

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

B01D 17/00

B01D 17/025 C02F 1/52



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96111975.6

[43]公开日 1997 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 1148995A

[22]申请日 96.8.30

[30]优先权

[32]95.9.1 [33]DE[31]19532364.5

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 D·施拉夫 V·阿恩特 M·莫斯

D·史密特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 李 勇

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 从液体中除去金属汞的方法

[57]摘要

本发明涉及一种从液体中除去汞的方法，包括在一容器中使含有金属汞的液流沿着或通过具有能够在液流中形成持续增大汞滴的结构的一个或多个表面或一个或多个介质而流动，汞滴在液流中沿表面或通过介质而传输，在离开这些表面或介质时，泵滴从液流中分离并从液流中除去所形成的汞滴。

权 利 要 求 书

1.一种从液体中除去汞的方法，包括在一容器中使含有金属汞的液流沿着一个或多个表面或通过一个或多个介质流动，所述表面和介质的构造使得能够在液体流动过程中形成持续增大的汞滴，汞滴在液流中沿表面或通过介质而传输，在离开这些表面或介质时，汞滴与液流分离，并从液流中除去所形成的汞滴。

2.权利要求1的方法，其中表面或介质含有纤维或粗糙片状物。

3.权利要求2的方法，其中表面或介质含有一种布材。

4.权利要求3的方法，其中布材为一层或多层，并且布（层）的孔隙度沿液流方向而增大。

5.权利要求1至4中的任一方法，其中表面或介质以管状形式存在，使液流在管道中或从管道内部穿过介质而流动，其中表面或管状介质包裹在支持管上，内管的直径为18 - 63mm，管长为200 - 1100mm，液流相对于表面或介质的流动速率为0.001-0.03m/s。

6.权利要求5的方法，其中管路在下流末端为封闭的，内管的直径为40mm，管长为240mm，液流相对于表面或介质的流动速率为0.001-0.03m/s，汞从液流中被除去的地方距离管路的末端至少为750mm。

7.权利要求1至4中的任一方法，其中在除去所分离的汞之后，还使液流通过一附加的脱离过滤器以除去溶液中仍残留的汞滴。

8.权利要求5的方法，其中所用的管路为一种烛滤器或一种聚结体。

9.权利要求1至4中的任一方法，其中含有金属汞的液体为氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、甲醇钠或甲醇钾的甲醇溶液、甲醇钠或甲醇钾的乙醇溶液或它们的混合物。

10.烛滤器或聚结体在从液体中分离金属汞中的应用。

说明书

从液体中除去金属汞的方法

本发明涉及一种从含有金属汞的液体、例如用汞法电解碱金属氯化物所得到的液体中分离汞的方法。

汞通常是用预涂过滤装置从液体中分离，例如从钠和钾的氢氧化物溶液和碱金属醇化物中分离。这些过滤装置被预涂上如活性炭的物质，液体中的汞经活性炭的吸收和吸附作用而被除去[参看 Isfort, 现代汞法电解碱金属氯化物 - 产物净化处理的设备和材料(Moderne Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Hg-Verfahren-Ausrüstung und Konstruktionsmaterialien der Produktaufbereitungsanlagen) , CAV1972, September, Pages 65-69]。

所用的过滤装置上有窄缝的滤烛或布滤烛。在过滤开始前，先在一搅拌的容器中盛入预先过滤的、不含汞的液体。将粒径大于过滤装置窄缝宽度的活性炭搅拌加入该液体中。待成均相后，使该液体通过过滤装置，以使在滤烛上形成一层均匀的活性炭预涂层。然后将欲纯化的液体通过该过滤装置进行过滤，直至滤液中汞的浓度不超过某一预定的值。如果超出该值，则表明活性炭已被汞饱和，从而失去作用。在这种情况下，停止过滤，用水冲洗过滤装置，将得到的含汞活性炭泥浆进行废水处理。然后将含汞的活性炭进行化学处理，并在再一次的过滤中使不含汞的水与含汞活性炭泥状沉积物分离。该泥状沉积物被填埋。除了金属形式，在预涂层过滤装置上汞还可以硫化物形式滤出。

另一种从诸如电解生产厂的液体中除去汞的方法是利用离子交换剂上的含硫基团的吸附作用。在合适的聚合物结构中加入硫羟、异硫或硫脲基团则可以生成有效粘接即使是少量汞的很特殊的离子交换剂。根据活性基团的不同，这种离子交换剂很难再生，在有些情况下只能通过蒸馏方法回收被吸附的汞。参看 Ullmann's

Encyklopadie der technischen Chemie, 4th edition, Volume 13, page 305, 4th edition, Volume 19, page 68-671.

汞还可以在一流动床电池中,借助于与阴极相连的漂浮在液流中的铜粉而分离。通过蒸馏将汞从铜粉上回收。

在另一纯化方法中,向强碱性废水中加入氯化钙以生成氢氧化钙沉淀结合重金属。参看 Ullmann's Encyklopadie der technischen Chemie, 4th edition, Volume 19, page, 668.

还可用离心的方法从液体中除去汞;参看 Encyklopadie der technischen Chemie, 4th edition, Volume A24, page, 347。类似地,它叙述了用板式过滤装置过滤除去汞的方法。

已有的方法通常可以达到将碱金属醇化物中 85 - 92 %、碱金属氢氧化物溶液中 99 - 99.8 % 的汞除去。

以上所述方法的缺陷是有时控制步骤复杂,而且 - 如果不是不可能回收的话 - 回收汞也很困难。

本发明的一个目的在于提供一种从含有金属汞的液体中除去汞的方法,该法装置结构简单且回收汞的方法也简单。

我们已经发现权利要求书中所述的方法可以达到这一目的。

本发明基于这样一个惊奇的发现,即含有金属汞的液流流经一粗糙表面时,如多个聚结点表面或滤烛表面,汞可以与液流分离。这是因为液体沿粗糙表面(如通过一过滤或聚结介质)流动时,细小的汞滴被这种构造的表面作用而离开液体进入聚结表面并相互结合形成大的汞滴。这些汞滴作为液流的一部分沿含纤维表面上的纤维滚动,在纤维结点处聚结而形成更大的汞滴。在液流的末端,大的汞滴因重力下落到容器的底部,然后可以进行回收。

与通常的过滤方法不同的是,汞不是停留在过滤介质的表面,而是随液体沿着或穿过介质同时流动。

出人意料的是,这种含汞液体中所发生的聚结作用能够达到一定程度,使得有可能从液体中基本上完全除去汞。

具体地讲,在单步方法中汞的去除率对醇化物可达到 90 %、更好为 95 %,对碱金属氢氧化物溶液可达到至少 99 %、更好为 99.8 %。

8%。

表面上汞滴的分离依赖于表面或介质的性质和多孔性，沿表面或穿过介质的流速，以及可能存在的表面上液流的高度因素或对于多个表面来讲，表面之间的空间。

给定构造的表面

含有金属汞的溶液流动时所沿的表面或所穿过的介质，其形状构造成在此液体流动过程中在该表面上或在该介质中能形成不断增大的汞滴。这种表面最好由纤维或粗糙的片状材料所构成。这种粗糙的片状材料可以是经适当的工艺如机械方法或浸蚀法进行粗糙化所得的金属或聚合物片材。

这种表面或介质可以由纤维组成，或可以将纤维制成毡或布。进而可以纺织、非纺织或捆扎成型。当采用金属纤维时，它们最好不是圆形的，而是有角的形状。图 3 所示的是织布在制成缠绕成束的滤烛时，构成了具有不同孔隙度的多层结构。这种孔隙度沿如箭头所示的液流方向而增大。在折迭形滤烛情况下，孔径同样沿液流方向增大。

织布的孔径优选 $0.5-30\mu\text{m}$ ，最好为 $0.5-10\mu\text{m}$ ，所用纤维的厚度或直径为 $2-30\mu\text{m}$ ，最好为 $2-15\mu\text{m}$ 。织布的厚度最好至少为 8mm 。纤维之间可通过交织或其它方式如熔接或粘接相连。纤维材料最好用聚丙烯。其它合适的纤维材料是聚乙烯、乙丙共聚物、酚醛树脂掺混的棉、聚氯乙烯、尼龙和不锈钢。

进入介质即聚结床的入口处的孔径大小最好为 $0.5-30\mu\text{m}$ 。纤维床的厚度优选 $20-100\text{mm}$ ，最好为 10mm ，特别是 8mm 。

这种表面或介质可以是含有窄缝的多层板或环绕一含有或由一层布或纤维材料包裹的管形支持体所捆成或折成星形的多层织物。介质特别是聚结层的支持体材料为一可透性管，此时液流能够从管的内部流向环绕在管上的介质，特别是经纤维床流到外部。

这些表面优选用通用的商品化的聚结体、布滤烛或具有特定结构表面的实体构成。这些滤烛或烛滤器可两端开口，这样液体不会穿过滤烛的布壁流出去，而是流过滤烛，或者滤烛可在液体流进端

开口，在相反一端闭口。通过介质或滤布的液流和欲除去的汞流同时进行。

聚结体内管的直径优选 18 - 120mm，管长为 200 - 1100mm，织布正面孔径为 $1\mu\text{m}$ ，纤维直径为 $10\mu\text{m}$ 。

优选的圆柱形滤器的管径为 18 - 63mm，最好是外径为 40mm，内径为 25mm，管长为 240mm，织布正面孔径为 $1\mu\text{m}$ ，滤布厚度为 8mm，纤维直径为 $10\mu\text{m}$ 。

除了滤布或聚结滤烛外，可用的表面材料可见 R.Berger, Koaleszenzprobleme in Chemischen Prozessen, VDI-Berichte No.607(1986), 829-848。书中描述了相互分立的、弓形或波形聚结板排成空间阻隔的多层结构。本发明可采用的聚结体在石化工业中的油水分离和化学、药学工业中作萃取助体时也常用到。适合的聚结体有 Pall 公司的聚结烛和 Ibero 公司的 Ibero 型 HP10 - SSZ 聚结体。适用的滤烛有 FVG 公司的 Trislot[®]和 onslot 公司的 Conslot[®]。

液体的流动

为了获得足够的聚结效果、基体上完全除去液体中所含的汞，液体沿给定结构的表面或流经介质的流动速率取决于所采用的给定结构表面或介质材料的性质、液体流经其表面的材料的长度或穿过的介质的厚度、给定结构表面上液体的高度或多层表面间的距离或所用滤烛器或聚结体的直径，如果两端开口的话。除此之外，液体的流动速率还取决于液体的组成。

在采用织布孔径为 $0.5-30\mu\text{m}$ 、纤维直径为 $10\mu\text{m}$ 、内管直径为 18 - 80mm 以及管长为 200 - 1100mm 的管形结构表面或介质时，如果所用液体以水或醇或它们的混合物作介质，液体中汞的起始浓度为 8 - 35mg/kg 液体，则相对于表面或介质(优选为聚结层)的流速可以是 0.001-0.03m/s。液体体系不是关键因素，因此起始汞浓度为 1 - 200mg/kg 液体的任意液体都适用。

下面说明用于从含有金属汞的液流中分离汞的设备，参考如下图，其中：

图 1 表示一种聚结器的示意图，

图 2 表示一种实验聚结器的几何图，

图 3 表示液流方向和一个捆扎式聚结体孔径增加（箭头方向）的剖面示意图，

图 4 表示液流方向和一个折迭形聚结床孔径增加（箭头方向）的剖面示意图。

图 1 所示的是一种聚结器，其中

- A 为含汞液体，
- B 为脱汞液体，
- C 为脱去的金属汞，
- 1 为分配室，
- 2 为调节器，
- 3 为聚结过滤器，
- 4 为不含汞液体出口端，
- 5 为金属汞液体出口端，
- 6 为脱离过滤器。

将含有金属汞的液体（A）从聚结体的一条管线加入到分配室（1）以将汞从液体中的分离。液体流经一个或多个调节器（2）支撑的聚结体元件，元件数目取决于流通量。液体沿聚结体内表面流动，流经管形聚结介质，特定结构的表面使细小的汞滴在聚结器表面与液体分离并结合成较大的汞滴。不断增大的汞滴沿给定结构的表面滚动并在重力的作用下在聚结体外下落到底部。金属汞（C）从离聚结体末端有足够距离的出口端（5）排出。聚结体末端与汞的出口端的距离必须使液体所携带的汞滴在两者之间由于重力作用能够下沉到底部。这个距离例如至少为 750mm。不含汞的液体（B）从出口（4）离开聚结器。如果含有金属汞的液体在聚结体中的停留时间不够长，不能保证充分减少液体中汞的含量，则可以多次重复该过程，例如串连多个聚结体。另外，上述过程中还可以加上一个脱离过滤器（6），它在金属汞的出口端的下流，而在脱汞液体的出口的上流，这样液体在出口端（4）离开聚结器

之前将通过这一脱离过滤器。仍在液体中悬浮的汞滴可被这一脱离过滤器除去。汞滴在上流从液体中被除去，受重力作用下落，同样在金属汞的出口处（5）被排出。如果这个脱离过滤器由纤维制成，它的孔径优选 $30 - 50\mu\text{m}$ ，纤维厚度 $2 - 30\text{mm}$ 。例如，Gore 公司基重为 400g/m^2 的聚丙烯针织过滤器或 Kayser 公司的聚丙烯针织过滤器（商品名 Meraklon[®]）可用作脱离过滤器（6）。如果液体流经聚结过滤器的速率足够慢和出口端（5）与聚结体末端的距离对聚结体来说足够长，则脱离过滤器（6）可被省去。

除了管形烛过滤器或聚结体，它们在一端被封闭或两端开口，还可采用如“Koaleszenzprobleme in chemischen Prozessen”图解 10 中介绍的聚结体。

现在通过实施例来说明本发明一个优选的实施方案。

图 2 是所用聚结器的几何示意图。

该聚结器包括一具有三个入口的分配室，通过这些入口，含有金属汞的液体或单独或连同其它液体如稀释剂被导入。用来稀释、控制粘度或其它目的的液体可与含汞液体同时导入。

分配室（1）后连接一滤烛器（3），其长度为 240mm ，内径约 40mm ，外径约 70mm ，一端封闭。滤烛器入口处的直径为 50mm 。该滤烛器可由下列材料构成：

聚丙烯、聚乙烯、乙丙共聚物、不锈钢纤维，孔径为 1.0 、 4.5 和 $10\mu\text{m}$ ，纤维直径为 $10\mu\text{m}$ ，如 Pall 公司产品或 Ibero 公司的布聚结器。

该滤烛器装于直径大于滤烛器外径的外管中。金属汞的出口端（5）与滤烛器的入口有一定的距离。从滤烛器的入口算起，该聚结器的总长度为 1200mm ，连上封套长度约为 1500mm 。脱离过滤器被省略。

该聚结器中滤烛器的安装方向没有严格限定。例如滤烛可以水平或垂直或倾斜放置。聚结器的材料耐化学沉积、侵蚀和腐蚀，而且不影响所用液体的颜色。用于这种仪器的材料优选为聚乙烯、聚丙烯和不锈钢。

该聚结器中加入钠或钾氢氧化物水溶液和 20 - 40 % 浓度的甲醇钠/甲醇钾的甲醇溶液或甲醇钠/甲醇钾的乙醇溶液。以 NaOH 或 KOH 或甲醇钠/钾计，所用液体的浓度可为 10 - 50wt.%。在该浓度范围内可达到均匀的汞去除效果。

下表以示例的形式列出了不同起始浓度的液体在进入聚结器之前和离开聚结器之后液体中汞含量的测定结果。

如下表所示，这些溶液中混入不同量的金属汞。

液体流经聚结器的通量为 150 - 600 升/小时，以相对于聚结床（介质）的速率计为在 0.03m^2 正面面积上 $0.00138\text{-}0.0056\text{m/s}$ 。加液体的压力为 1 - 2bar,经烛滤器后压力下降 20 - 70mbar。压力变化并未引起分离效果的变化。

设备中液体的温度在 40 - 80 °C 之间变化。在此范围内温度对结果没有影响。

每千克流入液体中 Hg 的毫克数： 24.0 9.6 31.8

每千克流出液体中 Hg 的毫克数： 2.4 0.8 2.4

从前表的结果明显看出，对不同的起始汞浓度，流出端汞的浓度得到了很有效地降低。在每种情况下，汞浓度实际上都降低了至少 10 倍。

由于汞从含汞液体中很好地得以分离，不需要使用如图 1 所示的脱离过滤器。

从前面的实施例可清楚地看到，这种从含金属汞的液体中分离汞的新方法可有效地从液体中除去汞。而且尤其是，烛滤器或聚结体可用来从液体中分离汞。

本方法例如可用于从氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液和整个浓度范围的二者的混合溶液以及碱金属醇化物如钠或钾的甲醇化物或乙醇化物在各自醇中的溶液和水溶液如盐水中的除汞。这些液体可从如汞齐法制备氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、醇化钠、醇化钾和氯气中得到。然而，本方法可普遍应用到从液体中除去汞或相似物质的场合。

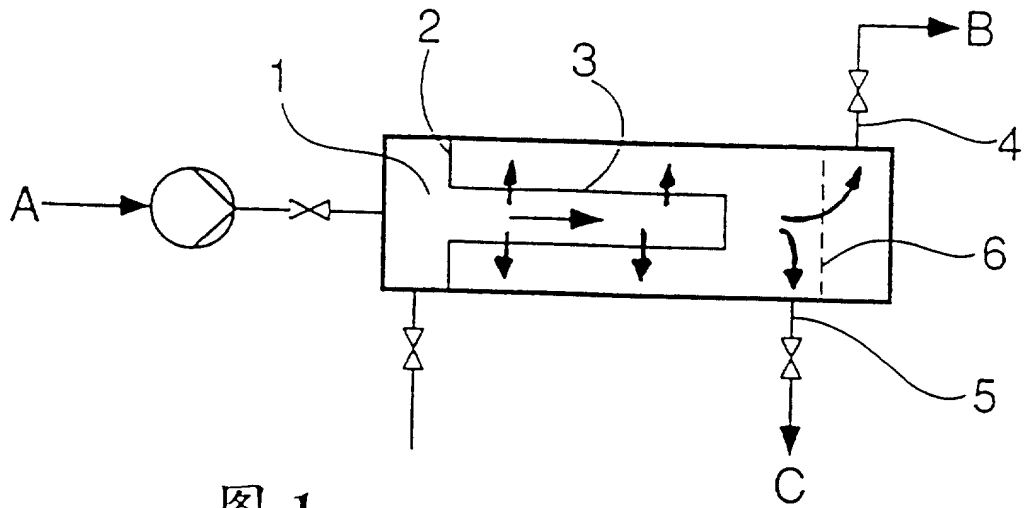


图 1

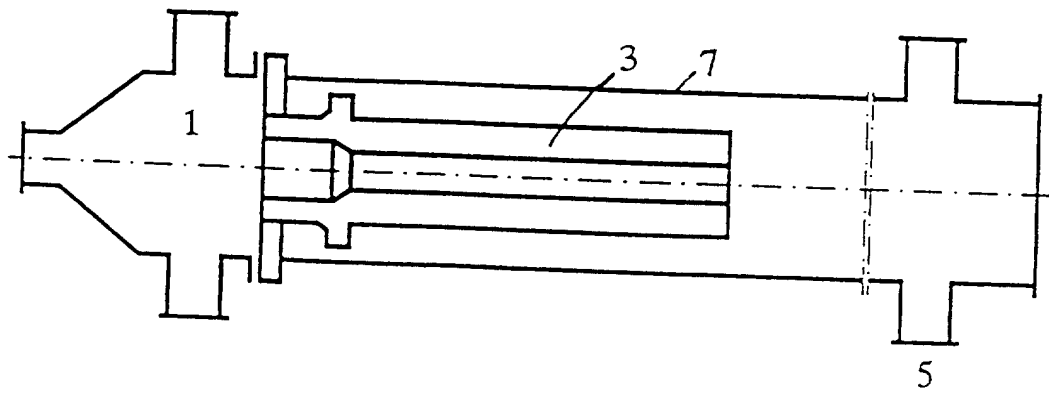


图 2

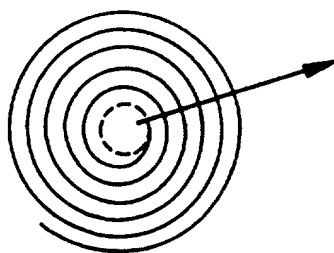


图 3

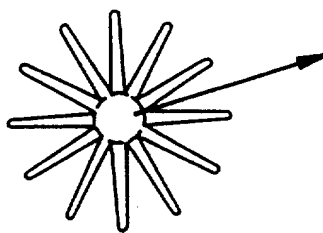


图 4