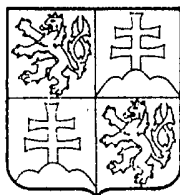


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATÍVNA  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

270 844

(21) PV 5769-88.B  
(22) Prihlášené 25 08 88

(40) Zverejnené 13 12 89  
(45) Vydané 04 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 02 F 1/58  
C 02 F 1/62  
C 02 F 1/64

(75) Autor vynálezu LÜBKEOVÁ SOŇA prom.pharm.CSc., BRATISLAVA,  
HOVÁK JÁN ing.CSc.,  
PROCHÁZKA KAREL, RAKOVNÍK

(54) Spôsob odstraňovania kovových iónov Cu(II),  
Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II),  
Sr(II), La(III),  $UO_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných  
roztokov

(57) Podstatou spôsobu odstraňovania kovo-  
vých iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II),  
Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), La(III),  
 $UO_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov s následnou  
regeneráciou použitého tenzidu je, že sa ten-  
zidmi typu C-alkylamidov kyseliny etylén-  
diamintetraoctovej s alkylom  $C_6$  až  $C_{20}$  pô-  
sobí na vodné roztoky kovov tak, aby pomer  
tenzidu a kovu bol 1:1 až 3 v rozsahu pH 1  
až 7, pričom vzniká separovateľná zrazenina  
komplexu kovu s tenzidom buď priamo, alebo  
sa potrebné pH pre tvorbu zrazeniny dosiahne  
prídavkom minerálnych kyselín ako sú kyseli-  
na sírová, kyselina dusičná, kyselina chlo-  
rovodíková a následným prídáním uvedených  
minerálnych kyselín v koncentrácii 1 až 5  
 $mol.dm^{-3}$  izolovanej zrazenine komplexu sa  
izoluje kovový ión vo forme rozpustnej anor-  
ganickej soli za súčasného vyzrážania pô-  
vodného tenzidu. Uvedeným spôsobom sa od-  
stráni z vodných roztokov kovov 80 až  
99,9 % hmot. kovu a následnou regeneráciou  
tenzidu je možné získať pre opakované po-  
užitie 90 až 99 % hmot. pôvodného tenzidu.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania kovových iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), La(III),  $\text{UO}_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov.

V súčasnosti sa k odstraňovaniu kovových iónov z vodných roztokov používajú viaceré spôsoby: metódy extrakčné - Morrison G.H., Freiser H.: Extrakčné metódy v analytickej chémii, SNTL, Praha (1962); Calligaro L., Mantovani A., Belluco U., Acampora M.: Polyhedron 2, 1189 (1983); Malát M.: Fresenius Z. Anal. Chem. 297, 497 (1979); Pakalns P.: Water Res. 15, 7 (1981); Chakravorty V., Dash K.G., Mohanty S.R.: Radiochem. Acta 40, 89 (1986); Grimm R., Kolařík Z.: Inorg. Nucl. Chem. 36, 189 (1974); Schepper A.: Hydrometallurgy 4, 285 (1979). V klasickej extrakcii prítomnosť tenzidov ovplyvňuje vlastnosti medzifázového povrchu, čím sa môže negatívne ovplyvniť rýchlosť extrakcie a extrakčná účinnosť Huttin-ger K.J., Schegk J.R.: Chem. Ing. Tech. 53, 574 (1981); Ossec - Asare K.: Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC '83, Denver 278 (1983). Pri použití tenzidu ako súčasti vodnej fázy v extrakcii pozoruje sa interferencia tenzidu s oboma fázami za vzniku emulzií, čo celý proces negatívne ovplyvňuje - Pakalns P.: Water Res. 15, 7 (1981). Iónový flotačný proces zahŕňa prídavok iónogenného tenzidu k roztokom iónov opačného náboja. Prebublávaním systému vzduchom alebo dusíkom sa tenzid adsorbuje spolu so separovanou zložkou na povrchu bublín a takto sa z roztoku oddeľuje - Berg E.W., Downey D.M.: Anal. Chim. Acta 120, 237 (1980); 121, 239 (1980); 123, 1 (1981); Lieam- Fang-Wu, Rui-Chim-Kuo, Shang-Da Huang: J. Chines. Chem. Soc. 27, 165 (1980). K izolácii rady kovov boli použité chelatačné sobenty: Kálalová E., Radová Z., Ulbert K., Kálal J., Švec F.: Europ. Polym. J. 13, 299 (1977); Radová Z., Kálalová E., Kálal J., Kukuškin Ju.N., Šimanová S.A., Konovalov L.V., Pak V.N.: Angew. Makromol. Chem. 81, 55 (1979); Kálalová E.: Chem. Prům. 31, 70 (1981). Ekonomickému využitiu týchto metód v mnohých prípadoch bráni nevratnosť sorpčného procesu, použitie elučných kyselín o vysokej koncentrácii alebo vyhrievanie kolón pre zvýšenie efektu desorpcie kovov: Kanert G.A., Chow A.: Anal. Chim. Acta 78, 375 (1975). Pre získavanie kovov využíva sa aj technika iónomeničov: Brajter K., Slonawska K.: Talanta 27, 745 (1980); Korkisch J.: Analytical techniques in environmental chemistry, Pergamon Press, 449 (1981). Pri viacstupňovej separácii je iónovýmenný proces kombinovaný s inými prekoncentračnými technikami - ako je odparovanie alebo extrakcia.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom odstraňovania kovových iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), La(III),  $\text{UO}_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov s následnou regeneráciou použitého tenzidu, ktorého podstatou je, že na vodný roztok s obsahom kovových iónov sa pôsobí tenzidom typu C-alkylamidov kyseliny etylén-diamíntetraoctovej s alkylom  $\text{C}_6$  až  $\text{C}_{20}$  v molárnom pomere tenzid : kov = 1:1 až 3 v rozsahu pH 1 až 7 za vzniku separovateľnej zrazeniny komplexu kovu s tenzidom, ku ktorej sa pridá 1 až 5 mol.dm<sup>-3</sup> minerálnej kyseliny ako kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, pričom kovový ión sa izoluje vo forme rozpustnej anorganickej soli a tenzid sa oddelí vo forme zrazeniny. Prídavkom minerálnej kyseliny ako je kyselina sírová, dusičná alebo chlorovodíková sa môže upraviť pH vodného roztoku kovov.

Postup podľa vynálezu je demonštrovaný na príkladoch.

#### Príklad 1

K vode obsahujúcej  $3,75 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> Cu(II) sa pridá  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> sodnej soli tenzidu okta-decylamid kyseliny etylén-diamíntetraoctovej. V takto pripravenom roztoku o pH 6,4 vytvára sa priamo zrazenina komplexu kovu s tenzidom, ktorá sa separuje v sedimentačnej nádrži. Doba sedimentácie je 5 až 30 minút. Po oddelení zrazeniny sa obsah Cu(II) vo vode zníži o 98 % hmot.. Z izolovanej zrazeniny možno prídavkom kyseliny sírovej  $\text{c}/\text{H}_2\text{SO}_4/ = 2$  mol.dm<sup>-3</sup> regenerovať 99 % hmot. pôvodného tenzidu, ktorý sa oddelí ako zrazenina od súčasne získanej soli kovu a môže sa opakovane využiť k ďalšiemu procesu zrážania kovových iónov.

## Príklad 2

K vode kontaminovanej s  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  Cd(II) sa pridá ekvivalentné množstvo sodnej soli tenzidu dodecylamid kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po okyselení s  $\text{HNO}_3$  na pH 2,7 sa vytvára filtrovateľná zrazenina komplexu kovu s tenzidom. Doba sedimentácie zrazeniny je 5 až 15 minút. Po oddelení zrazeniny (filtráciou, resp. odstredením) obsah kovu vo vode sa zníži o 80 až 91 % hmot.. Získanú zrazeninu možno okyseliť prídavkom HCl v koncentrácii  $5 \text{ mol.dm}^{-3}$ , pričom tenzid sa zregeneruje na 90 až 98 % hmot. a oddelí sa od roztoku súčasne získanej anorganickkej soli kovu vo forme zrazeniny. Oddelená zrazenina tenzidu sa môže využiť opakovane k ďalšiemu procesu zrážania kovového iónu.

## Príklad 3

K vode obsahujúcej  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  Th(IV) sa pridá  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  sodnej soli dodecylamidu kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Pri pH 2,9 vytvára sa po okyselení s  $\text{HNO}_3$  filtrovateľná zrazenina kovu s tenzidom, ktorá sedimentuje v priebehu 5 až 15 minút. Po oddelení zrazeniny obsah kovu vo vode sa zníži o 80 až 85 % hmot.. Z izolovanej zrazeniny možno prídavkom kyseliny sírovej  $\text{c/H}_2\text{SO}_4/ = 3 \text{ mol.dm}^{-3}$  regenerovať 90 až 98 % hmot. pôvodného tenzidu, ktorý sa oddelí ako zrazenina od súčasne získanej soli kovu a môže sa opakovane využiť k ďalšiemu procesu zrážania kovových iónov.

## Príklad 4

K vode obsahujúcej  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$  Hg(II) sa pridá toľko sodnej soli dodecylamidu kyseliny etyléndiamíntetraoctovej, aby pomer tenzidu a kovu bol 1:1 až 2. Po úprave pH roztoku s  $\text{HNO}_3$  na pH 1 až 6 vytvára sa zrazenina kovu s tenzidom. Po oddelení zrazeniny filtráciou zníži sa obsah Hg(II) v roztoku maximálne o 91 % hmot.

## Príklad 5

K vode obsahujúcej  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$  Pb(II) sa pridá ekvivalentné množstvo sodnej soli dodecylamidu kyseliny etyléndiamíntetraoctovej. Po okyselení s  $\text{HNO}_3$  vytvára sa pri pH 1,9 zrazenina Pb(II) s tenzidom. Po oddelení zrazeniny filtráciou zníži sa obsah Pb(II) v roztoku o 90 % hmot.

Separácia kovových iónov s použitím chelátových tenzidov typu C-alkylamidov kyseliny etyléndiamíntetraoctovej pri jednoduchej izolovateľnosti chelátov kovu, vysokej výťažnosti procesu v prepojení s možnosťou vysokého stupňa regenerácie pôvodných zložiek možno využiť ako jednoduchú a ekonomicky výhodnú metódu v oblasti dekontaminácie odpadových vôd a kontaminovaných povrchov, vo vzťahu k ochrane životného prostredia i ako metódu získavania kovov z priemyselných odpadov.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob odstraňovania kovových iónov Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), La(III),  $\text{UO}_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov s následnou regeneráciou použiteľného tenzidu, vyznačujúci sa tým, že na vodný roztok s obsahom kovových iónov sa pôsobí tenzidom typu C-alkylamidov kyseliny etyléndiamíntetraoctovej s alkylom  $\text{C}_6$  až  $\text{C}_{20}$  v molárnom pomere tenzid : kov = 1 : 1 až 3 v rozsahu pH 1 až 7 za vzniku separovateľnej zrazeniny komplexu kovu s tenzidom, ku ktorej sa pridá 1 až 5  $\text{mol.dm}^{-3}$  minerálnej kyseliny ako kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková pričom kovový ión sa izoluje vo forme rozpustnej anorganickkej soli a tenzid sa oddelí vo forme zrazeniny.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pH sa upravuje prídavkom minerálnych kyselín ako sú kyseliny sírová, kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná.