



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 276 602 A3

4(51) C 22 B 19/22

C 02 F 1/62

C 02 F 1/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 22 B / 316 410 8	(22)	06.06.88	(45)	07.03.90
(71)	VEB Chemiefaserkombinat Schwarza „Wilhelm Pieck“, Breitscheidstraße 103, Rudolstadt-Schwarza, 6822, DD				
(72)	Stephan, Holger, Dipl.-Chem.; Hampe, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Schmutzler, Friedemann, Dipl.-Chem.; Lachmann, Stephan, Dipl.-Ing.; Männel, Andreas, Dipl.-Chem.; Mühl, Peter, Prof. Dr. sc.; Gloe, Karsten, Dr. rer. nat.; Herrmann, Eckhard, Prof. Dr. sc.; Bahr, Albrecht, Dr.-Ing.; Hoppe, Klaus, Dr.-Ing.; Kulbe, Bernd, Dr.-Ing.; Schmidt, Helmut, Dipl.-Ing.; Hoffmann, Wilfried, Dipl.-Chem.; Baberowski, Günther, Dr. rer. nat., DD				
(54)	Verfahren zur selektiven Abtrennung und Rückgewinnung von Zink aus calciumhaltigen schwefelsauren Prozeß- und Abwässern				

(55) Chemiefaserindustrie, Hydrometallurgie, Rückgewinnung, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Zink, Calciumlösungen, schwefelsauer, Verbindungen, phosphororganisch, Abwasserbehandlung, Waschstufe

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Abtrennung und Rückgewinnung von Zink aus calciumhaltigen schwefelsauren Prozeß- und Abwässern. Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemiefaserindustrie und Hydrometallurgie. Ziel und Aufgabe ist die Entwicklung eines Verfahrens zur ökonomischen selektiven Abtrennung und Rückgewinnung von Zink aus Prozeß- und Abfalllösungen, das die Verarbeitung schwefelsaurer wäßriger Lösungen gestattet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die schwefelsaure zink- und calciumhaltige Lösung in einem Extraktionsschritt bei Temperaturen über 60°C mit einer organischen Phase in Kontakt gebracht wird, die eine saure phosphororganische Verbindung in einem Verdünnungsmittel enthält. Die Zn/Ca-Trennung wird durch Ausnutzung der unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten für die Extraktion von Zink bzw. Calcium und Einschaltung einer spezifischen Waschstufe realisiert. Die Rückextraktion des Zinks erfolgt in bekannter Weise mit Mineralsäuren, wobei in Abhängigkeit vom gewählten Phasenverhältnis hochkonzentrierte Zinksulfatlösungen erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven Abtrennung und Rückgewinnung von Zink aus calciumhaltigen schwefelsauren Prozeß- und Abwässern, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Extraktion, gegebenenfalls mit zugeordneter Waschstufe, mit einer an sich bekannten sauren phosphororganischen Verbindung der allgemeinen Formel $R_2P(O)OH$, wobei der Rest R Alkyl und/oder Alkoxy, substituiertes bzw. unsubstituiertes Aryl und/oder Aroxy mit geradkettigen und/oder verzweigten Alkylsubstituenten mit einer Kohlenstoffzahl, die zwischen 4 und 12 liegt, gelöst in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Verdünnungsmittel, oberhalb 60°C durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R in der allgemeinen Formel 2-ethylhexyloxy und/oder hexylphenyloxy und/oder nonylphenyloxy ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verdünnungsmittel ein aliphatischer Kohlenwasserstoff oder eine Mischung solcher Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffzahl zwischen C_{10} und C_{18} ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine spezielle Waschstufe mit einer schwefelsauren Natriumsulfatlösung an die Extraktion angeschlossen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration der organischen Phosphorverbindung im Verdünnungsmittel im Bereich von 5 bis 50 Volumenanteilen in % liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf die Abtrennung und Rückgewinnung von Zink aus calciumhaltigen schwefelsauren wäßrigen Prozeß- und Abfallösungen der Chemiefaserindustrie und Hydrometallurgie.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Entsprechend der Bedeutung von Zink in verschiedenen Industriezweigen sind eine ganze Reihe von Verfahren zu seiner Rückgewinnung bei unterschiedlichen Bedingungen bekannt. Die Möglichkeiten der Abtrennung von Zink aus sauren sulfathaltigen Lösungen, wie sie insbesondere als Prozeß- und Abwässer bei der Viskosefaserproduktion anfallen, sind relativ beschränkt, wobei eine wesentliche Komplikation bei Anwesenheit von Calcium auftritt. Neben Fällungsverfahren werden die Flüssig-Flüssig-Extraktion sowie die Flüssig-Membran-Technik eingesetzt. So ist nach DD-PS 219 172 ein Verfahren zur hydrolytischen Fällung von Zink und nach DD-PS 242 395 zur Rückgewinnung des gefällten Zinks aus dem erhaltenen Schlamm durch Extraktion bekannt.

Nachteilig ist in diesem Fall die kostenintensive Kopplung von zwei Prozeßschritten; insbesondere wird der Fällungsprozeß durch eine Reihe von komplizierten pH-Wert-Steuerungen schwer beherrschbar und teuer.

Auf Grund der technisch-ökonomischen Notwendigkeit, beim Fällungsprozeß $Ca(OH)_2$ -Lösungen einzusetzen, können beim nachfolgenden Extraktionsprozeß Calciumionen als Verunreinigungen in das Spinnbad eingeschleppt werden. Die anschließende Fest-Flüssig-Extraktion ist technologisch ebenfalls aufwendig.

Die DE-OS 2 449 279 beschreibt ein Verfahren zur Extraktion von Zink aus wäßrigen Lösungen der Viskosefaserproduktion mit Hilfe von organischen Phosphorverbindungen.

Dieses Verfahren ist speziell für verdünnte Zinklösungen mit pH-Werten > 2 geeignet. Um die notwendigen Bedingungen hinsichtlich des pH-Wertes für den Extraktionsprozeß zu schaffen, muß die Prozeßlösung entsprechend verdünnt bzw. mit Lauge vorneutralisiert werden. Einen weiteren erforderlichen Prozeßschritt stellt die Abkühlung der Prozeßlösungen auf Temperaturen von etwa 40°C dar.

Mit diesem Verfahren ist eine Zink-Calcium-Trennung unter Erhalt eines für den Wiedereinsatz im Spinnbad ausreichend reinen Zinks problematisch und nur bei Verwendung von aromatischen Verdünnungsmitteln sowie Verzicht auf hohe Konzentrierungsfaktoren in der Extraktionsstufe überhaupt möglich. Da außerdem die Extraktionsmittelverluste und damit die Umweltbelastung ansteigen, wird das Verfahren insgesamt aufwendig und unökonomisch.

In der DE-OS 3 318 109 wird ein Verfahren beschrieben, das mittels Flüssig-Membran-Technik Zink aus industriellen Abwässern entfernt.

Dieses Verfahren ist ebenfalls nur für schwach saure Zinklösungen sowie niedrige Temperaturen geeignet und arbeitet nur bei geringen Zinkgehalten der eingesetzten Lösungen stabil. Nachteilig wirken sich weiterhin Lösungen mit hohen bzw. schwankenden Gehalten an oberflächenaktiven Modifikatoren aus, insbesondere Zinkabwässer, die in der Viskosefaserindustrie anfallen. Weiterhin wird der Prozeß durch Anwesenheit von Eisen (III) empfindlich gestört.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein umweltfreundliches Verfahren zur ökonomischen selektiven Abtrennung und Rückgewinnung von Zink aus Prozeß- und Abfallösungen zu finden, das die Verarbeitung calciumhaltiger schwefelsaurer wäßriger Lösungen gestattet.

Darstellung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein selektives Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung von Zink bei gleichzeitiger Abtrennung von Calcium ohne zusätzliche Prozeßschritte zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die schwefelsaure zink- und calciumhaltige Lösung in einem Extraktionsschritt bei Temperaturen über 60°C mit einer organischen Phase in Kontakt gebracht wird, die eine saure phosphororganische Verbindung in einem Verdünnungsmittel enthält, wobei das Zink unter Komplexbildung in die organische Phase übergeht, während die zinkfreie calciumhaltige schwefelsaure Lösung der Abwasserbehandlung zugeführt werden kann.

Eine weitere Abreicherung des Calciums aus dem organischen Extrakt gelingt durch eine spezielle Waschstufe mit einer wäßrigen schwefelsauren Natriumsulfatlösung, die günstigerweise einen Teilstrom der Rückextraktion enthalten kann. Als vorteilhaft hat sich dafür ein Na_2SO_4 -Gehalt in der Waschlösung von < 10 g/l erwiesen. Extraktionsmittel im Sinne der Erfindung sind saure phosphororganische Verbindungen der allgemeinen Form $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, wobei der Rest R Alkyl und/oder Alkoxy, substituiertes bzw. unsubstituiertes Aryl sowie Aroxy darstellen kann. Die Kohlenstoffkette in möglichen Alkylsubstituenten kann verzweigt oder unverzweigt sein und eine Kohlenstoffzahl von 4 bis 12 aufweisen. Gute Ergebnisse werden beispielsweise mit Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure, Di-n-octylphosphorsäure oder Di(nonylphenyl)phosphorsäure, gelöst in einem aliphatischen Kohlenwasserstoffgemisch der Kohlenstoffzahl C_{10} bis C_{18} , erzielt.

Die Extraktionsmittelkonzentration kann in Abhängigkeit von den vorgegebenen Bedingungen, wie Zinkkonzentration, Calciumkonzentration und Säuregehalt, zwischen 5 Vol.-% und 50 Vol.-% variiert werden. Eine geringe Extraktionsmittelkonzentration wirkt sich positiv auf die Zink/Calcium-Trennung aus. Führt man die Extraktion bei hohen Temperaturen im Bereich 60–90°C durch, wird ein günstigeres Phasentrennverhalten nach der Kontaktierung von wäßriger und organischer Phase erreicht.

Die Rückextraktion des Zinks aus der organischen Phase kann in bekannter Weise mit Mineralsäuren erfolgen, wobei in Abhängigkeit vom gewählten Phasenverhältnis hochkonzentrierte Zinksulfatlösungen erhalten werden, die im Spinprozeß bei der Viskosefaserherstellung wieder eingesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf der überraschenden Feststellung, daß entgegen den bekannten Angaben einerseits der Temperaturkoeffizient der Zink-Extraktion oberhalb 60°C stark positiv ist, wodurch die Extraktionsausbeuten wesentlich ansteigen, so daß der erforderliche Extraktionsgrad durch einen mehrstufigen Prozeß auch in stark sauren Lösungen realisiert werden kann.

Als limitierende Säurekonzentration ist etwa ein Gehalt von 50 g/l H_2SO_4 anzusehen. Andererseits steigen bei derartigen hohen Temperaturen auch die Trennfaktoren für die Metalle Zink und Calcium erheblich an, weil überraschenderweise im Gegensatz zur Zinkextraktion der Temperaturkoeffizient für die Calciumextraktion negativ ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an mehreren Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Eine Zinksulfatlösung, die 13 g/l Zinksulfat, 15 g/l H_2SO_4 und 30 g/l Na_2SO_4 enthält, wird mit einer organischen Phase von 40 Vol.-% Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure in Parex II bei 75°C in einer 3stufigen Extraktionsanlage kontaktiert. Das Zink gelangt dabei zu 98,5% in die organische Phase und in der wäßrigen Raffinatlösung verbleiben 0,2 g/l Zinksulfat.

Beispiel 2

Eine Zinksulfatlösung, die 5,4 g/l Zinksulfat, 10 g/l H_2SO_4 und 43,3 g/l Na_2SO_4 enthält, wird bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{org/w}} = 1:2$ in einer 2stufigen Gegenstromextraktionsanlage bei 80°C mit einer organischen Phase von Parex II, die 20 Vol.-% Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure enthält, kontaktiert. Das Zink gelangt hierbei zu 95,2% in die organische Phase, während in der wäßrigen Raffinatphase 0,26 g/l Zinksulfat verbleiben.

Beispiel 3

Bei der einstufigen Extraktion einer Lösung, die 6,5 g/l ZnSO_4 , 10 g/l H_2SO_4 und 43,3 g/l Na_2SO_4 enthält mit einer organischen Phase von 20 Vol.-% Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure in Parex II wurden in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Extraktionsausbeuten R_{Zn} erhalten:

t / °C	25	60	75	90
R_{Zn} / %	54	85	92	96

Beispiel 4

Bei einer einstufigen Extraktion einer Lösung, die 0,5 g/l ZnSO_4 , 30 g/l Na_2SO_4 , 4,5 g/l H_2SO_4 und 30 ppm Calcium-Ionen enthält mit einer organischen Phase von 10 Vol.-% Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure in Parex II wurden in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Trennfaktoren $\beta_{Zn/Ca}$ erhalten:

t / °C /	25	60	70	90
$\beta_{Zn/Ca}$	1,5	11	21	110

Beispiel 5

Eine Zinksulfatlösung, die 0,54 g/l $ZnSO_4$, 31 g/l Na_2SO_4 , 5 g/l H_2SO_4 und 30 ppm Ca-Ionen enthält, wurde bei einem Phasenverhältnis $V_{org}/V_w = 1:5$ in einer 3stufigen Gegenstromextraktionsanlage bei 70°C mit einer organischen Phase, die 12 Vol.-% Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure in Parex II enthält, kontaktiert. Diese organische Phase, die nach der Kontaktierung 1,07 g/l Zink und 22 mg/l Calcium enthält, wird bei einem Phasenverhältnis $V_{org}/V_w = 2:1$ in einer 2stufigen Gegenstromextraktion mit einer Waschlösung, die 1,2 g/l $ZnSO_4$, 4 g/l Na_2SO_4 und 5 g/l H_2SO_4 enthält, kontaktiert. Nach der Waschstufe verbleiben 2,5 mg/l Calcium in der organischen Phase. Die organische Phase, die 1,2 g/l Zink enthält, wird bei einem Phasenverhältnis $V_{org}/V_w = 30:1$ bei 45°C in einer 2stufigen Gegenstromextraktion mit 2,5 M H_2SO_4 rückextrahiert. Man erhält eine Zink-Konzentratlösung mit einem Gehalt von 36 g/l Zink sowie eine unbeladene organische Phase, die im Kreislauf geführt wird.