

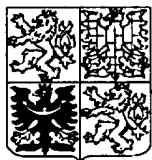
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 769

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **556-90**

(22) Přihlášeno: **06. 02. 90**

(30) Právo přednosti:
06. 02. 89 AT 89/231

(40) Zveřejněno: **16. 12. 98**
(Věstník č. 12/98)

(47) Uděleno: **21. 12. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 G 1/36

C 01 G 9/00

C 02 F 1/62

(73) Majitel patentu:

PRIOR ENGINEERING AG, Zürich, CH;

(72) Původce vynálezu:

Prior Adalbert dr., Götzis, AT;

Ritter Franz dipl. chem., Hagen, DE;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, Jívenská 1/1273,
Praha 4, 14000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob zpracování kyselých roztoků
s obsahem železa, zvláště odpadních
mořicích roztoků**

(57) Anotace:

Způsob zpracování kyselých roztoků s obsahem železa, zvláště odpadních mořicích roztoků, extrakcí z kapaliny do kapaliny s organickými iontoměniči, přičemž z roztoků, které obsahují také zinek, se v prvním extrakčním stupni společně extrahuje obsah železa a zinku, přičemž takto získaný první organický extrakt s obsahem železitých, železnatých a zinečnatých iontů (Fe^{3+} , Fe^{2+} a Zn^{2+}) se použije k opakované extrakci dalšího množství roztoku, při které se vymění obsah železnatých iontů (Fe^{2+}) prvního extraktu za obsah zinečnatých iontů (Zn^{2+}) dalšího roztoku a ze druhého organického extraktu se oddělí obsah zinečnatých iontů (Zn^{2+}) stripováním extrakční kyselinou. Opakovaná extrakce se provádí při hodnotě pH, která se liší od hodnoty pH první extrakce.

CZ 284 769 B6

Způsob zpracování kyselých roztoků s obsahem železa, zvláště odpadních mořicích roztokůOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu zpracování kyselých roztoků s obsahem železa, zvláště odpadních mořicích roztoků, tím, že se na kapalinu nebo extrakční kapalinu působí organickými iontoměníči.

10

Dosavadní stav techniky

Z evropského patentového spisu EP 0 058 148 je znám takový způsob zpracování vypotřebovaných roztoků, obsahujících ionty železa, z materiálů nebo z rud obsahujících kov, tím, že působí na kapalinu nebo extrakční kapalinu. Tento způsob je zaměřen na zpětné získávání anorganických kyselin bez obsahu iontů kovů, kde přitom nejprve probíhá uvolnění anorganických kyselin, na které jsou vázány ionty železa, pomocí kapalných kationtoměníčů nerozpustných ve vodě (například kyselých esterů kyseliny fosforečné, jako je diethylhexylfosfát nebo dibutylfosfát), které vážou ionty železa. Potom se volné kyseliny extrahují přidavkem organické látky, schopné tvořit adukty (TBP, DBBP, TOP, TOPO) z vodného roztoku a konečně se tedy adukty znovu štěpí za současného získávání čistých kyselin.

Z amerického patentového spisu US 4 582 691 je znám způsob zpracování kyselých roztoků s obsahem kovů, například Fe^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} nebo Ni^{2+} , tím, že se působí na kapalinu nebo extrakční kapalinu organickými iontoměníči. Tímto způsobem se průběžně extrahuje nejdříve složka Fe^{3+} při nejnižší hodnotě pH a potom se v předem určeném pořadí extrahují další složky při vzrůstající hodnotě pH.

30 Podstata vynálezu

Takové roztoky se vyskytují v průmyslovém měřítku a vynález si klade za cíl nalézt takový způsob, kterým by se tyto roztoky mohly zpracovávat s přihlédnutím k obsahu zinku. Tento úkol je řešen způsobem zpracování kyselých roztoků s obsahem železa, zvláště odpadních mořicích roztoků, extrakcí z kapaliny do kapaliny s organickými iontoměníči, přičemž z roztoků, které obsahují také zinek, se v prvním extrakčním stupni společně extrahuje obsah železa a zinku, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že takto získaný první organický extrakt s obsahem železitých, železnatých a zinečnatých iontů (Fe^{3+} , Fe^{2+} a Zn^{2+}) se použije k opakované extrakci dalšího množství roztoku, při které se vymění obsah železnatých iontů (Fe^{2+}) prvního extraktu za obsah zinečnatých iontů (Zn^{2+}) dalšího roztoku a ze druhého organického extraktu se oddělí obsah zinečnatých iontů (Zn^{2+}) stripováním extrakční kyselinou.

Opakovaná extrakce se zejména provádí při hodnotě pH, která se liší od hodnoty pH první extrakce.

45

Druhý organický extrakt se zejména stripuje kyselinou sírovou, čímž se získá roztok síranu zinečnatého.

Druhý organický extrakt se po odstranění obsahu zinečnatých iontů (Zn^{2+}) opakovaně stripuje extrakční kyselinou k oddělení obsahu železitých iontů (Fe^{3+}), přičemž se opakované stripování provádí kyselinou chlorovodíkovou.

50

Když mají kyselé roztoky vysoký obsah volné kyseliny, je výhodné, když se před prvním extrakčním stupněm podrobí difúzní dialýze ke snížení obsahu kyseliny.

Přehled obrázků na výkrese

- 5 Vynález bude lépe objasněn podle přiloženého obrázku, na kterém je znázorněno blokové schéma zařízení k provádění způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

10

- Vypotřebovaný mořicí roztok kyseliny chlorovodíkové s obsahem Fe a Zn se ze zásobní nádrže 1 přivádí dopravním čerpadlem 2 přes filtr 3 (například filtr s aktivním uhlím) do dialyzační jednotky 4, ve které se roztok dialyzuje pomocí vody, přiváděné vodním potrubím 5, ke snížení obsahu volné kyseliny. Potom se ochuzený roztok se sníženým obsahem kyseliny přivádí přes 15 zásobník 6, naplněný železným šrotem, sloužícím především k redukci železitých iontů na ionty železnaté (Fe^{3+} na Fe^{2+}), do prvního extrakčního stupně A, který sestává ze směšovacího čerpadla I, pevné míchačky II a usazováku III, přičemž mezi pevnou míchačku II a usazovák III může být zařazen další neznázorněný koalescenční přístroj. Před vstupem do směšovacího čerpadla I se z nádrže 7 alkalického louhu dávkovacím potrubím 8 dávákuje roztok hydroxidu alkalického 20 kovu, aby se nastavila hodnota pH nebo rozmezí hodnot pH na úroveň požadovanou pro extrakci. Dávkování se zejména provádí jako funkce hodnoty pH, snímané za směšovacím čerpadlem I. Do směšovacího čerpadla I se přidává roztok fáze organického extrakčního činidla, nemísitelného s vodou, ze zásobní nádržky 9 extrakčního činidla dávkovacím potrubím 10. Tento roztok je vytvořen známým způsobem z organického kationtoměniče v organickém rozpouštědle. Jako 25 kationtoměniče se mohou použít například organické sloučeniny fosforu, stejně jako směsi speciálních iontoměničů na bázi kovu. Jako rozpouštědlo se může použít například petrolej.

- Fáze extrakčního činidla může dále obsahovat mimo jiné rozpouštědla a stabilizátory, například 30 izodekanol a jiné alkoholy s dlouhým řetězcem. Rozmezí koncentrace kationtoměniče ve fázi extrakčního činidla je zejména 1 až 50 % objemových.

- V prvním extrakčním stupni A, který může být tvořen také větším počtem stupňů, například při 35 vysokých koncentracích kovů, je upraví poměr roztoku a fází extrakčního činidla tak, že se dosáhne odpovídajícího ochuzení roztoku snížením obsahu Fe a Zn v roztoku, a rovněž odpovídajícího obohacení fáze extrakčního činidla. Roztok, přiváděný do směšovacího čerpadla I, se může případně zředit již ochuzeným roztokem.

- Z usazováku III se odvádí jednak ochuzený vodný roztok odváděcím potrubím 11, pokud ho není 40 potřeba k uvedenému ředění, jako odpadní voda.

- Z usazováku III se dále odvádí fáze extrakčního činidla, obsahující železnaté, železité a zinečnaté ionty (Fe^{2+} , Fe^{3+} a Zn^{2+}), spojovacím potrubím 12 pomocí směšovacího čerpadla do druhého extrakčního stupně B, který je vytvořen podobně jako první extrakční stupeň A.

- 45 Do směšovacího čerpadla a druhého extrakčního stupně B se dále dávákuje obtokovým potrubím 13 čerstvý roztok, k němuž se může dále přidávat (není znázorněno) roztok hydroxidu alkalického kovu k nastavení požadované hodnoty pH, resp. rozsahu hodnot pH, jako v prvním extrakčním stupni.

- 50 Ve druhém extrakčním stupni B se hodnota pH nastavuje tak, aby jednak obsažené zinečnaté ionty (Zn^{2+}) přešly z roztoku do fáze extrakčního činidla, a aby železnaté ionty (Fe^{2+}) přešly z fáze extrakčního činidla do vodného roztoku. Z usazováku ve druhém extrakčním stupni B se odváděcím potrubím 14 odvádí vodný roztok chloridu železnatého, který se dále může použít například jako anorganický flokulační prostředek.

- Z usazováku ve druhém extrakčním stupni B se dále spojovacím potrubím 15 odvádí fáze extrakčního činidla, která obsahuje pouze železité a zinečnaté ionty (Fe^{2+} a Zn^{2+}), a pomocí směšovacího čerpadla se přivádí do třetího extrakčního stupně C, který je vytvořen jako první extrakční stupeň A a druhý extrakční stupeň B. Ve třetím extrakčním stupni C se fáze extrakčního činidla promývá vodou zbavenou chlóru, přiváděnou vodním potrubím 5 a 16. Promývací voda se z usazováku třetího stupně odvádí odváděcím potrubím 17 a promytá fáze extrakčního činidla se spojovacím potrubím 18 provádí pomocí směšovacího čerpadla do čtvrtého stupně D, který je vytvořen jako první extrakční stupeň A, druhý extrakční stupeň B a třetí extrakční stupeň C. Ve čtvrtém extrakčním stupni D se stripuje fáze extrakčního činidla kyselinou sírovou, která se přivádí ze zásobní nádrže 19 kyseliny sírové přivodním potrubím 20. Používá se kyseliny sírové zejména s koncentrací přibližně 20 % až 30 % hmotn. Teplota ve čtvrtém extrakčním stupni D může být vyšší než teplota místnosti a může činit až 60 °C.
- Z usazováku čtvrtého extrakčního stupně D se odváděcím potrubím 21 odvádí roztok síranu zinečnatého, který má jakost vhodnou pro obchodní činnost. Fáze extrakčního činidla, která nyní obsahuje pouze železité ionty (Fe^{3+}), se převádí převáděcím potrubím 22, popřípadě po dalším promývání vodou k odstranění síranových iontů, zpět do zásobní nádržky 9 extrakčního činidla.
- Aby se z fáze extrakčního činidla také odstranily železité ionty (Fe^{3+}), je zařazen pátý extrakční stupeň E, který je vytvořen jako první až čtvrtý extrakční stupeň A až D a který je zásobován jednak extrakčním činidlem ze zásobní nádržky 9 extrakčního činidla zásobním potrubím 23, a jednak kyselinou chlorovodíkovou ze zásobní nádržky 24 kyseliny chlorovodíkové zásobním potrubím 25. Koncentrace kyseliny chlorovodíkové by měla být alespoň 6N, aby se stripováním odstranily železité ionty (Fe^{3+}). Z usazováku pátého extrakčního stupně E se odváděcím potrubím 26 odvádí roztok chloridu železitého a stripovaná fáze extrakčního činidla se vede zpětným potrubím 27 do zásobní nádržky 9 extrakčního činidla.
- Kyselina chlorovodíková, která je v dialyzační jednotce 4, se přivádí přiváděcím potrubím 28 do směšovacího zásobníku 29, kde se společně s kyselinou chlorovodíkovou, přiváděnou přiváděcím potrubím 30 ze zásobní nádrže 24 kyseliny chlorovodíkové, mísí k vytvoření směsi kyselin, která se odvádí odváděcím potrubím 31 do cisterny 32 a používá se například jako mořidlo kovů.
- Znázorněné a popsané zařízení nabízí možnost úplného a průběžného zpracování kyselého roztoku, obsahujícího Fe a Zn. Přitom se dosáhne následujících praktických výsledků: Použije se odpadní roztok mořidla, čirý po filtraci, obsahující 56 g Zn/litr, 85 g Fe/litr a 4 % hmotn. kyseliny chlorovodíkové. 100 litrů tohoto roztoku se přivede do prvního extrakčního stupně A. Jeho hodnota pH se upraví na 5 pomocí roztoku 20 % hmotn. hydroxidu sodného a extrahuje se 1000 litry roztoku 20 % objemových di-2-ethyl-hexylfosfátu (Hortarex PA 216) v petroleji. Vodný roztok, odváděný z usazováku III prvního extrakčního stupně A, má zbytkový obsah asi 20 ppm Zn a asi 760 ppm Fe. Při hodnotě pH 4 činí tyto hodnoty asi 580 ppm Zn a asi 1430 ppm Fe. První extrakt, získaný v prvním extrakčním stupni A, má obsah asi 14 g kovů na litr, z toho 0,42 g železitých iontů (Fe^{3+}) na litr.
- První organický extrakt se společně se 170 litry odpadního roztoku mořidla přivádí do druhého extrakčního stupně B, a extrahuje se při hodnotě pH 1,4. Roztok chloridu železnatého, odváděný z usazováku druhého extrakčního stupně B, obsahuje 137,4 g Fe/litr a 0,6 g Zn/litr.
- Druhý organický extrakt se promývá ve třetím extrakčním stupni C pomocí 300 litrů vody, která byla okyselena kyselinou sírovou na hodnotu pH 1,4, přičemž vodná fáze cirkuluje.

Následně se promytý druhý extrakt stripuje ve čtvrtém extrakčním stupni D pomocí 120 litrů roztoku 25 % hmotn. kyseliny sírové, přičemž vodný stripovací roztok opět cirkuluje.

Z usazováku čtvrtého extrakčního stupně D se odvádí roztok síranu zinečnatého s obsahem 124,5 g Zn/litr a 5 ppm Fe.

Vynález není omezen pouze na znázorněné a popsané provedení. Může se například použít libovolné extrakční zařízení (například kolona). Kromě toho se také může postupovat bez dialyzační jednotky a bez zásobníku naplněného železným šrotem. Může se také měnit koncentrace získaného roztoku síranu zinečnatého, která však ve výhodném provedení činí 100 až 200 g Zn/litr, stejně jako provozní parametry jednotlivých stupňů, v závislosti na použitém extrakčním činidle.

Kromě toho každý extrakční stupeň, který může být jednostupňový nebo dvoustupňový, může být navzájem nezávisle vybaven v dávkování kyseliny, roztoku hydroxidu, čerstvého extrakčního činidla a speciálních pomocných látek.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpracování kyselých roztoků s obsahem železa, zvláště odpadních mořicích roztoků, extrakcí z kapaliny do kapaliny s organickými iontoměniči, přičemž z roztoků, které obsahují také zinek, se v prvním extrakčním stupni společně extrahuje obsah železa a zinku, **vyznačující se tím**, že takto získaný první organický extrakt s obsahem železitých, železnatých a zinečnatých iontů (Fe^{3+} , Fe^{2+} a Zn^{2+}) se použije k opakované extrakci dalšího množství roztoku, při které se vymění obsah železnatých iontů (Fe^{2+}) prvního extraktu za obsah zinečnatých iontů (Zn^{2+}) dalšího roztoku a ze druhého organického extraktu se oddělí obsah zinečnatých iontů (Zn^{2+}) stripováním extrakční kyselinou.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že opakovaná extrakce se provádí při hodnotě pH, která se liší od hodnoty pH první extrakce.

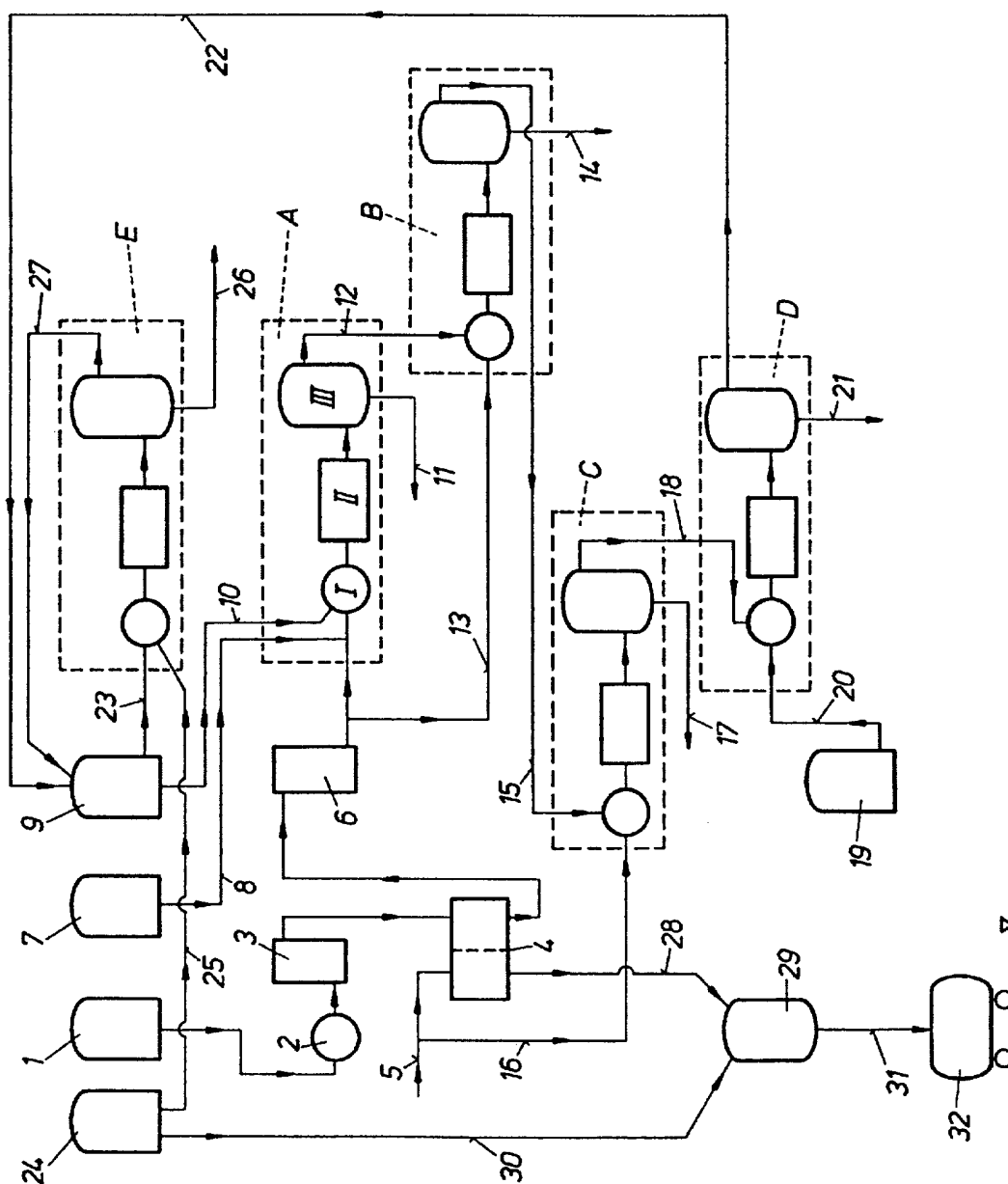
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že druhý organický extrakt se stripuje kyselinou sírovou.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že druhý organický extrakt se po odstranění obsahu zinečnatých iontů (Zn^{2+}) opakovaně stripuje extrakční kyselinou, k oddělení obsahu železitých iontů.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že se opakované stripování provádí kyselinou chlorovodíkovou.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že před prvním extrakčním stupněm se roztoky podrobí difuzní dialýze ke snížení jejich obsahu extrakční kyseliny.

1 výkres



Konec dokumentu