



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218975
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 26 01 81
(21) (PV 570-81)

(51) Int. Cl.³
B 01 D 11/00
C 07 C 131/00
C 22 B 23/04

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)

Autor vynálezu

ZÁMEK MIROSLAV ing. CSc., VAŇURA PETR ing. CSc., FRANTA PAVEL
prom. chem., PRAHA

(54) Způsob regenerace organické fáze, obsahující činidlo oximového nebo 8-chinolinolového typu

1

2

Způsob regenerace organické fáze, obsahující činidlo oximového nebo 8-chinolinolového typu podle vynálezu řeší regeneraci činidel využívaných při extrakcích mědi a niklu z roztoků, obsahujících také kobalt, jaké se vyskytují jakožto meziprodukty při hydrometalurgickém zpracování rud.

Extrakce probíhá v alkalickém prostředí a extrakční činidlo se nasycuje úměrně počtu realizovaných extrakčních cyklů stále více trojmocným kobaltem, který značně snižuje a v případě úplného nasycení zcela blokuje extrakční kapacitu činidla. Způsobem podle vynálezu se regenerace organické fáze provádí tak, že se k ní přidá kyselina mravenčí a/nebo octová a zinek a/nebo železo ve formě částic do velikosti částic do 1 mm a po reakci, která probíhá za míchání, se organická fáze oddělí. Potřebná doba k regeneraci je obvykle několik málo minut. Trojmocný kobalt se touto operací redukuje na dvojmocný za současného uvolnění vazby s molekulami činidla a přejde do vodné fáze.

Vynález řeší způsob regenerace organické fáze, obsahující činidlo oximového nebo 8-chinolinolového typu. Tato extrakční činidla jsou používána zpravidla zředěná směsí parafinických uhlovodíků v hydrometalurgii, zejména při extrakcích mědi, niklu a kobaltu z výluhu rud nebo jiných roztoků. Pracuje se při vysokém pH většinou s amoniakálně uhlíčitanovými roztoky. Za těchto podmínek se v organické fázi po vícekráte opakovaném cyklu extrakce-extrakce hromadí trojmocný kobalt, který silně snižuje extrakční kapacitu činidla. Předmětem tohoto vynálezu je způsob odstranění kobaltu z organické fáze a jeho získání pro další zpracování.

Bylo navrženo několik způsobů, jak tento trojmocný kobalt z organické fáze odstranit. Merigold a Sudderth navrhuje ve své práci Recovery of Nickel by Liquid Ion Exchange Technology, která vyšla ve sborníku International Symposium on Hydrometalurgy, Chicago, USA, 1973, str. 552 srážet kobalt z organické fáze plynným sirovodíkem. Japonský patent 7 608 209 uvádí srážení tímtož plynem za přítomnosti kyseliny sírové při teplotě 90 až 100 °C. Podle francouzského patentu 2 248 326 se reextrahuje kobalt z organické fáze za horka kyselinou sírovou samostatnou. Využití redukce práškovitým zinkem v prostředí silných minerálních kyselin je předmětem čs. autorského osvědčení 205 827.

Nevýhodou uvedených dosavadních zahraničních řešení je práce s prudce jedovatým, silně zapáchajícím plynným sirovodíkem a při teplotách daleko přesahujících bod vzplanutí používaných uhlovodíkových ředidel, který je například u kerosénu 28 °C. Nevýhody posledního uvedeného postupu jsou již menší, ale nedodrželi se podmínky při regeneraci, které je třeba pro každou kombinaci zvlášť vyzkoušet, dochází někdy k částečné destrukci činidla. Také velký obsah silných minerálních kyselin a poměrně obtížné oddělování fází není příznivé. Pro další zpracování kobaltu ani pro další extrakce není žádoucí přítomnost volné HCl ani chloridových iontů. Pokud jde o výbušnost vznikajícího vodíku, je situace příznivější než při sycení sirovodíkem.

Není-li zinku přidán velký přebytek, nemusí vyvíjet větší množství molekulárního vodíku, neboť redukce trojmocného kobaltu probíhá tak, že in statu nascendi vznikající vodík se váže reakcí vlastně již dříve než vytvoří molekuly plynu, takže jemné bublinky unikající nad hladinu jsou tvořeny jen přebytečným nezreagovaným vodíkem, jehož množství je zvláště malé, pracuje-li se s vyšší vrstvou kapaliny. Tento únik vodíku může být při správně vedeném postupu omezen na minimum. Jak bude dále ukázáno, projevuje se tato malá nevýhoda ještě méně při aplikaci přihlašovaného vynálezu.

Nevýhody dosavadních postupů odstraňuje nebo velmi snižuje způsob regenerace organické fáze, obsahující činidlo oximového

nebo 8-chinolinolového typu, jehož podstata spočívá v tom, že k organické fázi se přidá kyselina mravenčí a/nebo octová a zinek a/nebo železo o velikosti částic do 1 mm, přičemž počáteční koncentrace kyseliny je alespoň 1% obj. ve vodném roztoku a vzniklý vícefázový systém se promíchává, a když redukce proběhla, oddělí se organická fáze od vodné fáze a od případných zbytků pevné fáze.

Tímto postupem se kobalt za současného uvolnění z vazby s molekulami činidla zredukuje na dvojmocný a přejde do vodné fáze. U takto zregenerované organické fáze se nesníží znatelně extrakční kapacita ve srovnání s čerstvým nepoužitým extrahovadlem. Pokud vůbec zůstanou v organické fázi kovy jako kobalt nebo zinek, jsou jich tak nepatrné stopy, že jejich vliv na extrakční schopnost činidla je nezjistitelně zanedbatelný, jejich množství je i po více cyklech konstantní jejich podíl oproti množství, které se dostává do systému ze zpracovávaných rud, je rovněž zanedbatelný.

Zvláště při použití kyseliny mravenčí probíhá pochod velmi rychle a čistě, fáze se dobře oddělují a dodržení podmínek postupu, zejména pokud jde o koncentraci kyseliny, teplotu a dobu, po kterou jsou fáze ve styku ještě po proběhlé reakci, není kritické. Doba regenerace se pohybuje podle koncentrace použité kyseliny a pravděpodobně také podle stáří znehodnocené organické fáze mezi 1 až 20 minutami.

Příklad 1

K organické fázi nasycené trivalentním kobaltem byl přidán stejný objem 10% obj. kyseliny mravenčí a práškovitý zinek v malém nadbytku vzhledem k přítomnému kobaltu. Po 5 minutách promíchávání třepáním byla organická fáze oddělena a promyta vodou. Její extrakční kapacita byla odzkoušena extrakcí mědi z amoniakálně karbonátového roztoku a nelišila se od kapacity čerstvého činidla. Při odměřování a úpravě vzorku spolu s analytickou metodou možno předpokládat chybu $\pm 2\%$.

Příklad 2

Ke slitým zbytkům znehodnocené organické fáze byl přidán stejný objem 5% obj. kyseliny mravenčí a práškovitý zinek v nepatrném přebytku. Po 5 min třepání byla organická fáze oddělena a odzkoušena jako v příkladě 1. Výsledky se znatelně nelišily.

Příklad 3

K organické fázi nasycené kobaltem byl přidán stejný objem 40% obj. kyseliny mravenčí a malý přebytek zinku. Po třepání po dobu asi 1 minuty byla organická fáze oddělena. Ani v tomto případě nebylo pozorováno snížení extrakční kapacity činidla.

Byly vykonány také pokusy s kombinací kyselina octová + zinek a kyselina octová + železo, jakož i kyselina mravenčí + železo. Ve všech těchto případech byly výsledky poněkud horší a regenerace probíhala pomaleji. Při použití železa bylo toto zpomalení zvláště znatelné, ale především oddělování fází bylo mnohem obtížnější. Jako nej-

vhodnější se jeví k regeneraci použít kyselinu mravenčí v koncentracích 5 až 20 % obj. v kombinaci se zinkem. Technologická nenáročnost spolu s ekonomickou výhodností a snížením nebezpečí na minimum předurčují tento postup podle vynálezu pro hydrometalurgické provozy, kde se získávají i z chudých rud nebo odpadů barevné kovy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob regenerace organické fáze, obsahující činidlo oximového nebo 8-chinolinového typu, vyznačený tím, že k organické fázi se přidá kyselina mravenčí a/nebo octová a zinek a/nebo železo o velikosti částic do 1 mm, přičemž počáteční koncentrace

kyseliny je alespoň 1 % obj. ve vodném roztoku a vzniklý vícefázový systém se promíchává, a když redukce proběhla, oddělí se organická fáze od vodné fáze a od případných zbytků pevné fáze.