



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221056
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 G 31/02

[22] Přihlášeno 16 05 80
[21] (PV 3436-80)

[40] Zveřejněno 30 06 81

[45] Vydáno 15 01 86

(75)

Autor vynálezu

STARÝ PETR ing., MNÍŠEK pod Brdy, ŠTAMBERG JIŘÍ ing. CSc., PEŠKA
JAN ing. CSc., PRAHA, TÁBORSKÝ JAROSLAV, MNÍŠEK pod Brdy,
KOHOUT ZDENĚK ing., SINDELÁŘ VLASTIMIL ing., PRAHA

(54) Způsob výroby kysličníku vanadičného

1

Vynález se týká způsobu výroby kysličníku vanadičného. Jak známo, se u většiny technologických postupů při výrobě kysličníku vanadičného ve výchozí surovině nejprve převádí trojmocný vanad oxidačním pražením s alkalickou přísadou, obvykle se sodou, do pětimocné formy rozpustné ve vodě. Vzniklý polyvanadičnan sodný se pak z pražence vyluhuje vodou, výluhy se čistí a vanad z nich odděluje po případném přidavku amonných solí jako polyvanadičnan, případně metavanadičnan amonný.

Odfiltrované produkty se suší a taví na kysličník vanadičný, který se například odlévá do formy pro aluminotermickou výrobu ferrovanadu, zatímco filtrát se vrací do výroby jako recirkulační vody. Vzhledem k tomu, že je vanad v surovině doprovázen chromem, (například vanadové strusky, obsahují mimo 10 až 11 % vanadu také 1 až 2 % chromu, který se při oxidačním pražení částečně převádí na chroman sodný), dochází v průběhu výroby k obohacování recirkulačních roztoků chromem. Při určité koncentraci, závislé na dané technologii, je nutno obsah chromu snížit, aby roztoky byly dále zpracovatelné. To je možno řešit odvětvením části roztoků z cyklu a jejich likvidací.

Takové odpadní vody mají například toto

2

složení: vanad V 0,1 až 0,3 g/l, chrom Cr 0,5 až 15,0 g/l, síranové ionty SO_4^{2-} až 80,0 g/l, hydroxid sodný odpovídající Na_2O 45,0 až 55,0 g/l, kysličník křemičitý SiO_2 0,5 až 1,0 g/l, železo mangan, titan, hliník v setinách g/l, pH přibližně 2.

Obvyklý způsob likvidace odpadních vod spočívá v tom, že se redukuje šestimocný chrom Cr^6 na chrom trojmocný Cr^3 kysličníkem siřičitým nebo alkalickým siřičitanem, načež se odpad zalkalizuje. Vyloučí se voluminační sraženina hydroxidu chromitého, kterou je možno jen obtížně a nedokonale oddělit od kapalné fáze. Filtrát obsahuje chrom i vanad v množství pod 10 mg/l a je třeba ho před vypuštěním do kanalizace mnohonásobně zředit, aby se vyhovělo předpisům o povolených koncentracích pro povrchové vody. Odfiltrovaný kal je nutno skladovat na nepropustném odkališti.

V odborné literatuře již rovněž byla popsána sorpce šestimocného chromu Cr^6 na silně i slabě bazických měničích aniontů. Jsou uváděny pokusy používající čisté soli chromu nebo odpadní roztoky z galvanoven a pod. Viz například kniha: Ionity v cvetnoj metalurgii, vyd. pod redakcí K. B. Lebeděva, str. 256, nakl. Metalurgia Moskva 1975. Je známo, že dvojchromanové anionty se sor-

bují na měničích aniontů silněji, než chromanové a tyto silněji než síranové. Z toho vyplývá, že z kyselých roztoků lze šestimocný chrom Cr^6 na měničích aniontů zakonzentrovat do vysokého stupně a současně oddělit od řady cizích aniontů. Autory přítomného vynálezu bylo prokázáno, že k tomu dochází v případě recirkulačních vod z výroby kysličníku vanadičného obsahujících alkalické sírany ve vysoké koncentraci.

Pokud se týká sorpce pětímocného vanadu V^5 na měničích aniontů, je k dispozici méně údajů z literatury. Marhol se však zmiňuje v knize M. Marhol: Měníče iontů, str. 239, Academia Praha 1976, že sorpce pětímocného vanadu V^5 začíná na silně bazickém měniči aniontů styrenového typu (Dowex 1), dosáhne-li hodnota pH sorpčního roztoku pH 2 a úplně se sorbuje až při pH 8. Nikde se však dosud nepopisuje technický případ sorpce chromu za přítomnosti vanadu. Podle známých postupů se k regeneraci používá alkalických hydroxidů nebo jejich směsných roztoků se solemi, například s chloridem sodným NaCl.

V těch případech se šestimocný chrom Cr^6 regeneruje jako alkalický chroman. S výhodou je však možno provádět regeneraci redukcí na trojmocný chrom Cr^3 .

U všech dosud známých postupů získávání šestimocného chromu Cr^6 na měničích aniontů vyvstává též otázka chemické stálosti sorbentu vůči oxidačnímu a alkalickému prostředí. Jak známo, silně bazické měniče se dochází ke štěpení výměnných skupin a tím ke snižování výměnné kapacity. Takové nebezpečí se zvyšuje za přítomnosti oxidačních činidel. Těmito nepříznivými vlivy se omezuje používání měničů při konvenční regeneraci louhy. U slabě bazických měničů je stálost vůči působení louhu větší, snadněji však dochází k jejich oxidaci. Zmíněný způsob výroby kysličníku vanadičného je tedy ve fázi zpracování odpadů nedokonalý a nelze ho trvale provozovat z důvodu hygienických, ekologických i ekonomických. Regulace obsahu chromu v recirkulačních roztocích představuje těžko řešitelný problém, který nebyl dosud v celosvětovém měřítku uspokojivě vyřešen.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby kysličníku vanadičného, u kterého například výchozí surovina s obsahem chromu oxidačně praží s alkalickou přísadou, a tím se trojmocný vanad převede na pětímocnou formu, než se tento vanad ze získaného pražence vyluhuje vodou a izoluje jako meta-, případně polyvanadičnan amonný, který se oddělí od recirkulačních vod a závěrem taví na kysličník vanadičný. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se vstupní recirkulační vody filtrují nejméně dvěma za sebou zařazenými vrstvami bazických měničů aniontů a získané vratné recirkulační vody zbažené chromu, ale obsahující původní množství vanadu, se vrací opět do okruhu výroby kysličníku va-

nadičitého, načež se po nasycení první vrstvy bazického měniče aniontů chromem, pokračuje se zaváděním vstupních recirkulačních vod do druhé vrstvy bazického měniče aniontů a na první vrstvě měniče se mezitím zredukuje šestimocný chrom, který se odtud vytěsni s kapalnou fází jako koncentrovaný chromový regenerát; takto zregenerovaná první vrstva bazického měniče aniontů se používá k filtraci dalších vstupních recirkulačních vod. Rovněž podle vynálezu se k redukcí na trojmocný chrom uvádí do vrstvy bazického měniče aniontů, nasycené šestimocným chromem, kysličník siřičitý.

Výhodou způsobu výroby kysličníku vanadičitého podle vynálezu je, že si vratné recirkulační vody, vedené zpět do technologie výroby, plně zachovávají původní složení; pouze obsah chromu se snižuje na požadovanou úroveň. Tuto úroveň zbytkové koncentrace chromu lze dosáhnout nezávisle na koncentraci chromu ve vstupních recirkulačních vodách, vhodným dimenzováním kapacity kolon s vrstvami bazických měničů aniontů. Současně se veškerý vanad vrací do okruhu výroby a využívá se maximální kapacity měniče, a to až do hodnoty odpovídající dvojchromanové formě.

Způsob rovněž zaručuje vysokou regenerační účinnost a tedy i vysokou koncentraci chromu v regenerátu, ekonomicky nedosažitelnou jinými postupy. Odstraňují se obtížné a technicky náročné úseky výroby, jako například filtrace chromitých sráž. Používáním redukčního prostředí při regeneraci se životnost měničů oproti dosavadním způsobům značně prodlužuje. Získaný koncentrovaný regenerát umožňuje efektivní zpracování na chrom, případně na jeho sloučeniny. Způsob podle vynálezu poskytuje bezodpadovou technologii, která přispívá k úspore kovů a důsledně zabezpečuje ochranu životního prostředí.

Na připojeném výkresu je znázorněno technologické schéma zařízení k provádění způsobu podle vynálezu.

Autoři vynálezu neočekávaně zjistili, že je možno selektivně sorbovat chrom, je-li provázen vanadem. Upravují-li se recirkulační roztoky výše uvedeného složení měničem aniontů v síranové formě, dochází především k sorpci šestimocného chromu Cr^6 a částečně pětímocného vanadu V^5 . Při kolonovém provedení je však vanad postupně vytěšňován chromem, takže k jeho průniku za kolonu dojde dříve než k průniku šestimocného chromu Cr^6 .

Tak například u zkoušek prováděných autory přítomného vynálezu s recirkulační vodou o vstupní koncentraci 1,24 g chromu na litr a 0,1 g V^5 došlo na silně bazickém styrenovém makroporézním měniči aniontů (Amberlyst A 26) k průniku vanadu při 16 s k průniku chromu při 55 objemech roztoku vztažených na objem měniče. Když bylo pokračováno se sorpcí, docházelo k maxi-

málnímu vysycení měniče do hodnoty kapacity odpovídající rovnováze s upravovaným roztokem. Vzhledem ke kyselé reakci recirkulačních roztoků, zachycuje se šestimocný chrom Cr^6 jako dvojchroman, tj. ve dvojnásobné míře, než kdyby se zachycoval jako chroman. Autoři našli například při práci silně bazickým měničem aniontů (Amberlyst A 26) kapacitu 50 mg Cr/ml vrstvy a v případě slabě bazického měniče (Ostion LG-AWP) 75 mg Cr/ml vrstvy.

Způsob výroby kysličníku vanadičitého podle vynálezu představuje dva uzavřené okruhy, z nichž první je výrobní a vyúsťuje v produkci kysličníku vanadičitého V_2O_5 a druhý řeší otázku odpadu a současně poskytuje zpracovatelný produkt s vysokým obsahem chromu.

V zájmu maximálního nasycení měniče aniontů chromem a získání jeho konstantní, velmi nízké koncentrace ve vodě vrácené do výroby kysličníku vanadičitého, je výhodné pracovat současně nejméně se dvěma kolonami měničů stejného objemu v sériovém zapojení. V první koloně dochází k maximálnímu vysycení chromem a ve druhé k dokonalému oddělení chromu z pracovního roztoku. Dojde-li za druhou kolonu k průniku chromu, zařadí se tato jako první a na její místo se zapojí zregenerovaná kolona. První kolona vysycená chromem se odstaví k regeneraci. Jako anexy je možno použít slabě i silně bazické anexy nejrozličnějšího původu, například sovětské výroby s označením AN-1, AN-2F, AN-2FG, AN-2FN, AN-12, AN-18, AN-22, AN-23, AN-25, AN-28, AN-31, AV-15, AV-16, AV-17, AV-17P, AV-19, AV-21, AV-27, AV-28, EDE-10P a další známé anexy s obecným označením Allasion, Amberlite, Bio-Rex, Diaion, Dowex, Duolite, Imac, Kastel, Lewatit, Ostion, Permutit, Relite, Rexyn, Serdolit, Varion, Wofatit, Zerolit, tj. všechny slabě a silně bazické anexy se skupinami aminovými nebo kvartétními amoniiovými.

Podle vynálezu se doporučuje postup s mimořádně vysokou regenerační účinností. Té se dosahuje tím, že se redukcí šestimocného chromu Cr^6 na trojmocný chrom Cr^3 zcela ruší možnost vazby chromu na měnič aniontů. Takového efektu se například jednoduše dosáhne tím, že vrstva měniče nasycená chromem se vystaví účinku kysličníku siřičitého. Přivádí se do vrstvy s výhodou na spodu kolony, rozpouští se ve vodné fázi vyplňující prostor mezi zrny měniče a difunduje proniká do ionexových částic, kde redukuje vázaný šestimocný chrom Cr^6 na trojmocný chrom Cr^3 , který vzniká v kationtové formě a je na základě Donnanova efektu vylučován z anexové fáze. Veškerý chrom vázaný měničem se tak zakoncentruje do kapaliny vyplňující prostor mezi částicemi (25 až 30 % objemu vrstvy), případně vyplňující vlastní ionexovou fázi (například 50 až 60 % objemu ionexové fáze), tj. do objemu kapaliny představující celkem asi 62 až

72 % objemu vrstvy měniče. Koncentrovaný regenerát lze snadno vytěsnit z vrstvy měniče aniontů, například minimálním množstvím kyseliny sírové a zpracovat bez nutnosti dalšího zahušťování. Ve svých měřeních autoři vynálezu pozorovali v regenerátu koncentraci chromu 80 až 115 g/l. V daném případě bude koncentrace záležet na typu měniče a stupni jeho nasycení chromem, což bude záviset na složení recirkulačních vod a dalších pokusných podmínkách.

I když popisované řešení regenerace redukcí chromu kysličníkem siřičitým je považováno za zvláště výhodnou alternativu, není tímto jediným případem rozsah vynálezu omezen. Místo kysličníku siřičitého je možno použít jeho sole, nebo reakční produkt alkalického dithioničitanu s formaldehydem, obsahující formaldehydsulfoxylát, formaldehyd nebo jeho oligomery, obecně různé sloučeniny anorganické i organické, redukující šestimocný chrom Cr^6 na trojmocný chrom Cr^3 .

Koncentrovaný regenerát je možno použít jako surovinu pro výrobu sloučenin chromu nebo v koželužství. Jednou z možností zpracování regenerátu je výroba chromitého kamence, například z tzv. zeleného sulfátového louhu, k němuž se přidá požadované množství pevného síranu draselného, případně koncentrované kyseliny sírové a roztok se nechá krystalizovat. Matečný louh po krystalizaci kamence je možno používat k vytěsňování koncentrovaného regenerátu z vrstvy měniče aniontů. Vysoká koncentrace chromu v regenerátu umožňuje řadu dalších zpracování, například přímou elektrolýzu a výrobu kovového chromu, případně oxidaci na kysličník chromový CrO_3 , zpracování na ferrochrom, výrobu pigmentů apod.

Na připojeném výkresu je znázorněna technologická linka, sestávající ze zásobníku 1 vstupních recirkulačních vod, z tří stejných velkých kolon 2a, 2b, 2c naplněných stejnými vrstvami bazických měničů aniontů, dále ze zásobníku 3 plynného kysličníku siřičitého, ze zásobníku 4 regenerátu a ze zásobníku 5 kyseliny sírové o koncentraci 20 %. Ze zásobníku 1, kam jsou přiváděny vstupní recirkulační vody z okruhu výroby 11 kysličníku vanadičitého, se tyto vody filtrují vrstvou měniče v první koloně 2a a odtud se odvádějí k filtraci do druhé kolony 2b, odkud se ochuzené recirkulační vody, zbavené chromu, vedou zpět do technologického okruhu výroby 11 kysličníku vanadičitého.

Když dojde k úplnému vysycení první kolony 2a šestimocným chromem, přepojí se tok vstupních recirkulačních vod na druhou kolonu 2b a z ní na třetí kolonu 2c. Do nyní odstavené první kolony 2a se uvádí odspodu ze zásobníku 3 plynný kysličník siřičitý, a to až do skončení redukce zachyceného šestimocného chromu na trojmocný chrom.

Poté se na první kolonu **2a** přivede ze zásobníku **5** kyselina sírová 20 % v množství asi 0,7 objemu vrstvy měniče v první koloně **2a**. Uvolněný koncentrovaný regenerát o obsahu asi 80 až 120 g chromu/l se shromažďuje v zásobníku **4** regenerátu.

Mezitím se vysytila druhá kolona **2b** chromem a je tedy připravena k právě popsané regeneraci, k níž lze již použít, po redukci šestimocného chromu ve vrstvě měniče kyslíčnickem siřičitým, k vytěsnění trojmocného chromu koncentrovaného regenerátu ze zásobníku **4** regenerátu. Kyselina sírová ze zásobníku **5** pak slouží pouze k promytí kolon od zbytků trojmocného chromu před další filtrací vstupních recirkulačních vod. Podobným způsobem se pokračuje nepřetržitě, přičemž řazení vždy dvou kolon například **2a**, **2b** s vrstvami měniče aniontů při filtraci za sebou umožňuje, že kolona připravená k regeneraci neobsahuje vázaný vanad, ale pouze vázaný šestimocný chrom.

Příklad

Recirkulační vody, o pH, 2,0 obsahující 0,15 g pětímocného vanadu V^{5+} /l, 1,2 g šesti-

mocného chromu Cr^{6+} /l, síranové ionty SO_4^{2-} 50 g/l, hydroxid sodný odpovídající Na_2O 50 g/l, kyslíčník křemičitý SiO_2 0,5/l, amonné ionty NH_4^+ 7 g/l, železo, mangan, titan hliník v setinách g/l, byly filtrovány kolonou se 100 ml silně bazického makroporézního styrenového měniče aniontů Wofatit SZ-30 do nasycení zmíněné kapacity a vytěsnění vanadu z vrstvy měniče. Hodnota dosažené kapacity byla 60 g chromu/litr měniče.

Po promytí vrstvy 50 ml 1 N kyseliny sírové byl do kolony jejím filtračním dnem do vrstvy měniče uváděn kyslíčník siřičitý takovou rychlostí, jak se spotřebovával po redukci šestimocného chromu na trojmocný chrom. Původní červenohnědá vrstva měniče nasyceného chromem se změnila na zelenou a roztok mezi zrnky se zbarvil temně zeleně. Koncentrovaný regenerát byl nejprve vytěsňován z vrstvy měniče zředěným roztokem z předcházející regenerace, přičemž 0,65 objemu vrstvy měniče obsahovalo chrom o koncentraci 115,4 g Cr^{6+} /l. Poslední zbytky chromu byly vymyty vodou okyselenou na pH 3 a získaný regenerát uschován pro použití k další regeneraci.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby kyslíčnicku vanadičného, u kterého se například výchozí surovina s obsahem chromu oxidačně praží s alkalickou přísadou a tím se převede trojmocný vanad na pětímocnou formu, načež se tento vanad ze získaného pražence vyluhuje vodou a izoluje jako meta-, případně polyvanadičnan amonný, který se oddělí od recirkulačních vod a taví na kyslíčník vanadičný, vyznačující se tím, že se vstupní recirkulační vody filtrují nejméně dvěma za sebou zařazenými vrstvami bazických měničů aniontů a získané vratné recirkulační vody zbavené chromu, ale obsahující původní množství vanadu, se odvádějí zpět do okruhu výroby kyslíčnicku vanadičného, načež se po nasy-

cení první vrstvy bazického měniče aniontů chromem, pokračuje se zaváděním vstupních recirkulačních vod do druhé vrstvy bazického měniče aniontů a na první vrstvě měniče se mezitím zredukuje šestimocný chrom na trojmocný chrom, který se odtud vytěsní s kapalnou fází jako koncentrovaný chromový regenerát a takto zregenerovaná první vrstva bazického měniče aniontů se použije k filtraci dalších vstupních recirkulačních vod.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k redukci na trojmocný chrom uvádí do vrstvy bazického měniče aniontů, nasycené šestimocným chromem, kyslíčník siřičitý.

221056

