



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

242349
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 55/00

(22) Prihlášené 29 04 85
(21) (PV 3093-85)

(40) Zverejnené 31 08 85

(45) Vydané 15 11 87

(75)
Autor vynálezu

DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA; BREZOVICKÝ JÁN ing., ŠALA;
PAŠEK JOZEF doc. ing. DrSc., PRAHA; MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA;
HANÁK MIROSLAV ing., BRATISLAVA; HALOMI MILAN ing., ŠALA

(54) Spôsob izolácie paládia z odpadových vôd po katalytickej hydrogenácii

1

2

Riešenie sa týka spôsobu izolácie paládia z odpadných vôd obsahujúcich paládium po katalytickej hydrogenácii, pričom na odpadové vody chemicky upravené na hodnotu pH menšiu ako 6 sa pôsobí vodorozpustnou soľou 2-merkaptobenzotiazolu za prítomnosti koagulačného činidla a vzniknutá zraženina obsahujúca paládium sa separuje známymi spôsobmi.

Spôsob je možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu izolácie paládia z odpadových vôd po katalytickej hydrogennácii s použitím katalyzátora obsahujúceho paládium, zrážaním vodorozpustnou soľou 2-merkaptobenzťiazolu s následnou separáciou vzniknutej zrazeniny s použitím koagulačného činidla.

Paládium jemne rozptýlené na rôznych typoch nosičov, ktorými môžu byť aktívne uhlie SiO_2 , CaCO_3 , patrí k často používaným priemyselným katalyzátorom, ktoré sú využívané pri rôznych organických syntézach. Ako reakčné splodiny, resp. prímiesy týchto syntéz sa v reakčnej zmesi môžu nachádzať látky, ktorých pôsobením dochádza k uvoľňovaniu paládia z nosiča a jeho prechod na rozpustnú formu v podobe komplexu. Túto rozpustnú časť paládia potom nie je možné pri separácii katalyzátora z kvapalnej fázy oddeliť a paládium uniká v odpadovej vode.

Vzhľadom na schopnosť paládia tvoriť komplexy s organickými látkami, ktoré obsahujú rôzne funkčné skupiny (NO, SH, oxíny) je toto riziko pomerne veľké. Takéto straty drahého kovu významne vplyvajú na celú ekonomiku výroby.

Doterajšie postupy získania paládia z odpadných vôd pri aplikácii na organicky znečistené odpadové vody majú viacero nedostatkov.

Nevýhodou použitia kopolyméru glycidylmetakrylát-etylén-dimetakrylát modifikovaného etyléndiamínom ako selektívneho ionexu je zanášanie sorbentu vyzrážanými organickými prímiesami, nízka kapacita sorbentu, vysoká cena, ako aj cenová náročnosť pri jeho aplikácii. Aj vyzrážanie paládia cez amokomplexy je v tomto prípade neúčinné a podobné výsledky sa dosahujú aj pri použití sulfidu sodného ako zrážadla. Využitie špeciálnych analytických zrážadiel v priemyselnom meradle je ekonomicky nevýhodné.

Vzhľadom k tomu, že ide o pomerne veľké množstvá odpadových vôd s nízkym obsahom paládia (rádovo 10^{-6} %) je separácia získanej zrazeniny náročná na filtračnú a čerpaciu techniku.

Teraz sa zistilo, že uvedené nedostatky odstraňuje spôsob získavania paládia z odpadových vôd podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že na odpadové vody chemicky upravené na hodnotu $\text{pH} < 6$ sa pôsobí vodorozpustnou soľou 2-merkaptobenzťiazolu za prítomnosti koagulačného činidla, pričom vzniknutá zrazenina obsahujúca paládium sa separuje známymi spôsobmi. Na separáciu zrazeniny je výhodné použiť filtráciu alebo flotáciu, s výhodou kombinovania s filtráciou, resp. odstreďovanie flotačnej peny. Pri spôsobe podľa vynálezu sa pri zrážaní môže použiť

ako koagulačné činidlo, napr. aktívne uhlie. Proces zrážania a koagulácie je výhodné uskutočňovať kontinuálne. Účinkom vodorozpustnej soli 2-merkaptobenzťiazolu dochádza k vyzrážaniu nerozpustného komplexu Pd.

Výhodou uvedeného spôsobu získavania paládia je to, že prídavok koagulačného činidla podstatne urýchľuje proces koagulácie, ktorá je pri nízkych koncentráciách Pd pomalá. Vytvorená suspenzia obsahujúca komplex Pd vo forme tuhej fázy sa následne spracováva, t. j. tuhá fáza sa z roztoku izoluje. Pridávanie koagulačného činidla je výhodné aj vzhľadom na ďalšie operácie. Zlepšuje filtračné vlastnosti tuhej fázy a zjednodušuje ďalšie spracovanie tuhej fázy, t. j. spaľovanie. Po spálení vzniká koncentrát paládia, ktorý je možné ďalej spracovať známymi postupmi rozpúšťania paládia. Na dosiahnutie maximálneho výťažku sa pridáva vodorozpustná soľ 2-merkaptobenzťiazolu v 10 až 20 násobnom molárnom prebytku, oproti paládiu. Obsah aktívneho uhlia v základnom roztoku vodorozpustnej soli 2-merkaptobenzťiazolu je 1 až 10 % hmotnosti.

Nasledujúce príklady osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Dvojkomorový flotátor o objeme komory 12 l sa naplnil odpadovou vodou s koncentráciou paládia 2,31 mg/l, $t = 50^\circ\text{C}$ a $\text{pH} = 4,8$. K odpadovej vode sa pridala 1,8 % hmotnosti suspenzia aktívneho uhlia, 0,97 percent hmotnosti roztoku amónnej soli 2-merkaptobenzťiazolu v množstve 240 ml.

Zmes sa vo flotátore 30 minút miešala, potom sa pridalo 4 ml zmáčadla a pustil sa vzduch. Po 10 minútach flotácie sa flotátor vypol. Vo flotátore zostalo 20,5 l odpadovej vody s koncentráciou paládia 0,20 mg/l.

Príklad 2

Do dvojkomorového flotátora o objeme komory 12 l sa čerpala odpadová voda znečistená organickými látkami s koncentráciou 2,51 mg Pd/l, teplota $t = 50^\circ\text{C}$ a $\text{pH} = 3,9$, rýchlosťou 1,4 l/min. Súčasne sa pridávala suspenzia aktívneho uhlia v roztoku amónnej soli 2-merkaptobenzťiazolu s nasledovným zložením:

2-MBT — 4,42 % hmotnosti, aktívne uhlie 8,1 % hmotnosti, zmáčadlo 2,5 % hmotnosti, rýchlosťou 4 ml/min. Flotačná pena sa zachytávala na nuči. Odpadová voda po flotácii mala priemerný obsah Pd 0,38 mg/l, t. j. účinnosť bola 84,86 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob izolácie paládia z odpadových vôd po katalytickej hydrogenácii vyznačujúci sa tým, že na odpadové vody chemicky upravené na hodnotu $\text{pH} < 6$ sa pôsobí vodo-

rozpustnou soľou 2-merkaptobenzťiazolu za prítomnosti koagulačného činidla, pričom vzniknutá zrazenina obsahujúca paládium sa separuje.