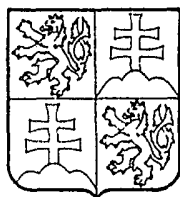


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATÍVNA  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 845

(21) PV 5771-88.0  
(22) Prihlásené 25 08 88

(40) Zverejnené 13 12 89  
(45) Vydané 04 07 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 02 F 1/58  
C 02 F 1/62  
C 02 F 1/64

(75) Autor vynálezu LÜBKEOVÁ SOŇA prom.pharm.CSc., BRATISLAVA  
NOVÁK JAN ing.CSc.,  
PROCHÁZKA KAREL, RAKOVNÍK

(54) Spôsob odstraňovania kovových iónov Cu(II),  
Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II),  
Sr(II), Fe(III), La(III),  $UO_2^{2+}$ , Th(IV)  
z vodných roztokov

(57) Podstatou spôsobu odstraňovania kovo-  
vých iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II),  
Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), Fe(III),  
La(III),  $UO_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov  
s následnou regeneráciou použitého tenzidu  
je, že sa tenzidmi typu kyselín 2-/alkyl/-  
-nitrilotrioctových s alkylom  $C_6$  až  $C_{20}$  pô-  
sobí na vodné roztoky kovov tak, aby pomer  
tenzidu a kovu bol 1:1 až 2 v rozsahu pH 1  
až 9, pričom vzniká separovateľná zrazenina  
komplexu kovu s tenzidom buď priamo, alebo  
sa potrebné pH pre tvorbu zrazeniny dosiah-  
ne prídavkom minerálnych kyselín ako sú ky-  
selina dusičná, kyselina sírová, kyselina  
chlorovodíková s následným pridaním uvede-  
ných minerálnych kyselín v koncentrácii  
1 až 5 mol.dm<sup>-3</sup> k izolovanej zrazenine kom-  
plexu sa izoluje kovový ión vo forme roz-  
pustnej anorganickéj soli za súčasného vy-  
zrážania pôvodného tenzidu. Uvedeným spô-  
sobom sa odstráni z vodných roztokov kovov  
80 až 99,9 % hmot. kovu a následnou regene-  
ráciou tenzidu je možné získať pre opakova-  
né použitie 90 až 99 % hmot. pôvodného ten-  
zidu.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania kovových iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), Fe(III), La(III),  $UO_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov.

V súčasnosti sa k odstraňovaniu kovových iónov z vodných roztokov používajú viaceré spôsoby: metódy extrakčné - Morrison G.A., Freiser H.: Extrakčné metódy v analytické chemii, SNTL, Praha (1962); Calligaro L., Mantovani A., Belluco U., Acampora M.: Polyhedron 2, 1189 (1983); Malát M.: Fresenius Z. Anal. Chem. 297, 417 (1979); Pakalns P.: Water Res. 15, 7 (1981); Chakravortty V., Dash K.G., Mohanty S.R.: Radiochim. Acta 40, 89 (1986); Grimm R., Kolařík Z.: J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 189 (1974); Schepper A.: Hydrometallurgy 4, 285 (1979). V klasickej extrakcii prítomnosť tenzidov ovplyvňuje vlastnosti medzifázového povrchu, čím sa môže negatívne ovplyvniť rýchlosť extrakcie a extrakčná účinnosť: Huttering K.J., Schegk J.R.: Chem. Ing. Tech. 53, 574 (1981); Osseo-Asare K.: Proc. Int. Solv. Extr. Conf. ISEC '83, Denver 278 (1983). Pri použití tenzidu ako súčasť vodnej fázy v extrakcii pozoruje sa interferencia tenzidu s oboma fázami za vzniku emulzií, čo celý proces negatívne ovplyvňuje - Pakalns P.: Water Res. 15, 7 (1981). Iónový flotačný proces zahŕňa prídavok ionogénneho tenzidu k roztokom iónov opačného náboja. Prebublávaním systému vzduchom alebo dusíkom sa tenzid adsorbuje spolu so separovanou zložkou na povrchu bublín a takto sa z roztoku oddeľuje - Berg E.W., Downey D.M.: Anal. Chim. Acta 120, 237 (1980); 121, 239 (1980); 123, 1 (1981); Liem-Fang-Wu, Rui-Chim Kuo, Schang-Da Huang: J. Chinese. Chim. Soc. 27, 165 (1980). K izolácii rady kovov boli použité chelatačné sorbenty: Kálalová E., Radová Z., Ulbert K., Kálal J., Švec F.: Europ. Polym. J. 13, 299 (1977); Radová Z., Kálalová E., Kálal J., Kukuškin Ju. N., Šimanova S.A., Kononov L.V., Pak V.N.: Agnew. Makropol. Chem. 81, 55 (1979); Kálalová E.: Chem. Prům. 31, 70 (1981). Ekonomickému využitiu týchto metód v mnohých prípadoch bráni nevrátnosť sorpčného procesu, použitie elučných kyselín o vysokej koncentrácii alebo vyhrievanie kolón pre zvýšenie efektu disorpcie kovov - Kanert G.A., Chow A.: Anal. Chem. Acta 78, 375 (1975). Pre získavanie kovov využíva sa aj technika ionomeničov - Brajter K., Slonawska K.: Talanta 27, 745 (1980); Korkisch J.: Analytical techniques in environmental chemistry, Pergamon Press 449 (1981). Pri viacstupňovej separácii je iónový proces kombinovaný s inými prekoncentračnými technikami - ako je odparovanie alebo extrakcia.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom odstraňovania kovových iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), Fe(III), La(III),  $UO_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov s následnou regeneráciou použitého tenzidu, ktorého podstatou je, že na vodný roztok kovov sa pôsobí tenzidmi typu kyselín 2-/alkyl/-nitrilotrioctových s alkylom  $C_6$  až  $C_{20}$  v pomere tenzid : kov 1 : 1 až 2 pri pH 1 až 9 za vzniku separovateľnej zrazeniny, komplexu kovu s tenzidom, ku ktorej sa pridá minerálna kyselina ako je kyselina sírová, dusičná, chlorovodíková v koncentrácii 1 až 5 mol.dm<sup>-3</sup>, pričom kovový ión sa izoluje vo forme rozpustnej anorganickej soli a tenzid sa oddelí vo forme zrazeniny.

Prídavkom minerálnej kyseliny ako je kyselina sírová, dusičná alebo chlorovodíková sa môže upraviť pH vodného roztoku kovov.

Postup podľa vynálezu je demonštrovaný na príkladoch.

#### Príklad 1

K vode obsahujúcej  $3 \cdot 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> Cu(II) sa pridá také množstvo sodnej soli kyseliny 2-/hexadecyl/-nitrilotrioctovej, aby pomer molárnych hmotností tenzidu a kovu bol 1:1 až 1:2. Pri pH menšom ako 7 vytvára sa v takto pripravenom roztoku priamo zrazenina komplexu kovu s tenzidom, ktorá sedimentuje v priebehu 1 až 10 minút. Po oddelení zrazeniny zníži sa obsah Cu(II) v roztoku maximálne o 99 % hmot.. Z izolovanej zrazeniny možno prídavkom kyseliny sírovej  $c/H_2SO_4/ = 3$  mol.dm<sup>-3</sup> regenerovať 98 % hmot. pôvodného tenzidu, ktorý sa oddelí ako zrazenina od roztoku súčasne získanej soli kovu a môže sa opakovane využiť k ďalšiemu procesu zrážania kovových iónov.

## Príklad 2

K vode obsahujúcej  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> Th(IV) sa pridá také množstvo sodnej soli kyseliny 2-/decyl/-nitrilotriooctovej, aby pomer molárnych hmotností tenzidu a kovu bol 1:1 až 1:2. V oblasti pH väčšom ako 3 sa vytvára v takto pripravenom roztoku zrazenina komplexu kovu s tenzidom, ktorá sedimentuje v priebehu 1 až 10 minút. Po oddelení zrazeniny filtráciou poklesne obsah Th(IV) v roztoku maximálne o 90 % hmot.. Z izolovanej zrazeniny možno prídavkom kyseliny sírovej  $c/H_2SO_4/ = 3$  mol.dm<sup>-3</sup> regenerovať 98 % hmot. pôvodného tenzidu, ktorý sa oddelí ako zrazenina od roztoku súčasne získanej soli kovu a môže sa opakovane využiť k ďalšiemu procesu zrážania kovových iónov.

## Príklad 3

K vode obsahujúcej  $5 \cdot 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> La(III) sa pridá ekvivalentné množstvo sodnej soli kyseliny 2-/hexadecyl/-nitrilotriooctovej. V oblasti pH 4,5 vytvára sa zrazenina kovu s tenzidom, ktorá sedimentuje v priebehu 1 až 10 minút. Po oddelení zrazeniny filtráciou poklesne obsah La(III) v roztoku o 98 % hmot.. Z izolovanej zrazeniny možno prídavkom kyseliny dusičnej  $c/HNO_3/ = 2$  mol.dm<sup>-3</sup> regenerovať 99 % hmot. pôvodného tenzidu, ktorý sa oddelí ako zrazenina od roztoku súčasne získanej soli kovu a môže sa opakovane využiť k ďalšiemu procesu zrážania kovových iónov.

## Príklad 4

K vode obsahujúcej  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> Cd(II) sa pridá také množstvo sodnej soli kyseliny 2-/hexadecyl/-nitrilotriooctovej, aby pomer molárnych hmotností tenzidu a kovu bol 1:1. V oblasti pH 9 vytvára sa zrazenina kovu s tenzidom, ktorá sedimentuje v priebehu 1 až 10 minút. Po oddelení zrazeniny filtráciou zníži sa obsah Cd(II) v roztoku o 99 % hmot.. Z izolovanej zrazeniny možno prídavkom kyseliny sírovej  $c/H_2SO_4/ = 2$  mol.dm<sup>-3</sup> regenerovať 98 % hmot. pôvodného tenzidu, ktorý sa oddelí ako zrazenina od roztoku súčasne získanej soli kovu a môže sa opakovane využiť k ďalšiemu procesu zrážania kovových iónov.

Separáciu kovových iónov s použitím chelátotvorných tenzidov typu kyselín 2-/alkyl/-nitrilotriooctových pri jednoduchej izolovateľnosti chelátov kovu, vysokej výťažnosti procesu v prepojení s možnosťou vysokého stupňa regenerácie pôvodných zložiek možno využiť ako jednoduchú a ekonomicky výhodnú metódu v oblasti dekontaminácie odpadových vôd a kontaminovaných povrchov vo vzťahu k ochrane životného prostredia i ako metódu získavania kovov z priemyselných odpadov.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob odstraňovania kovových iónov ako sú Cu(II), Pb(II), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Sr(II), Fe(III), La(III),  $UO_2^{2+}$ , Th(IV) z vodných roztokov s následnou regeneráciou použitého tenzidu vyznačujúci sa tým, že na vodný roztok s obsahom kovových iónov sa pôsobí tenzidmi typu kyselín 2-/alkyl/-nitrilotriooctových s alkylom  $C_6$  až  $C_{20}$  v molárnom pomere tenzidu a kovu 1:1 až 2 pri pH 1 až 9 za vzniku separovateľnej zrazeniny komplexu kovu s tenzidom, ku ktorej sa pridá minerálna kyselina ako je kyselina sírová, dusičná, chlorovodíková v koncentrácii 1 až 5 mol.dm<sup>-3</sup>, pričom kovový ión sa izoluje vo forme rozpustnej anorganickej soli a tenzid sa oddelí vo forme zrazeniny.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pH sa upravuje prídavkom minerálnych kyselín ako sú kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná.