



URZĄD
PATENTOWY
PRL

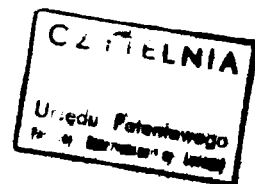
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 11 07 (P. 250356)

Int. Cl.⁴ C25D 21/16
C02F 1/42
C01G 37/00

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 05 20



Opis patentowy opublikowano: 89.05.31

Twórcy wynalazku: Lucjan Pawłowski, Andrzej Król, Zygmunt Kowalski,
Ryszard Gierzatowicz

Uprawniony z patentu: Politechnika Lubelska,
Lublin (Polska)

Sposób odzyskiwania kwasu chromowego ze zużytych kąpeli galwanicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania kwasu chromowego ze zużytych kąpeli galwanicznych.

W procesie pokrywania stali antykorozyjną warstwą chromu, okresowo powstaje opad w postaci zużytej kąpeli galwanicznej, zawierającej od 200 do 400 kg CrO_3/m^3 . Dotychczas znane są metody neutralizacji polegające na redukcji Cr^{+6} do Cr^{+3} i wytrąceniu $\text{Cr}/\text{OH}/_3$ za pomocą wapna. Utworzony w ten sposób chromogips składowany był na wysypiskach. Szczególna toksyczność związków chromu spowodowała wyraźne ograniczenie możliwości składowania chromogipsu. Znana jest również metoda zakwaszania kąpeli chromowej kwasem siarkowym, co pozwala na wydzielanie pewnej ilości kwasu chromowego. Metoda ta jednak nie likwiduje problemu utylizacji pozostałej części kąpeli. Znana jest też metoda jonitowa, polegająca na rozcieńczaniu zużytej kąpeli chromowej wodą zdejonizowaną, dekationizacji polegającej na usuwaniu kationów metali na złożu kationitu silnie kwaśnego i zastępowaniu ich w tym złożu jonami wodorowymi, a następnie zatężeniu termicznym zdekationizowanej, rozcieńczonej kąpeli chromowej. Metoda ta też nie znalazła szerszego zastosowania z uwagi na duże trudności z zatężeniem kąpeli, oraz z regeneracją kationitu, polegające na blokowaniu złoża, z tego względu stosowanie do regeneracji kwasów mineralnych powodowało stopniowy spadek pojemności wymiennej kationitu. Związki chromu są szczególnie szkodliwe dla organizmów zwierzęcych i roślinnych. Dlatego też wprowadzono ostre ograniczenia ich zrzutu.

Celem wynalazku jest uniknięcie wyżej wymienionych niedogodności.

Sposób odzyskiwania kwasu chromowego ze zużytych kąpeli galwanicznych zawierających bezwodnik kwasu chromowego do 400 g $\text{CeO}_3/\text{dcm}^3$ zanieczyszczony jonami metali to jest Cr^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} w ilości do 10 g/ dcm^3 polegający na tym, że kąpiel w sposób ciągły rozcieńcza się, a mieszaninę przepuszcza się przez złożo silnie kwaśnego kationitu w formie wodorowej, a następnie w sposób

ciągły dodaje się tę mieszaninę do pracującej kąpeli chromowej, charakteryzuje się tym, że ścieki galwaniczne zawierające jony chromu i żelaza miesza się z zawartością płuczki, odzyskowej, po czym mieszaninę przepuszcza się przez złożę silnie kwaśnego, kationitu w formie wodorowej, a następnie w sposób ciągły dodaje się tę mieszaninę do pracującej kąpeli chromowej, a pojemność wymienną kationitu stabilizuje się przepuszczając kwas mineralny a potem roztwór 1 - 3% NaOH do uzyskania wycieku $\text{pH} > 8$, po czym zalewa się złożę roztworem o stężeniu 1% EDTA + 1% NaOH na okres 1 - 4 godzin, korzystnie 3 godziny, przemywa wodą zdejonizowaną i następnie przepuszcza się ponownie kwas mineralny.

Do zbiornika metalowego wyłożonego wykładziną PCV o objętości 1 m^3 przelewa się $0,2 \text{ m}^3$ zużytej kąpeli do chromowania technicznego, a następnie ciągle mieszając dodaje się roztwór zużytej płuczki odzyskowej zawierającej zgrubnie zmyte z powierzchni metali zanieczyszczenia oraz resztki kąpeli galwanicznych o stężeniu suchej pozostałości nie większym jak 30% do uzyskania $0,8 \text{ m}^3$ roztworu. Pozostawiono roztwór na okres 1,5 godziny w celu wyrównania temperatury do temperatury otoczenia i wytrącania zanieczyszczeń. Otrzymany roztwór przepuszczano przez kolumnę z silnie kwaśnym kationitem, Amberlite 200 w formie H^+ , kolumna o średnicy 0,16 m i wysokości 2 m była wypełniona $0,03 \text{ m}^3$ wymienniczą jonowego. Ustalono przepływ przez kolumnę mniejszy niż $0,01 \text{ m}^3/\text{h}$, otrzymywany wyciekami sukcesywnie uzupełniano kąpiel do chlorowania. Po przepuszczeniu $0,2 \text{ m}^3$ roztworu przez złożę jonitu, poddawano go regeneracji 5% roztworu HCl, w ilości $0,06 \text{ m}^3$. Po odzyskaniu całej ilości kwasu chromowego, prowadzono regenerację jonitu $0,06 \text{ m}^3$ 5% HCl, a następnie przemywano $0,05 \text{ m}^3$ wody zdemini-ralizowanej. Przez zregenerowany jonit przepuszczano 2% roztwór NaOH do momentu uzyskania wycieku o $\text{pH} > 8$. Następnie do kolumny wiano $0,05 \text{ m}^3$ roztworu 1% EDTA + 1% NaOH i pozostawiono na 3 godziny. Kolumnę przelukano $0,03 \text{ m}^3$ wody zdemini-ralizowanej, a następnie zregenerowano $0,03 \text{ m}^3$ 5% HCl. Po tak przeprowadzonym cyklu kolumna ponownie nadaje się do odzyskiwania kwasu chromowego.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób odzyskiwania kwasu chromowego ze zużytych kąpeli galwanicznych zawierających bezwodnik kwasu chromowego do $400 \text{ g CrO}_3/\text{dcm}^3$ zanieczyszczony jonami metali Cr^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} w ilości do $10 \text{ g}/\text{dcm}^3$ polegający na tym, że kąpiel w sposób ciągły rozcieńcza się, a mieszaninę przepuszcza się przez złożę silnie kwaśnego kationitu w formie wodorowej, a następnie w sposób ciągły dodaje się tę mieszaninę do pracującej kąpeli chromowej, **znamienny tym**, że ścieki galwaniczne zawierające jony chromu i żelaza miesza się z zawartością płuczki odzyskowej, po czym mieszaninę przepuszcza się przez złożę silnie kwaśnego kationitu w formie wodorowej, a następnie w sposób ciągły dodaje się tę mieszaninę do pracującej kąpeli chromowej, zaś pojemność wymienną kationitu stabilizuje się przepuszczając kwas mineralny a potem roztwór 1 - 3% NaOH do uzyskania wycieku $\text{pH} > 8$, po czym zalewa się złożę roztworem o stężeniu 1% EDTA + 1% NaOH na okres 1 - 4 godziny, korzystnie 3 godziny, przemywa wodą zdejonizowaną i następnie przepuszcza się ponownie kwas mineralny.