



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.II.1964 (P 103 707)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.XI.1965

Kl 12 n, 17/00

MKP C 01 g

UKD 661.88:546.289

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Kornel Wesołowski, dr inż. Michał Ry-
czek

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Metaloznaw-
stwa), Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania koncentratów metali ciężkich tworzących na wyższych stopniach utleniania kwasy nieorganiczne z roztworów zawierających znikome ich koncentracje

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywa-
nia koncentratów metali ciężkich, które na wyż-
szym stopniu utleniania posiadają charakter kwa-
sowy (tworząc proste bądź kompleksowe tlenokwa-
sy), jak german, gal, wanad, molibden, cyna, ran,
mangan i inne w postaci, na przykład, $(\text{GeO}_4)^{4-}$,
 $(\text{GeO}_3)^{2-}$, $(\text{GaO}_2)^-$, $(\text{VO}_4)^-$, $(\text{MnO}_4)^-$, z roztworów
pogazowych ze skrubierów, stosowanych do prze-
mywania gazów czadnicowych (generatorowych),
spalinowych i prażalniczych, z roztworów otrzy-
mywanych w procesach hydrometalurgicznych oraz
z wód kopalnianych w górnictwie węgla i rud.

Sposób według wynalazku stosuje się do roz-
tworów wyżej podanych zawierających różne kon-
centracje metali ciężkich, ale szczególnie ma on
zastosowanie do roztworów zawierających bardzo
małe lub znikome koncentracje tych metali wy-
noszące, na przykład, około 0,01 mg/l roztworu.

Znane dotychczas sposoby podają możliwości
pochłaniania koncentratów z roztworów zawiera-
jących znikome koncentracje metali ciężkich
i pierwiastków niemetalicznych za pomocą hu-
minów lub związków typu huminowego zastoso-
wanych jako pochłaniacze. Proces ten jest często
interpretowany jako tak zwane zjawisko „wymia-
ny jonowej”.

Żywicowe wymienniki jonowe (naturalne i syn-
tetyczne) lub inne wymienniki, na przykład, hu-
minian sodu, dają bardzo dobre wyniki w pro-
cesie wiązania metali o niskim stopniu utleniania,

(występujących w roztworach w postaci kationów)
przez podstawienie ich do grup OH lub -COOH,
tworząc w pewnych warunkach koncentracji jonów
wodorowych nierozpuszczalne sole tych metali
z wymiennikami, które przy następnej zmianie
wartości pH, przez powiększenie w roztworze kon-
centracji jonów wodorowych, ulegają rozkładowi,
przy czym kationy przechodzą z powrotem do
roztworu, ale już w stanie znacznie wzbogaconym
w metal. Koncentracje jonów wodorowych roztwo-
rów stosowanych do wymiany kationów są nisko-
kwasowe i ustala się je zasadniczo między pH 4,5
a pH 7. Jak z tego wynika, w środowisku roztwo-
ru kwaśnego poczynszy już od wartości pH 4,
a momentalnie już poniżej pH 3 aż do wartości
pH 1 następuje już wymiana odwrotna, to jest
uwolnienie kationów i przechodzenie ich z powro-
tem do roztworu. Tak opisany proces wymiany jo-
nowej w kwaśnych grupach organicznych hydro-
ksylowych (-OH) i karboksylowych (-COOH) jest
dostatecznie opisany w literaturze i opublikowany
w różnych patentach.

W literaturze patentowej, a nawet naukowej,
bierze się często za wymianę jonową zupełnie inne
procesy, których skutki są powierzchownie bardzo
podobne do wymiany jonowej. Do takich podob-
nych zjawisk należy, na przykład, hydroliza zwią-
zków zawartych w roztworze przyspieszona katali-
tycznie przez wielkie stałe cząsteczki organiczne
związków, które działają z kolei po hydrolizie nie

jako wymiennik, lecz jako zwykły filtr posiadający zazwyczaj strukturę kapilarną i doskonale przez to nadający się do mechanicznego zatrzymywania uwodnionych koloidalnych produktów hydrolizy.

Sposób według wynalazku polega na wytworzeniu zupełnie innego typu łączenia chemicznego między odpowiednio przygotowanymi produktami huminowymi (pochodzącymi z węgla kamiennego lub brunatnego względnie torfu lub otrzymanymi syntetycznie), a tlenokwasami na wyższym stopniu utlenienia metali znajdujących się w roztworach wodnych.

Sposób według wynalazku polega na trwałym kompleksowym związaniu tych metali w tlenowych lub w siarkowych grupach funkcyjnych — karbonylowych (lub tionylowych) i metoksyliowych (lub tiometyliowych) występujących w bardzo spoli-meryzowanym związku huminowym.

W celu dowolnej regulacji procesu wiązania przygotowuje się najpierw kwas huminowy lub związek huminowy otrzymany z węgla kamiennego lub brunatnego, lub torfu lub przez syntezę.

Wyżej podane produkty huminowe dla zwiększenia aktywności występujących w nich grupy karbonylowej ($-CHO$), lub metoksyliowej ($-OCH_3$) poddaje się najpierw ogrzewaniu w temperaturze do około $250^{\circ}C$ w atmosferze obojętnej lub redukcyjnej (a nie utleniającej), na skutek czego zachodzi proces, który w obecności wilgoci (około 2—5% wagowych H_2O) w atmosferze znajdującej się nad związkami huminowymi podczas ogrzewania prowadzi do powiększenia ilości grup karbonylowych w masie polimeru huminowego. Podobny wynik uzyskuje się przy podgrzewaniu tych huminów ze stężonym roztworem kwasu siarkowego lub oleum. Proces ten może być prowadzony bez lub z jednoczesnym metoksyliowaniem przez podgrzewanie huminów z jodkiem metylu.

W ten sposób wstępnie przygotowany adsorbent huminowy ze zwiększonymi grupami karbonyłowymi (do około 5—8% wagowych zawartości tlenu karbonylowego) lub ze zwiększonymi grupami metoksyliowymi (do około 2% wagowych zawartości tlenu metoksyliowego) lub ze zwiększoną ilością obydwu grup (karbonylowych i metoksyliowych) poddaje się procesowi zablokowania całkowitego grup kwaśnych a mianowicie grup karboksylowych i grup hydroksylowych (fenolowych).

W zależności od głównego składnika kwasowego roztworu zawierającego wyżej wymienione związki metali (w których ma być zastosowany adsorbent) stosuje się różne związki blokujące jak na przykład dla roztworów siarczanowych (kwasu siarkowego) i siarczynowych (kwasu siarkowego) stosuje się dla stałego związania grup kwasowych traktowanie huminów roztworami wodorotlenków ziem alkalicznych jak na przykład $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, lub MgO .

Dalsze prowadzenie sposobu polega na tym, że roztwór kwaśny zawierający metale ciężkie na wyższym stopniu utlenienia jako tlenokwasy przepuszcza się przez warstwę wyżej opisanego i przygotowanego adsorbenta lub też do tych roztworów, które zawierają te metale ciężkie wprowadza się

wyżej opisany i przygotowany adsorbent z jednoczesnym mieszanym (mechanicznym lub innym) celem dobrego skontaktowania obydwu faz, na skutek czego następuje związanie metali ciężkich będących na wyższym stopniu utlenienia wyłącznie na uaktywnionych grupach karbonyliowych i metoksyliowych.

Każdy pierwiastek metaliczny znajdujący się w roztworze w stanie zjonizowanym poddany reakcji z wyżej wymienionymi adsorbentami posiada optymalne granice pH roztworu znacznie niższe niż to podają znane sposoby, na przykład według polskiego opisu patentowego nr 44804, przy których to wartościach zachodzi reakcja z największym uzyskiem metalu oraz istnieje po reakcji najwyższa koncentracja danego pierwiastka w adsorbencie (pochłaniaczu).

Optymalne granice pH roztworu zawierającego metale ciężkie dla sposobu według wynalazku wynoszą dla:

wanadu pięciowartościowego	pH 1,5—2
wanadu czterowartościowego	pH 3
uranu czterowartościowego	pH 4
uranu sześciowartościowego	pH 2,5
germanu dwuwartościowego	pH 4,5
germanu czterowartościowego	pH 1,5—2,0
galu trójwartościowego	pH 5—5,5
manganu dwuwartościowego	pH 4
manganu siedmiowartościowego	pH 1,8—2,2 itp.

Zawartość pierwiastka metalicznego w pochłaniaczu zależy od pierwotnego jego stężenia w roztworze, od czasu trwania procesu, temperatury procesu itp. Po osiągnięciu maksymalnego stopnia związania danego pierwiastka metalicznego w adsorbencie oddziela się ten związek od roztworu i przerabia dalej znanym sposobem z tym ograniczeniem, że rozpuszczenie to może nastąpić tylko w przypadku, gdy związanie adsorbenta z metalem nastąpiło na grupach metoksyliowych za pomocą rozpuszczalników organicznych, a w wyjątkowych przypadkach za pomocą zakwaszonej wody o odpowiedniej wartości pH, która jest zawsze wyższa od tej jaka była stosowana dla samej reakcji.

Na przykład dla wanadu pięciowartościowego wartość pH będzie wynosić wtedy 4,5, dla germanu czterowartościowego pH 7—8 itp. Inne wartościowości wanadu i germanu nie dają się przy pomocy wodnych roztworów rozpuścić bez naruszenia samych związków huminowych.

Rozpuszczenie adsorbenta ze związanym metalem za pomocą organicznych rozpuszczalników nie jest zwykłym procesem rozpuszczania, gdyż w czasie rozpuszczania zachodzą duże zmiany tak odnośnie pierwotnego i wtórnego stanu danego pierwiastka metalicznego jaki odnośnie aktywnych grup metoksyliowych adsorbenta.

Rozpuszczenie tego związku przez roztwory wodne, jak również przez rozpuszczalniki organiczne jest niemożliwe przy związaniu danego pierwiastka przez grupy karbonylowe, ponieważ tworzą się tu nierozpuszczalne trwałe związki. Można je poddawać tylko skłóśowaniu, a następnie po redukcji wytapianiu z niego metalu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania koncentratów metali ciężkich tworzących na wyższych stopniach utleniania kwasy nieorganiczne z roztworów zawierających znikome ich koncentracje, przez związanie tych pierwiastków za pomocą absorbenta huminowego (z huminów pochodzących z naturalnych węgli kamiennych, brunatnych lub torfu, otrzymanych przez ekstrakcję lub mechaniczne oddzielenie frakcji huminowej lub niezależnie od nich przez syntezę podobnych kwasów huminowych), **znamienny tym**, że absorbent ten przygotowuje się przez ogrzanie huminów do temperatury około 250°C w atmosferze obojętnej lub redukcyjnej zawierającej 2—5% wagowych H₂O w postaci pary wodnej, lub przez traktowanie ich gorącym stężonym kwasem siarkowym w atmosferze pary jodku metylu (lub bez niej), a następnie dodaje się chemicznie równoważnikowe ilości (licząc w stosunku do tlenu karboksylowego i hydroksylowego — zawartego w huminach) roztworów

wodnych wodorotlenków ziem alkalicznych Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ przy czym kontaktowanie polega na tym, że absorbent wprowadza się do roztworu zawierającego metale ciężkie albo też roztwór z ciężkimi metalami przepuszcza się przez warstwę absorbenta przy optymalnej dla wiązania określonej wartości pH charakterystycznej dla danego pierwiastka metalicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces wiązania z absorbentem poszczególnych pierwiastków metalicznych z roztworu przeprowadza się przy utrzymaniu danego związku w roztworze w stanie zjonizowanym i utrzymaniu wartości pH dla VV = 1,5—2, UVI = 2,5, GeIV = 1,5—2, MnVII = 1,8—2,2.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że po osiągnięciu maksymalnego stopnia wiązania pierwiastków metali ciężkich z absorbentem, powstały związek poddaje się skoksowaniu, a następnie przeprowadza się w znany sposób wytapianie metalu.