



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204870

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 15 06 79
/21/ /PV 4145-79/

(51) Int. Cl.³
C 22 B 15/08

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)
Autor vynálezu

PICH OSKAR dr. ing., MRNKA MIROSLAV doc. ing. CSc.
a MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob regenerace minerální kyseliny a získávání rozpuštěných kovů z jejich roztoků

1

Vynález se týká způsobu regenerace minerální kyseliny a získávání rozpuštěných kovů z jejich roztoků, zejména z roztoků mořirenských lázní a katexových eluátů.

Při moření slitin mědi, obsahujících zpravidla zinek, v minerálních kyselinách, zpravidla kyselině sírové, je obtížné regenerovat kyselinu a získávat při moření v ní rozpuštěné kovy. Dosud známé technologické postupy, které by umožňovaly dosažení takového cíle, jsou zpravidla v konkrétních podmínkách nepoužitelné, neboť roztoků je relativně malé množství a není hospodárné instalovat i provozovat náročná technologická zařízení.

Zpravidla se pracuje tak, že mořicí lázeň se udržuje doplňováním kyselinou v provozuschopném stavu po dlouhou dobu. To má ovšem negativní důsledek, neboť v časovém průběhu se mořicí lázeň mění, kolísá její složení, zejména poměr volné a vázané kyseliny. Teprve po velmi značném nasycení mořicí lázně rozpustnými solemi mořených kovů se lázeň likviduje neutralizací, po případném vycementování mědi železem. Při neutralizaci vzniká těžko filtrovatelný a téměř nepoužitelný vodnatý kal. Roztok vzniklý po oddělení kalu je nevhodný i pro vypouštění do běžných čistíren odpadních vod.

Oplachové lázně odnášejí malé množství kovů v rozpuštěném stavu a zpravidla se rovněž zpracovávají neutralizací před vypouštěním do sítě odpadních vod. Kaly po neutralizaci jsou rovněž obtížně zpracovatelné a čistý roztok po oddělení kalu je nevhodný pro vypouštění do běžných čistíren odpadních vod.

Uvedené nedostatky dosud známých postupů odstraňuje způsob regenerace minerální kyseliny a získávání rozpuštěných kovů z jejich roztoků, zejména z roztoků mořirenských lázní a katexových eluátů podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že se alespoň na část roztoku minerální kyseliny působí kyselinou šťavelovou, pevnou nebo v roztoku, vysrážené šťavelany měďnaté a zinečnaté se oddělí a alespoň část regenerovaného roztoku kyseliny se vrací zpět do pracovního cyklu. Je zvláště výhodné, jestliže se na roztok působí 30 až 75 % stechiometrického množství kyseliny šťavelové, vztaženo na celkový obsah rozpustných kovů.

Aplikací postupu podle vynálezu se dosáhne regenerace mořirenské lázně a udržuje se její trvalé optimální, záměrně zvolené složení, pro získávání rozpustných kovů ve vhodné formě. Postup podle vynálezu řeší i zpracování oplachových vod, při nichž se získávají rozpustné kovy. Část kyselé vody zbavené rozpustných kovů se vrací na první stupeň oplachu, přebytečná část se neutralizuje s výhodou vápnem a po oddělení kalu se vypouští nebo vrací k účelnému použití.

Srážení kovů v části periodicky, anebo průběžně zpracované lázně nemusí probíhat kvantitativně, což zabezpečuje optimální využití kyseliny šťavelové. Při aplikaci způsobu podle vynálezu pro zpracování oplachových vod vznikajících při omývání mořených předmětů se známým způsobem na iontoměničích vhodného typu zbaví rozpustné mědi a zinku, eluace se provede kyselinou sírovou, nebo solnou. Z eluátu se vysráží měď a zinek kyselinou šťavelovou a po oddělení nerozpustných šťavelanů se uvolněná minerální kyselina vrací na další eluaci. Eluace ionexu se provádí stejnou kyselinou jako moření a eluát se vrací do mořicí lázně, která se periodicky, nebo kontinuálně regeneruje postupem podle vynálezu.

Postup podle vynálezu a jeho účinky jsou blíže objasněny v následujícím příkladu jeho provedení.

Závod moří slitiny mědi v lázni o obsahu 10 m^3 . Podle zkušenosti se udržuje celkový obsah kyseliny sírové na hodnotě cca 150 g/l . Při začátku operace je obsah Cu 50 g/l a obsah zinku 12 g/l . Mořeným materiálem se vyneše denně $0,5 \text{ m}^3$ roztoku a rozpouštěním kovů stoupne obsah mědi na 60 g/l a zinku na 16 g/l .

Pro regeneraci lázně se odčerpá na počátku pracovního dne 2 m^3 roztoku a přidáním vypočteného množství kyseliny šťavelové se srazí směs šťavelanu měďnatého-zinečnatého. Krystalická sraženina se odfiltruje a získá se $1,9 \text{ m}^3$ filtrátu o obsahu $10,5 \text{ g Cu/l}$ a 7 g Zn/l . Tento roztok se vrátí do mořicí lázně, jejíž obsah se upraví na $9,4 \text{ m}^3$ a žádanou výchozí koncentraci, jak uvedeno výše. Mořicí roztok vyneseny materiálem se zředí, jak uvedeno výše. Mořicí roztok vyneseny materiálem se zředí oplachovou vodou na objem cca 50 m^3 . Vznikne roztok o obsahu $0,55 \text{ g Cu/l}$ a $0,14 \text{ g Zn/l}$ a $1,5 \text{ g SO}_4/\text{l}$. Ten postupuje na ionex, kde se oddělí Cu a Zn . Slabá kyselá voda se v množství cca 30 m^3 vrátí na oplach mořeného materiálu a cca 1 m^3 na promytí krystalické sraženiny šťavelanu.

Eluaci ionexu kyselinou sírovou se vylouží roztok mědi a zinku a slabou kyselou vodou se upraví jeho koncentrace na cca $150 \text{ g SO}_4/\text{l}$ a odpovídající množství Cu a Zn , tímto upraveným roztokem se doplní mořicí lázně.

Roztok a promývání šťavelové sraženiny postupuje rovněž na ionex, aby se zbavil mědi a zinku, které zůstaly nesráženy v původním matečném roztoku. Po naředění vratnou promývací vodou klesne obsah mědi na cca 1 g/l a s touto koncentrací postupuje na ionex. Tím dochází k uzavření cyklu, neboť kovy z regenerované lázně i oplachových vod se vyvádějí jako šťavelová sraženina a větší část slabých kyselých vod se vrací do procesu. Menší část se před likvidací neutralizuje. Čerstvá kyselina potřebná k doplňování mořicí lázně se podává do mořicí lázně v eluátu z eluace ionexu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regenerace minerální kyseliny a získávání rozpuštěných kovů z jejich roztoků, zejména u roztoků mořirenských lázní a katexových eluátů, vyznačený tím, že se alespoň na část roztoku minerální kyseliny působí kyselinou šťavelovou, vysrážené šťavelany měďnaté a zinečnaté se oddělí a alespoň část regenerovaného roztoku kyseliny se vrací zpět do pracovního cyklu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se na roztok působí 30 až 75 % stechiometrického množství kyseliny šťavelové, vztaženo na celkový obsah rozpuštěných kovů.