



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255 044

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 08 86
(21) PV 5885-86.P

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/28,
C 02 F 1/62

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 01 05 89

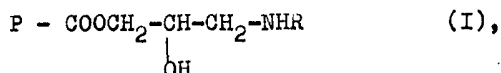
(75)
Autor vynálezu

KÁLALOVÁ ELIŠKA doc. ing. CSc.,
MASTNÝ LIBOR ing., PRAHA,
ŠVEC PRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ,
SKALSKÝ JIŘÍ ing., LOVOSICE

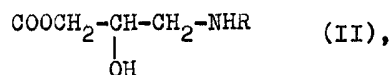
(54)

Způsob izolace kobaltu z odpadních roztoků

Způsob izolace kobaltu z odpadních roztoků spočívá v tom, že se odpadní roztok o pH 5 až 8, s výhodou 6 až 7, obsahující kromě iontů kobaltnatých též další ionty, zejména alkalických kovů, vede přes lože sorbentu obecného vzorce I



kde P označuje polymerní skelet, R je vodík nebo 2-aminoethyl, získaného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylen-dimethakrylátu s amoniakem nebo ethylen-diaminem, obsahujícího 1,5 až 2,5 mmol/g skupin obecného vzorce II



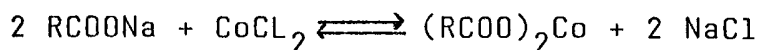
kde R má výše uvedený význam, a zachycený kobalt se po vyčerpání sorpční kapacity získá kvantitativně zpět elucí minerální kyselinou, načež se sorpční lože po promytí vodou regeneruje promytím roztokem alkálie. Minerální kyselina použitá k eluci je s výhodou kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,5 až 1,5 mol.l⁻¹ a alkálie použitá k regeneraci je hydroxid sodný o koncentraci 0,5 až 1,5 mol.l⁻¹.

Vynález se týká způsobu izolace kobaltu z odpadních roztoků, vznikajících při výrobě kobaltnatých solí, například kobaltnatých mýdel, obsahujících vedle kobaltnatých iontů i značný podíl dalších iontů, například sodných, a řeší závažný nář. dohospodářský problém ztrát kobaltu i ekologické potíže, vznikající přítomností kobaltu v odpadních vodách.

Při výrobě různých kobaltnatých solí vznikají odpadní roztoky nebo matečné louhy, obsahující ještě určité množství kobaltu, který se při výrobě nevyužije a nenávratně se ztrácí v odpadních vodách.

Jako příklad, který však celou problematiku nevyčerpává, bude popsána výroba kobaltnatého mýdla, konkrétně soli kyseliny 2-ethylhexanové, běžně známé pod triviálním názvem oktoát kobaltnatý. Tato sloučenina se užívá v průmyslu nátěrových hmot jako sušidlo, tedy katalyzátor oxidačně-polymeračních dějů, vedoucích k tvorbě nátěrového filmu zasycháním na vzduchu. Při polymeraci nenasycených polyesterových pryskyřic slouží jako urychlovač polymerace. Při výrobě aldehydů z nenasycených uhlovodíků působením oxidu uhelnatého a vodíků (t.zv. oxoproces) působí jako účinný katalyzátor. V průmyslu gumárenském slouží jako aditivum, zlepšující adhezi pryžových směsí k ocelovému kordu.

Tato látka se nejčastěji připravuje reakcí vodného roztoku oktoátu sodného s některou ve vodě rozpustnou kobaltnatou solí podle obecné rovnice



Reakce neprobíhá úplně, i když reakční rovnováha je posunuta daleko ve prospěch vzniku kovového mýdla. Kromě toho sám oktoát kobaltnatý je ve vodě poněkud rozpustný, takže vodná fáze po oddělení produktu vždy určité množství kobaltu obsahuje, ať už se jedná o rozpuštěný oktoát kobaltnatý nebo o výchozí anorganickou sůl.

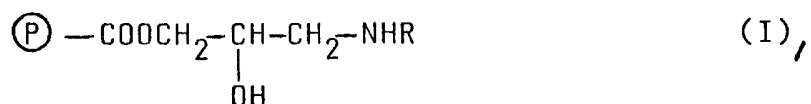
V minulosti byly podniknuty četné pokusy tyto ztráty snížit. Tak byla zvyšována koncentrace solí částečným vrácením odpadní vodné fáze do procesu. Vyšší obsah solí měl vést ke snížení rozpustnosti oktoátu kobaltnatého. Určitý pozitivní výsledek byl zaznamenán, ale nebyl úměrný vzniklým technologickým potížím.

Byla rovněž studována možnost posunutí reakční rovnováhy použitím přebytku oktoátu sodného. Rovněž tato cesta nevedla k cíli, protože se nežádoucím způsobem zvyšoval obsah organických látek ve vodě a tím i biologická spotřeba kyslíku, vyjádřená hodnout BSK₅.

Další cesta, spočívající ve vysrážení nerozpustných hydroxidů či uhličitánů, se ukázala jako velmi obtížná pro vznik velkého objemu jemných, prakticky nefiltrovatelných kalů.

Použití komerčních měničů iontů muselo zákonitě selhat. Jak plyne z literatury (například M. Marhol, Měníče iontů v chemii a radiochemii, Akademia, Praha, 1976), je selektivita běžných silně kyselých katexů vůči kobaltnatým iontům zhruba poloviční proti selektivitě vůči iontům sodným, a tak, veme-li se v úvahu ještě značně vyšší koncentrace sodných iontů, převede se katex v H formě na Na formu a kobalt se prakticky neváže.

Výše uvedené nedostatky řeší tento vynález. Předmětem vynálezu je způsob izolace kobaltu z odpadních roztoků, vyznačující se tím, že odpadní roztok o pH 5 až 8, s výhodou 6 až 7, obsahující kromě iontů kobaltnatých též další ionty, zejména alkalických kovů, se vede přes lože sorbentu vzorce I



kde $\textcircled{\text{P}}$ označuje polymerní skelet, R je vodík nebo 2-aminoethyl, získaného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylendi-methakrylátu s amoniakem nebo ethylendiaminem, obsahujícího 1,5 až 2,5 mmol/g skupin obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, a zachycený kobalt se po vyčerpání sorpční kapacity získá kvantitativně zpět elucí minerální kyselinou, načež se sorpční lože po promytí vodou regeneruje promytím roztokem alkálie. Způsob zachycování kobaltu sorpcí, spočívá v průchodu odpadního roztoku sloupcem níže popsaného sorbentu. Zpracováváný roztok je upraven na pH 5 až 8, s výhodou 6 až 7 a může obsahovat neomezený přebytek dalších iontů, zejména kovů alkalických a alkalických zemin. Je účelné, aby obsah kobaltu nepřekračoval 1 g na litr. Touto koncentrací není funkce procesu nijak omezena, tato hodnota platí pouze pro konkrétní případ výroby oktoátu kobaltnatého. Vychází ze zjištění, že vyšším koncentracím kobaltu v odpadní vodě lze zabránit dodržováním správné technologie. Při zpracování odpadních vod z jiných výrob, kde by rozpustnost solí kobaltu byla vyšší, bude samozřejmě tato hranice vyšší.

Účinný sorbent použitý podle tohoto vynálezu je makroporézní kopolymer glycidylmethakrylátu s ethylen-dimethakrylátem, získávaný podle čs. A0 162 535, obsahující skupiny obecného vzorce II vázané na polymerní skelet.

K separaci sorpcí na uvedené pryskyřici nedochází prostřednictvím výměny iontů, ale tvorbou komplexu. Nízkomolekulární amokomplexy kobaltu jsou v literatuře popsány (viz například F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganická chemie, Akademie Praha, 1975). Na tvorbě komplexů se ionty Na nepodílejí a protékají bez zadržení ložem sorbentu. Odpadní voda pak může být bez problémů vypouštěna do povrchových vod.

Lože sorbentu je schopné zachytit veškerý kobalt z roztoku až do vyčerpání jeho praktické kapacity. Jakmile k tomu dojde, přeruší se přítok zpracováváného roztoku do kolony a začne se přivádět roztok minerální kyseliny, s výhodou kyseliny chlorovodíkové, a to s výhodou o koncentraci 0,5 až 1,5 mol.l⁻¹. Kyselinu o vyšší i nižší koncentraci lze sice použít, jejich použití však zmenšuje technické výhody procesu. Při nižší koncentraci rostou objemy regenerovaného roztoku, na druhé straně příliš vysoká koncentrace kyseliny může snížit životnost pryskyřice.

Při použití přebytku kyseliny se získá všechny zachycený kobalt ve formě vodného roztoku soli použité kyseliny a je možno je vrátit do výroby. Pryskyřice se převede do aktivní formy roztokem alkálie, s výhodou NaOH, o koncentraci s výhodou 0,5 až 1,5 mol.l⁻¹. O koncentraci alkálie opět platí, že může být odlišná od uvedené hodnoty, aniž by to však přineslo nějaké výhody.

Podrobný popis ukázal evidentní přesnosti podle vynálezu. Je to především mimořádně jednoduché provedení, vyžadující minimální energetické zdroje, neboť celý proces probíhá za normální teploty a roztok protéká kolonou samospádem. Sorbent lze mnohokrát opakovaně použít, aniž by se změnila jeho sorpční kapacita, průtokové vlastnosti či tvar a velikost jednotlivých zrn.

Použití sorbentu a způsobu podle tohoto vynálezu vede ke zlepšení životního prostředí, jež není zatěžováno ionty těžkého kovu.

Z uvedeného je ve věci zběhlému odborníkovi zřejmé, že shodný způsob je možno použít nejenom při odstraňování kobaltu z odpadních roztoků při výrobě kovových mýdel, ale i při řešení jiných separačních problémů, kdy je třeba oddělit kobalt od kationtů alkalických kovů, kovů alkalických zemin či dalších kationtů, které nejsou schopny vytvářet komplex o stabilitě srovnatelné s kobaltnatými ionty.

Reálnost způsobu izolace podle vynálezu je dokumentována následujícími příklady.

Příklad 1

80 ml odpadní vody z výroby oktoátu kobaltnatého obsahující 83,2 mg kobaltnatých iontů (1,04 g/l) a mající pH 6,5 bylo pro-lito během 15 minut přes sloupec kopolymeru glycidylmethakrylát-ethylendimethakrylát obsahujícího 1,9 mmol/g primárních aminoskupin získaných reakcí kopolymeru s roztokem amoniaku. Na sloupci o průměru 15 mm a výšce 80 mm umístěném ve skleněné koloně a obsahujícím 9 g pryskyřice se navázalo 69,2 mg kobaltu, čímž se vysytila praktická kapacita sorbentu. Desorpce proběhla velmi snadno 1 mol/l kyselinou chlorovodíkovou. 25 ml kyseliny desorbovalo 93,1 % navázaného kobaltu. Zbytek kobaltu byl pak obsa-

žen v dalších 25 ml proteklé kyseliny. Lože sorbentu pak bylo promyto 50 ml vody a 50 ml 1 mol/l hydroxidu sodného před dalším použitím. V dalším cyklu bylo k sorpci použito již jenom 60 ml odpadní vody. Sorpce byla úplná a v roztoku odcházejícím z kolony nebyly kobaltnaté ionty detekovány. Oproti prvnímu cyklu nebyly provedeny žádné jiné změny. Opakovaným provedením celého procesu nebyly zjištěny žádné změny v kapacitě ani po desátém cyklu.

Příklad 2

Do skleněné kolony popsané v příkladě 1 byla předložena pryskyřice získaná reakcí kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylen-dimethakrylátu s ethylendiaminem obsahující 2,25 mmol/g navázaných diaminových skupin. Tato pryskyřice byla použita za shodných podmínek jako jsou uvedeny v příkladu 1 a bylo rovněž dosaženo úplné sorpce a posléze i desorpce kobaltu. Porovnáním výsledků postupů podle obou příkladů ukazuje, že není podstatného rozdílu v použití různých pryskyřic.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

255 844

1. Způsob izolace kobaltu z odpadních roztoků, vyznačující se tím, že se odpadní roztok o pH 5 až 8, s výhodou 6 až 7, obsahující kromě iontů kobaltnatých též další ionty, zejména alkalických kovů, vede přes lože sorbentu obecného vzorce I



kde $\textcircled{\text{P}}$ označuje polymerní skelet, R je vodík nebo 2-aminoethyl, získaného reakcí kopolymeru glycidylmethakrylátu a ethylendimethakrylátu s amoniakem nebo ethylendiaminem, obsahujícího 1,5 až 2,5 mmol/g skupin obecného vzorce II



kde R má výše uvedený význam, a zachycený kobalt se po vyčerpání sorpční kapacity získá kvantitativně zpět elucí minerální kyselinou, načež se sorpční lože po promytí vodou regeneruje promytím roztokem alkálie.

2. Způsob izolace kobaltu z odpadních roztoků podle bodu 1, vyznačující se tím, že minerální kyselina použitá k eluci je kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,5 až 1,5 mol.l⁻¹ a alkálie použitá k regeneraci je hydroxid sodný o koncentraci 0,5 až 1,5 mol.l⁻¹.