



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 00 04267

(22) A bejelentés napja: 2000. 11. 03.

(40) A közzététel napja: 2002. 06. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2004. 01. 28.

(11) Lajstromszám:

222 988 B1

(51) Int. Cl.⁷

C 01 G 3/00

(72) Feltalálók:

Sánta István, 30%, Szigethalom (HU)
dr. Bálint Sándor, 20%, Budapest (HU)
Orosz István, 20%, Budapest (HU)
Überhardt Tamás, 20%, Budapest (HU)
Rierpl Erika, 10%, Budapest (HU)

(73) Szabadalmaz:

Körte-Organica Környezettechnológiák Rt.,
Budapest (HU)

(74) Képviselő:

Friedmann Éva, BUDAPATENT Szabadalmi és
Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

Eljárás marató oldatok komponenseinek hasznosítására

KIVONAT

A találmány tárgya új eljárás ammónium-fluorid és/vagy ammónium-bifluorid előállítására, és kovasav vagy annak anhidridje kinyerésére, valamint ionmentes víz visszanyerésére fluorid-, szilikofluorid-, ammónium- és nyomnyi mennyiségű egyéb kationokat is tartalmazó anyalúgokból oly módon, hogy az anyalúgot

- aktivált kovasavval kezelik, majd erős sav típusú kationcserélő gyantára viszik, és/vagy
- erős sav típusú kationcserélő gyantára viszik, majd a kationmentesített oldatot aktivált kovasavval kezelik,

a kationcserélő gyantát regenerálják, a regenerátumoldatból a sót elkülönítik, a regenerálás során keletkezett ammóniát visszavezetik, és az a) és b) eljárások bármelyikével kapott kationmentesített, beállított tömegarányú szilikofluoridion: fluoridion tartalmú oldatot anioncserélő gyantára viszik, a gyantáról lefolyó ionmentes vizet elkülönítik, majd az anionokat a gyantáról eluálják és egyidejűleg az anioncserélő gyantát regenerálják, az eluátumból a kovasavat vagy annak anhidridjét, az ammónium-fluoridot és/vagy az ammónium-bifluoridot elkülönítik.

A találmány tárgya eljárás marató oldatok komponenseinek hasznosítására.

A találmány tárgya közelebbről új eljárás ammónium-fluorid és/vagy ammónium-bifluorid előállítására, és kovasav vagy annak anhidridje kinyerésére, valamint ionmentes víz visszanyerésére, fluorid-, sziliko-fluorid-, ammónium- és nyomnyi mennyiségű egyéb kationokat is tartalmazó anyalúgokból oly módon, hogy az anyalúgot

- a) aktivált kovasavval kezeljük, majd erős sav típusú kationcserélő gyantára visszük, és/vagy
- b) erős sav típusú kationcserélő gyantára visszük, majd a kationmentesített oldatot aktivált kovasavval kezeljük,

a kationcserélő gyantát regeneráljuk, a regenerátumoldatból a sót elkülönítjük, a regenerálás során keletkezett ammóniát visszavezetjük, és az a) és b) eljárások bármelyikével kapott kationmentesített, beállított tömegarányú szilikofluoridion:fluoridion tartalmú oldatot anioncserélő gyantára visszük, a gyantáról lefolyó ionmentes vizet elkülönítjük, majd az anionokat a gyantáról eluáljuk és egyidejűleg az anioncserélő gyantát regeneráljuk, az eluátumból a kovasavat vagy annak anhidridjét, az ammónium-fluoridot és/vagy az ammónium-bifluoridot elkülönítjük.

Bizonyos iparágakban szembe kell nézni azzal a problémával, hogy fluoridion-tartalmú anyalúgok keletkeznek és ezek olyan kezelése válik szükségessé, amelynek következményeképpen megszűnik azok egészség- és környezetkárosító hatása. Ilyen feldolgozandó anyalúgok keletkeznek például a világítótestek gyártásánál, a maratási műveleteknél.

A korszerű világítótestek gyártásánál az izzószálat befogadó üvegtesteket az egyenletes fénykibocsátás és egyéb esztétikai szempontok miatt maratással készítik elő. A maratáshoz az üveget specifikusan oldó hidrogén-fluoridot, illetve annak bizonyos modifikált változatait, például ammónium-fluoridot használnak. Ezt a módszert elterjedten alkalmazzák más üvegtárgyak különböző célú maratására. Fenti típusú anyalúgok keletkeznek még például urán-hexafluorid dúsításakor, a takarmányfoszfát-gyártásban, üvegyártásban, félvezetőgyártásban stb.

Bár az egyes ipari folyamatok primer, első mosó anyalúgait többnyire a nagy felhasználók a technológiáján belül visszaforgatják, a további hígabb mosófolyadékok, illetve a levegőbe távozó részek kezelését már csak részben tudják megoldani úgy, hogy eközben a környezet súlyosan károsodik.

A fluoridion-tartalmú szennyvizek, híg mosófolyadékok kezelésére bevált gyakorlat a kalcium-oxidos kezelés. A kezelés során 3-4-szeres, de gyakran 6-szoros kalcium-oxidot használnak a fluoridionok leválasztására, azonban a fluoridion-koncentráció még így is nehezen csökkenthető 50 ppm alá. A művelet során az ammóniát levegőztetéssel próbálják eltávolítani, de ezt csak a határértéket jóval meghaladó szintig lehet racionálisan elvégezni. Így a távozó szennyvíz ammónium- és fluoridion-koncentrációja a környezetvédelmi határértéket nagyságrendileg is többszörösen meghaladja.

A keletkezett kalcium-fluorid, amely a leválasztásához igen nagy fölöslegben használt 3-4-szeres kalcium-oxid miatt csak kis fluoridtartalommal rendelkezik, nem használható fel, csak tárolásra, illetve felhalmozásra kerülhet. A keletkezett vizet az iszap eliminálása után a nagy fölöslegben használt és oldott kalcium-hidroxid semlegesítésére sósavval kezelik, így az oldott sókoncentráció messzemenően meghaladja a környezetbe juttathatóság határértékét.

Azt találtuk, hogy a találmány szerinti eljárást alkalmazva nemcsak azt érjük el, hogy a környezetszennyező anyalúg helyett a gyártásból ionmentes víz kerül ki, hanem az eljárás során csak olyan anyagok keletkeznek, amelyek alapanyagokként kiválóan hasznosíthatók az iparban. A belső reagens-, illetve anyagforgalmat pedig ezen anyagok meghatározott részének a folyamatba történő recirkulálásával biztosítjuk.

A találmány szerinti új eljárás lényege, hogy például az üvegmaratás során keletkezett fluorid-, sziliko-fluorid-, illetve ammóniumionokat és nyomnyi mennyiségben egyéb kationokat tartalmazó híg mosóvizet aktivált kovasavval kezeljük, a csökkentett savtartalmú oldatból a kationokat elválasztjuk, a speciális anioncserélő gyantán szilikofluorid formában megkötött ionokat fluoridionokra cseréljük, majd a fluoridionokat ammónium-hidroxiddal eluáljuk. A kationcserélő gyanta regenerálásához felhasznált ásványi sav, előnyösen sósav, majd az ammónia regenerálásához felhasznált bázis, előnyösen kalcium-hidroxid, végül együttesen ásványi sóként, előnyösen kalcium-kloridként, hasznosítható termékként jelenik meg. Hulladék csak az üvegmaratást jellemző elenyésző mennyiségű egyéb kationok elválasztásából keletkezik. A kettős ioncsere után a gyártásban hasznosítható, ionmentes víz keletkezik. A regenerált ammónium-hidroxidot a gyártásba folyamatosan visszaforgatjuk, és végül a fluorid- és ammóniumion ammónium-bifluoridként hasznosul. A szilícium meghatározott részét aktivált kovasavként a rendszerbe recirkuláltatjuk, a folyamatosan képződő mennyiséget pedig szilícium-oxid(hidrát)-ként hasznosítjuk. Az eljárás során képződött ammónium-fluoridot szintén hasznosítjuk.

A szakirodalomból eddig az alábbi, a fenti találmányhoz legközelebb álló törekvések váltak ismertté a fenti probléma megoldására.

Az 58-8582 számú japán szabadalmi leírás – noha ipari szennyvíztisztítást kíván oltalmaztatni – nem konkrét ipari eljárás, hanem egy tetszőlegesen választott tesztanyagon mutat be egy fluoridion-mentesítő eljárást, azt is csak laboratóriumi méretekben, szemben a találmány szerinti valóban ipari alapanyagból kiinduló eljárással. Egy 100 mg/l (45 ppm fluoridion-tartalmú, ellentétben az általunk alkalmazott 3000 ppm fluoridion-tartalmú alapanyaggal) konkrétan a vizsgálat céljára készített nátrium-fluorid-tartalmú vizes oldat (és nem egy találmány szerinti tényleges ipari folyamatban keletkező anyalúg) kémhatását savas kezeléssel pH 3-má alakítják (a fluoridion aktiválása érdekében). A művelethez használt savat nem konkretizálják. Hasonló módon készült tesztoldatot szilíciumvegyülettel telítve

nek. A két oldatot párhuzamosan, először erős bázicitású, majd ismét párhuzamosan, gyenge bázicitású anioncserélő gyantán csurgatják át. Az első esetben 1, a második esetben 3 ppm fluoridion-koncentrációig végzik az átfolytatást, melynek mértékét a használt anioncserélő gyanta térfogatára viszonyított szorzószámmal adják meg.

1 l anioncserélő gyantán átáramoltatható mennyiségek, illetve megkötött mólok száma

	Gyenge bázis/l	Erős bázis/l
HF	43-szoros 102 mmol	39-szeres 94 mmol
H ₃ SiF ₆	142-szeres 112 mmol	138-szoros 110 mmol

Mindkét esetben megállapítják, hogy a megkötött mennyiség a szilikofluorid esetében a hidrogén-fluoridhoz viszonyítva a várt 3-szorosnál is több, 3,3, illetve 3,5-szeres. Ezek az adatok egy átlagos anioncserélő gyanta 1400 mmol/l aktivitással számolva 6,6–8% körüli gyantakapacitás-kihasználást jelentenek, szemben a találmány szerinti eljárással, melyben ez az érték gyakorlatilag 100%-os.

A szabadalmi leírás nem ad kitanítást arról, hogy iparilag hogyan óhajtja aktiválni a fluoridionokat, továbbá arról sem, hogy a kovasav oldását milyen módon oldja meg. Az alkalmazott koncentrációviszony a szabadalmi leírás esetében két nagyságrenddel az esetünkben szereplő alatt van (45 ppm, illetve 3000 ppm), ez azt jelenti, hogy itt víztisztításról, nem pedig az eljárásban keletkezett anyagok általános hasznosításáról van szó. Erre utal az a tény is, hogy a szabadalmi leírás a továbbiakban nem foglalkozik sem a felhasznált anioncserélő gyanta visszanyerésével, sem a rajta megkötött anyagok további hasznosításával.

A szabadalom csupán azt a vegyész szakembertől elvárható szakmai tudáshoz tartozó, nyilvánvaló alapismeretet szándékozik védeni, hogy szilikofluoridion formában háromszor annyi fluoridion köthető meg anioncserélő gyantán, mint fluoridion formában, erre vonatkozóan a leírás azonban gyakorlatilag semmiféle ipari alkalmazhatóságot, ipari hasznosítást nem közöl. A szabadalom szerinti eljárást az ioncserélő gyanta kapacitásának csupán 6–8%-os kihasználása mellett végzi, mely szintén az ipari alkalmazhatóság lehetetlenségét támasztja alá.

Az 53 5071 számú japán szabadalom szerint egy 426 ppm (5 mmol/l ammónium-, 2,3 mmol szilikofluorid-, 0,375 nitrát- és 0,15 dihidrogén-foszfátion-tartalmú) szennyvizet kezelnek. A fluoridion fluoro-szilikát-ként van jelent a tisztítandó anyalúgban. Az eljárás szerint kationmentesített anyalúgból indulnak ki. A kationmentes oldatot gyenge bázicitású anioncserélő gyantára viszik. Az elfolyó víz 2 ppm alatti sókoncentrációjú. Ezután főlegesen mennyiségű salétromsavval regenerálják a kationcserélő gyantát, majd a regenerátumot salétromsavval 20%-osra erősítik, és ezzel az oldattal szorítják le a fluoridionokat az anioncserélő gyantáról.

Ily módon a fluoridion-tartalom 99,4%-a megjelenik az eluátumban. A gyanta regenerálása ammóniás kezeléssel történik, ami egyúttal 100%-ossá teszi a fluoridion-anyag-mérleget.

Referenciapéldájukban hasonlóan járnak el, azzal a különbséggel, hogy az anioncserélő gyantán nem engedik át a kationcserélő gyanta salétromsavval felerősített regenerátumát, hanem rögtön az ammóniás leszorítást alkalmazzák. Megjegyzik, hogy az ammónium-hidroxid-adagolás hatására először kovasav jelenik meg, amelynek hatására az oszlop eltömődik. E hátrány kiküszöbölése a találmány szerinti megoldással lehetséges.

A fenti szabadalmi leírásban a találmány lényege a gyanták folyamatos regenerálhatóságának biztosítása mellett tiszta víz előállítása. A találmány szerinti eljárás ezzel szemben az összes komponenszt iparilag hasznosítható terméként izolálja. A fenti szabadalmi leírás szerinti eljárás igen nagy vegyszerfelhasználása végül is koncentráltan, veszélyes hulladékként jelenik meg, szemben a találmány szerinti eljárással, amelyben valamennyi, az eljárásba bevitt és az eljárásban keletkező anyag hasznosul.

A 81 8430 számú USA szabadalmi leírás takarmányfoszfát-gyártásból származó fluoro-szilikát-ion-fluoridion és foszfátion elválasztását írja le – ellentétben a találmány szerinti eljárással – ioncserés frakcionálással, erős bázicitású gyantán – szemben az általunk alkalmazott speciálisan gyenge bázicitású gyantával – egy közbeiktatott fluoridion-elválasztási lépéssel. Az eljárást egy frakcionált ioncserés szétválasztás, majd ellenáramú mosás céljára kifejlesztett bonyolult rendszerre írják le. A szabadalom egyúttal a szétválasztásra használt rendszert is védi. A fluoridion nagy része fluoro-szilikát formában van jelen. A fluoro-szilikát-ion és a foszfátion elválasztása közé egy szűrővel egybekötött fluoridion-mentesítő lépést iktatnak be. A fluoro-szilikát-ionok leoldását ammónium-hidrogén-szulfáttal végzik, ellentétben a találmány szerinti megoldással, amelyben a művelethez idegen aniont nem használunk. Az oszlop regenerálásáról nem tájékoztatnak. Az összegyűjtött frakciókat szilíciummá, illetve ammónium-fluoriddá választják szét, ezek tisztaságáról, ipari alkalmazhatóságáról azonban további tájékoztatást nem adnak, ellentétben a találmány szerinti eljárással, melynek során nagy tisztaságú ammónium-bifluoridot és szintén nagy tisztaságú szilícium-dioxidot állítunk elő.

A fenti eljárás, a találmány szerinti eljárástól eltérően, fluoridion-mentesítést old meg a foszfát hasznosíthatóságának érdekében. A fluoridion hasznos formában való kinyeréséről nem tájékoztatnak.

Összefoglalva: a találmány szerinti eljárással szemben egyik irodalmi hivatkozás sem foglalkozik azzal, hogy a fluoridion-mentesítéssel egyidejűleg bármilyen anyaghasznosítást is végeznének.

A technika állásához képest a találmány szerinti eljárás előnye, hogy nemcsak hogy megszűnik a mosófolyadék környezetszennyező mivolta, és ionmentes vizet nyerünk ki a kezelési eljárás során, hanem ezzel egyidejűleg az eljárás során a keletkezett ammóniát, ammónium-bifluoridot és a szilícium-dioxid egy részét akti-

vált formában visszavezetjük a folyamatba, így a végső hasznosítás előtt a folyamat belső szilíciumforgalmát ebből biztosítjuk, valamint az eljárás során keletkezett ammónium-fluoridot, a többi szilícium-dioxidot és a kationcserélő gyanta regenerálása során képződött ásványi sót, előnyösen kalcium-kloridot pedig olyan formában nyerjük ki, hogy azokat közvetlenül hasznosítani lehet. Ezen túlmenően a találmány szerinti eljárás előnye, hogy nem bonyolult, egyszerűen, gazdaságosan, gyakorlatilag a kationcserélő gyanta regenerálásához szükséges ásványi savon kívül külső reagens hozzáadása nélkül, mind az eljáráshoz alkalmazott kation-, mind az anioncserélő gyanta folyamatos regenerálása mellett megvalósítható.

A találmány új eljárás fluorid-, szilikofluorid- és ammóniumionokat és nyomnyi mennyiségű egyéb kationokat tartalmazó, célszerűen üvegmarató, mosóvíz kezelésére, ammónium-fluorid, ammónium-bifluorid, szilícium-dioxid(hidrát), ásványi só, előnyösen kalcium-klorid, ammónia és ionmentes víz zárt rendszerű kinyerésére, mimellett az ammónium-bifluorid, szilícium-dioxid(hidrát) egy része és az ammónia visszavezethető az eljárásba.

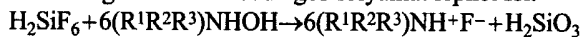
A találmány szerinti eljárás lényegileg első lépése a kezelendő anyalúg szilícium-dioxiddal(hidrátal) történő kezelése. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy ezt a telítési folyamatot a jelen lévő kationok nem zavarják. A kezelést a folyamatban később keletkező aktivált kovással végezzük. A kezelés hatására a pH 2,5–3-ról 3,5–5-re emelkedik. A savfunkciók csökkentése igen előnyös a következő kationcserélő folyamatnál a másodlagos regeneráló hatás kiküszöbölésére, a kationcsere optimalizálására. Az ioncsere gyakorlatilag 100%-os gyantakapacitás-kihasználással végezhető.

A kationok megkötése megvalósítható az előzőekben leírt pH-állítási eljárás után, de anélkül is. Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy az eredetileg 3,5–4-es pH-jú oldat ioncseréje még így is 95%-os gyantakapacitás-kihasználás felett elvégezhető a másodlagos regeneráló hatás ellenére. A kationcserét nagy sóbontó kapacitással rendelkező, erős sav típusú, előnyösen Varion KS H⁺-ciklusba hozott ioncserélő gyantán végezzük, előnyösen átfolyásos technikával. Az ioncseréhez más erős sav típusú kationcserélő is alkalmazható. Az adott probléma megoldásához előnyösnek találtuk teljes kihasználásra a kaszkárendszer alkalmazását. Bár az átfolyási sebesség tág határok között változhat, optimálása különösen indokolt nagy szabadsav-tartalmú oldatok kezelésénél.

A kationcserélő gyanta regenerálását ásványisav, előnyösen sósavoldattal végezzük. A regenerátumoldathoz valamilyen szervetlen bázist, előnyösen kalcium-hidroxidot adunk, a felszabaduló ammóniát vízben elnyeletjük, az ammónium-hidroxidot a folyamatba visszavezetjük. A sóoldatból kívánt esetben a sót elkülönítjük és hasznosítjuk.

Az anionok megkötését gyenge bázicitású anioncserélő gyantán végezzük, melynek sóbontó kapacitása minimális. Ezek a feltételek azért szükségesek, mivel kísérleteink során meglepő módon azt tapasztaltuk,

hogy a bázicitás, illetve sóbontó kapacitás függvényében a megkötésnél másodlagos folyamat léphet fel.

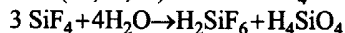


A képletekben R¹ jelentése a gyanta mátrixához kapcsolódó metilénecsopott, R² és R³ jelentése azonos vagy különböző, éspedig hidrogénatom, 1–6 szénatomos alkilcsopott, mimellett R² és R³ a közbezárt nitrogénatommal és adott esetben további nitrogén- vagy más heteroatommal együtt heterogyrút alkothat.

A megkötési szakaszban az adott mellékreakció a kovással gyenge affinitása miatt a szilíciumvegyület előrefutásához vezet, végső soron a kovással áttörését eredményezi. A mellékreakció a báziserősség függvényében felerősödik, a kovássavzóna koncentrációja esetén a kovással oszlopon történő kiválásához, az áteresztettség csökkenéséhez, végső soron az oszlop eltömődéséhez vezet.

Az egyenletből leolvasható, hogy a fellépő mellékreakció jelentős ioncserélőkapacitás-csökkenéssel jár.

A fenti folyamat a következő egyenlet alapján is fel-lep(het).



A képletekben R¹, R² és R³ jelentése az előzőekben megadottakkal egyező.

A folyamat végeredménye szintén az előző következményekkel, azaz az ioncserélő oszlop kapacitáscsökkenésével jár. A köztitermék szilícium-fluorid, mint gáz, az oszlop áramlási viszonyait befolyásolja negatívan. A gyanta pórusaiban megtapadó szilícium-fluorid-buborékok szintén aktivitáscsökkenést okoznak.

Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a fenti folyamatokat speciálisan gyenge bázisú anioncserélő alkalmazásával minimalizálni tudtuk, illetve az ioncserélendő oldatban hidrogén-fluorid-felesleg biztosításával azokat teljesen visszaszorítottuk.

Az anioncserélő oszlopról történő leoldásnál azt tapasztaltuk, hogy a művelet előnyösen két lépésben végezhető el. Az első lépésben ammóniumiont főlegesen nem tartalmazó és idegen iont a rendszerbe be nem vivő elegyet alkalmazunk a túlfutásokból adódó kovással-kicsapódás elkerülése érdekében. Az alkalmazott eluálószer: ammónium-fluorid, ammónium-bifluorid és hidrogén-fluorid. Bár műveletileg a hidrogén-fluorid használata a legalkalmasabb, a technológia zártkörűségének biztosítása céljából a később megadott példában speciálisan ammónium-bifluoridot alkalmazunk anélkül, hogy a szabadalmi oltalom terjedelmét korlátoznánk.

Az elúció ezen lépésében a szilikofluoridionokat fluoridionokra cseréljük le. A második lépésben a kovással kiválást már elkerülve, a hidrogén-fluorid eluálását és az ioncserélő regenerálását ammónium-hidroxiddal végezzük.

Az anioncserélő leoldásánál kapott szilikofluoridoldatot, a hidrogén-fluorid-tartalmú oldatot és az ammóniás mosót egyesítjük, és az ammóniumion: fluoridion tömegarányt ammónium-hidroxiddal 1:1-re állítjuk,

eközben megtörténik az oldat szilíciummentesítése. Az oldatból kivált szilíciumot kovasavként különítjük el.

Az ammónium-fluorid-oldatot bepároljuk, miközben a távozó ammóniát a visszaforgatáshoz összegyűjtjük.

A találmány szerinti eljárást közelebbről az alábbi kiviteli példával és mellékelt folyamatábrával szemlél-tetjük anélkül, hogy a találmány oltalmi körét arra kor-látoznánk.

Kiviteli példa

A példában felhasznált mosóvíz jellemző összetétele:

Fluoridion	3420 mg/l	180 mmol/l
Ammóniumion	720 mg/l	40 mmol/l
Szilikofluoridion	420 mg/l	15 mmol/l
Nátriumion	184 mg/l	8 mmol/l
Kalciumion	40 mg/l	2 mekv./l

Egyéb kationok, például vas- és mangánionok stb. csak nyomokban vannak.

1.1. Dúsítás aktivált kovasavval

A folyamatban felhasznált tisztítandó folyadékhoz literenként 420 mg szilíciumtartalmú kovasavat adunk és oldódásig keverjük. Az 1-2 perc alatt lejátszódó oldó-dás után az oldat pH-ja 2,5–3-ról 3,5–5-re emelkedik (a pH-mérés a folyamat-ellenőrzésre is használható sza-kaszos bekeverés esetén). Indokolt esetben az oldatot megszűrjük az esetleges kiválásoktól.

1.2. Kationcsere

Kationcserére 2 db 1000 ml-es sorba kötött Varion KS H⁺-ciklusú oszlopot használunk. Az ioncserélő töl-tetet a művelet előtt vákuum alatt gázmentesítjük a megfelelő aktivitás és áramlási viszonyok biztosítása ér-dekében.

Az oszlopokon 50 cm³/perc sebességgel áramoltat-juk a kationcserélendő oldatot. Az első oszlopon 32–36 l, a másodikon 68–72 l után tapasztaltunk áttö-rést. Az áttörés a pH változásával, illetve a nátrium- és az ammóniumionok megjelenésével detektálható. Ily módon 2 l ioncserélő gyantáról 70 l ioncserélt oldat nyerhető.

1.3. Anioncsere

A szilikofluoridionok megkötését 2 db sorba kötött hidroxilciklusú gyenge bázicitású anioncserélő gyantá-val töltött oszlopon végezzük. Az oszlop mérete és mű-ködötési paraméterei megegyeznek a kationcserélőnél leirtakkal.

Az első oszlopon az áttörés 28–30 l-nél, a második-nál 58–60 l-nél tapasztalható.

1.4. Szilikofluoridionok leoldása

Az elúciót az oszlopokról ellenáramban 1 l/óra osz-lopsebesség mellett 600 ml 6 n ammónium-bifluorid-ol-dattal indítjuk. Az oldat beszívódása után 1 l 6n ammó-nium-hidroxid-oldattal fejezzük be és egyidejűleg regene-ráljuk. Végül 2 l ionmentes vízzel mossuk. Az eluátu-mokat egybegyűjtjük és az oszlopmosó folyadék ammó-niadús részét is hozzátesszük. Az így kapott szuszpenzió felülúszójából megmérjük az ammóniumionok és a fluo-ridionok arányát, és azt kb. 500 ml 25 t%-os vizes ammó-nium-hidroxid-oldat hozzáadásával 1:1-re állítjuk.

Az oszlopot 20 ppm ammóniatartalomig mossuk, ezt követően az oszlop újra használható.

1.5. Kovasav izolálása

A kb. 2 l ammónium-fluorid-oldatból kiszűrjük a ko-vasavat és ionmentes vízzel alaposan megmossuk. Labor-szárítószekrényben 120 °C hőmérsékleten tömeg-állandóságig szárítjuk.

Így 100 g szilícium-dioxidot kapunk.

1.6. Ammónium-bifluorid izolálása

A szilíciummentes ammónium-fluorid-oldatot rotá-ció s vákuumbepárlón szárazra pároljuk.

530 g ammónium-fluoridot kapunk.

1.7. A kationcserélő regenerálása

1.7.1. Regenerálás

Az ioncserélő oszlopot a telítés után 1 liter ionmen-tes vízzel fluoridmentesre mossuk. A mosóvizet a folya-mat elejére vezetjük vissza. Az oszlopot ezután 600 ml 4 n sósavval regeneráljuk 1000 ml/óra áramlási sebes-ség mellett, majd 2000 ml ionmentes vízzel kloridmen-tesre mossuk.

1000 ml regenerátumot összegyűjtünk, a híg klo-ridos frakciókat semlegesítés után elöntjük.

1.7.2. Ammónia-visszanyerés

1000 ml regenerátum sósavtartalmát meghatározzuk, majd számított mennyiségű kalcium-hidroxidot adunk hozzá. Az oldatból az ammóniát kidesztilláljuk, és 100 ml vízben hűtés közben felfogjuk. 180 ml 15 t%-os ammónium-hidroxid-oldatot kapunk.

1.7.3. Kalcium-klorid izolálása

A maradék 800 ml-nyi oldatot szárazra pároljuk, így 160 g kalcium-klorid-dihidrátot kapunk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás ammónium-fluorid és/vagy ammónium-bifluorid előállítására és kovasav vagy annak anhid-ridje kinyerésére, valamint ionmentes víz visszanyeré-sére fluorid-, szilikofluorid-, ammónium- és nyomnyi mennyiségű egyéb kationokat is tartalmazó anyalúgok-ból, *azzal jellemezve*, hogy az anyalúgot

a) aktivált kovasavval kezeljük, majd savas kationcse-rélő gyantára visszük, és/vagy

b) savas kationcserélő gyantára visszük, majd a kation-mentesített oldatot aktivált kovasavval kezeljük,

a kationcserélő gyantát regeneráljuk, a regenerátumol-datból a sőt elkülönítjük, a regenerálás során keletke-zett ammóniát visszavezetjük, és az a) és b) eljárások bármelyikével kapott kationmentesített, beállított tö-megarányú szilikofluoridion:fluoridion tartalmú olda-tot anioncserélő gyantára visszük, a gyantáról lefolyó ionmentes vizet elkülönítjük, majd az anionokat a gyan-táról eluáljuk és egyidejűleg az anioncserélő gyantát re-generáljuk, az eluátumból a kovasavat, az ammónium-fluoridot és/vagy az ammónium-bifluoridot elkülö-nítjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy erős sav típusú, nagy sóbontó kapacitású kation-cserélő gyantát használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy speciálisan gyenge bázicitású, minimális sóbontó kapacitású anioncserélő gyantát használunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a kationcserélő gyanta regenerálását ásványisav-, előnyösen sósavoldattal végezzük, az eluátumhoz valamilyen szervesetlen bázist, előnyösen kalcium-hidroxidot adunk, a felszabaduló ammóniát vízben elnyeletjük, az ammónium-hidroxidot a folyamatba visszavezetjük, és a maradék sóoldatot elkülönítjük.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az anioncserélő gyantáról a szilikofluoridionokat hidrogén-fluorid-, ammónium-bifluorid- vagy ammónium-fluorid-oldattal, előnyösen ammónium-bifluorid-oldattal fluoridionra cseréljük, majd a fluoridionokat ammó-

nium-hidroxiddal eluáljuk és az oszlopot egyidejűleg regeneráljuk, az egyesített eluátumot ammónium-hidroxiddal kezeljük, a kivált kovasavat elkülönítjük, a kovasavmentesített szűrletből az ammónium-fluoridot és/vagy ammónium-bifluoridot bepárlással elkülönítjük, a szilikofluoridionok elúciójához szükséges ammónium-bifluoridot és az elnyeletett ammóniát a folyamatba visszavezetjük.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az anioncserélő gyanta regenerálását 1–30, előnyösen 5–15 t% fluoridion-tartalmú vizes hidrogén-fluorid-, ammónium-fluorid- vagy ammónium-bifluorid-oldattal végezzük.

Az eljárás technológiai blokk diagramja
I. változat

