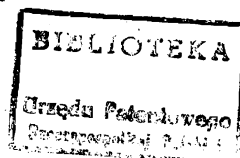


Warszawa, dnia 5 grudnia 1953 roku.

DD1f 3/08



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35230

Kl. 29 b, 3/45

Beaunit Mills, Inc.

(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób równoczesnego odzyskiwania związków miedzi i soli kwasu d-winowego z roztworów odpadkowych, tworzących się przy produkcji wyrobów z celulozy miedziowej

Udzielono patentu z mocą od dnia 28 sierpnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 8 sierpnia 1946 r. (Stany Zjednoczone Ameryki)

Wynalazek dotyczy sposobu odzyskiwania związków miedzi i soli kwasu *d*-winowego z roztworów odpadkowych, tworzących się przy produkcji wyrobów z celulozy miedziowej, np. włókna, nici, folii lub filmów.

Wynalazek ma na celu odzyskiwanie związków miedzi oraz soli kwasu *d*-winowego w takiej postaci, aby odzyskane związki mogły być ponownie użyte do wytwarzania miedziowo-amonowych przedzalnich roztworów celulozowych. Wynalazek dotyczy również łatwego i oszczędnego sposobu jednoczesnego odzyskiwania tlenu miedzi i wianów kwasu *d*-winowego.

Znane są liczne próby odzyskiwania związków miedzi i amoniaku z odpadkowych roztworów i kąpeli przedzalnich. Sposoby tego rodzaju znane są np. z patentów Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2162176, 2300883 i 2184923. Jednakże znane metody nie zawierają sposobu równo-

czesnego otrzymywania soli miedzi i soli kwasu *d*-winowego, co właśnie stanowi istotę niniejszego wynalazku.

Roztwory przedzalnice, używane w przemyśle, zawierają około 6 - 9% celulozy, 48% amoniaku i 2 - 5% soli miedzi; mogą być przygotowane w sposób, opisany w patentach Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1728565 i 1974273. W czasie przedzenia (patenty Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1828497, 1867297, 1871704, 1947159 i 2036089) miedziowo-amonowy celulozowy roztwór przedzalnicy przeciska się przez otwory przedzalnice w lejkach do krążącej w nich wody, zasadniczo obojętnej. Należy jednak zaznaczyć, że wynalazek nie ogranicza się do tego rodzaju roztworów przedzalnich, lecz dotyczy także równoczesnego odzyskiwania soli miedzi i soli kwasu winowego także z innych roztworów odpadkowych, zawierających te składniki.

Aby ulepszyć przedzenie miedziowo-amonowych roztworów celulozowych, trzeba do roztworu przedziałniczego dodawać jednego lub więcej stabilizatorów. Jako stabilizator stosuje się między innymi kwas winowy, tworzący w roztworach winiany.

Kwas winowy spotyka się w czterech postaciach izomerycznych: jako 1) kwas *d*-winowy, 2) kwas *l*-winowy, 3) kwas *d-l*-winowy lub racemiczny, 4) nieczynny kwas mezowinowy.

Aczkolwiek wszystkie kwasy winowe, dodane do miedziowo-amonowych roztworów celulozy, spełniają swe zadanie, to jednakże liczne doświadczenia wykazały, że zwłaszcza dobre wyniki uzyskuje się, dodając do roztworów przedziałniczych kwasu *d*-winowego. Nadaje on nie tylko lepsze właściwości przedne miedziowo-amonowym roztworom celulozy, lecz ponadto w znacznym stopniu zapobiega tworzeniu się szkodliwych osadów tlenku miedzi na ściankach lejków i włóśnicach. Wiadomo, że w celu zapobieżenia powstawaniu osadu w lejkach (patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2148895) zaleca się używanie np. kwasu cukrowego. Jednakże kwasy tego rodzaju, mimo że opóźniają proces powstawania osadu w lejkach, nie nadają miedziowo-amonowym roztworom celulozowym właściwości przednych.

Sposób stosowany według wynalazku przedstawiono schematycznie na rysunku.

Roztwór o odczynie zasadowym, przepływający przez lejki przedziałnicze, zawiera sole miedzi w postaci związku z amoniakiem, sól kwasu winowego i jony wodorotlenowe, pochodzące z miedziowo-amonowego roztworu celulozy. Roztwór ten jest zwany „wodą błękitną”. Owa „błękitna woda” 1 wraz z odpadkowymi roztworami miedzi 2, np. odpadkowymi roztworami przedziałniczymi i innymi odpadkami o odczynie zasadowym, stanowi źródło roztworów użytkowywanych sposobem według wynalazku. Wszystkie te odpadkowe roztwory miedzi zawierają sole miedzi i winiany. Miedziowo-amonowy roztwór celulozy 23 przetacza się przez liczne lejki 28 przedzarki, przy

czym tworzą się liczne wiązki nici 30, które traktuje się rozcieńczonym roztworem kwasu 31, np. kwasu siarkowego. Kwas hartuje plastyczne dotąd nici i oczyszcza je w znacznej mierze z soli miedzi i winianów. Roztwór tego kwasu stosowany jest obiegowo w celu utrzymywania w nim zasadniczo stałej ilości jonów miedzi i kwasów. Część zużytego kwasu wyłącza się z obiegu jako t. zw. „nadmiar kwasu” 3; ta część kwasu stanowi jedno ze źródeł roztworów odpadkowych. Obrabiane wiązki nici, zawierające liczne włókna, związa się w wiązki lub motki 32 i traktuje rozcieńczonym roztworem kwasu, np. siarkowego 33, aby przed przemyciem wodą usunąć z nich jeszcze więcej związków miedzi i jonów winianowych. Woda, którą następnie przemyci się wiązki lub motki, zwana „popłuczynami motków” 4, stanowi dalsze źródło odpadków, nadających się do regeneracji.

Stosownie do wynalazku odpowiednie ilości „wody błękitnej” 1, odpadkowego roztworu miedzi 2, odpadkowego nadmiaru kwasu 3 i popłuczyn motków 4 miesza się w temperaturze pokojowej (15 — 30°C) i przy wartości pH=6,4 — 7,8 roztworu. Powoduje to strącenie osadu 5, zawierającego sole miedzi i winiany. Osad ten odśadza się, pozostały zaś roztwór, zawierający rozpuszczone sole amonowe, odprowadza się, po czym można go użytkować, wydobywając z niego amoniak. Osad 5 przepompowuje się do innego zbiornika osadowego 7 w celu uzyskania większego stężenia. Pozostały roztwór 8 odprowadza się ze zbiornika 7. Z roztworu tego można wydobyć dalsze związki chemiczne. Osad ze zbiornika 7 przepompowuje się do naczynia reakcyjnego 9, w którym traktuje się go sodą żrącą w wyższej temperaturze i przy wartości pH od 10,5 do 11,0 w celu przemiany go w tlenek miedzi, przy zachowaniu strąconego winianu. Roztwór 13 odprowadza się, przy czym można jeszcze wydobyć z niego pewne związki chemiczne, będące rozpuszczalnymi w wodzie solami lub mieszaniną rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych soli zawartych w roztworach 5 i 7. Osad tlenku

miedzi 12 usuwa się ze zbiornika 9 do zbiornika 14, w którym przy pomocy właściwego kwasu 15, najlepiej ogrzanego kwasu siarkowego, przemienia się go w roztwór soli miedzi, zawierający również kwas winowy. Do roztworu można dodać kryształów siarczanu miedzi 18 i kwasu winowego 19, aby uzyskać właściwe stężenie soli miedzi i kwasu winowego. Następnie roztwór soli miedzi 17 miesza się w zbiorniku 20 z taką ilością roztworu zasadowego, np. potażu lub węglanu sodowego 21, która wystarcza do wytrącenia miedzi w postaci zasadowej soli miedzi, np. zasadowego siarczanu miedzi, i równocześnie kwas winowy w roztworze przemienia się w sól kwasu winowego. Następnie osad odsacza się, najlepiej kilkakrotnie, w celu wydzielenia z niego soli rozpuszczalnych, po czym można użyć go w zwykły sposób do wytworzenia miedziowo-amonowych roztworów celulozowych, nadających się do prze-

dzenia. Takie roztwory przedzalnice zawierają zazwyczaj 6 — 9% celulozy, 4 — 8% soli amonowej i 2 — 5% soli miedzi. Ponadto roztwory te winny zawierać z wyżej podanego powodu również 0,2 — 1,0% części kwasu winowego, najlepiej kwasu *d*-winowego, w stosunku do zawartości celulozy w roztworze przedzalnicy.

Przykład I. Zwyczajny miedziowo-amonowy roztwór celulozy, zawierający około 0,6 części kwasu *d*-winowego na jedną część celulozy, przepuszcza się przez przedzarkę lejkową w ciągu 24 godzin. Roztwory odpadowe, pozostałe przy przedzeniu, „błękitną wodę”, roztwór miedziowy, nadmiar kwasu i popłuczyny z motków, miesza się razem w odpowiednim stosunku w temperaturze 15 — 30°C, przy wartości pH=6,4 — 7,8. Zawartość związków miedzi i ilości przepływających roztworów są następujące:

Roztwór	Zawartość miedzi w litrze	Ilość przepływająca na minutę
„błękitna woda“	0,107 g	43 l
nadmiar kwasu	11,5 g	1,5 l
roztwór miedziowy	0,742 g	2,0 l
popłuczyny z motków	0,341 g	9,0 l

Proces mieszania kontroluje się za pomocą przyrządu wskazującego wartość pH roztworu, przy czym w zbiorniku, w którym miesza się roztwory, utrzymuje się stały poziom cieczy. Wytworzony osad zawiera mieszaninę tlenku miedzi, zasadowego siarczanu miedzi i zespolonych winianów miedzi. Mieszaninę osadu i roztworów przepompowuje się do kilku basenów, w których zbiera się osad. Odpływający nadmiar cieczy (w ilości 48,5 l na minutę) zawiera jeszcze 0,023 g miedzi na litr. Strącony osad, zawierający około 3,6 g miedzi na litr, przepompowuje się z prędkością 7 l na minutę z dna basenu do innego basenu osadowego w celu dalszego zagęszczania osadu. Nadmiar cieczy (1 litr na minutę), zawierający 0,023 g miedzi na litr, wypuszcza się. Zagęszczony osad, zawierający około

4,2 g miedzi na litr, przepompowuje się do naczynia reakcyjnego z prędkością 6 l na minutę. Do naczynia tego wprowadza się wraz ze świeżą parą roztwór wodorotlenku sodu w ilości wystarczającej do nadania roztworowi 9 wartości pH między 10,5 a 11,0 (95 g NaOH na litr wody). Naczynie reakcyjne można ogrzewać również w inny sposób, przy czym masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury reakcji, wynoszącej 60 — 75°C. Wartość pH mieszaniny utrzymuje się między 10,5 a 11,0. Otrzymuje się zwarty osad tlenku miedzi, który przepompowuje się z naczynia reakcyjnego do kilku basenów osadowych. Nadmiar cieczy (6,9 l na minutę), zawierający 0,025 g miedzi w litrze, wypuszcza się. Otrzymany tlenek miedzi zawiera około 55% winianu, użytego w roztworach przedzalnicy. 77,8 kg tlenku

miedzi, 50,9 kg CuSO_4 i 270 l roztworu kwasu siarkowego (521 g H_2SO_4 na litr wody) zlewa się razem, silnie mieszając, w temperaturze wrzenia, w celu uzyskania roztworu siarczanu miedzi. Po ochłodzeniu dodaje się kwasu *d*-winowego, aby wyrównać nieuniknione straty, powstałe w toku procesu. Po przesączeniu dodaje się znowu do roztworu siarczanu miedzi gorącego roztworu węglanu sodu, a to w celu strącenia całej miedzi w postaci zasadowego siarczanu miedzi oraz kwasu winowego w postaci winianu. Mieszaniny zasadowego siarczanu miedzi i winianu używa się do wytwarzania przedzalnicych roztworów miedziowo-amonowych.

Przykład II: „Wodę błękitną” o składzie jak w przykładzie I miesza się z roztworem wapna, zawierającym około 0,6 g wapnia na 1 litr. Przy przepływie „wody błękitnej” w ilości 21 l na minutę roztwór wapienny winien być doprowadzany w ilości 0,2 l na minutę w celu zachowania wartości pH pomiędzy 10,0 a 10,5. Reakcję przeprowadza się w temperaturze między 15° a 30°C. Mieszaninę reakcyjną przelewa się do naczynia osadowego i strąca się osad zawarty w tej mieszaninie w ilości około 2,0 g miedzi w litrze. Osad ten przepompowuje się z prędkością około 0,9 l na minutę do naczynia reakcyjnego wraz z mieszaniną, otrzymaną sposobem przedstawionym w przykładzie I, i otrzymuje się tlenek miedzi jak w przykładzie I. Odmiana ta umożliwia obróbkę nadmiaru „błękitnej wody”, otrzymywanej przy przedzeniu.

Jakkolwiek ze względu na oszczędność przy stosowaniu sposobu według wynalazku najlepiej używać kwasu siarkowego, wodorotlenku sodu i potażu, to jednak rozumie się, że z równym skutkiem można używać innych kwasów i zasad, np. kwasu solnego, wodorotlenku potasu, węglanu potasu. Jakkolwiek również ze względów oszczę-

dnościowych jest rzeczą wskazaną łączenie wszelkich kwaśnych i zasadowych roztworów odpadkowych, nie mniej jednak sposób według wynalazku można przeprowadzać oddzielnie do regeneracji tylko roztworu kwaśnego lub zasadowego, np. „błękitnej wody” i nadmiaru kwasu. Roztwór soli miedzi, uzyskany sposobem według wynalazku, można traktować w znany sposób w celu zredukowania zawartego w nim żelaza, przed strąceniem soli miedzi w postaci zasadowego związku miedzi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób równoczesnego odzyskiwania związków miedzi i soli kwasu *d*-winowego z roztworów odpadkowych, tworzących się przy produkcji wyrobów z celulozy miedziowej, znamienny tym, że roztwory odpadkowe kwasu, zawierające miedź i winiany miesza się z roztworami zasadowymi w stosunku wystarczającym do wywołania co najmniej częściowego strącenia miedzi i soli kwasu winowego, po czym otrzymany osad, podgrzewając, traktuje się roztworami zasadowymi, uzyskany zaś tlenek miedzi rozpuszcza się w kwasie, po czym ponownie traktuje się roztworem zasadowym, wziętym w ilości wystarczającej do otrzymania osadu, zawierającego zasadniczo zasadową sól miedzi i winian.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że odpadkowy kwas miesza się z odpadkowym roztworem zasadowym w takim stosunku, aby mieszanina posiadała wartość pH od 6,4 do 7,8.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że osad ogrzewa się w obecności rozpuszczonej zasady i zagęszcza się w obecności rozpuszczonej zasady.

Beaunit Mills, Inc.

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

