

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221253
(11) (B2)

{51} Int. Cl.³
C 25 D 21/20

{22} Přihlášeno 24 01 80
{21} {PV 517-80}

{32} {31}, {33} Právo přednosti od 29 01 79
{PI 7900702} Brazílie

{40} Zveřejněno **31 07 81**

{45} Vydáno 15 01 86

{72} {73}
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

PEUSER MICHAEL FRANZ-XAVER, SAO PAULO, BARTOLO JOSÉ
BENEDITO, DIADEMA (Brazílie)

{54} Způsob získávání kyanidů z elektrolytických oplachovacích vod, které obsahují rozpustné kyanidy

1

2

Vynález se týká způsobu zpětného získávání kyanidů z oplachovacích vod galvanotechniky. Úkolem vynálezu je podstatné snížení škodlivosti pro prostředí a úspora provozních nákladů, jako je energie. Podle vynálezu spočívá způsob zpětného získávání v úplné přeměně rozpustných kyanidů na nerozpustné kyanidy pomocí kovových solí s rozsahem atomové hmotnosti 60 až 200, následné filtraci nebo dekantaci a promytí nerozpustných produktů. Výsledné produkty se mohou popřípadě přímo v galvanické lázni opět použít.

Vynález se týká jednoduchého způsobu srážení, získávání a opětného použití kyanidů z oplachovací vody, který je průmyslově použitelný při elektrolytickém vylučování kovů.

V galvanotechnice se hledají systémy a metody, které jsou pro zpracování a detoxikaci oplachovací vody hospodárnější a praktičtější. Práce v sektoru elektrochemie je velmi komplikovaná, potřebuje specializované síly, je spojena s velkými náklady, spotřebou energie a s potřebou odborných pracovníků. V galvanotechnice je také velká spotřeba hodnotných chemikálií, přičemž se při detoxikaci jedovatých součástí tvoří usazeniny a zbytky, které jsou bohaté na těžké kovy, které se přitom normálně ztrácí.

Odborníkům v tomto oboru je dobře známo, že se zpracování odpadních vod s obsahem kyanidů provádí hlavně rozkladem kyanidů. Jiný způsob známý jako „Recycling“ spočívá v odpaření vody s použitím energie ke koncentrování kapalin, které se potom opět používají v příslušných lázních.

Známé jsou dále způsoby, při kterých se používají iontoměniče za použití chemikálií, spojené s jejich ztrátami rozkladem a s vysokými náklady na instalaci.

Úkolem vynálezu je připravit způsob zpětného získávání kyanidů z odpadních vod od elektrolýsy různých kovů, které kyanidy obsahují.

Podle vynálezu se při získávání kyanidů z oplachovacích vod kyanidových procesů elektrolytického vylučování kovů, používají ke zpracování oplachovacích vod s obsahem kyanidů takové sloučeniny, které rozpustné kyanidy převádějí v kyanidy nerozpustné. Tím se umožňuje jejich odstraňování filtrací nebo dekantací. Nerozpustné kyanidy se tím mohou snadno opět průmyslově používat. To znamená značný pokrok oproti tradičnímu zpracování škodlivých látek z galvanotechnických procesů.

Způsob podle vynálezu umožňuje úplné vysrážení kyanidů v nerozpustné formě spolu s kovy kyanidů, jejich zpětné získávání a opětné průmyslové použití.

Při způsobu podle vynálezu se podle obsahu kyanidů v oplachovací vodě přidávají příslušné kovové soli, které odpovídají kovu kyanidů v oplachovací vodě a v galvanické lázni. Například síran zinečnatý nebo chlorid zinečnatý pro oplachovací vodu zinkové kyanidové lázně, nebo síran měďnatý nebo chlorid měďnatý pro oplachovací vodu měďnaté kyanidové lázně, spolu s kyselými nebo alkalickými solemi, které regulují hodnotu pH oplachovací vody a mocenství kovových iontů příslušně typu kovu, aby se tím dosáhlo přeměny celkového volného kyanidu a komplexních solí do formy jednoduchých kyanidů, které jsou ve vodě nerozpustné. Přitom musí být v oplachovací vodě vhodná hodnota pH. Žádné kyanové plyny se nevyskytují.

Všechny kyanidy v oplachovací vodě pře-

chází do formy nerozpustné soli a může se proto z vody snadno odstranit například dekantací nebo filtrací.

Použijí-li se pro každý druh kovu elektrolytického vylučování kovů oddělené oplachovací lázně, aniž by došlo ke vzájemnému smíchání kovů, mohou se kyanidy vysrážené tímto způsobem opět přímo použít v odpovídajících galvanických lázních po promytí nerozpustné sraženiny na filtrech nebo dekantací vodou, až voda dosáhne hustoty 1,006 nebo 0,9991 g/cm³, čímž se vysrážené kyanidy zbaví všech rozpustných součástí.

Je-li třeba, mohou se s kovovými solemi přidávat ještě další soli a/nebo kyseliny k regulaci hodnoty pH vodného prostředí a soli, plyny a/nebo kyseliny ke korekci mocenství kovových iontů.

Způsob podle vynálezu slouží i pro vysrážení a/nebo zpětné získávání kyanidů z jakékoli kyanidové kapaliny použité v elektrolytických procesech vylučování kovů zinku, kadmia, mědi, stříbra, zlata a jejich slitin.

Pokusy ukazují také jednoduchost způsobu získávání kyanidů z oplachovacích vod kyanidového procesu elektrolytického vylučování kovů podle vynálezu bez nutnosti technicky vyškolených odborných sil, bez speciálních zařízení, bez použití jakýchkoli chemikálií k rozkladu kyanidů. Způsobem podle vynálezu se z vody získají zpět všechny hodnotné chemikálie, přičemž hodnota kovových solí používaných ke srážení je dvakrát až šestkrát nižší než hodnota získaného materiálu.

K prokázání technické a hospodářské hodnoty způsobu získávání kyanidů z oplachovacích vod kyanidových procesů elektrolytického vylučování kovů podle vynálezu se uvádějí dva příklady:

1. Kyanidová zinková lázeň o složení:

60 g/l kyanid zinečnatý
50 g/l kyanid sodný
70 g/l hydroxid sodný

Když se do oplachovací nádrže dostane 1 litr zinkové lázně, potřebuje se k vysrážení rozpustných kyanidů a části hydroxidu sodného následující materiál:

200 g síranu zinečnatého

Hmotnost zpět získaného materiálu je potom:

120 g kyanidu zinečnatého
16 g hydroxidu zinečnatého

To je 5,8násobná hodnota zpět získaného materiálu ve srovnání s materiálem použitým ke zpětnému získávání. Voda je po tomto zpracování prostá kyanidy a těžkých ko-

vů. Zůstává pouze síran sodný a malé množství louhu sodného, které se mohou snadno neutralisovat.

2. Kyanidová měďnatá lázeň následujícího složení:

60 g/l kyanid měďnatý
81 g/l kyanid sodný
15 g/l hydroxid sodný

Když se do oplachovací nádrže dostane 1 litr měďnaté lázně, potřebuje se k vysrážení rozpustných kyanidů:

161 g chloridu měďného.

Hmotnost zpět získaného materiálu je potom 210 g kyanidu měďného. Hodnota získaného materiálu je tedy 2,1násobně vyšší než hodnota materiálu použitého ke zpětnému získávání.

Voda po zpracování neobsahuje žádné kyanidy a žádné těžké kovy. Zůstává pouze chlorid sodný v rozpustné formě, který není problémem při čištění odpadní vody.

Oba příklady dobře ukazují technickou a hospodářskou hodnotu způsobu podle vynálezu.

Tradiční způsoby zpracování kyanidů ve vodě ukazují dále uvedené spotřeby chemických produktů při rozkladu kyanidů bez zpětného získávání:

1. případ:

Na 1 litr zinkové lázně se spotřebuje:

360 g chloru
410 g hydroxidu sodného

2. případ:

Na litr měďnaté lázně se spotřebuje:

430 g chloru
490 g hydroxidu sodného

Ve většině zemí jsou měď, zinek, kadmium, stříbro, zlato a kyanid dováženy materiály, a proto se musí zamezovat ztrátám těchto produktů i v oplachovacích vodách elektrochemického průmyslu (galvanotechnice).

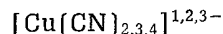
Pro galvanotechnický průmysl je problémem dodržovat normy dané veřejnými kontrolními orgány, které zodpovídají za zachování a ochranu prostředí, a které vyžadují dostatečné a úplné zpracování chemických průmyslových odpadních vod.

Velká jedovatost kyanidů je velmi dobře známá a tím jsou pochopitelně dány přísné a nutné kontroly veřejných orgánů v galvanotechnickém průmyslu.

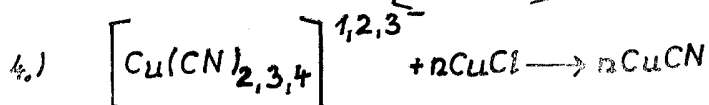
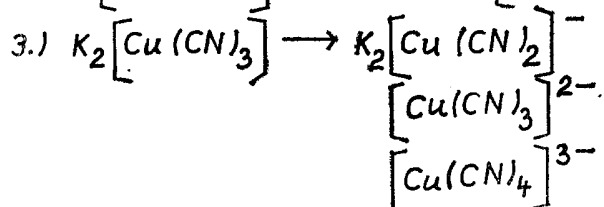
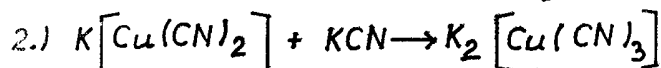
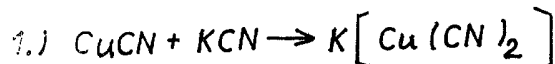
Způsob podle vynálezu je tedy jediný, který umožňuje zpracování kyanidových odpadních vod, přičemž uživateli vzniká zpětným získáním materiálu zisk. Optickou kontrolou způsobu se také ušetří přístroje a tím velké náklady. Mimoto se zabrání znečištění prostředí.

Způsob získávání kyanidů z odpadních vod kyanidových procesů elektrolytického vylučování kovů podle vynálezu se může používat i pro jiné způsoby zpětného získávání kyanidů, přičemž je jeho hodnota pro chemii a elektrochemii nesporná ve všech zemích.

Dále uvedené čtyři chemické rovnice ukazují vznik nerozpustného kyanidu měďného (CuCN) rozpuštěným kyanidem draselným (KCN) za vzniku komplexní soli rozpustného kyanidu mědi. Dále je patrné, jak rozpustná komplexní sůl kyanidu mědi



přidáním chloridu měďného (CuCl) přechází v nerozpustný kyanid měďný při zpracování odpadní vody.

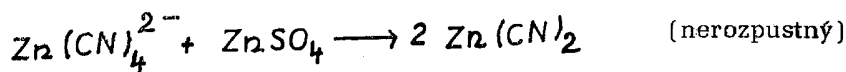


nerozpustný

U čtvrté rovnice nejsou žádné problémy zaměnit chlorid mědný (CuCl) síranem měďnatým (CuSO₄).

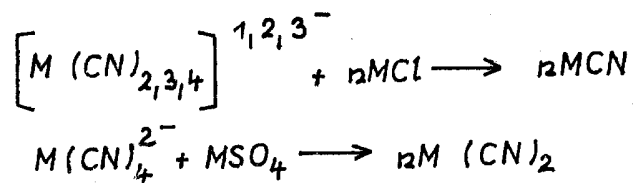
Použije-li se jako ná sada zinkových lázní nerozpustný kyanid zinečnatý Zn(CN)₂

s kyanidem sodným, tak se získá rozpustná komplexní sůl kyanidu zinku, která se v období zpracování odpadní vody může síranem zinečnatým vysrážet podle rovnice



Zevšeobecníme-li rovnici srážení a označíme-li symbolem M kov s atomovou hmotností mezi 60 a 200, mohou se podobně z

odpadních vod získat kyanidy s příslušnými kovy.



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání kyanidů z elektrolytických oplachovacích vod, které obsahují rozpustné kyanidy, vyznačený tím, že se do oplachovací vody přidají kovové soli, kterými se rozpustné kyanidy převedou v kyanidy nerozpustné a tyto se potom oddělí dekantací nebo filtrací.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se přidají takové kovové soli, které odpovídají obsahu kyanidu oplachovací vody a kovů galvanické lázně.

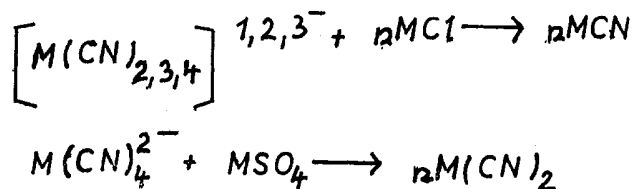
3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se celkový obsah kyanidů oplachovací vody převede v nerozpustnou sůl, potom se filtruje nebo dekantuje, sůl se promývá tak dlouho, až má promývací voda hustotu 1,006 nebo 0,9991 g/cm³ a tím se vysrážené kya-

nidy zbaví všech rozpustných součástí a mohou se opět přímo použít v galvanických lázních.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačený tím, že se přidají kovové soli, jejichž kovy mají atomovou hmotnost přes 60, a je-li třeba, přidají se soli, plyny a/nebo kyseliny, které změní mocenství kovových iontů ve vodě a/nebo se spolu přidají soli a/nebo kyseliny ke korekci hodnoty pH vodného prostředí.

5. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačený tím, že se použijí kapaliny obsahující kyanidy z elektrolýzy zinku, mědi, kadmia, stříbra nebo zlata nebo jejich slitin.

6. Způsob podle bodů 1 až 5 vyznačený tím, že srážení probíhá podle rovnice



příčemž M představuje kov s atomovou hmotností 60 až 200.

7. Způsob podle bodů 1, 2, 3, 4, 5 a 6 vyznačený tím, že se kyanidy v oplachovacích vodách měďnatých lázní srážejí při hodnotě pH 1,5 až 4,0, výhodně při hodnotě pH 2,0, přičemž se přidávkem hydrosiřičitanu sodného NaHSO₃ hodnota pH změní z alkalického rozmezí na kyselé rozmezí, výhod-

ně na hodnotu pH 2,0 bez přídavku kyseliny chlorovodíkové HCl, zatímco se, je-li třeba, současně změní mocenství mědi, kde má být sraženina kyanidu měďného CuCN.

8. Způsob podle bodů 1, 2, 3, 4, 5 a 6 vyznačený tím, že se kyanidy z oplachovacích vod kadmiových lázní srážejí ve dvou stupních, přičemž se v prvním stupni musí roz-

tok zředit na obsah menší než 17 g/l kyanidu kademnatého, přičemž se potom vysráží volný kyanid a kyanid vázaný s kadmíem ve formě nerozpustného kyanidu zinečnatého $\text{Zn}(\text{CN})_2$ přidavkem ekvivalentního množství zinkové soli a ve druhém stupni se z oplachovací vody vysráží iony kadmia přidavkem uhličitanu sodného nebo sirníku sodného nebo jiného chemického produktu ve formě nerozpustné soli kadmia.

9. Způsob podle bodů 1, 3 a 4 vyznačený tím, že se přidávají soli zinku, výhodně síran zinečnatý k některé oplachovací kapalině z povrchového opracování kovů nebo z kalírny kovů, nebo k rozpuštěným průmyslovým odpadům, které obsahují kyanidy, za účelem vysrážení rozpustných kyanidů ve formě nerozpustného kyanidu zinečnatého.