

(19) DANMARK



(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT** (11) **146095 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1110/77

(51) Int.Cl.³: **C 02 F 1/46**
C 25 C 1/00

(22) Indleveringsdag: 14 mar 1977

(41) Alm. tilgængelig: 24 sep 1977

(44) Fremlagt: 27 jun 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 mar 1976 IT 21472/76

(71) Ansøger: *ANIC S.P.A.; Palermo, IT.

(72) Opfinder: Gianni *Generini; IT.

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Fremgangsmåde til udvinding af grundstoffer
med variabel valens fra spildevand**

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til udvinding af grundstoffer med variabel valens fra spildevand, som indeholder forbindelser af sådanne grundstoffer, under samtidig rensning af nævnte spildevand ved en oxidations-reduktions-reaktion, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man reducerer grundstofferne i nævnte forbindelser til en sådan valens, som muliggør påfølgende total udfældning af sådanne grundstoffer, ved mellemkomst af et kortsluttet elektrodesystem, der udgøres af to materialer, hvoraf det ene er mindre ædelt end hydrogen og det andet mere ædelt end hydrogen, i nærværelse af en forbindelse af et andet grundstof end katodematerialet og mere ædelt end anodegrundstoffet.

Med udtrykket grundstoffer med variabel valens menes der i nær-

DK 146095 B

værende beskrivelse de grundstoffer, som udviser flere valenstrin, og som i de forskellige valenstrin udviser egenskaber, der varierer fra egenskaberne af et metal til egenskaberne af et ikke-metallisk grundstof (overgangsgrundstoffer).

Der kan benyttes forskellige hensigtsmæssige udførelsesformer for fremgangsmåden ifølge opfindelsen som angivet i krav 2 - 7.

Specielt vedrører opfindelsen udvindingen af vanadium, der er en ikke ubetydelig kilde til forurening af overfladevand.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør reduktion af de forurenende grundstoffer fra deres maksimale og mellemliggende valenstrin til en lavere valens, ved hvilken de kan udskilles fuldstændigt ved udfældning i form af hydroxider eller andre basiske forbindelser.

Det forholder sig nærmere angivet således, at disse grundstoffer i deres maksimale valenstrin udviser egenskaber som ikke-metalliske grundstoffer og i opløsning danner anioniske radikaler, der ikke kan fjernes ved de sædvanlige fremgangsmåder. Med disse sidste er det ikke muligt at udføre en sådan udskillelse, end ikke i de mellemliggende valenstrin, da de i dette tilfælde ikke har veldefinerede kemiske egenskaber og følgelig danner forbindelser af forskellig natur, der ikke kan gøres uopløselige og således ikke kan udskilles fuldstændigt.

Medlemmer af en sådan gruppe af grundstoffer er f.eks. zirkonium, hafnium, thorium, vanadium, niobium, tantal, wolfram, polonium, rhenium og andre.

Det er kendt, at ædle metaller eller tunge metaller og/eller grundstoffer af ikke-metallisk natur i form af anioner kan reduceres til deres laveste valens, når de er i opløsning, ved udnyttelse af voltacelleprincippet, dvs. ved udnyttelse af den oxidations-reduktions-effekt, der forårsages af den elektronstrøm, som sættes i gang i et system sammensat af to forskellige materialer, hvoraf det ene er mindre ædelt end hydrogen og det andet mere ædelt end hydrogen. Når disse materialer bringes i indbyrdes kontakt inden for eller uden for den pågældende opløsning, opfører de sig henholdsvis anodisk og katodisk, se beskrivelsen til dansk patentansøgning nr. 1973/72.

Materialerne, som udgør cellen, kan have forskellig form og størrelse fra form og størrelse som elektrolysecelleelektroder i egentlig forstand til form og størrelse som partikler neddykkede i opløsningen, som indeholder de grundstoffer, der skal reduceres.

Denne fremgangsmåde har imidlertid vist sig kun at være effektiv i tilfælde af grundstoffer, som ved reduktion når til veldefinerede valenstrin, medens den har vist sig at være dårlig med grundstoffer, der indtager varierende valenstrin, såsom de ovenfor nævnte.

Dethar nu overraskende vist sig, at et sådant systems egenskaber og ydeevne kan ændres væsentligt ved i opløsningen, som indeholder de forurenende grundstoffer, der skal udvindes, at indføre en forbindelse af et andet grundstof end det, der danner katoden, og som er mere ædelt end grundstoffet, der anvendes som det anodedannende materiale.

Åbenbart kan de samme resultater opnås ved indledningsvis at behandle elektrodesystemet med en opløsning af den ovenfor foreslåede forbindelse. I tilfælde af f.eks. et jern-kobber-elektrodepar har tilsætning af meget små mængder sølvsulfat vist sig særlig fordelagtig. Det antages, at det ved at danne en fnugget udfældning af metallisk sølv på katodefladerne modificerer betingelserne for oxidations-reduktions-reaktionerne og deres tilbøjelighed til at forløbe.

Det antages, at dette sker både som følge af en stærkere elektrokemisk aktivitet af sølv og som følge af den forøgede aktive overflade af katoden fremkaldt af den store overfladevoluminøsitet af det udfældede sølv.

I de nedenstående eksempler, der tjener til nærmere belysning af opfindelsen, behandles spildevand, som det kommer fra anlæg til behandling af malm til udvinding af gallium, i apparater af konventionel konstruktion, som de anvendes ved de konventionelle fremgangsmåder til reduktion af i spildevand indeholdte metalforbindelser.

Den samme fremgangsmåde kan dog anvendes på forskellige vandmasser og opløsninger af forskellig oprindelse.

De midler, der anvendes til at omsætte fremgangsmåden ifølge opfindelsen til praksis, udgøres i princippet af en beholder, hvori der er elektroder, bedst i form af granulater, som er forbundet med hinanden som følge af virkningen af den væske, der skal behandles, idet denne er blevet indstillet på en passende pH-værdi.

Den således behandlede væske passeres derefter til et flokkulationsapparat, hvori man ved alkalisering fremkalder en næsten kvantitativ udfældning af hydroxiderne af de overgangsgrundstoffer, der er til stede, hvorefter disse grundstoffer udvindes af bundfaldet ved en vilkårlig af de for nærværende benyttede fremgangsmåder.

Bestemmelsen af de forurenende grundstoffer er blevet udført ved flammeatomabsorptionsmetoder, ved hvilke der kan opnås påviselighedsgrænser af størrelsesordenen 0,5 mg. pr. liter.

Eksempel 1 (sammenligningsforsøg)

Der udførtes tre sammenligningsforsøg med behandling af spildevand af den ovenfor omtalte art i en kolonneformet beholder med et tværsnitsareal på 5 cm^2 og fyldt med jern- og kobbergranulater til et rumfang på 700 ml.

Det til behandling foreliggende vand indeholdt foruden andre urenheder vanadiumforbindelser op til i alt 2300 mg pr. liter, udtrykt som elementært vanadium.

Vandet, med en pH-værdi på 1,0, førtes til behandlingskolonnen med strømningshastigheder på henholdsvis 12, 8 og 6 liter pr. time.

Efter at være strømmet gennem kolonnen blev det fremkomne vand indstillet på en pH-værdi på 8,5 ved tilsætning af $\text{Ca}(\text{OH})_2$, således at der opnåedes flokkulering af de uopløselige basiske forbindelser af vanadium i laveste valens.

Efter filtrering bestemtes restindholdet af vanadiumforbindelser i det udstrømmende vand, hvorved der opnåedes værdier på henholdsvis 26, 21 og 18 mg pr. liter, udtrykt som elementært vanadium. Som det ses, er disse værdier stadig kendeligt store.

Eksempel 2

Spildevand af den angivne art, blandt andre urenheder indeholdende vanadiumforbindelser i mængder svarende til 2000 mg pr. liter og med en pH-værdi på 0,8, førtes til en kolonneformet beholder med et strømpassageareal på 5 cm^2 og fyldt med kobber- og jerngranulater til et rumfang på 700 ml. Før tilførslen til reaktionsbeholderen tilsattes der 10 mg sølvsulfat pr. liter.

Driftsbetingelserne var som følger: strømhastighed 10 liter pr. time, vandringshastighed 20 m pr. time, specifik belastning 14 liter pr. time pr. liter fyldmateriale. Det fra kolonnen udstrømmende vand førtes til en flokkulationsbeholder, hvori der tilvejebragtes en pH-værdi på fra 7,5 til 8,5 ved tilsætning af $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Efter filtrering bestemtes restmængden af vanadium, og den viste sig at være mindre end 0,5 mg pr. liter (udtrykt som elementært vanadium).

Eksempel 3

Til en kolonneformet beholder af samme størrelse som angivet i foregående eksempel og igen fyldt med kobber- og jerngranulater førtes en 0,01% opløsning af sølvsulfat med pH 1, indtil man var nået op på i alt ca. 50 mg. Derpå tilførtes der spildevand fra et anlæg

til behandling af galliummalm, hvilket spildevand indeholdt ca. 2000 mg pr. liter af vanadiumsalte (udtrykt som elementært vanadium) ved en pH-værdi på 0,8, under de samme driftsbetingelser som benyttet i det foregående eksempel.

Det fra reduktionskolonnen udstrømmende vand førtes til flokkulationsbeholderen, hvori der tilvejebragtes en pH-værdi på fra 7,5 til 8,5.

Efter filtrering havde vandet et indhold af vanadiumforbindelser (udtrykt som elementært vanadium) på mindre end 0,5 mg/liter.

Eksempel 4

Spildevand kommende fra anlæg til behandling af galliummalm og indeholdende bl.a. vanadiumforbindelser i en mængde på ca. 1080 mg pr. liter (beregnet som elementært vanadium), med en pH-værdi på 1,1, behandlede i en kolonneformet beholder som i de foregående eksempler, idet der først tilsattes en opløsning af sølvsulfat med en pH-værdi på 1 op til en mængde på ca. 50 mg sølvsulfat. Driftsbetingelserne var de samme som i de foregående eksempler. Efter flokkulering og filtrering indeholdt det opnåede vand mindre end 0,5 mg pr. liter af vanadiumforbindelser, udtrykt som elementært vanadium.

Eksempel 5 (i et anlæg i industriel målestok).

Der udførtes behandlingsforsøg på vand, som kom fra anlæg til behandling af galliummalm og indeholdt vanadiumforbindelser i forskellige procentmængder, i et anlæg af stor størrelse, der kan anvendes i industrien og har et kolonnetværsnitsareal på $1,2 \text{ m}^2$ og et fyldningsrumfang på 2 m^3 . Fyldmaterialet var kobber og jern i granulatform.

Det til behandling foreliggende vand tilførtes med en vandringshastighed på 20 m pr. time med en strømhastighed på 30 m^3 pr. time.

Den påtrykte specifikke belastning var 15 m^3 pr. time pr. m^3 fyldmateriale.

Gennem kolonnen havde man ladet strømme en opløsning af sølvsulfat med en pH-værdi på 1 (syret med svovlsyre), hvilken opløsning var dannet af 500 g sølvsulfat i 5 m^3 vand, indtil det i opløsningen indeholdte sølv var fuldstændig udtømt.

De til anlægget førte typer af vand indeholdt henholdsvis 207, 57 og 2000 mg pr. liter af vanadiumforbindelser (udtrykt som elementært vanadium) og havde pH-værdier på henholdsvis 2,0, 2,2 og 1,0.

Efter at være passeret gennem kolonnen og derefter behandlet

i flokkulationsbeholderen ved en pH-værdi på fra 7,5 til 8,5 og filteret indeholdt alle tre typer af behandlet vand ikke nogen påviselige spor af vanadiumforbindelser (mindre end 0,5 mg/liter).

Opløsningen af sølvsulfat blev tilført en enkelt gang, men apparatet bevarede dets effektivitet under hele varigheden af forsøgene (nogle få måneder).

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til udvinding af grundstoffer med variabel valens fra spildevand, som indeholder forbindelser af sådanne grundstoffer, under samtidig rensning af nævnte spildevand ved en oxidations-reduktions-reaktion, k e n d e t e g n e t ved, at man reducerer grundstofferne i nævnte forbindelser til en sådan valens, som muliggør påfølgende total udfældning af sådanne grundstoffer, ved mellemkomst af et kortsluttet elektrodesystem, der udgøres af to materialer, hvoraf det ene er mindre ædelt end hydrogen og det andet mere ædelt end hydrogen, i nærværelse af en forbindelse af et andet grundstof end katodematerialet og mere ædelt end anodegrundstoffet.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det grundstof, der skal udvindes, er vanadium.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at elektrodesystemet er et kobber-jern-system, og at forbindelsen af grundstoffet, der er et andet grundstof end katodegrundstoffet og mere ædelt end anodegrundstoffet, er en sølvforbindelse.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at sølvforbindelsen er sølvsulfat.

5. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen af grundstoffet, der er et andet grundstof end katodegrundstoffet og mere ædelt end anodegrundstoffet, sættes til det spildevand, der skal behandles.

6. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at forbindelsen af grundstoffet, der er et andet grundstof end katodegrundstoffet og mere ædelt end anodegrundstoffet, sættes direkte til behandlingsapparatet.

7. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at grundstoffet, der skal udvindes, efter reduktion udfældes ved alkalisering gennem flokkulering i form af et hydroxid eller anden basisk forbindelse, hvorpå det isoleres ved kendte fremgangsmåder.

Fremdragne publikationer:
