



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209472

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 B 19/30

(22) Přihlášeno 22 08 74
(21) (PV 5828-74)

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 15 05 84

(72)
Autor vynálezu HOLLAND FRANK STANLEY, STOCKPORT (Velká Británie)

(73)
Majitel patentu ECOLOGICAL ENGINEERING LIMITED, LONDÝN (Velká Británie)

[54] Způsob zpětného získávání zinku z odpadů vyroben viskózného hedvábí

1

2

Vynález se týká způsobu zpětného získávání zinků z odpadů vyroben viskózného hedvábí, jehož podstata spočívá v tom, že se odpady, které obsahují zinek v hmotnostní koncentraci zpravidla od 0,1 do 1,0 %, elektrolyzují při hodnotě pH v rozmezí od 4 do 7 a při proudové hustotě nad 0,1 A/cm² v elektrolyzáru s otáčející se válcovou katodou, přičemž se kovový zinek vylučuje na katodě v práškové podobě. Během elektrolyzy se zabráňuje okyselení katolytu kyselinou vzniklou na anodě oddělováním anolytu od katolytu.

Vynález se týká způsobu zpětného získávání zinku z odpadů vyroben viskóзовého hedvábí.

Viskóзовé hedvábí se vyrábí zvlákňováním viskózy (tj. roztoku xanthogenátu celulózy v sodném louhu) v kyselině sírové, obsahující soli zinku a sírany jiných kovů (viz například F. D. Lewis: The Chemistry and Technology of Rayon Manufacture (Chemie a technologie výroby viskóзовého hedvábí) 1961).

Použití solí zinku při výrobě viskóзовého hedvábí je známé. Soli tohoto druhu se používají prakticky všude v kyselých zvlákňovacích a dloužicích lázních. Takto vyrobená vlákna z regenerované celulózy obsahují velké množství zinku, který se odstraňuje praním; roztoky, které při praní odpadají, představují významnou část odpadů z výroby viskóзовého hedvábí. Jinými zdroji odpadů jsou odpady z kyselých zvlákňovacích a dloužicích lázní.

Tyto odpady mohou obsahovat:

kyselinu sírovou,
sírany sodný a hořečnatý,
uhlohydráty, jako je celulóza a jiné cukry,
produkty rozkladu celulózy atd.,
sírničky,
xanthogenáty,
povrchově aktivní látky, jako jsou kvartérní amoniové soli, například cetylpyridinium-bromid,
sírany hořečnatý.

Zpracování těchto odpadů se obvykle provádí dvěma způsoby:

a) regenerováním roztoků síranu zinečnatého z kyselých zvlákňovacích a dloužicích lázní, spočívající v tom, že se z nich nechá vykrystalovat nadbytek síranu sodného a zbylá kapalina se vrátí k novému použití. Avšak přes tuto regeneraci stále ještě dochází ke ztrátám na zinku a vznikají další problémy, protože se v kapalině postupně hromadí i jiné nečistoty,

b) na zředěné vodné roztoky, odpadající při praní, a výše uvedené odpadní vody se chemicky působí síranem železnatým, čímž se vysrážejí sírničky, a vápnem, jímž se odpadní voda zneutralizuje a vysráží se zinek v podobě zásaditého uhličitanu. Kaly z tohoto zpracování se považují za neškodné a vyvážejí se na skládku. Zinek obsažený v těchto kalech se tímto ztrácí.

Jedním ze způsobů regenerace zinku z odpadů z výroby viskóзовého hedvábí je elektrolytická regenerace.

Získávání zinku elektrolýzou je jako takové známé a provozuje se v praxi (Mantell, Electrochemical Engineering, McGraw Hill, New York, 1960). Pracuje se s vysokou koncentrací síranu zinečnatého (10 až 20 % zinku) v kyselině sírové podobné koncentrace. Používanými elektrolýzéry jsou elektrolýzéry s jednoduchou nádrží bez přičky mezi oblastí katody a anody, tj. elektrolýzéry bez diafragmy. Proudová hustota je

nízká, přibližně 30 až 100 mA/cm², čímž se dosáhne vysoké proudové účinnosti (85 až 90 %). Neškodné nečistoty v elektrolytu jsou anorganické povahy a mají nízkou koncentraci, například 1 až 100 ppm antimonu, železa, niklu a mědi. Jiné anorganické nečistoty, jako například síran sodný, jsou neškodné.

Při elektrochemických postupech v organické chemii se organická látka může rozkládat na protielektrodě, jako je tomu například při katodické elektoredukci, při níž na katodě vzniká produkt, který se na anodě oxiduje a rozkládá. V tomto případě se běžně (viz M. J. Allen, Organic. Electrochemistry, Chapman and Hall, 1954) používá přepážky mezi elektrodami, která vymezuje katodový a anodový prostor. Jako materiál na přepážku se používají různé látky, například pergamen, azbestová a jiná tkanina, jakož i iontoměničové membrány, umožňující průchod elektrického proudu, ale zadržující organický materiál v anodovém nebo katodovém prostoru.

Iontoměničovými membránami jsou membrány z iontoměničového materiálu, běžně používaného například při elektrodialýze.

Při způsobu podle vynálezu se elektrolýza může provádět za běžných podmínek galvanického pokovování, ale při nízké koncentraci zinku v odpadním roztoku se jako elektrody výhodně používá rotujícího válce. Rotační válcová elektroda byla již popsána [Bennett, Trans. Electrochem. Soc., 21, str. 245 (1912)], a použita pro galvanické pokovování kovů. Používá se v praxi jak v průmyslové výrobě, tak při výzkumných pracích [Swalheim, Trans. Electrochem. Soc., 88, str. 395 (1944)].

Úkolem vynálezu je poskytnout způsob, který umožňuje regeneraci zinku z odpadů vyroben viskóзовého hedvábí.

Vynález řeší tento úkol elektrolytickou regenerací zinku z těchto odpadů, při níž se výhodně používá elektrolýzéry, obsahujícího

a) diafragmu k zabránění koroze anody a
b) rotační válcovou elektrodu, skýtaající ekonomicky přijatelné proudové hustoty.

Způsob podle vynálezu v jednom z výhodných provedení kombinuje

a) techniku získávání zinku elektrolýzou,
b) techniku organické elektrochemie za použití diafragmy,

c) techniku použití otáčející se válcové elektrody a

d) regulaci pH odpadního louhu z výroby viskóзовého hedvábí.

Podstata způsobu zpětného získávání zinku z odpadů vyroben viskóзовého hedvábí podle vynálezu spočívá v tom, že odpady, které obsahují zinek v hmotnostní koncentraci zpravidla od 0,1 do 1,0 %, se elektrolýzují při hodnotě pH v rozmezí od 4 do 7 a při proudové hustotě nad 0,1 A/cm² v elektrolýzéry s otáčející se válcovou ka-

todou, přičemž se kovový zinek vylučuje na katodě v práškové podobě.

Podstata způsobu podle vynálezu je dále v tom, že se během elektrolýzy zabráňuje okyselování katolytu kyselinou vzniklou na anodě, tím, že se anolyt oddělí od katolytu.

Vzhledem k tomu, že se při způsobu podle vynálezu zpětně získává též kyselina sírová, je při výhodném provedení způsobu podle vynálezu možno zpětně získaný zinek rozpustit ve zpětně získané kyselině sírové a vzniklého roztoku použít znovu pro zvláknování viskózy.

Zlepšených výtěžků zinku se dosáhne, je-li kyselost elektrolyzovaného odpadního louhu nízká, například pH 4 až 7. Odpadní louh z výroby viskóзовého hedvábí se obvykle vyznačují vysokou kyselostí, například pH 1, a je tedy třeba upravit pH na hodnotu menší kyselosti, aby výtěžky zinku nebyly nízké. Hodnota pH se může upravit před elektrolýzou, ale v elektrolýzě bez diafragmy má kyselost tendenci klesat během elektrolýzy. Je tedy v elektrolýzě bez diafragmy žádoucí další úprava pH během elektrolýzy. Pracuje-li se však v elektrolýzě s diafragmou, je nutná pouze počáteční větší úprava hodnoty pH k dosažení nízké hodnoty kyselosti, které je zapotřebí během elektrolýzy, protože regulace pH při elektrolýze se dosahuje prakticky automaticky průchodem iontů diafragmou a je zapotřebí jen podstatně menších dalších úprav pH.

Hodnota pH odpadního louhu se může upravit přidáním alkalického činidla, s výhodou hydroxidu sodného. Je však možno použít i jiných látek, jako je uhličitán sodný nebo čpavek, nebo se odpadní luh může pufrovat, například přidáním octanu sodného.

Hmotnostní koncentrace zinku v odpadním louhu z výroby viskóзовého hedvábí je obvykle v rozmezí 0,1 až 1,0 %, jde tedy o deseti- až stonásobně větší zředění, než jaké bývá v kapalině, ze které se obvykle zinek elektrolyticky získává. Organické látky přítomné v odpadním louhu jsou takového druhu, že mohou poškodit anodu z běžně používaného materiálu, jakým je například platina, olovo nebo kysličník olovičitý.

Vynález je blíže objasněn dále uvedenými příklady, z nichž některé jsou uvedeny pro porovnání.

Příklad 1

Odpadní luh z výroby viskóзовého hedvábí obsahuje zinečnaté ionty v hmotnostní/objemové koncentraci 0,85 %. Tento luh o pH 1 se elektrolyzuje v elektrolýzě obsahující plochou hliníkovou katodu (100 cm²) a plochou platinovou anodu (20 cm²) při proudové hustotě 0,001 A/cm². Po 20 hodinách průběhu elektrolýzy jsou na katodě patrné stopy zinku.

Příklad 2

Jiný vzorek téhož odpadního louhu se částečně zneutralizuje vodným roztokem hydroxidu sodného na pH 6 a elektrolyzuje ve stejném elektrolýzě jako v příkladu 1, avšak za proudové hustoty 0,005 A/cm². Za 35 hodin průběhu elektrolýzy vznikne na katodě souvislý povlak zinku. Ke konci elektrolýzy klesne hodnota pH roztoku na 2,5 a hmotnostní/objemová koncentrace obsaženého zinku na 0,56 %, což odpovídá proudové účinnosti 28 %. Čistota získaného zinku je 81,5 %.

Příklad 3

Další vzorek téhož odpadního louhu se elektrolyzuje v elektrolýzě obsahující jako katodu válec z nerezavějící oceli (20 cm²) a jako anodu platinovou desku (20 cm²). Elektrolýza se provádí za proudové hustoty 0,1 A/cm² a válcová katoda se otáčí frekvencí 600/min⁻¹. Hodnota pH roztoku je 1,1. Po dvouhodinovém průběhu elektrolýzy se na katodě objeví stopa zinku.

Příklad 4

Za použití stejného elektrolýzě jako v příkladu 3, ale za proudové hustoty 0,5 A/cm² se při pH roztoku rovněž 1,1, elektrolyzují dva litry odpadního louhu po dobu 1 hodiny 40 minut, přičemž se válec otáčí frekvencí 600/min⁻¹. Výsledkem elektrolýzy je snížení hmotnostní/objemové koncentrace obsaženého zinku z 0,825 % na 0,77 proc., tj. pracuje se s proudovou účinností 5,5 %.

Příklad 5

Další vzorek téhož odpadního louhu se elektrolyzuje v elektrolýzě popsaném v příkladu 3, v němž však má válcovitá katoda z nerezavějící oceli větší rozměry (120 cm²). Počáteční hodnota pH je 1,03. Proud se nechá procházet dvě hodiny při proudové hustotě na katodě 0,1 A/cm². Katoda se otáčí frekvencí 600/min⁻¹. Po skončení elektrolýzy nelze na katodě vizuálně zjistit žádný povlak zinku.

Příklad 6

Ještě jiný vzorek téhož odpadního louhu se elektrolyzuje v elektrolýzě s hliníkovou válcovitou katodou (57 cm²) a platinovou anodou (20 cm²). Počáteční pH roztoku je 1 a katoda se otáčí rychlostí 600/min⁻¹ při proudové hustotě 0,1 A/cm². Po 2,5 hodinách průběhu elektrolýzy nelze na katodě zjistit žádný vyloučený povlak hliníku.

Příklad 7

Další vzorek téhož odpadního louhu se

elektrolyzuje ve stejném elektrolyzáru jako v příkladu 6. Katoda se otáčí frekvencí 600/min⁻¹. Počáteční hodnota pH je 5,8, protože roztok byl částečně zneutralizován přidáním vodného roztoku hydroxidu sodného. Při proudové hustotě 0,44 A/cm² se proud nechá procházet 20 minut. Po uvedeně době klesne hodnota pH roztoku na 2,1 a částice zinku, opadávající s katody, se opět rozpouštějí. Z analýzy roztoku je patrné, že se vyloučilo 1,8 g zinku, tzn., že se pracuje s proudovou účinností 18 %.

Příklad 8

Další vzorek téhož odpadního louhu se elektrolyzuje v elektrolyzáru s válcovou hliníkovou katodou (38,5 cm²) a platinovou anodou (20 cm²). Katoda se otáčí frekvencí 600/min⁻¹. Počáteční hodnota pH je 5,75. Během elektrolyzy se přidává vodný roztok hydroxidu sodného, aby se hodnota pH udržela v rozmezí 5 až 6. Konečná hodnota pH je 6,4. Při proudové hustotě na katodě 0,44 A/cm² se proud nechá procházet 1 hodinu 10 minut. Na katodě se vytváří povlak práškového zinku a podle analýzy roztoku se pracuje s proudovou účinností 60 %. Čistota zpětně získaného zinku je 73,6 %.

Příklad 9

K elektrolyze dalšího vzorku téhož odpadního louhu se použije elektrolyzáru s diafragmou. Elektrolyzáru obsahuje dvě oddělení z plastické hmoty, oddělená od sebe membránou z katexové pryskyřice (Ionac MC3470). Válcová katoda (38,5 cm²) je z hliníku, anodu tvoří svinutá trubka o průměru 6,25 mm z nerezavějící oceli, které se používá též k chlazení. Hodnota pH odpadního louhu se upraví na 6, načež se odpadní louh vnese do katodového oddělení, zatímco anodové oddělení se naplní 10% roztokem hydroxidu sodného. Mezi elektrodami se nechá 1 hodinu procházet proud 17 A. Hodnota pH roztoku zůstává v rozmezí 5 až 6 v průběhu elektrolyzy. Katoda se otáčí frekvencí 600/min⁻¹ a teplota se udržuje v rozmezí 25 až 30 °C. Na katodě vznikne povlak práškovitého zinku a podle analýzy roztoku se pracuje s proudovou účinností 43 %.

Příklad 10

K elektrolyze dalšího vzorku téhož odpadního louhu se použije elektrolyzáru s diafragmou popsaného v příkladu 9, avšak s membránou z anexové pryskyřice (Ionac MA3472). Válcová katoda (38,5 cm²) je rovněž z hliníku, ale anoda je z platiny (20

cm²). Elektrolyt v katodovém oddělení má po úpravě hodnotu pH 6, elektrolytem v anodovém oddělení je 5% roztok kyseliny sírové. Mezi elektrodami se nechá 1 hodinu procházet proud 17 A. Hodnota pH roztoku zůstává během elektrolyzy v rozmezí 5 až 6. Katoda se otáčí frekvencí 600/min⁻¹, teplota se udržuje v rozmezí 25 až 30 °C.

Na katodě se vylučuje práškový zinek a podle analýzy roztoku se pracuje s proudovou účinností 35 %.

Příklad 11

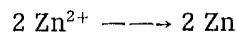
Odpadní louh z výroby viskózného hedvábí, obsahující zinek v hmotnostní/objemové koncentraci 0,11 %, se elektrolyzuje v elektrolyzáru popsaném v příkladu 1. Hodnota pH se upraví na 6 a mezi elektrodami se při hustotě proudu na katodě 0,005 A/cm² nechá procházet proud. Za 20 hodin elektrolyzy se na katodě vyloučí malé množství zinku.

Z výše uvedených příkladů je patrné, že výtěžek vyloučeného zinku závisí na podmínkách během elektrolyzy, například na okolnosti, je-li odpadní louh silně kyselý nebo téměř neutrální, je-li elektrolyzáru o-

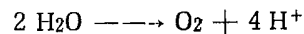
patřen diafragmou či nikoliv a použije-li se otáčející se válcové elektrody či nikoliv.

Při elektrolyze popsané v příkladu 10 probíhají za použití membrány z anexové pryskyřice tyto děje:

na katodě:



na anodě:



Děje probíhající účinkem proudu:

Síranové anionty se pohybují z katodového oddělení a procházejí membránou z anexové pryskyřice do anodového oddělení, tj. výsledkem celkového postupu je odstranění zinku z katolytu a tvorba kyseliny sírové v anolytu, tedy takto provedenou elektrolyzou se odstraní a znovu získají jak zinek, tak i kyselina sírová, což představuje jednu z výhod způsobu podle vynálezu. Další výhodou je, že zpětně získaný zinek je možno — jak již bylo výše uvedeno — rozpustit v znovuzískané kyselině sírové za vzniku silně koncentrovaného (například 4%) roztoku síranu zinečnatého, kterého je možno znovu použít pro výrobu viskózného hedvábí.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpětného získávání zinku z odpadů vyroben viskóзовého hedvábí, vyznačující se tím, že odpady, které obsahují zinek v hmotnostní koncentraci zpravidla od 0,1 do 1,0 %, se elektrolyzují při hodnotě pH v rozmezí od 4 do 7, a při proudové hustotě nad 0,1 A/cm² v elektrolyzáru s otáčející se válcovou katodou, přičemž se kovový zinek vylučuje na katodě v práškové podobě.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se během elektrolýzy zabráňuje okyselení katolytu kyselinou vzniklou na anodě, oddělováním anolytu od katolytu.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že hodnota pH anolytu se upraví přidáním alkalického činidla.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že alkalickým činidlem je louh sodný.

5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že anolyt je pufrovaný.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že anolyt je pufrován přísadkou octanu sodného.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se z odpadu zpětně získává též kyselina sírová.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se zpětně získaný zinek rozpustí ve zpětně získané kyselině sírové a vzniklého roztoku se použije při zvlákňování viskózy.