



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2006 836

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 49/00
C 02 F 1/42

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP B 01 J/ 2341 890

(22) 19.10.81

(44) 01.06.83

(71) siehe (72)

(72) SEMMELROTH, ERIKA; ROEMER, CHRISTOPH; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB KUNSTSEIDENWERK "SIEGFRIED RAEDEL" PIRNA 8300 PIRNA HEIDENAUER STR. 1

(54) **VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG VON KATIONENAUSTAUSCHERN BEI DER ZINKRUECKGEWINNUNG
AUS MIT GRENZFLAECHENAKTIVEN STOFFEN BELASTETEN ABWAESSERTEN DER
REGENERATFASERSTOFFHERSTELLUNG AUF VISKOSEBASIS**

(57) Verfahren zur Regenerierung von Kationenaustauschern bei der Zinkrückgewinnung aus mit grenzflächenaktiven Stoffen belasteten Abwässern der Regeneratfaserstoffherstellung auf Viskosebasis. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines wirkungsvolleren Regenerierungsverfahrens für die Kationenaustauscher nach erfolgter Zinkadsorption. Die der Erfindung gemäßige zusätzliche Regenerierung mit Lauge nach durchgeführter herkömmlicher Regenerierung mit Säure ermöglicht eine längere Anwendungsdauer der Kationenaustauscher bei erhöhter Aufnahmefähigkeit für Zinkionen sowie eine höhere Rentabilität und größere Effektivität der Zinkrückgewinnung.

Erfinder

Pirna, den 8. 10. 1981

CI. Erika Semmelroth

CI. Christoph Römer

Titel der Erfindung

Verfahren zur Regenerierung von Kationenaustauschern bei der Zinkrückgewinnung aus mit grenzflächenaktiven Stoffen belasteten Abwässern der Regeneratfaserstoffherstellung auf Viskosebasis

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung ist bei allen Verfahren der Zinkrückgewinnung mittels Kationenaustauschern aus schwach sauren bzw. neutralen verdünnten Zinklösungen, vorzugsweise aus der Regeneratfaserstoffherstellung auf Viskosebasis, in Gegenwart grenzflächenaktiver Stoffe z.B. Modifikatoren, anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Eine Zinkrückgewinnung durch Auffangen von Zinkionen aus neutralen bis schwach sauren Lösungen durch Adsorption an Kationenaustauschern, (im Folgenden Ionenaustauscher) die durch Säurebehandlung in die H^+ -Form überführt worden sind, ist allgemein bekannt. Dabei werden die Zinkionen aus neutralen bis schwach sauren Flüssigkeiten durch den Ionenaustauscher adsorbiert und nach Absättigung des Ionenaustauschers durch Beschicken mit stärker sauren Lösungen wieder entfernt. (Die zinkhaltigen Eluate werden gesammelt und weiterverwertet)

Nachdem der Ionenaustauscher mit Wasser säure- und salzfrei gewaschen wurde, steht er für eine erneute Zinkadsorption zur Verfügung.

Die Abwässer des Viskoseprozesses enthalten jedoch außer Zinkionen noch Begleitstoffe, die den beschriebenen Vorgang beeinflussen. So wird durch grenzflächenaktive Stoffe (Viskosemodifikatoren, Spinnbadzusatzmittel) die Zinkadsorption beeinträchtigt. Beim Ionenaustausch werden nicht nur Zinkionen, sondern auch diese Stoffe festgehalten. Bei der Regenerierungsphase werden die Zinkionen herausgelöst, die grenzflächenaktiven Stoffe bleiben zum überwiegenden Teil zurück. Die Reaktionsfähigkeit des Ionenaustauschers für Zinkionen verringert sich stark. Bei erneutem Rückgewinnungsvorgang steht der Ionenaustauscher nur noch mit verminderter Aufnahmefähigkeit zur Verfügung. Die Folge ist eine Verringerung des Wirkungsgrades, so daß die Rentabilität des Rückgewinnungsverfahrens nicht mehr gewährleistet ist, da die Austauschersäulen in kürzeren Zeiträumen mit frischem Ionenaustauscher zu versehen sind.

Bei einer Durchführung der Regenerierung entsprechend CSP 136 147, wonach als Regenerierungsflüssigkeit Spinnbad anstelle Schwefelsäure angewandt wird, erhöht sich der Anteil der grenzflächenaktiven Stoffe, wodurch das Rückgewinnungsverfahren noch unrentabler wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur verbesserten Regenerierung des Ionenaustauschers zu entwickeln, wodurch dieser nach der Regenerierung wieder mit erhöhter Kapazität für die Zinkrückgewinnung bereit steht und länger verwendungsfähig bleibt. Die Kosten für ständige Neuanschaffung von Ionenaustauscher und der Arbeitsaufwand für das Füllen der Austauschersäulen entfallen. Die Zinkrückgewinnung wird effektiver.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabenstellung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine weitere Regenerierungsflüssigkeit zusätzlich zu der bisher eingesetzten Regenerierungsflüssigkeit anzuwenden, um adsorbierte grenzflächenaktive Stoffe, die die Kapazität des Ionenaustauschers beeinträchtigen, zu entfernen.

Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zusätzlich zu der Regenerierung des Ionenaustauschers mit Säure zwecks Entfernung des Zinks eine Regenerierung mit Lauge, vorzugsweise Natronlauge, zur Entfernung der adsorbierten grenzflächenaktiven Stoffe vorgenommen wird. Die Lauge wird in der Konzentration 1 - 20 %, vorzugsweise 5 - 10 %, angewandt.

Die eingesetzte Laugenmenge beträgt das 1 - 5 fache, vorzugsweise 3-fache, der Ionenaustauschermenge.

Die Einwirkungsdauer beträgt 0,5 - 4 Stunden, vorzugsweise eine Stunde.

Anschließend erfolgt das Überführen des Ionenaustauschers in die H^+ -Form und das Nachwaschen nach bekannten Verfahren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Durch eine Austauschersäule, gefüllt mit 15 ml des Kationenaustauschers Wofalit KPS 4 % DVB, in der H^+ -Form vorliegend, neutral und salzfrei gewaschen, wurde Abwasser der Zusammensetzung

0,2 - 0,3 g/l $ZnSO_4$

0,5 - 0,8 g/l H_2SO_4

0,04 - 0,07 g/l grenzflächenaktive Stoffe

solange hindurchgeleitet, bis die Säulen mit Zinkionen gesättigt waren. Durchsatzgeschwindigkeit 5 - 25 m/h.

Durchsatzmenge etwa 10 l Abwasser.

Die adsorbierten Zinkionen wurden durch einstündiges Regenerieren mit 50 ml 10 %iger Schwefelsäure aus dem Kationenaustauscher zurückgewonnen. Nach anschließendem Neutral- und Salzfriewaschen wurde der Kationenaustauscher wieder mit zinkhaltigem Abwasser beladen.

Insgesamt wurden 6 Zyklen, d.h. Beladen mit zinkhaltigem Abwasser und Regenerieren mit Säure, durchgeführt. Die Kapazität des Kationenaustauschers sank von anfangs 91,3 % auf 42,4 % zurückgewonnenes Zinksulfat.

Bei dem folgenden Zyklus wurde zusätzlich zu der Regenerierung mit Schwefelsäure erfindungsgemäß eine Regenerierung mit Natronlauge vorgenommen, um die restlichen verbliebenen grenzflächenaktiven Stoffe aus dem Kationenaustauscher zu entfernen. Zu diesem Zweck wurde der Kationenaustauscher ca. 1 Stunde mit 50 ml 10 %iger Natronlauge behandelt, nachgespült, mit Säure in die H^+ -Form überführt und neutral und salzfrei gewaschen.

Nach erneuter Beladung mit zinkhaltigem Abwasser und erfolgter Regenerierung mit Säure erhielt man einen Anstieg der Kapazität auf 69,4 %.

Beispiel 2

Eine Austauschersäule, gefüllt mit dem Kationenaustauscher Ostion KS wurde vorbereitet, mit zinkhaltigem Abwasser beladen und regeneriert wie in Beispiel 1 angegeben ist.

Nach 6 Zyklen, entsprechend Beispiel 1, bei denen die Regenerierung mit Schwefelsäure erfolgte, sank die Kapazität von 95,5 % auf 52,0 % ab und stieg nach der erfindungsgemäßen Anwendung der zusätzlichen Regenerierung mit Natronlauge, analog Beispiel 1, wieder auf 80,2 % an.

Beispiel 3

Eine Austauschersäule, gefüllt mit dem Kationenaustauscher Wofalit KPS 4 % DVB, vorbereitet wie in Beispiel 1 und beladen mit zinkhaltigem Abwasser, ebenfalls wie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurde von Anfang an nach jeder Beladung

mit Schwefelsäure und Natronlauge regeneriert.
Bei Anwendung der erfindungsgemäßen zusätzlichen Rege-
nerierung mit Natronlauge ergaben sich 20 - 30 % höhere
Rückgewinnungsmengen an Zinksulfat als bei der vergleichs-
weisen Regenerierung ohne Natronlauge.

Zyklus	Zinkrückgewinnung % ZnSO ₄	
	Regenerierung mit Schwefelsäure	Regenerierung mit Schwefelsäure und Natronlauge
1	91,8	93,4
2	70,4	81,4
3	49,7	79,6
4	43,6	64,1
5	44,8	75,9

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Regenerierung von Kationenaustauschern bei der Zinkrückgewinnung aus mit grenzflächenaktiven Stoffen belasteten Abwässern der Regeneratfaserstoffherstellung auf Viskosebasis gekennzeichnet dadurch, daß zusätzlich zu der Regenerierung mit Säure eine Regenerierung mit Lauge vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Pkt. 1, gekennzeichnet dadurch, daß vorzugsweise Natronlauge verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß die Lauge eine Konzentration von 1 - 20 %, vorzugsweise 5 - 10 %, aufweist.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 3 gekennzeichnet dadurch, daß die angewandte Menge an Lauge das 1 bis 5-fache, vorzugsweise das 3-fache, zu der Menge an Kationenaustauscher beträgt und die Einwirkungsdauer bei 0,5 bis 4 Stunden, vorzugsweise bei 1 Stunde, liegt.
5. Verfahren nach Punkt 1, 2, 3 und 4 gekennzeichnet dadurch, daß die Behandlung mit Lauge entsprechend dem Erfordernis nach jedem Regenerierungszyklus oder nach mehreren Zyklen durchgeführt wird.