

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **227426**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411842**

(22) Data zgłoszenia: **31.03.2015**

(51) Int.Cl.

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 19/00 (2006.01)

C01G 9/00 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

(54) **Sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza cynku, z kwaśnych roztworów odpadowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.10.2016 BUP 21/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2017 WUP 11/17

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA WITT, Bydgoszcz, PL
ELŻBIETA RADZYMIŃSKA-LENARCIK,
Bydgoszcz, PL
KRYSTIAN EITNER, Bogdanowo, PL
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Janina Majchrzak

PL 227426 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza cynku, z kwaśnych roztworów odpadowych, w którym na początku procesu kwaśny roztwór zobojętnia się wodą amoniakalną.

W wielu procesach przemysłowych, szczególnie trawienia i rozpuszczania powstają silnie kwaśne odpadowe roztwory zawierające kwas siarkowy oraz jony metali. Szczególne problemy stwarzają roztwory kwasu siarkowego zawierające znaczne ilości cynku oraz zanieczyszczenia innymi metalami. Odprowadzanie takich roztworów bezpośrednio do ścieków jest niemożliwe ze względów środowiskowych, ale także ze względu na utratę znacznych ilości wartościowych metali, szczególnie cynku.

Elektrolity odpadowe i roztwory potrawienne zawierające kwas siarkowy oraz metale, szczególnie cynk, najczęściej są przetwarzane poprzez neutralizację wodorotlenkiem wapnia. Powstający osad zawierający siarczan wapnia oraz wodorotlenek cynku może być dalej przetwarzany termicznie. Jednak niska zawartość cynku w osadzie sprawia, że odzysk cynku nie jest efektywny, a w jego trakcie powstają znaczne ilości kolejnych odpadów. Dlatego, szczególnie przy wyższych zawartościach cynku w roztworze, dąży się do jego wydzielenia.

Znaną metodą stosowaną do odzysku cynku z kwaśnych roztworów jest ekstrakcja do fazy organicznej z użyciem odpowiedniego ekstrahenta [Alejski K., Miesiąc I, Inżynieria Chemiczna i Procesowa 25(3), 549–554, (2004)]. Rozwiązania takie są znane także m.in. z opisów patentowych PL 145 723, PL 162 345 lub polskiego zgłoszenia P-397 147.

Sposób polegający na ekstrakcyjnym wydzieleniu cynku wymaga jednak często wstępnego zobojętnienia oraz stosowania relatywnie drogich odczynników kompleksujących jony metali oraz rozpuszczalników organicznych na przykład nafty. Pozostały po ekstrakcji kwas zobojętnia się wodorotlenkiem wapnia (PL 145 723) uzyskując siarczan wapnia (gips), który najczęściej jest kłopotliwy do dalszego zagospodarowania.

Znane są także metody ekstrakcji cynku z roztworów amoniakalnych, otrzymanych przez zobojętnienie kwaśnych roztworów amoniakiem i rozpuszczenie wytrąconego wodorotlenku cynku w nadmiarze amoniaku (opis wynalazku PL 148 509). Sposoby te, podobnie jak ekstrakcja ze środowiska kwaśnego, wymagają specjalnych środków ekstrahujących, znacznych ilości rozpuszczalników organicznych i nie rozwiązują całościowo problemu zagospodarowania pozostałego po ekstrakcji roztworu.

Znacznie prostsze i tańsze są sposoby polegające na zobojętnianiu kwasów i wytrącaniu zawartych w roztworze metali w postaci trudno rozpuszczalnych związków, najczęściej wodorotlenków. Wytrącanie prowadzi się najczęściej za pomocą wapna, wodorotlenków i węglanów metali alkalicznych lub wodorotlenku amonowego. Powszechnie do tego celu stosowany wodorotlenek wapnia wytrąca ponadto także jony siarczanowe tworząc trudno rozpuszczalny siarczan wapnia, zanieczyszczający wytrącone wodorotlenki metali, co utrudnia ich ewentualny dalszy przerób i wykorzystanie. Znacznie lepsze jest stosowanie amoniaku, jednakże w tym przypadku istotne jest utrzymywanie odpowiedniego pH, gdyż sole i wodorotlenki niektórych metali, w tym cynk, rozpuszczają się w nadmiarze tego czynnika wytrącającego.

Z polskiego opisu patentowego PL 195 202 znany jest sposób polegający na stopniowym dodawaniu do kwaśnego roztworu elektrolitu odpadowego z procesu otrzymywania cynku, węglanu i/lub wodorowęglanu sodu do uzyskania pH 7,2–7,4. Z wytrąconego osadu wydziela się cynk, a pozostały roztwór traktuje kolejnymi porcjami węglanu i/lub wodorowęglanu sodu do pH 9,0–11,5 wydzielając z niego siarczan sodu oraz związki magnezu. Proces jest wieloetapowy i wymaga wielu operacji wytrącania, filtrowania, przemywania i zatężania.

Z polskiego opisu patentowego nr 123 937 znany jest sposób obróbki ścieków potrawiennych składających się ze stężonych kwasów: siarkowego i azotowego zawierających molibden. Sposób polega na neutralizacji kwasów wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem do pH 1,0–3,5, co powoduje że około 65% molibdenu wytrąca się w formie molibdenianów, które wydziela się znanymi sposobami, a pozostały roztwór zobojętnia wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem do pH 7–8, uzyskując płynny nawóz zawierający molibden jako mikroelement. W odmianie wynalazku roztwór kwasów od razu zobojętnia się wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem do pH 7–8, przy czym wytrącone początkowo molibdeniany rozpuszczają się ponownie. Uzyskuje się w ten sposób płynny nawóz zawierający nawet do 20% molibdenu (w suchej masie) jako mikroelementu.

Sposób umożliwia wprawdzie całkowite zagospodarowanie ścieków potrawiennych, jednakże nie ma możliwości odzysku znacznej części molibdenu ani możliwości usunięcia innych zanieczyszczeń, na przykład innych rozpuszczonych metali.

Stosowanie amoniaku do obróbki ścieków potrawiennych jest korzystne ze względu na łatwość dawkowania oraz wielkość wymaganych dawek. Jednakże w nadmiarze amoniaku, początkowo wytrącone z roztworu związki Cd, Co, Cu, Ni, Zn, podobnie jak molibdeniany rozpuszczają się, tworząc np. amina kompleksy. Powoduje to konieczność ich ponownego wydzielenia, przykładowo przedstawionymi wyżej metodami ekstrakcyjnymi lub za pomocą wytrącania, na przykład za pomocą acetyloacetonu lub jego pochodnych (polskie opisy patentowe PL 214 544 oraz PL 214 515).

Znane są także metody polegające na zmianach pH roztworu. Z opisu patentowego PL 163604 znany jest sposób wydzielenia cynku z roztworów poreakcyjnych polegający na alkalizowaniu roztworu amoniakiem, podczas którego cynk przechodzi do roztworu wodnego, oddzieleniu produktów i innych składników oraz ponownym wytrąceniu cynku poprzez obniżenie pH do ok. 6,5–8,5 za pomocą kwasu solnego.

Z opisu patentowego US 6861041 znany jest sposób obróbki i uzdatniania ścieków zawierających siarczany metali z zastosowaniem etapu dodawania amoniaku. Proces polega na dodaniu do ścieku, co najmniej jednej zasady, korzystnie amoniaku dla wytrącenia jonów metali w formie wodorotlenków i ich oddzieleniu od reszty ścieku zawierającego głównie siarczan amonowy. Następnie do pozostałego roztworu dodawany jest wodorotlenek wapnia w celu wytrącenia uwodnionego siarczanu wapnia. Omawiany sposób umożliwia uzyskanie siarczanu wapnia zasadniczo wolnego od zanieczyszczeń, a więc nadającego się do dalszego wykorzystania oraz oksywodorotlenków metali również nadających przetworzenia. Wydzielający się amoniak, w trakcie dodawania wodorotlenku wapnia, jest zwracany do procesu.

Jak wynika ze stanu techniki, przetwarzanie elektrolitów odpadowych i roztworów potrawiennych zawierających kwas siarkowy oraz metale, szczególnie cynk, polega najczęściej na wydzieleniu różnymi sposobami zawartych w roztworze metali i neutralizacji pozostałości lub zobojętnieniu i wytrąceniu osadu zawierającego siarczany i wodorotlenki metali. Jednakże powstające w tych procesach produkty i odpady często są trudne do wykorzystania czy przetworzenia.

Wszystkie opisane metody nie rozwiązują problemu efektywnego zagospodarowania wszystkich składników roztworu oraz minimalizacji ilości odpadów nie nadających się do dalszego wykorzystania lub wymagających kłopotliwego uzdatniania.

Sposób według wynalazku polega na zobojętnieniu roztworu odpadowego kwasu siarkowego zawierającego cynk za pomocą nadmiaru wody amoniakalnej lub gazowego amoniaku i doprowadzeniu pH roztworu do około 11, nie mniej niż 10,5. W tych warunkach wytrąca się większość metali zawartych w roztworze, jedynie związki cynku, a także jeśli są obecne to także związki Cu, Cd, Co, po początkowym wytrąceniu rozpuszczają się ponownie. Nierozpuszczone wodorotlenki zawierające głównie mangan, żelazo, magnez oddziela się znanymi sposobami (filtracja, odwirowanie), a z amoniakalnego roztworu praktycznie ilościowo usuwa się cynk i pozostałe metale.

Pozostały po oddzieleniu polimeru roztwór siarczanu amonu z nadmiarem amoniaku, pozbawiony metali, szczególnie metali ciężkich, neutralizuje się roztworem kwasu siarkowego otrzymując gotowy nawóz płynny, z którego można ewentualnie wydzielić praktycznie czysty siarczan amonowy poprzez zatężenie i krystalizację.

Sposób wg wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I

W kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chloru winylu) (POLANVIL) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,08–0,18 mm oraz 250 cm³ acetonu. Do otrzymanej zawiesiny dodano roztwór 36 g jodku sodu w 250 cm³ acetonu i mieszając utrzymywano w temperaturze około 25°C przez 24 godziny. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 200 ml wody, przesączono zawartość kolby i przemyto osad około 500 ml wody. Przemyty osad suszono na powietrzu co najmniej przez 24 godziny. W otrzymanym produkcie, barwy lekko cielistej, metodą XRF stwierdzono, że znaczna część (ponad 80%) atomów chloru została podstawiona jodem.

Następnie otrzymany jodowany polimer suspendowano w 400 ml acetonu oraz dodano 30 g acetyloacetonianu sodu mieszając w temperaturze około 25 stopni C przez 24 h. Produkt odsączono oraz przemywano wodą destylowaną celem usunięcia jodku sodu.

W widmie XRF nie obserwowano jodu. W widmie IR pasmo charakterystyczne dla wiązania C-Cl (693 cm⁻¹) wyraźnie ulega zmniejszeniu oraz pojawiają się charakterystyczne pasma dla grupy karbonylowej (1723 cm⁻¹) oraz grupy OH (1770 cm⁻¹) formy enolowej diketonu wskazujące, że atomy jodu zostały podstawione grupą diketonową.

Pojemność sorpcyjna jonów metali obliczona dla wzorcowego, amoniakalnego roztworu miedzi była większa niż 0,1 mmola/g występujące w formie amina kompleksów, za pomocą zawiesiny polimeru z grupami β -diketonowymi, którym jest poli(chlorek winylu), mający do 80% grup chlorowych podstawionych grupami β -diketonowymi. Istotną cechą polimeru jest to, że zdecydowana większość grup β -diketonowych przyłącza się do łańcucha polimerowego poprzez grupę metylenową β -diketonu (C-podstawienie), a nie poprzez tlen grupy karbonylowej (O-podstawienie), dzięki czemu polimer posiada właściwości kompleksowania (chelatowania) jonów metali w roztworach amoniakalnych, szczególnie cynku oraz miedzi.

Zastosowany w wynalazku poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi jest nowym polimerem, który otrzymuje się dokonując w znany sposób wymiany atomów chloru na atomy jodu w suspensyjnym poli(chlorku winylu) w postaci proszku o uziarnieniu 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm. Następnie zgodnie z wynalazkiem jodowany poli(chlorek winylu) suspenduje się w niskowrzącym ketonie, korzystnie w acetonie lub metylo-etylo ketonie, po czym dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu. Nadal mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze około 25°C przez co najmniej 24 h, po czym produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.

W drugim wariantcie polichlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi otrzymuje się przez mieszanie i ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie 2 godziny, mieszaniny składającej się z suspensyjnego poli(chlorku winylu) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, jodku sodu lub potasu oraz niskowrzącego ketonu, korzystnie acetonu lub metylo-etylo ketonu. Następnie do mieszaniny dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu w acetonie lub metylo-etylo ketonie i nadal mieszając ogrzewa w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 4 godziny, po czym produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.

Polimer zastosowany w wynalazku charakteryzuje się silnymi właściwościami sorpcyjnymi. Może być stosowany do wiązania jonów metali, zwłaszcza cynku oraz miedzi. Wpływ na właściwości kompleksujące ma także zastosowanie sposobu otrzymywania polimeru. Druga odmiana sposobu według wynalazku jest efektywniejsza ponieważ otrzymany polimer wiąże więcej jonów metali. Wychwytywanie z roztworów jonów metali przez modyfikowany PVC jest reakcją odwracalną. Jony metali są bardzo dobrze wyłapywane z roztworów alkalicznych, amoniakalnych, natomiast w roztworach kwaśnych metale są uwalniane, co umożliwi wielokrotne wykorzystanie modyfikowanego polimeru.

Korzystną cechą polimeru jest jego wyższa selektywność względem jonów cynku w porównaniu z jonami miedzi.

Z polimeru wydzielonego z amoniakalnego roztworu, zawierającego głównie związany cynk, można bezpośrednio odzyskać metal w procesach pirometalurgicznych lub wyciągnąć metale przykładowo za pomocą roztworu ok. 5–10% kwasu siarkowego do uzyskania lekko kwaśnego odczynu. Polimer można zawrócić do procesu odzysku cynku, a z roztworu wydzielić cynk znanymi sposobami.

Sposób według wynalazku umożliwi w sposób relatywnie prosty i praktycznie bezodpadowy, przetworzenie kwaśnych roztworów elektrolitów lub roztworów potrawiennych zawierających kwas siarkowy oraz związki cynku i innych metali i uzyskanie produktów nadających się bezpośrednio do wykorzystania lub do dalszego przetworzenia prostymi, znanymi sposobami.

P r z y k ł a d I I

W kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chlorku winylu) (POLANVIL) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,08–0,18 mm oraz 400 cm³ metylo-etylo ketonu (MEK) oraz 45 g jodku potasu (KI). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temp 40°C przez 2 godziny, a następnie dodano zawiesinę 35 g acetyloacetonianu potasu w 100 cm³ metylo-etylo ketonu (MEK) i ogrzewano w temperaturze 45°C pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji osad odsączone, przemyto wodą i wysuszono analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymano polimer o lekko cielistym zabarwieniu, w którym za pomocą XRF stwierdzono, że ok. 60% grup chlorowych uległo podstawieniu, nie stwierdzono obecności jodu, a w widmie IR obserwowano pasma charakterystyczne dla grup diketonowych.

Pojemność sorpcyjna jonów metali obliczona dla wzorcowego, amoniakalnego roztworu miedzi była większa niż 0,05 mmola/g.

Przykład III

Do kwaśnego elektrolitu, roztworu odpadowego z procesów otrzymywania cynku, przefiltrowanego w celu usunięcia nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, zawierającego około 19% kwasu siarkowego oraz około 6,5% cynku, około 0,2% manganu, niewielkie ilości żelaza i magnezu oraz śladowe ilości innych metali, dodawano stopniowo, przy stałym mieszaniu, 25% roztwór wodorotlenku amonu (25% woda amoniakalna) do całkowitego zobojętnienia roztworu (pH 6,5–7,4) i wytrącenia osadu wodorotlenków i hydroksytlenków. Następnie dodawano kolejne porcje wody amoniakalnej, aż do ponownego rozpuszczenia większej części osadu i osiągnięcia pH około 11. Pozostały nierozpuszczony osad, zawierający głównie mangan, magnez, żelazo oraz śladowe ilości metali ciężkich nie tworzących w roztworach amoniakalnych rozpuszczalnych związków, usunięto przez filtrowanie. Otrzymano klarowny roztwór, zawierający siarczan amonowy oraz amina kompleksy cynku.

Przykład IV

Do klarownego roztworu otrzymanego jak w przykładzie III, zawierającego siarczan amonowy oraz amina kompleksy cynku dodano polimeru z przykładu I w ilości 100 g na 1000 dcm³ amoniakalnego roztworu i intensywnie mieszano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Proces powtarzano, aż do momentu stwierdzenia, że w roztworze znajdują się tylko śladowe ilości cynku. Następnie oddzielono modyfikowany polimer znanymi sposobami. W pozostałym roztworze, zawierającym praktycznie wyłącznie siarczan amonu oraz nadmiar amoniaku, stwierdzono tylko śladowe ilości cynku. Roztwór ten zobojętnia się kwasem siarkowym w celu związania nieprzereagowanych jonów amonowych, otrzymując praktycznie całkowicie pozbawiony zanieczyszczeń metalicznych roztwór siarczanu amonowego, który może być stosowany bezpośrednio jako płynny nawóz, lub z którego znanymi metodami takimi jak zateżanie i krystalizacja można wyodrębnić czysty, handlowy siarczan amonowy.

Przykład V

Do kwaśnego elektrolitu, roztworu odpadowego z procesów otrzymywania cynku, przefiltrowanego w celu usunięcia nierozpuszczalnych zanieczyszczeń, zawierającego ok. 19% kwasu siarkowego oraz ok. 6,5% cynku, ok. 0,2% manganu, niewielkie ilości żelaza i magnezu oraz śladowe ilości innych metali, dodawano stopniowo przy stałym mieszaniu 25% roztwór wodorotlenku amonu (25% woda amoniakalna) do całkowitego zobojętnienia roztworu (pH 6,5–7,4) i wytrącenia osadu wodorotlenków i hydroksytlenków. Osad, zawierający głównie cynk oraz mangan i żelazo, oddziela się od roztworu znanymi sposobami, a do pozostałego roztworu dodaje się kolejne porcje wody amoniakalnej aż do uzyskania pH około 11. Otrzymany amoniakalny roztwór poddaje się dalszej obróbce w celu wyodrębnienia reszty cynku, pozostałego po etapie strącania wodą amoniakalną.

Przykład VI

Do reakcji użyto amoniakalnego roztworu z przykładu IV, pozostałego po etapie strącania wodorotlenków i hydroksytlenków wodą amoniakalną. Postępowano analogicznie jak w przykładzie V stosując polimer z przykładu II. Po stwierdzeniu, że roztwór amoniakalny zawiera tylko śladowe ilości cynku, modyfikowany polimer oddziela się od roztworu, z którym postępuje się analogicznie jak w przykładzie V, a z polimeru wyodrębnia się cynk za pomocą 5–10% roztworu kwasu siarkowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza cynku, z kwaśnych roztworów odpadowych, którym na początku procesu kwaśny roztwór zobojętnia się wodą amoniakalną, **znamienny tym**, że po zobojętnieniu kwaśnego roztworu odpadowego wodą amoniakalną nadal dodaje się wodę amoniakalną do uzyskania pH roztworu około 11, korzystnie 10,5, następnie z roztworu usuwa się w znany sposób osady, po czym do otrzymanego klarownego roztworu dodaje się poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi i całość intensywnie miesza się co najmniej przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, przy czym proces powtarza się do momentu, gdy w roztworze znajdują się śladowe ilości cynku, a następnie w znany sposób wydziela się z mieszaniny modyfikowany poli(chlorek winylu), z którego wyodrębnia się cynk za pomocą roztworu kwasu, korzystnie 5–10% roztworu kwasu siarkowego.
2. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi otrzymuje się dokonując w znany sposób wymiany atomów chloru na atomy jodu w suspensyjnym poli(chloroku winylu) w postaci

proszku o uziarnieniu 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, po czym otrzymany jodowany poli(chlorek winylu) suspenduje się w niskowrzącym ketonie, korzystnie w acetonie lub metylo-etylo ketonie), następnie dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i nadal mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze około 25°C przez co najmniej 24 h, po czym produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chłorowych jest podstawionych grupami β -diketonowymi otrzymuje się przez mieszanie i ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie 2 godziny, mieszaniny składającej się z suspensyjnego poli(chlorku winylu) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, jodku sodu lub potasu oraz niskowrzącego ketonu, korzystnie acetonu lub metylo-etylo ketonu, następnie do mieszaniny dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i nadal mieszając ogrzewa w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 4 godziny, po czym produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.