



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254463

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 02 F 1/46,
C 02 F 11/00

(22) Přihlášeno 01 11 85

(21) PV 7808-85

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)
Autor vynálezu

RUML VLADIMÍR dr. CSc., SOUKUP MILOSLAV ing. CSc.,
GRÜNER KAREL dr., PRAHA

(54) Způsob separace kovů z odpadních polymetalických kalů v kovoprůmyslu

Postup umožňuje separovat kovy zinek, měď, kadmium, nikl, a chrom z řídké suspenze předem upravených polymetalických kalů z povrchových úprav elektrolýzou v tříkomorovém elektrolyzátoru s odděleným katodovým a anodovým prostorem. Elektrolýza probíhá migrací iontů kovů ze středního prostoru elektrolyzátoru do katodového prostoru při diferencovaných konstantních potenciálech nebo konstantního proudu a při upraveném pH anorganickými kyselinami, zásadami, nebo komplexotvornými látkami typu thiosulfátů a kyanidů. Postup získávání kovů z polymetalických kalů se uplatní ve strojírenských závodech, které mají ve svém technologickém postupu galvanické pokovování.

Likvidace kalů vznikajících při zneškodňování odpadních vod z povrchových úprav kovů v kovoprůmyslu je ekologický a ekonomický problém. Překážkou pro využití kovů je jejich smíšení a nesnadný způsob separace. V kalech jsou přítomny málo rozpustné sloučeniny kovů mědi, zinku, kadmia, niklu, chromu, železa, manganu, popř. další doprovodné látky. Hutní zpracování kalů se dosud nepodařilo realizovat, protože koncentrace kovů v kalech je příliš nízká a doprovodné látky jsou pro metalurgické zpracování nežádoucí. Pro kaly obsahující minimálně 15 % hmot. mědi, niklu a zinku byl již vypracován hydrometalurgický způsob jejich získávání ze směsi. Způsob je založen na loužení kalů kyselinou a amoniakem a následné extrakci do fáze organických rozpouštědel. Reextrakcí z této fáze se získají sírany uvedených kovů. Způsob neuvádí izolaci kadmia, chromu a dalších kovů.

Využití kalů k výrobě nerozpustných pevných bloků připravených smíšením se sádrou, pískem nebo cementem se realizují jen vyjíměčně. Využití kalů jako hnojivo není pro vysoký obsah stopových prvků vždy vhodné z hlediska ochrany životního prostředí. Odvodněné kaly se obvykle ukládají na skládky, což je způsob značně nákladný. Kaly s menším obsahem kovů lze likvidovat také fixací kovů do silikátového skeletu na sklovitou resistantní formu.

Ukládání kovů na skládkách může být za jistých podmínek z hlediska životního prostředí závadné. Hydroxidy a uhličitany kovů v kalech jsou sice ve vodě málo rozpustné, avšak ve styku s kyselinou nebo zásadou mohou přecházet do roztoku. Vyšší obsah těžkých kovů je nebezpečný pro růst rostlin a může kontaminovat spodní i povrchové vody.

Opadní kaly s variabilním obsahem kovů vyžadují speciální způsob řešení, jehož realizace musí být poměrně jednoduchá s přihlédnutím na podmínky strojírenských závodů. Současně je nutné dosáhnout vysoké účinnosti a selektivity separačních metod při získávání kovů.

Zpravidla nízký obsah kovů v kalech (do 5 % hmot.) neumožňuje ekonomické využití extrakčních metod vzhledem k zadržování kovových iontů ve sraženinách hydroxidů a jejich nízké koncentraci v získaných roztocích.

Způsob podle vynálezu vychází z předpokladu, že ekvimolární přídavek vhodných roztoků na bázi kyselin, zásad anebo komplexotvorných činidel vytváří roztok příslušných kovových solí. Soli vznikají rozpuštěním kovových hydroxidů a uhličitánů. Při rozpouštění hydroxidů se bere zřetel na jejich hydrolytické vlastnosti a rozmezí pH při jejich rozpuštění ve směsi.

Separace kalů se provádí přímo z řídké suspenze odpadních polymetalických kalů předem upravených přidávkou roztoků anorganických kyselin, zásad nebo komplexotvorných thiosulfátů a kyanidů v elektrolytické vaně, která je tříkomorová s odděleným katodovým a anodovým prostorem (textilní plachetky apod.) s malým průtokovým odporem. Průniku kalu do komory je zabráněno kalolisovými plachtami upevněnými mezi dvě perforované, např. novodurové desky, asbestem, vrstvou křemenného písku mezi plachtami apod. Střední prostor je vyplněn polymetalickým kalem. Elektrolýza probíhá při konstantním proudu nebo potenciálu při zařazeném potenciálu. Úprava pH do rozmezí 4 až 10 se provádí pH-statem.

V katodovém prostoru se vylučují kovy v elementární formě nebo sumárně ve formě slitin, v kompaktním nebo práškovém stavu podle podmínek elektrolýzy.

V anodovém prostoru se oxiduje chrom na chroman.

Anody mohou být uhlíkové, titan-platinové, nerezové apod. Jako katody lze použít všechny běžné kovy používané v galvanostegii.

Postup umožňuje separovat kovy přímo ze suspenze bez předchozí úpravy mletím, rozpouštěním a filtrací. Elektrolýza probíhá v suspenzi kalu migrací kovových kationtů v roztoku

ke katodě. Doba elektrolýzy závisí na koncentraci kovů v kalech a povaze elektrolytu. Zbytek kalů je možno využít dále např. v zemědělství, stavebnictví jako detoxikovanou zeminu se stopovým obsahem kovů.

Výhody postupu podle vynálezu spočívají v tom, že se

- umožňuje provádět separaci kovů z polymetalických kalů přímo ze suspenze bez předchozí úpravy, dělení nebo izolace složek,
- umožňuje dělení kovů podle jejich elektrochemických potenciálů za konstantního napětí nebo dělení za konstantního proudu,
- elektrolytická vana je tříkomorová s odděleným prostředním prostorem průlinčitými stěnami z libovolného materiálu odolného vůči slabě kyselým nebo alkalickým roztokům s dostatečnou velikostí pórů,
- v katodovém i anodovém prostoru lze upravovat koncentraci vodíkových iontů pH-statem s tím vytvářet příznivé podmínky při elektrolytickém dělení kovů,
- podmínky separace lze libovolně volit podle povahy kalů, složení apod.; elektrolýza může probíhat v kyselém nebo alkalickém prostředí i za přítomnosti komplexotvorných látek
- způsob je ekonomický, neboť nevyžaduje úplné rozpouštění kalů, nýbrž pouze některých složek v určitém intervalu pH
- kovy se mohou získávat v elementárním stavu nebo ve slitině podle podmínek elektrolýzy; forma vylučovaného kovu může být prášková nebo kompaktní,
- zařízení je jednoduché, účinné a lze jej instalovat v kterémkoliv provozu povrchových úprav na stávající zařízení
- způsob je vhodný pro separaci kovů z polymetalických kalů i při nízkém obsahu složek, řádově v jednotkách procenta.

P ř í k l a d 1

Složení odpadního kalu v % hmot.:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,6
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	57,8
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	24,4
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	11,0
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1,4
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	1,3

100 kg předem upraveného zahuštěného a zhomogenizovaného kalu s obsahem 30 % hmot. sušiny se umístí do středního prostoru elektrolytické vany a za stálého míchání se přidává zředěná kyselina sírová v konc. 1 mol.l^{-1} až do dosažení pH 5 až 5,5. Po vyrovnaní hladin roztoku ve všech komorách se provede elektrolýza mědi konstantním proudem hodnoty 2 A.dm^{-2} . Zinek se vyloučí na katodě po přidavku roztoku hydroxidu amonného v konc. 1 mol.l^{-1} do katodového prostoru při hodnotě pH 8 až 9 konstantním 12 A.dm^{-2} . Účinnost vyloučení kovů je 99,6 až 99,8 % hmot. Katoda je měděná, zinková a anoda grafitová. Doba elektrolýzy 7 h.

P ř í k l a d 2

Složení odpadního kalu v % hmot.:

Cr	3,5
Ni	2,8
Cu	1,5
Fe	3,2
Al	0,5
$\text{Si}(\text{OH})_4$	4,0
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	9,2
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,5

100 kg předem upraveného zahuštěného a zhomogenizovaného kalu s obsahem 30 % hmot. sušiny se umístí do středního prostoru elektrolyzéry a za stálého míchání se přidává roztok kyseliny dusičné v konc. 1 mol.l^{-1} až do dosažení rozmezí pH 4 až 4,5. Po zahřátí na 40°C se provede elektrolýza mědi při konstantním proudu o hodnotě 1 A.dm^{-2} až do úplného vyloučení. Přídavkem roztoku zředěného roztoku hydroxidu amonného o konc. 1 mol.l^{-1} se upraví pH na hodnotu 9 až 9,5 a po výměně katody se vyloučí nikl proudem 2 A.dm^{-2} . Katoda i anoda jsou z nerez oceli. Elektrolýza probíhá při intenzivním míchání. V anodovém prostoru oxidace Cr^{3+} na Cr^{6+} . Účinnost vyloučení kovů je 99,7 až 99,8 % hmot. Doba elektrolýzy 4 h.

P ř í k l a d 3

Složení odpadního kalu v % hmot.:

Cu	2,8
Al	0,5
Fe	1,8
Pd, Pt	0,07

100 kg předem upraveného zahuštěného a zhomogenizovaného kalu s obsahem 30 % hmot. sušiny se umístí do středního prostoru elektrolyzéry a za stálého míchání se přidá roztok hydroxidu amonného v množství 1 až 1,5 litru a koncentrace 1 mol.l^{-1} . K roztoku se přidá ještě 1 až 1,5 kg pevného kyanidu draselného a po rozpuštění a vyrovnání roztoků v komorách se provede elektrolýza mědi při 60°C , napětí 2,2 až 2,6 V a proud. hustotě $0,5 \text{ A.dm}^{-2}$. Účinnost vyloučení mědi je 94,8 %. Doba elektrolýzy 3 h.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob separace kovů z odpadních polymetalických kalů v kovoprůmyslu vyznačený tím, že se kaly předem upraví přídavkem roztoků anorganických kyselin, zásad nebo komplexotvorných thiosulfátů a kyanidů a umístí se ve formě řídké suspenze do středního prostoru tříkomorového elektrolyzéry a po vyrovnání hladin roztoku v katodovém i anodovém prostoru se provede elektrolýza se stejnosměrným proudem při diferencovaných potenciálech od 0,1 do 3 V a hodnotách pH od 4 do 10 pro jednotlivé kovy.