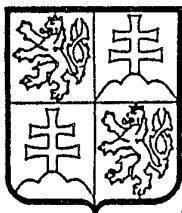


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 079

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 4744-90. K

(22) Přihlášeno : 28 09 90

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

C 01 G 11/00

(40) Zveřejněno : 18 03 92

(47) Uděleno : 22 01 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 18 03 92

(73) Majitel patentu : ÚSTAV TEORETICKÝCH ZÁKLADŮ CHEMICKÉ TECHNIKY ČSAV,
PRAHA

(72) Původce vynálezu : GRUBER VÁCLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Název vynálezu : Způsob odstraňování kadmia z roztoků
kyseliny fosforečné

(57) Anotace :

Navrhované řešení spočívá v kontaktu těchto roztoků s organickými roztoky vysokomolekulárních terciárních aminů nebo kvartérních amonnýchází za přítomnosti volné HCl nebo alkalických chloridů ve vodné fázi. Reakce se provádí jednostupňově v míchaném reaktoru nebo v několikastupňových protiproudých extrakčních zařízeních. Po promytí extrahentu vodou je možno roztok extrahentu znovu použít v extrakčním procesu.

Vynález se týká způsobu extrakčního odstraňování kadmia z roztoků kyseliny fosforečné.

Kadmium je poměrně rozšířený prvek, ve stopách přítomný ve většině přírodních materiálů. Také většina surovin, z nichž se vychází při výrobě fosforečných hnojiv, obsahuje nezanedbatelné množství Cd. Vzhledem k vysoké toxicitě tohoto prvku a k vysokým objemům fosforečných hnojiv, která se v zemědělství aplikují, je žádoucí minimalizovat obsah kadmia v produktech výroby fosforečných a kombinovaných hnojiv.

Stopy kadmia přítomné v technické kyselině fosforečné nelze odstraňovat klasickými chemickými metodami (srážení, filtrací). Aplikace metody iontové výměny je pro tento účel z technických a ekonomických důvodů málo vhodná. Kapalinová extrakce naproti tomu slibuje mnoho výhod - nízkou cenu a vysokou kapacitu výrobního zařízení, malé nároky na spotřebu energií i chemikálií. Většina běžných a ekonomicky dostupných extrahentů však z prostředí poměrně koncentrované H_3PO_4 (cca 3 až 4 mol/l) kadmium neextrahuje.

Podle navrhovaného způsobu lze extrakční oddělení kadmia z technické kyseliny fosforečné provést organickými roztoky vysokomolekulárních aminů za podmínky, kdy je do vodného roztoku H_3PO_4 přidáno vhodné množství chloridových iontů. Vzniklé chlorokomplexy kadmia se roztoky aminů z vodného prostředí ochotně extrahují. Zároveň se aminem extrahuje i volná HCl, takže v několikastupňovém protiproudém uspořádání lze docílit prakticky kvantitativního odstranění jak kadmia, tak i dodaných chloridů z technické kyseliny fosforečné.

Hlavní výhodou tohoto postupu je nepatrná spotřeba chemikálií. Extrahent je možno snadno regenerovat a kontinuálně cirkulovat a kromě něj je pro realizaci procesu třeba jen malé množství HCl nebo alkalického chloridu. Jediným odpadem je zředěný roztok $CdCl_2$, který je možno buď likvidovat jako toxický odpad anebo po zakonzentrování a rafinaci použít jako surovinu pro výrobu kadmia. Hlavní produkt (kyselina fosforečná) během procesu prakticky nemění své složení, pouze obsah kadmia klesne cca 100x.

Proces podle navrhovaného způsobu lze snadno technicky realizovat např. na protiproudě několikastupňové extrakční kaskádě aparátů typu mísič-usazovák. Průtok organické fáze může být mnohem menší (10 až 100x) než průtok vodné fáze, kterou tvoří technická H_3PO_4 o koncentraci cca 3 mol/l. Organický extrakt obsahující kadmium se promývá na třístupňové extrakční kaskádě vodou. Nejprve se z něj vymývá převážná část HCl. Tento první reextrakt je možno vracet na začátek extrakčního procesu jako zdroj chloridových iontů pro extrakci. V druhém stadiu reextrakce se z organické fáze vymyje kadmium ve formě chloridového roztoku a regenerovanou organickou fází lze bez dalších úprav použít pro další extrakci. Všechny probíhající reakce jsou rychlé, doba zdržení v jednotlivých aparátech nemusí přesahovat 5 minut.

Pro zabránění vzniku třetí fáze v průběhu extrakce je možno přidat do organického roztoku cca 10 % vyšších alkoholů (např. izooktanolu) jako modifikátorů.

Doporučená koncentrace vstupní kyseliny fosforečné je kolem 3 mol/l, při vyšších koncentracích se účinnost extrakčního dělení snižuje. Doporučená vstupní koncentrace chloridů je kolem 0,1 mol/l.

Příklad 1

100 ml 20 obj. % tris-(2-etylhexyl)aminu v toluenu bylo třepáno po dobu 5 min s 500 ml 3M technické H_3PO_4 , která obsahovala $2,2 \times 10^{-4}$ mol/l Cd^{2+} a 0,2 mol/l Cl^- . Po oddělení fází byla výsledná koncentrace kadmia ve vodné fázi nižší než 1×10^{-6} mol/l Cd.

Příklad 2

100 ml 20 obj. % ALIQUATu 336 v heptanu bylo třepáno po dobu 5 minut s 500 ml 3M kyseliny fosforečné, která obsahovala 2×10^{-4} M Cd a 0,2M Cl^- . Výsledná koncentrace Cd ve vodné fázi byla $1,6 \times 10^{-6}$ M.

Příklad 3

100 ml 20 obj. % trioktylaminu v heptanu bylo třepáno po dobu 5 minut s 500 ml 3M ky-

seliny fosforečné, která obsahovala 2×10^{-4} M Cd a neobsahovala chloridové ionty. Výsledná koncentrace kadmia ve vodné fázi byla opět 2×10^{-4} M.

Příklad 4

Organická fáze obsahující 20 obj. % tris-(2-etylhexyl)aminu v xyleny a 10 obj. % izo-oktanolu byla kontaktována v průtočném extrakčním zařízení typu mísič-usazovák o třech stupních s pětinašobným objemem technické kyseliny fosforečné o výchozí koncentraci 3,36 mol/l, která obsahovala 0,15 mol/l NaCl a $1,2 \times 10^{-4}$ mol/l Cd^{2+} . Po přiblížení se ustálenému stavu byla výsledná koncentrace Cd ve vystupující vodné fázi pod mezí detekce, jež činí 5×10^{-7} mol/l Cd. Organická fáze byla třístupňově protiproudě promyta vodou. Veškeré kadmium i HCl přitom přešlo do vodného reextraktu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob odstraňování kadmia z roztoků kyseliny fosforečné, vyznačující se tím, že k tomuto roztoku se přidá chloridový iont ve formě volné HCl nebo alkalických chloridů v množství 0,01 až 0,5 mol/l a následně se kontaktuje s roztoky vysokomolekulárních terciárních aminů nebo kvarterních amonnýchází v uhlovodíkovém rozpouštědle.