



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 400 928 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2077/94

(51) Int.Cl.⁶ : BOLD 11/04

(22) Anmeldetag: 9.11.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1995

(45) Ausgabetag: 25. 4.1996

(56) Entgegenhaltungen:

EP 141313A1 US 5051186A US 5192418A US 4652352A
WO 93/06262A1

(73) Patentinhaber:

AVR ABFALLVERWERTUNGS- UND
ROHSTOFFWIEDERGEWINNUNGS-GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1220 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

OLBRICH REINHARD DIPLO.ING.
HADERSDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).
NEUGEBAUER ALFRED DIPLO.ING. DR.
WIEN (AT).
KÖHLEIN JOHANNES ING.
WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR AUFARBEITUNG VON ZINK/EISENHALTIGEN ALTSÄUREN

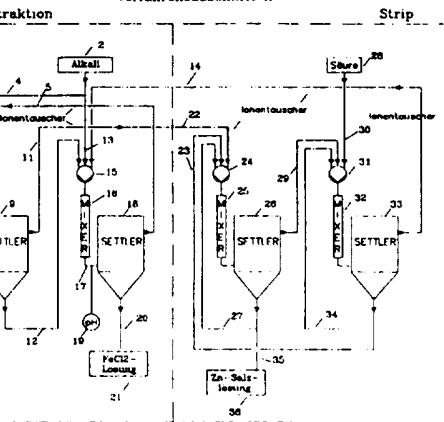
(57) Vorgestellt wird ein Verfahren zur Aufbereitung von Altsäuren (Beizen) aus Feuerverzinkereien und Galvanikbetrieben. Diese Säuren enthalten im wesentlichen Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} und freie Salzsäure. Der Zweck des Verfahrens ist, die beiden Hauptmetallkomponenten Zn^{2+} - als $ZnCl_2$ oder $ZnSO_4$ - und Fe^{2+} / Fe^{3+} als $FeCl_2$ / $FeCl_3$ getrennt in einer gegenüber der Ausgangskonzentration erhöhten Konzentration und/oder bestimmten Reinheit herzustellen.

Das zu diesem Zweck eingesetzte Verfahren ist die Solventextraktion (Flüssig-flüssig-Extraktion) in einer Mixer-Settler (Mischer-Abscheider)-Anlage. Bevor die Altsäure einer Extraktion unterworfen wird, ist diese zur Entfernung von Tensiden über geeignete Adsorptionsmittel zu filtrieren und anschließend Fe^{3+} zu Fe^{2+} zu reduzieren.

Die Extraktion wird in zwei Stufen durchgeführt: im ersten Verfahrensabschnitt A (Bild 1) wird Zn^{2+} aus der Altsäure entfernt und im zweiten Verfahrensabschnitt B (Bild 2) Fe^{2+} . An jede Extraktionsstufe schließt ein Strip (Reextraktion) an. Dabei wird gleichzeitig der Ionentauscher regeneriert und kann dann wiederum für die jeweilige Extraktion eingesetzt werden.

METALLRÜCKGEWINNUNGSANLAGE

Verfahrensabschnitt A



B
AT 400 928

AT 400 928 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von zink- und eisenhaltigen Altsäuren mittels Solventextraktion (Flüssig-flüssig-Extraktion). Diese Altsäuren fallen in Feuerverzinkereien und Galvanikbetrieben an. Die darin enthaltenen Hauptkomponenten sind Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} und freie Salzsäure.

- 5 Zur Zeit werden diese Altsäuren durch Kalk- oder Natronlaugenfällung behandelt und der dabei anfallende Metallhydroxidschlamm deponiert. Es sind aber auch Verfahren bekannt, die obige Altsäuren mittels Solventextraktion aufarbeiten. Die Schwierigkeiten des in EP 0 382 709 A1 beschriebenen Verfahrens ist die mangelnde Selektivität bedingt durch die Gesamtmetallextraktion im ersten Verfahrensschritt.
- 10 Ein weiteres Verfahren - AT 392 803 B - hat zwecks Konzentrierung der Metalle einen Fällungsschritt vor die Solventextraktion geschaltet, in der anschließend die Suspension behandelt wird.
- 15 Der erfindungsgemäße Vorteil des in der Folge beschriebenen Verfahrens liegt in der selektiven Wiedergewinnung der beiden Metalle derart, daß diese aufgrund ihrer Reinheit und Konzentration wieder in industriellen Prozessen eingesetzt werden können.

Zur Solventextraktion werden flüssige Kationentauscher, die eine sehr geringe Löslichkeit in wäßrigen Systemen aufweisen eingesetzt.

- 15 Vorbehandlung der Altsäuren (Beize):

Um die emulsionsfördernde Wirkung von Tensiden in den Altbeizen zu verhindern werden diese über Aktivkohle filtriert.

- 20 Zur Verbesserung der Zn^{2+}/Fe^{2+} -Trennung ist es angebracht den Fe^{3+} -Anteil soweit wie möglich zu reduzieren. Dies wird durch Reduktion mittels metallischem Eisen oder Zink erzielt.

Verfahrensabschnitt A (Zinkstufe):

- 25 Dieser Abschnitt besteht aus einem Extraktions- und einem Strip-Teil (Reextraktion). Kennzeichnend für diesen Abschnitt ist der geschlossene Ionentauscherkreislauf.

Zinkextraktion:

- 30 Die Extraktion von Zn^{2+} aus der Beize ist vorteilhafterweise im Gegenstrom zum Ionentauscher und zumindest in 2 Stufen zu führen. Der dabei einzustellende pH-Wert hat deutlich unter dem für die nachfolgende Eisenionenextraktion zu liegen. Der optimale pH-Wertbereich liegt zwischen 0,6-2,0.

Die Beschreibung des Verfahrens erfolgt analog Schema 1.

- Beize (1) wird über Leitung 3, vorbeladener Ionentauscher aus Abscheider 18 über Leitung 5 und Alkali (2) über Leitung 4 gemeinsam durch eine Pumpeneinheit 6 (1-3 Pumpen) in eine Mischeinheit 7 und anschließend über Leitung 8 in Abscheider 9 gepumpt. Die Menge des über Leitung 4 dosierten Alkalis wird über eine pH-Messung (10) in Leitung 8 geregelt.

Dieser Teil der Extraktion führt durch sein hohes Angebot an Zinkionen zur Vollbeladung des bereits vorbeladenen Ionentauschers, der in der Folge über Leitung 11 dem Strip zugeführt wird.

- 40 Die in Abscheider 9 anfallende metallarme wäßrige Phase wird über Leitung 12 gemeinsam mit Alkali (Leitung 13) und regeneriertem Ionentauscher aus Abscheider 33 über Leitung 14 mittels Pumpeneinheit 15 (1-3 Pumpen) in eine Mischeinheit 16 und in der Folge über Leitung 17 in Abscheider 18 gepumpt. Die Menge des über Leitung 13 dosierten Alkalis wird über eine pH-Messung (19) in Leitung 17 geregelt. Durch die Zusammenführung regenerierten Ionentauschers und Metallionen im Unterschuß wird eine nahezu vollständige Zinkionenextraktion erreicht und eine von Zink weitestgehend befreite Eisenchloridlösung erhalten. Diese dient als Ausgangsmaterial für Verfahrensabschnitt B und wird über Leitung 20 in Behälter 21 zwischengelagert.

Abschnitt D (Zinkstrip)

- 50 Der in der Folge beschriebene Zinkstrip ist so ausgelegt, daß mit einer vorgegebenen Säurekonzentration die höchstmögliche Zinkkonzentration bei gleichzeitiger Vollregeneration des Ionentauschers erzielt werden kann. Damit ist es möglich Zinkkonzentrationen von mindestens 120g/l bei Stripping mit Schwefelsäure und 150g/l bei Salzsäure zu erhalten. Prinzipiell ist ein einstufiger Säurestrip durchführbar. Jedoch ist die dabei erzielbare Regeneration bei den vorgenannten Ansprüchen nicht vollständig. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen die Reextraktion in 2 Stufen im Gegenstrom zu führen. Als Sicherheitstufe kann noch eine dritte Säurestufe nachgeschaltet werden.

AT 400 928 B

- Beladener Ionentauscher über Leitung 22 und niedrigkonzentierte Zinkchloridlösung (23) werden gemeinsam durch Pumpeneinheit 24 (1-3 Pumpen) in die Mischeinheit 25 und anschließend in Abscheider 26 gepumpt. Zur Verbesserung des Ionentauscher/Stripsäure-Verhältnisses wird Striplösung über Leitung 27 im Kreis gefahren, sodaß ein Verhältnis von ca. 1:3 erzielt wird. Ein dem Zulauf an frischer Säure (28) entsprechender Anteil Zinkchloridlösung wird kontinuierlich über Leitung 35 in Behälter 36 ausgeschleust.
- 5 Da dieser Schritt nur auf die Vollbeladung der Zinkchloridlösung abzielte ist im nächsten die totale Regeneration zu erfüllen.
- Zu diesem Zweck wird Ionentauscher aus Abscheider 26 über Leitung 29 mit frischer Säure (28) über 30 mittels Pumpeneinheit 31 (1-3 Pumpen) in Mischer 32 und anschließend in Abscheider 33 gepumpt.
- 10 Zur Verbesserung des Ionentauscher/Stripsäure-Verhältnisses wird Striplösung über Leitung 34 im Kreis gefahren, sodaß ein Verhältnis von ca. 1:3 erzielt wird. Ein dem Zufluß an frischer Säure entsprechender Anteil wird kontinuierlich über Leitung 23 von Pumpeneinheit 24 abgezogen.
- Die Reinheit des nach dieser Stufe erhaltenen Ionentauschers ist in der Regel ausreichend, um wiederum in der Zinkextraktion (Leitung 14) eingesetzt werden zu können.

15

Verfahrensabschnitt B (Eisenstufe)

Diesem Abschnitt dient als Ausgangsmaterial die in der Zinkstufe angefallene Eisenchloridlösung. Das Verfahren zur Eisenextraktion unterscheidet sich von der Zinkextraktion nur durch den höheren pH-Wert für 20 die Extraktion ansonsten sind die beiden Verfahren ident. Dies gilt insbesondere bei Verwendung des gleichen Ionentauschers in beiden Verfahrensabschnitten.

Die Endprodukte dieses Abschnittes sind ein weitestgehend von Metallen befreites Abwasser (21) und eine gegenüber der eingesetzten Lösung höher konzentrierte Eisenchloridlösung.

Die Erfindung ist nicht auf oben dargestellte Ausführung beschränkt.

- 25 Die Mixer-Settler-Einheiten können auch durch Kolonnen ersetzt werden. Auch ist die Anzahl der Extraktions- und Stripstufen nicht festgelegt. Weiters ist es nicht zwingend erforderlich in beiden Verfahrensabschnitten die gleichen Ionentauscher zu verwenden.
- Zur Entfernung der störenden Tenside in den Altsäuren können neben Aktivkohle jedes andere geeignete Adsorptionsmittel eingesetzt werden.
- 30 Die Erfindung ist nicht beschränkt auf die gemeinsame oder hintereinandergeschaltete Durchführung beider Verfahrensabschnitte A und B.

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren zur selektiven Reinigung und/oder Rückgewinnung von Zink- und/oder Eisenionen aus Altsäuren mittels Solventextraktion, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Altsäure zuerst die Zinkionen in einem eigenen Ionentauscherkreislauf extrahiert und gestript werden und bei Bedarf aus der im Verfahrensabschnitt A anfallenden Eisenchloridlösung (21) die Eisenionen in einem getrennten Ionentauscherkreislauf (Verfahrensabschnitt B) - bei einem gegenüber dem Verfahrensabschnitt A veränderten pH-Wert - extrahiert und gestript werden.
- 40
2. Verfahren nach Anspruch 1.), **dadurch gekennzeichnet**, daß eines oder beide Metallionen - bei einer Ausgangskonzentration von max. 120g/l je Komponente - in einer gegenüber der Ausgangslösung erhöhten Konzentration wiedergewonnen wird.
- 45 3. Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.), **dadurch gekennzeichnet**, daß der Fe³⁺-Anteil in Altbeizen vor dem Einsatz in der Solventextraktion zu Fe²⁺ reduziert wird.
- 50 4. Verfahren nach Anspruch 1.) bis 3.), **dadurch gekennzeichnet**, daß störende Tenside in den Altsäuren vor dem Einsatz in der Solventextraktion entfernt werden.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

METALLRÜCKGEWINNUNGSANLAGE

Verfahrensschritt A

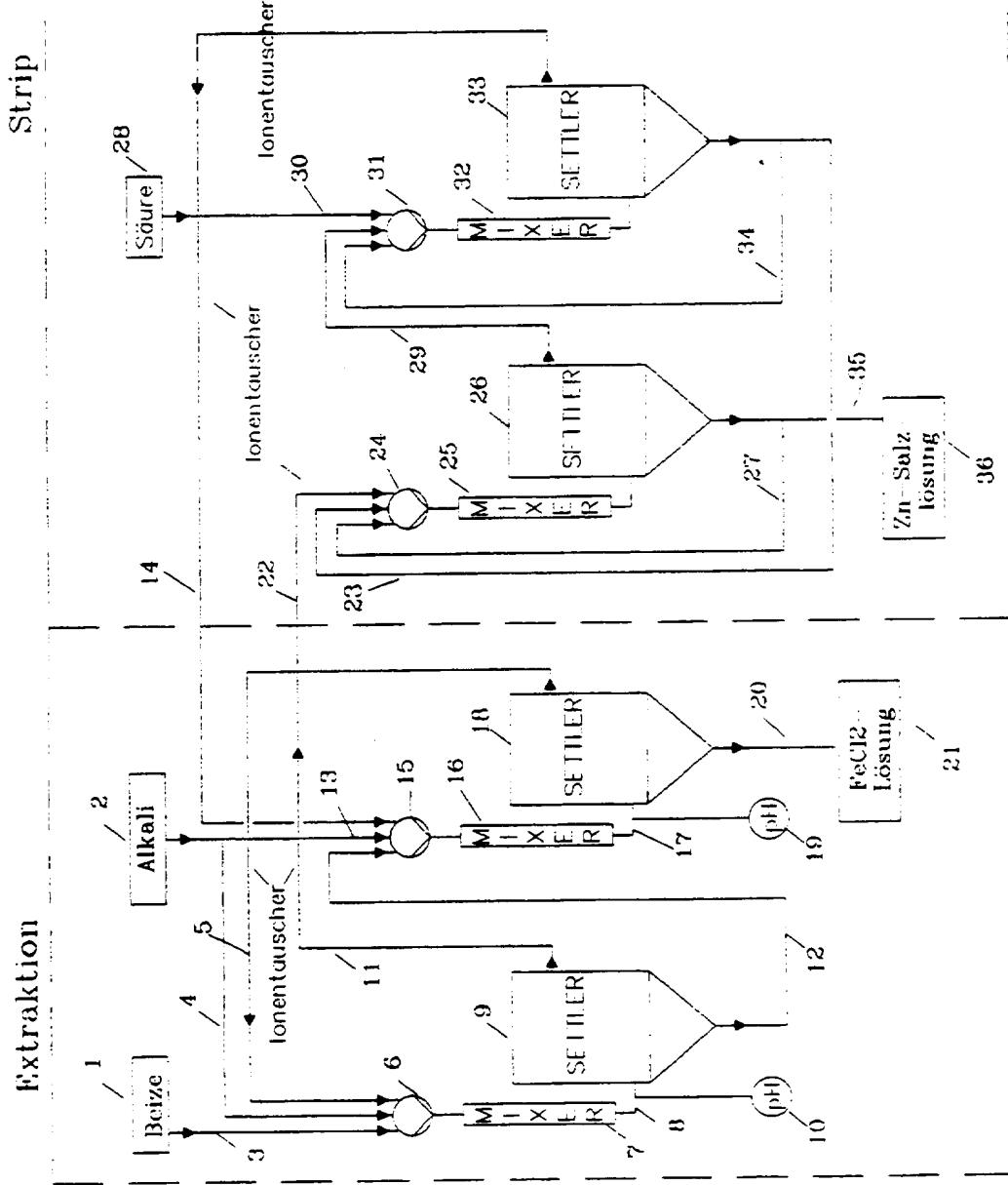


Bild 1

METALLRÜCKGEWINNUNGSANLAGE
Verfahrensabschnitt B

