączeniu bądź na przeprowadzeniu przez złożę węgla aktywowanego. Tak przygotowany klarowny niebieski roztwór, przeprowadza się przez kolumnę z kationitem polistyrenosulfonowym, otrzymując bezbarwną ciecz. Z chwilą przebicia miedzi tj. ukazania się barwy niebieskiej w cieczy wypływającej z kolumny, kolumna wymaga regeneracji. Okazało się najkorzystniejsze regenerowanie jej kwasem octowym 20—30%-owym. Podczas regeneracji kolumna nagrzewa się silnie, a opuszczająca ją ciecz ma średnią temperaturę około 40—60°. W cieczy tej pozostaje wolny kwas octowy w ilości odpowiadającej około $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ kwasu wprowadzonego. Pozostały kwas octowy tworzy różne octany: miedziowy, zasadowy miedziowy, amino miedziowy itp. Dalsze postępowanie może być prowadzone w dwóch odmianach w zależności od chwilowych wymagań gospodarki materiałowej. Eluat można bezpośrednio zastosować przy wytwarzaniu nowego roztworu amoniakalno-miedziowego. W tym celu dodaje się do niego miedzi metalicznej w celu redukcji jonów miedziowych do miedziawych, a następnie zadaje amoniakiem w nadmiarze. Druga odmiana postępowania polega na pozostawianiu eluatu do ochłodzenia, przy czym krystalizuje z niego substancja zawierająca octany. Po oddzieleniu kryształów, ciecz uzupełniona kwasem octowym do 20—30% wolnego kwasu, może służyć do następnej regeneracji kolumny. Otrzymane kryształy po dodaniu miedzi metalicznej, przerabia się szczególnie korzystnie na amoniakalny roztwór miedzi.

Przykład 1. Ze studzienki przy aparaturze, w której odbywa się proces rozdziału butadienu od butylenów pobrano 25 l odstanej cieczy, która miała następujący skład w procentach wagowych: Cu .. około 1%, Cu . ślady, substancje organiczne — około 2%, NH_3 — około 0,9%, octanów około 1,6% i przepuszczono przez filtr z węgla aktywowanego o średnicy filtra 15 cm i wysokości 10 cm, na skutek czego otrzymano klarowny roztwór niebieski, który przepuszczono przez kolumnę o pojemności około 5 litrów, wypełnioną kationitem polistyrenosulfonowym Wofatyt KPS-200 w formie wodorowej. Wyciek z kolumny był bezbarwny i zawierał początkowo kwas octowy, następnie octan amonu a po przepuszczeniu około 20 litrów cieczy wyciek przybierał zabarwienie niebieskie,

świadczące o nasyceniu kolumny jonami miedzi. Wobec tego sączenie przzerwano. Następnie przez tę samą kolumnę przepuszczono około 5 litrów 20%-owego kwasu octowego, przy czym złożę jonitowe zagrzało się do temperatury około 50°C. Otrzymano około 5 litrów cieczy, z której po ochłodzeniu wykryształizowało się około 250 g octanów miedzi. Roztwór po oddzieleniu kryształów zawierał jeszcze około 2,5% miedzi w postaci głównie aminooctanu miedziowego. Zarówno oddzielone kryształy jak i ów roztwór nadawały się, po odpowiedniej korekcji składu, do sporządzenia ługu miedziowego, służącego do rozdzielania butylenów od butadienu.

Przykład 2. 15 litrów odstanej cieczy, pobranej ze studzienki przy aparaturze, w której odbywa się rozdział butadienu i butylenów, zawierającej 8 g Cu .. w litrze oraz około 2% substancji organicznych, przepuszczono przez filtr z granulowanego węgla aktywowanego o średnicy litra 10 cm i wysokości 20 cm, a otrzymany w ten sposób klarowny, niebieski roztwór przepuszczono przez kolumnę kationitową, zawierającą kationit polistyrenosulfonowy Lewatyt S-100 w ilości około 3 litrów w formie wodorowej, kolumna zagrzała się przy tym do temperatury 40°C. Po przepuszczeniu około 14 litrów cieczy, bezbarwny dotąd wyciek zaczął przybierać odcień niebieski, na skutek czego sączenie przzerwano. Dla resorpcji miedzi z kolumny i jednoczesnego uaktywnienia jonitu użyto nasyczonego roztworu octanów miedzi w kwasie octowym z przykładu poprzedniego. W tym celu dodano najpierw do tego roztworu około 400 g stężonego kwasu octowego, po czym pobrano z niego 3 litry, które przepuszczono przez kolumnę. Kolumna ta nagrzała się przy tym do temperatury około 55°C, a wyciek ochłodzony do temperatury pokojowej wydzielił kryształy octanów miedzi w ilości około 350 g, które odsączono.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób odzyskiwania miedzi ze ścieków przy wytwarzaniu butadienu przez pochłanianie miedzi za pomocą kationitu, **znamienny tym**, że ścieki po odstaniu uwalnia się od substancji organicznych węglem aktywowanym, a następnie przeprowadza przez kolumnę z kationitem polistyrenosulfonowym, który regeneruje się okresowo kwasem octowym.