



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211 949

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 05 80
(21) PV 3437-80

(51) Int. Cl.³
C 01 G 31/02

(40) Zveřejněno 30 06 81
(45) Vydáno 01 11 82

(75)
Autor vynálezu STARÝ PETR ing., TÁBORSKÝ JAROSLAV, MNÍŠEK POD BRDY, KOHOUT ZDENĚK ing.,
ŠTAMBERG JIŘÍ ing.CSc., PEŠKA JAN ing.CSc., ŠINDELÁŘ VLASTIMIL ing., PRAHA

(54) Způsob regulace obsahu chromu, zejména v recirkulačních vodách z výroby kysličníku vanadičného

Způsob regulace obsahu chromu, zejména v recirkulačních vodách z výroby kysličníku vanadičného, při kteréžto výrobě se ve výchozí surovině převede oxidačním pražením s alkalickou přísadou trojmocný vanad na pětimocnou formu, načež se tento vanad ze získaného pražence vyluhuje vodou a izoluje jako meta-, případně polyvanadičnan amonný, který se oddělí od recirkulačních vod. Vstupní recirkulační vody s obsahem chromu ve formě dvojchromanu o vyšší koncentraci, než je koncentrace přítomného vanadu, se filtrují nejméně dvěma za sebou zařazenými vrstvami bazických měničů aniontů. Získané recirkulační vody, zbavené chromu, se vrací zpět do okruhu výroby kysličníku vanadičného. Po nasycení první vrstvy měniče chromem se pokračuje se zaváděním recirkulačních vod do druhé vrstvy měniče a na první vrstvě se převede vázaný dvojchroman vymýváním roztokem s teoreticky nezbytným množstvím alkalického hydroxidu, např. sodného, na volný rozpustný chroman.

Podle jiného provedení se k regenerátu přidá teoreticky nezbytné množství alkalického hydroxidu a takto upravený regenerát se použije k převedení dvojchromanu vázaného na vrstvě měniče, na chroman.

Vynález se týká způsobu regulace obsahu chromu, zejména v recirkulačních vodách z výroby kysličníku vanadičného, u kteréžto výroby se výchozí surovina oxidačně praží s alkalickou přísadou a tím trojmocný vanad převede na pětímocnou formu, načež se tento vanad ze získaného pražence vyluhuje vodou a izoluje jako meta-, případně polyvanadičnan amonný, který se oddělí od recirkulačních vod a závěrem taví na kysličník vanadičný.

Je známo, že vanad je ve výchozí surovině doprovázen chromem, např. vanadové strusky obsahují kromě asi 10 % hmot. vanadu také 1 až 2 % chromu. Tento chrom se při oxidačním pražení částečně převádí na chroman sodný a dochází tedy k obohacování recirkulačních vod chromem. Při určité koncentraci, závislé na dané technologii, je nutno obsah chromu snížit aby tyto roztoky byly vůbec dále zpracovatelné. Až dosud se část kyselých roztoků odvětvuje z cyklu a provádí se jejich likvidace. Spočívá v tom, že se přítomný šestímocný chrom ve formě dvojchromanu redukuje kysličníkem siřičitým nebo alkalickým siřičitanem na trojmocný chrom, načež se roztok zalkalizuje. Přitom se vyloučí voluminózní sraženina hydroxidů chromitého, kterou je možno jen obtížně oddělit od kapalné fáze. Získaný filtrát pak obsahuje chrom i vanad v množství pod 10 mg/l a před vypouštěním do kanalizace se mnohonásobně ředí, aby se vyhovělo předpisům o povolených koncentracích pro povrchové vody. Od-filtrovaný kal je nutno skladovat na nepropustném odkališti. Tento postup je tedy nákladný neúnosný z hlediska hospodaření deficitními surovinami a ani z hlediska ekologického není uspokojivě vyřešen. V odborné literatuře byla rovněž již popsána sorpce šestímocného chromu na silně i slabě bazických měničích aniontů. Je také známo, že dvojchromanové anionty se sorbují silněji než chromanové a tyto silněji než síranové. Z těchto důvodů se šestímocný chrom zakoncentrovává na měničích aniontů do vysokého stupně a současně odděluje od řady cizích příměsí. Více problémů se však objevuje při regeneraci měničů takto nasycených šestímocným chromem Cr^{VI} . Podle známých postupů se k regeneraci používá alkalických hydroxidů nebo jejich směsných roztoků se solemi, např. s chloridem sodným NaCl. V těchto případech se šestímocný chrom Cr^{VI} regeneruje jako alkalický chroman. Vzhledem k vysoké afinitě chromanových, případně dvojchromanových aniontů k výměnným skupinám měniče a k nízké afinitě hydroxylových aniontů regenerovaného činidla, zvláště v případě silně bazických měničů aniontů, je třeba používat přebytkového množství regeneračního louhu. Tato okolnost zhoršuje ekonomii procesu a ztěžuje další zpracování regenerátu a to především pro nízkou koncentraci šestímocného chromu. Ve všech těchto postupech kromě toho vyvstává ještě otázka chemické stálosti měničů aniontů vůči oxidačnímu a alkalickému prostředí. Jak známo, silně bazické měniče aniontů se poměrně snadno narušují koncentrovanými alkalickými louhy, přičemž dochází k odštěpování výměnných skupin a tím ke snižování výměnné kapacity. Toto nebezpečí se zvyšuje za přítomnosti oxidačních činidel. U slabě bazických měničů aniontů je rovněž ohrožena jejich životnost: jsou sice stálejší vůči působení louhu, snadněji však dochází k jejich oxidaci. Nedostatek vhodného způsobu regenerace tedy při výrobě kysličníku vanadičného brání použití měničů aniontů k regulaci chromu v recirkulačních vodách. Proto bylo navrženo redukovat šestímocný chrom, zachycený na vrstvě měniče aniontů, přímo v koloně na trojmocný chrom. Tím se v jediné operaci dosáhne uvolnění veškerého chromu, který je pak možno opatrně vymýt jako roztok o maximálně možné koncentraci a který

211 948

neobsahuje žádné cizí ionty. Ve zmíněné přihlášce vynálezu je pak naznačeno několik možností, jak zpracovat získaný regenerát na komerční zboží a tím nejen vyřešit ekologické problémy, ale i získání chromu. Je zřejmé, že celkový výsledný ekonomický efekt bude ve značné míře závislý na volbě konečného způsobu zpracování regenerátu, ale že se současně může značně měnit podle situace na trhu a to v takové míře, že je nutno uvažovat více možností zpracování. Jednou z nich je výroba chromových sloučenin, např. pigmentů. V takovém případě by bylo nutné regenerát s obsahem trojmocného chromu nejprve zbavit přebytku redukčního činidla a pak provést znovu oxidaci chromu na šestimocnou formu.

Technický problém, který řeší přítomný vynález, je získání regenerátu se šestimocným chromem způsobem, který by neměl výše uvedené nevýhody a zahrnoval co nejmenší počet operací. Toho se dosahuje způsobem regulace obsahu chromu, podle vynálezu, zejména v recirkulačních vodách z výroby kysličníku vanadičného, u kteréžto výroby se ve výchozí surovině s obsahem chromu převede trojmocný vanad na pětímocnou formu, načež se tento vanad ze získaného pražence vyluhuje vodou a izoluje jako meta- případně polyvanadičnan amonný, který se oddělí od recirkulačních vod a závěrem taví na kysličník vanadičný. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se vstupní recirkulační vody s obsahem chromu ve formě dvojjchromanu o vyšší koncentraci, než je koncentrace přítomného vanadu, filtrují nejméně dvěma za sebou zařazenými vrstvami bazických měničů aniontů a získané recirkulační vody, zbavené chromu, se vracejí zpět do okruhu výroby kysličníku vanadičného, načež se po nasycení první vrstvy měniče chromem, pokračuje se zaváděním výchozích recirkulačních vod do druhé vrstvy měniče a na první vrstvě měniče se převede takto vázaný dvojjchroman vymýváním roztokem s teoreticky nezbytným množstvím alkalického hydroxidu, např. sodného, na volný rozpustný chroman, čímž se získá regenerát s polovinou na této první vrstvě měniče celkově vázaného chromu a první vrstva měniče je tím připravena k filtraci dalších vstupních recirkulačních vod. Rovněž podle vynálezu se k regenerátu přidá teoreticky nezbytné množství alkalického hydroxidu a takto upravený regenerát se použije k převedení dvojjchromanu, vázaného na vrstvě měniče, na chroman.

Způsob regulace obsahu chromu podle vynálezu umožňuje ekonomické a technicky jednoduché získávání veškerého vanadu z recirkulačních vod a jeho vrácení do okruhu výroby. Současně se z regenerátu odděluje chrom v šestimocné formě, který lze přímo použít, např. k výrobě chromových pigmentů. Přeměna dvojjchromanů vázaných na měniči aniontů probíhá okamžitě a je závislá pouze na úpravě pH; stačí tedy přidat teoretické množství alkalického hydroxidu a chroman, který není znečištěn dalšími ionty, přejde do regenerátu. Používaný měnič aniontů se nikdy nepřevádí do zvláště citlivé CH-formy a tudíž působení na něj je šetrné. Protože se jedná o bezodpadovou technologii, je zabezpečena ochrana životního prostředí.

Na připojeném výkrese je blokové schéma zařízení k provádění způsobu podle vynálezu. Na obr.1 je zapojení jednotlivých zařízení při sorpci, na obr.2 při první fázi regenerace a na obr.3 při druhé fázi regenerace.

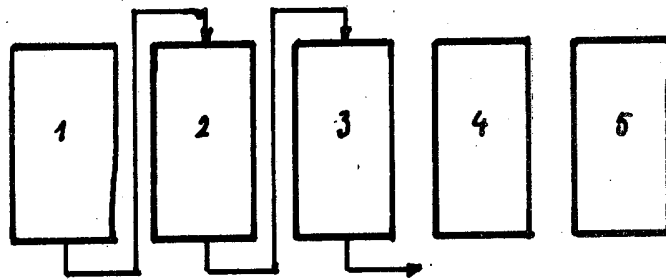
Používané diskontinuální zařízení sestává např. ze zásobníku 1 vstupních recirkulač-

ních vod, pískového filtru 2, vrstvy 3 bazického měniče aniontů, zásobníku 4 regenerátu a ze zásobníku 5 alkalického roztoku hydroxidu. Při provádění sorpce (obr. 1) vstupní recirkulační vody čerpají ze zásobníku 1 přes pískový filtr 2 na vrstvu 3 bazického měniče aniontů, kde dochází k zachycení šestimocného chromu a to až do formy dvojchromu. Získané recirkulační vody, zbavené chromu, jsou čerpány zpět do okruhu výroby kysličníku vanadičného. Po ukončení sorpce, tj. po nasycení vrstvy 3 chromem pouze ve formě dvojchromanu, se provede dvojitý proplach čistou vodou, který se vrací do okruhu výroby kysličníku vanadičného. První fáze regenerace se provádí tak, že na nasycenou vrstvu 3 měniče, zbavenou proplachu, se odspodu přivede 1 až 2 % hmot. roztok hydroxidu sodného ze zásobníku 5 (obr. 2). Získaný regenerát se odvádí od shora do zásobníku 4 regenerátu a odtud opět cirkuluje na vrstvu 3 měniče a to tak dlouho, až veškerý dvojchroman je převeden na chroman, což je doprovázeno změnou původní sytě oranžové barvy na barvu žlutou. Přidané množství hydroxidu sodného odpovídá celkové kapacitě vrstvy 3 měniče, tj. konverzi původně vázaného dvojchromanu na jeden vázaný chroman. Doba potřebná k regeneraci činí 15 až 30 min. Po dokončení regenerace se z vrstvy 3 měniče opět úplně odstraní veškerý regenerační roztok, který se přečerpá do zásobníku 4 regenerátu. Při zaplnění vrstvy 3 měniče vstupním recirkulačním roztokem; se opět zahájí sorpce jak bylo právě popsáno. Další regenerační cyklus je znázorněn na obr. 3, při kterém se regenerační roztok připraví z předchozího regenerátu přidáním teoretického množství alkalického hydroxidu ze zásobníku 5 a takto upravený roztok se použije k převedení dvojchromanu vázaného na vrstvě 3 měničem na chroman. Následuje laboratorní příklad provedení: vstupní recirkulační vody o složení síranové ionty SO_4^{2-} 70 g/l, chrom ve formě dvojchromanu 3,0 g/l, hydroxid sodný odpovídající Na_2O 50 g/l, kysličník křemičitý SiO_2 0,5 g/l, amonné ionty NH_4^+ 7 g/l, vanad V 0,2 g/l, železo, mangan, titan, hliník v setinách g/l byly zpracovány shora uvedeným diskontinuálním procesem, přičemž po několikanásobném opakování sorpce a regenerace byly získány zpětné recirkulační vody s veškerým obsahem vanadu. Původní koncentrace chromu byla snížena na 0,5 g chromu/l při zachování stejného složení ostatních složek. Koncentrovaný regenerát, schopný dalšího ekonomického zpracování, např. k elektrolyze na kovový chrom, obsahoval převážně chroman sodný o koncentraci chromu Cr 45 g/l. Při provozním kontinuálním provádění způsobu podle vynálezu se použije nejméně dvou vrstev měniče. V jedné vrstvě měniče bude prováděna sorpce a druhá vrstva měniče nasycená chromem v podobě dvojchromanu bude regenerována výše uvedeným způsobem. Po nasycení první vrstvy měniče bude tato opět regenerována a druhá vrstva měniče použita k sorpci.

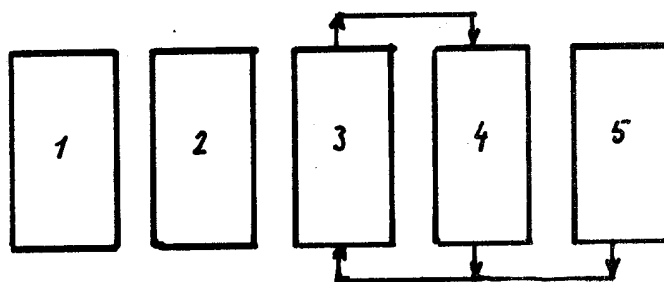
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regulace obsahu chromu, zejména v recirkulačních vodách z výroby kysličníku vanadičného, při kteréžto výrobě se ve výchozí surovině převede oxidačním pražením s alkalickou přísadou trojmocný vanad na pětímocnou formu, načež se tento vanad ze získaného pražence vyluhuje vodou a izoluje jako meta-, případně polyvanadičnan amonný, který se oddělí od recirkulačních vod a taví na kysličník vanadičný, vyznačující se tím, že se vstupní recirkulační vody s obsahem chromu ve formě dvojchromanu o vyšší koncentraci než je koncentrace přítomného vanadu, filtrují nejméně dvěma za sebou zařazenými vrstvami bazických měničů aniontů a získané recirkulační vody, zbavené chromu, se vracejí zpět do okruhu výroby kysličníku vanadičného, načež se po nasycení první vrstvy měniče chromem pokračuje se zaváděním výchozích recirkulačních vod do druhé vrstvy měniče a na první vrstvě měniče se převede takto vázaný dvojchroman vymýváním roztokem s teoreticky nezbytným množstvím alkalického hydroxidu, např. sodného, na volný rozpustný chroman, čímž se získá regenerát s polovinou na této první vrstvě měniče celkově vázaného chromu a první vrstva měniče je připravena k filtraci dalších vstupních recirkulačních vod.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se k regenerátu přidá teoreticky nezbytné množství alkalického hydroxidu a takto upravený regenerát se použije k převedení dvojchromanu, vázaného na vrstvě měniče, na chroman.

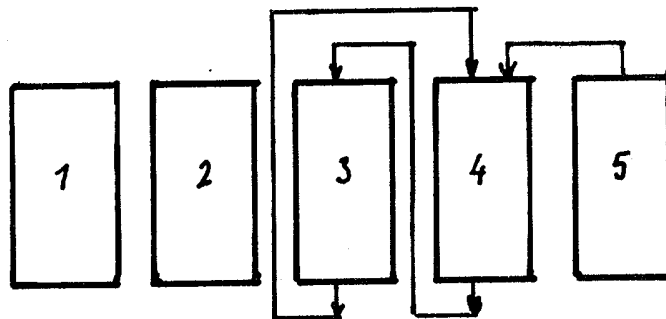
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3