

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

203 502 B

(21) A bejelentés száma: 2968/89
(22) A bejelentés napja: 1989.02.24.
(30) Elsőbbségi adatok:
880990 1988.03.04. NO
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/NO 89/00016
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 89/08075

(51) Int. Cl.⁵

C 01 B 25/238

(40) A közzététel napja: 1990.07.30
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1991.08.28. SZKV 91/08

(72) Feltaláló:

Haraldsen, Hans Fredrik This, Porsgrunn (NO)

(73) Szabadalmaz:

Norsk Hydro A.S., Oslo (NO)

(54)

Eljárás nehézfémek, elsősorban kadmium eltávolítására foszforsav-tartalmú oldatokból

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás nehézfémek, elsősorban kadmium eltávolítására foszforsavas oldatokból, különösen amelyek foszfátkezetek salétromsavas feltárással képződnek. Az oldatból a zagyot és az oldhatatlan komponenseket előtisztítással eltávolítják, majd a találmány értelmében pH-ját 1,4 és 2,0 érték közé állítják, és 5 és 40 °C közé hűtik. Ezután vízzeloldható fém-xantátot, előnyösen alkálifém-xantátot adnak hozzá, és a kicsapódott nehézfém-xantátot az oldatból eltávolítják.

A leírás terjedelme: 8 oldal (ezen belül 1 ábra)

HU 203 502 B

A találmány tárgya eljárás nehézfémek, elsősorban kadmium eltávolítására foszforsavtartalmú oldatokból, különösen olyan oldatokból, amelyeket foszfátos kőzetek salétromsavas feltárásával, majd a kalcium főtömegének az anyagokból történő eltávolításával állítunk elő. Az eljárás során a foszforsav oldatot/anyalúgot a szilárd és oldhatatlan komponensek eltávolítása céljából előtisztítjuk, majd ammóniával részben semlegesítjük.

Az utóbbi években egyre fontosabbá vált a nehézfémek eltávolítása, különösen a kadmiumé, részben azért, mert a környezetvédelmi szabályok szigorúak, de azért is, mert az alacsony nehézfém-tartalmú kőfoszfát utánpótlása csökkent.

A probléma megoldására különböző módszereket javasoltak, amelyek szerint a tisztítást a foszfátrágya előállításánál kell megoldani. A javaslatok lényege, hogy a kőfoszfátot kalcinálják, oldják, és a nehézfémeket kicsapják vagy extrahálják. Nem könnyű olyan módszert találni, amellyel a nehézfémek az értékes komponensektől elválaszthatók, mivel a nehézfémek tartalma viszonylag alacsony. A kifejlesztett módszernek gyakorlatban technikailag keresztülvihetőnek és emellett gazdaságosnak kell lennie.

Kicsapós módszert ismertet például a DE-3 134 847 számú leírás. A módszer szerint a kadmiumot szulfid formájában csapják ki. Az eljárás legnagyobb hátránya, hogy kénhidrogént alkalmaz, ami komoly környezetvédelmi problémát jelent magában a termelőüzemben.

A 86-4374 számú norvég szabadalmi bejelentésből ismert továbbá egy eljárás kadmium kalciummal együtt történő kicsapására 2-7 pH-értéknél. Az anyalúgot 80 °C és az oldat forráspontja közötti hőmérsékleten ammóniával semlegesítik. Bár ezzel az eljárással az anyalúgból a kadmium nagy részét el lehet távolítani, a magas pH-érték az értékes komponensek kicsapódását is eredményezi. Ezért speciális szűrési és feldolgozási lépésekre van szükség az eljárás gazdaságossága érdekében.

Ismeretesebbek továbbá eljárások nehézfémek, mint kadmium eltávolítására folyadék-folyadék extrakcióval. Az ilyen eljárások különösen nehezen kivitelezhetőek, ha a foszforsavoldat salétromsavat tartalmaz. Mindaddig ezeket az extrakciós eljárásokat nem találták technikailag és gazdaságossági szempontból alkalmasnak arra, hogy olyan nagy mennyiségű oldatokat kezeljenek, mint amennyivel trágyázási eljárásokban foglalkozni kell. Egy extrakciós eljárást ismert az EP-91043 számú szabadalmi bejelentés. Az eljárás nehézfémek, mint kadmium, higany és ólom eltávolítására vonatkozik kőfoszfát salétromsavas feltárásával, majd a kalcium-nitrát eltávolításával kapott nyers foszforsavból (anyagokból). A nyers foszforsavak tisztítják és ammóniával 0,5-1,5 pH-értékre állítják, ezután egy di-organil-ditio-foszforsav-származékkal és abszorbeálószerrel, például aktív szénrel érintkeztetik. Így a nehézfémek a ditio-foszforsav-származékon megkötődnek, amelyet az aktív szén abszorbeál, és így a foszforsavoldatból eltávolítható. Az eljárás működési költsé-

gei magasak a drága vegyszerek és abszorbeálószer költségei miatt. Az abszorbens esetleges regenerálása drága, ennek elvégzése nélkül viszont nagy mennyiségű hulladékot kell tárolni.

5 A találmány tárgya eljárás nehézfémek, elsősorban kadmium eltávolítására technikai és gazdasági szempontból előnyös módon foszforsavat tartalmazó oldatokból, különösen foszfátkőzetek salétromsavas feltárásával készített oldatokból.

10 A nehézfémek foszforsavat tartalmazó oldatokból történő eltávolítására ismert módszerek áttekintésével úgy találtuk, hogy új módszert kell kidolgozni. Az előzetes munka során úgy találtuk, hogy az extrakciós szerek alkalmazása különböző problémákat vet fel, ezért a kicsapós módszereket tanulmányoztuk. Ez utóbbi eljárások kapcsán felvetődő problémák rendszerint a nagy mennyiségű csapadékkal kapcsolatosak, amelyek értékes komponenseket is tartalmaznak, probléma továbbá a foszforsavoldat és a csapadékok elválasztása. Különböző vegyszereket vizsgáltunk meg, amelyek ilyen körülmények között nehézfémeket köthetnének meg, kis mennyiségű csapadék képzése közben, amelyet a foszforsavoldatból könnyű lenne elválasztani. A Chemical Abstract 76, 131 189 k helyen ismerteti, hogy metil-, butil- és amil-xantátok alkalmazhatók kadmium szelektív eltávolítására szennyvizekből, amelyek nagy mennyiségű cinket és vasat tartalmaznak. Bár a körülmények eltérőek, például 4 és 6 közötti pH-érték, az állítás, hogy a kadmium 90%-a kicsapható, érdemessé tette a módszert arra, hogy a vegyszereket megvizsgáljuk a foszforsavat tartalmazó oldatok esetén.

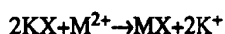
A 4 és 6 pH-érték között kicsapás nem tűnt praktikusnak, mivel így nagy mennyiségű különböző foszfátokból képződő csapadék jelentkezik. A kérdés tehát az volt, hogy a kadmium kicsapható-e olyan savas körülmények között, ahol a foszfátok kicsapódása elkerülhető. Különböző előzetes vizsgálatokat végeztünk xantátok adagolásával a nitrofoszfát eljárás anyalúgjához, ahol a pH-t változtattuk, azaz az anyalúgot ammóniával részben semlegesítettük. Hamarosan kiderült, hogy az anyalúgban levő szabad salétromsav problémát jelent, mivel a xantáttal reagálva nitrózus gázokat képez. Ez a jelenség különösen akkor volt feltűnő, amikor nem semlegesített anyalúgot használtunk. A továbbiakban a pH-érték azt az értéket jelenti, amelyet az 1:13 térfogatarányban vízzel hígított oldatban mértünk. Az oldat pH-ját ammónia adagolásával fokozatosan emeltük, és amikor alkálifém-xantátot adagoltunk, úgy találtuk, hogy a jelen levő kadmium jelentős része kadmium-xantát formájában kicsapódott. Úgy találtuk továbbá, hogy más fémszennyezők, mint a vas, nikkel, higany és az ólom szintén kicsapódott, és a kadmiumot a xantát nem távolította el szelektíven, ahogyan a fenti irodalmi hivatkozásban állították. Ezt a jelenséget figyelembe kellett venni a szükséges mennyiségű xantát számításakor más fémszennyezők szempontjából, amelyek szintén kapcsolódhatnak a xantáttal. A további tesztekben tehát a xantátot főlegesen alkalmaztuk. 60 Úgy találtuk, hogy ugyanolyan mennyiségű xantát al-

kalmazásával, a kadmium kicsapódása fokozódott a pH emelésével. Foszforsavat tartalmazó oldatokból, a nitrofoszfát eljárásból származókból is a kadmiumot 1,4–2,0 pH-nál ki tudtuk csapni.

A fenti tesztek során úgy találtuk, hogy a hőmérséklet befolyásolta az eredményeket, ezért ezt tovább vizsgáltuk. Úgy találtuk, hogy a kicsapás erősen függ a hőmérséklettől, mivel a kadmium kicsapása fokozódott a kicsapási hőmérséklet csökkentésével. Így az azonos mennyiségű kadmium kicsapásához szükséges xantát mennyiségét 50%-kal csökkentettük, amikor a kicsapás hőmérsékletét 40 °C-ról 20 °C-ra csökkentettük. A kicsapás hőmérsékletének beállítása gazdasági kérdés, mindent figyelembe véve úgy találtuk, hogy a kicsapást előnyösen 5 és 40 °C között, előnyösen 10 és 20 °C között célszerű végezni.

Ezen előzetes vizsgálatok pozitív eredményei alapján úgy találtuk, hogy a kicsapószer típusát tovább kell vizsgálni.

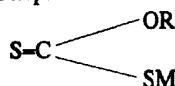
Úgy tűnt, hogy a xantát (X) ioncserélőként működik olyan szempontból, hogy az alkálifém (kálium vagy nátrium) oldódik, míg a nehézfém-xantát kicsapódik.



ahol KX jelentése kálium-xantát és M jelentése nehézfém, például kadmium.

Úgy találtuk továbbá, hogy némelyik xantát kevésbé stabil a kérdéses savas oldatban, és mellékreakciók lépnek fel, például szén-diszulfid képződése. Úgy találtuk, hogy a xantát satabilitása fokozódott a szerves fázis szétválásának mennyiségével és fokával. A xantát kiválasztásánál legelőnyösebbnek az alkálifémsókat, például nátrium- és káliumsókat találtuk, más vízzoldható xantátsók is használhatók azonban.

A xantátok a ditio-karbonsav-O-észterek sói, amelyeknek általános képlete:



ahol R jelentése aril- vagy alkilcsoport, M jelentése fémion, a kereskedelmi xantátokban nátrium- vagy káliumion. R előnyösen 1–8 szénatomos csoport, előnyös xantátok a kálium-hexil-xantát (PHX), kálium-amil-xantát (PAX) és a nátrium-izobutil-xantát (SIBX).

A további vizsgálatokban úgy találtuk, hogy a foszforsavas oldatot előnyös az oldhatatlan és szilárd komponensektől megtisztítani. Ez az előtisztítás szokásos módszerekkel történhet, például dekantálással, flokkulálószerrel vagy anélkül, majd rákövetkező elválasztással, például a folyadékfázis dekantálásával a csapadékról. A kicsapott nehézfémek elválasztása ismert módon történhet, például szűréssel, előnyösen flotálás-kombinálva. Úgy találtuk, hogy a nehézfém-xantát hidrofób tulajdonságai következtében alkalmas a flotációs elválasztásra. A találmány értelmében tehát előnyösen úgy járunk el, hogy a foszforsavas oldatból előtisztítással eltávolítjuk a szilárd anyagot és az oldhatatlan komponenseket, majd a pH-t ammóniával 1,4 és 2 érték közé állítjuk, és az oldatot 5 és 40 °C közé

hűtjük. Ezután ditio-karbonsav-O-észterek fémsóit adagoljuk a nehézfémek kicsapására, majd a csapadékok elválasztjuk az oldattól.

5 Az oldat pH-ját előnyösen 1,6 és 1,8 közé állítjuk, és a hőmérsékletet előnyösen 10 és 20 °C közé állítjuk, mielőtt a nehézfémeket előnyösen nátrium- vagy kálium-butyl-xantáttal kicsapjuk. A nehézfémeket tartalmazó csapadékokat előnyösen flotálással, majd szűréssel választjuk el a foszforsavas oldattól.

10 A találmány szerinti megoldást az ábra és a példák segítségével mutatjuk be.

1. ábra:

15 A nehézfémek találmány szerinti eltávolításának folyamatábrája.

Ez az ábra a nehézfémek foszforsavas oldatból történő eltávolításának folyamatábráját mutatja, amely 1 foszforsavas oldat lehet egy, foszfátos közetek salétromsavas feltárása, majd a kalcium-nitrát eltávolítása

20 után kapott anyalúg.

Az 1 oldatot a 3 derítőedénybe visszük, előnyösen 2 flokkulálószerrel együtt. A 4 szennyezett foszforsavas oldatot a 6 pH-beállító edénybe visszük, ahol az 5 csővön keresztül ammóniát adagolunk. A 3 edényből a 13 kicsapott zagyot eltávolíthatjuk, vagy a 14 csővezetéken keresztül a tisztított foszforsavas oldathoz keverhetjük. A 6 edényben a pH-t 1,4 és 2,0 közé állítjuk 120 °C-on, az oldatot a 7 hőcserélőn 5 és 40 °C közé hűtjük, majd a 8 kicsapóedényben szállítjuk, ahol a 9 csővezetéken adagoljuk a kicsapószer. A nehézfémcsapadékokat a 10 edényben elválasztjuk az oldattól, és a 15 vezetéken keresztül visszanyerésre vagy tárolásra elvezetjük. A tisztított foszforsavas oldatot a 11 csővezetéken keresztül további feldolgozásra, például semlegesítésre, káliumsó adagolásával feldolgozásra elszállítjuk. A tisztított anyalúg egy részét a 12 csővezetéken keresztül visszavihetjük a 3 derítőedénybe.

1. példa

40 Ebben a példában a találmány szerinti megoldást a nitrofoszfát eljárásban kapott anyalúgon mutatjuk be, továbbá bemutatjuk a pH hatását a részleges semlegesítés során.

45 0,060 kg/10³ kg kadmiumot tartalmazó foszfátos közetet ismert módon salétromsavval feltárunk, és a kalcium-nitrát kicsapásához kb. 10 °C-ra lehűtünk, a kalcium-nitrátot szűréssel eltávolítjuk. Az így kapott anyalúgot derítőedénybe szállítjuk, ahol a zagy derítése és agglomerálása érdekében polielektrolitot adagolunk. Ez az anyalúg 23 ppm kadmiumot tartalmaz, amelyet a derítőedény felső részéből elvezetünk, és ammóniával részben semlegesítjük. Ezen anyalúg egy részének pH-ját 1,0, 1,2, 1,4, 1,6 és 1,8 értékre állítjuk. Ezután az anyalúgot kb. 20 °C-ra hűtjük. A lehűtött anyalúghoz nátrium-izobutil-xantátot (SIBX) adagolunk 10³ kg foszfátra számítva 1,6 kg mennyiségben. A xantátot vizes oldat formájában adagoljuk, de az adagolás történhet szilárd formában is. 10 perc reakcióidő után a

60 kicsapódott xantátot leszűrjük. A csapadék az adagolt

xantát kb. teljes mennyiségét tartalmazza, azaz kb. 2/1000 tömegrész.

Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Kadmiumtartalom kicsapás előtt (ppm)	Kadmiumtartalom kicsapás után (ppm)	pH
23	22	1,0
23	22	1,2
23	4,2	1,4
23	<0,2	1,6
23	<0,1	1,8

Amint a táblázatból látható, az anyalúgot a kadmium kicsapása előtt 20 °C-ra kell hűteni, és pH-ját 1,4 értékre kell állítani. 1,6 pH-értéknél az anyalúg kadmium-tartalma több mint 95%-kal csökken. Az előtisztítás során eltávolított zagy a foszfátkőzet kezdeti kadmiumtartalmának 20%-át tartalmazza.

2. példa

A példában a hőmérséklet hatását mutatjuk be a kicsapás során. Az anyalúgot 1,8 pH-értékre állítjuk be, és a reakcióidő a kicsapóedényben 10 perc. A xantát (SIBX) mennyiségét a 2. táblázatban megadott módon változtatjuk, ahol feltüntettük a kadmiumtartalmat a kicsapás előtt és után.

2. táblázat

Kadmium tartalom kicsapás előtt (ppm)	Kadmium tartalom kicsapás után (ppm)	Kicsapási hőmérséklet (°C)	SIBX fogyasztás (kg/10 ³ kg foszfát)
20	1,8	20	0,8
20	0,8	20	1,6
20	16,0	40	0,8
20	2,0	40	1,6
20	17,0	60	0,8
20	12,0	60	1,6
20	9,0	20	0,8
20	4,0	10	1,6
20	4,7	20	1,6
20	1,6	10	1,6

3. példa

Ebben a példában a xantát típusának hatását mutatjuk be, ahol a szerves lánc hosszát és elágazását változtattuk. A vizsgálatot az 1. példa szerinti körülmények között végeztük, pH=1,6 értékre beállított oldaton.

3. táblázat

Xantát	Kadmium tartalom kicsapás előtt (ppm)	Kadmiumtartalom az anyalúgban kicsapás/szűrés után (ppm)
PHX	17,0	1,7
PAX	17,0	1,8
SIBX	17,0	1,0
SEX	17,0	11,4
SIX	17,0	15,3
SSBX	17,0	16,0

A kísérletekben használt xantátok a következők:

20 kálium-hexil-xantát (PHX), kálium-amil-xantát (PAX), kálium-izobutil-xantát (SIBX), nátrium-etil-xantát (SEX), nátrium-izopropil-xantát (SIX), nátrium-szek-butil-xantát (SSBX).

25 Amint a 3. táblázatból látható, az a xantát távolítja el legjobban a kadmiumot, amelyben az alkilcsoport a leghosszabb és a leginkább elágazó.

4. példa

30 Ebben a példában a találmány szerinti eljárást foszfátkőzetek kénsavval történő feltáráásával nyert foszforsavoldat kezelésére mutatjuk be. A 3,7 ppm kadmiumot tartalmazó foszforsavat pH=2,0 értékre állítjuk ammóniával, majd 2 g SIBX/kg foszforsav xantátot adagolunk és az oldatot 20 °C-ra hűtjük. A kicsapott fém-xantát szűrése után a foszforsavoldat 0,3 ppm kadmiumot tartalmaz, azaz a kadmiumtartalom kb. 92%-kal csökken.

35 Amint a példánkból látható, a találmány szerinti eljárással a foszforsavat tartalmazó oldatokból a kadmium jelentős része eltávolítható. Az előtisztított oldatból a kadmiumtartalomnak legalább 90%-a eltávolítható viszonylag kis mennyiségű csapadék formájában, amely az oldat értékes komponenseiből mást nem tartalmaz. Mivel a foszfátkőzet kadmiumtartalmának csak kis része (kb. 20%) távolítódik el az előtisztítás során a zaggylal, a kicsapással kadmiumkoncentrátumot kapunk, amely a foszfátkőzet kezdeti kadmiumtartalmának kb. 75%-át tartalmazza. Emellett a foszfátkőzet nehézfémzennyezői, például higany és ólom és valamennyi vas szintén eltávolítható. A csapadék mennyisége olyan kicsi, hogy egyszerűen tárolható, de további feldolgozásra is alkalmas. Más kadmium-eltávolítási módszerekkel ellentétben a találmány szerinti eljárás csak csekély változást okoz a műtrágyában, és a felhasznált vegyszer nem jelent nagy költségeket. A csapadék eltávolítása a savas oldattól bármely ismert módszerrel történhet, beleértve a flotálást. A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas a nitrofoszfát eljárással kapott anyag tisztítására, és valószínűleg ez az, ahol a kadmium eltávolítása a legnagyobb problémákat okozza.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

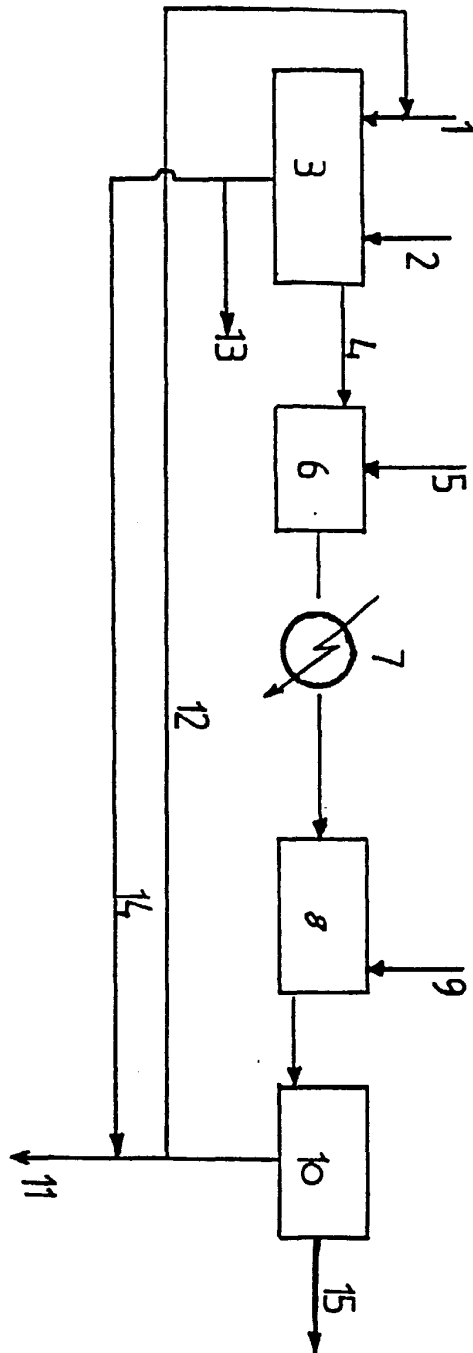
1. Eljárás nehézfémek, elsősorban kadmium eltávolítására foszforsavat tartalmazó oldatokból, különösen olyan oldatokból, amelyek foszfátkőzetek salétromsav feltárása, majd a kalcium nagy részének eltávolítása útján képződnek, ahol a foszforsavas oldatot a zagy és az oldhatatlan komponensek eltávolítására előtisztítjuk, és pH-ját ammóniával beállítjuk, *azzal jellemezve*, hogy az oldat pH-ját 1,4 és 2,0 érték közé állítjuk, az oldatot 5 és 40 °C közötti hőmérsékletre hűtjük, majd vízzeloldható ditio-szénsav-O-alkil-észter-fém sókat adagolunk, és a

kicsapódott nehézfém sókat ismert módon elválasztjuk az oldattól.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldat pH-ját 1,6 és 1,8 érték közé állítjuk, az oldatot 10 és 20 °C közé hűtjük.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kicsapást nátrium- vagy kálium-butil-xantáttal végezzük.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a nehézfémcsapadékot flotálással, majd szűréssel választjuk el a foszforsavas oldattól.



1. ÁBRA