

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237801**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431698**

(22) Data zgłoszenia: **31.10.2019**

(51) Int. Cl.

B01D 61/44 (2006.01)

B01D 61/46 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)

C02F 101/20 (2006.01)

C01G 13/00 (2006.01)

(54) **Sposób izolowania rtęci z roztworu i urządzenie do realizacji tego sposobu**

(30) Pierwszeństwo:

16.11.2018, CZ, PV 2018-635

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.05.2020 BUP 11/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.05.2021 WUP 11/21

(73) Uprawniony z patentu:

**Ustav chemických procesů AV ČR, v.v.i.,
Praga, CZ**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MIROSLAV PUNCOCHAR, Praga, CZ
MICHAŁ SYC, Praga, CZ
PETR STANOVSKY, Praga, CZ
VACLAV VESELY, Praga, CZ**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Suszczewicz

PL 237801 B1

Opis wynalazku

Dziedzina techniki

Przedmiotem wynalazku jest sposób izolacji rtęci z roztworu, w szczególności w postaci złożonych jonów rtęci oraz urządzenie do realizacji tego sposobu.

Obecny stan techniki

Rtęć jest w przyrodzie w formie pierwiastka rzadka. Jest jednak obecna w postaci różnych soli towarzyszących zasobom mineralnym. Rzadko występuje też jako ligand w związkach organicznych.

Wszystkie związki rtęci mają niebezpieczne właściwości i powodują przewlekłe zatrucia. Niektóre z efektów to niedokrwiłość, problemy reumatyczne lub choroby nerek itd. Jest zatem pożądane, aby wszystkie formy rtęci były eliminowane ze środowiska naturalnego.

Jedynym praktycznie nierozpuszczalnym związkiem rtęci jest siarczek. Jego rozpuszczalność jest bardzo niska i dlatego jest uważany jako dopuszczalny związek rtęci do składowania jako odpad konwencjonalny.

Jednakże rtęć tworzy w wodzie z chlorkami alkalicznymi kompleksy, które nie tworzą nierozpuszczalnego siarczku rtęci ze związkami siarczkowymi.

Kompleksy te jednak łatwo sorbują się na powierzchni sorbentów, w wielu przypadkach są również wiązane „wiązaniami kowalencyjnymi”.

Istotny jest sposób dozowania odpowiedniego sorbentu i jego wybór. W patencie US 7435286 wymieniony jest impregnowany węgiel aktywny jako odpowiedni sorbent, w którym do impregnacji stosuje się związki halogenków lub halogenki.

Tworzą one z rtęcią trwałe wiązanie kowalencyjne, ale zastosowany sorbent na bazie węgla nie może być poddany prostemu procesowi regeneracji termicznej.

Regeneracyjny sorbent wskazano w patencie US 6719828, gdzie nośnik węglowy zastąpiono składnikiem mineralnym (wermikulit, montmorylonit), a w siatce krystalograficznej jest osadzony metal wielowartościowy (Sn, Fe, Mn, Ti i tym podobne).

Podobny sposób przedstawiono w opisie patentowym US 4892567, gdzie nośnikiem jest sito molekularne zawierające Ag lub Au.

Tworzą one z rtęcią amalgamat i redukują tym samym zawartość rtęci w roztworze.

Sorbent można dozować do roztworu, jak na przykład węgiel aktywny, zeolity, lub podobny sorbent można „wyprodukować” za pomocą reakcji chemicznej *in situ*. Sposób ten polega na dodaniu alkalicznych środków regulujących pH roztworu, które powodują wytrącanie się metali, takich jak aluminium lub żelazo, z utworzeniem osadu.

Powstałe osady mają dużą powierzchnię czynną, na której adsorbowane są kompleksy rozpuszczonych soli rtęci.

Wadą klasycznych metod jest potrzeba dozowania odpowiedniego sorbentu lub odczynnika do technologii, w której rtęć jest zanieczyszczeniem, a tym samym wiąże się to z powiększeniem ilości i objętości zanieczyszczonego produktu.

W przypadku kiedy chodzi o sorbent na bazie węgla aktywnego, jego następna regeneracja jest trudna, i sorbent staje się wtedy najczęściej częścią składową odpadów niebezpiecznych.

Celem niniejszego wynalazku jest eliminacja wad znanych dotychczas sposobów usuwania jonów rtęci, w szczególności złożonych jonów rtęci, z roztworów (zwłaszcza ścieków z różnych technologii) oraz zapewnienie niezawodnego, wydajnego, prostego i ekonomicznie skutecznego sposobu usuwania złożonych jonów rtęci z roztworów.

Istota wynalazku

Istota przedstawionego wynalazku polega na tym, że roztwór zawierający rozpuszczone sole metali i sole rtęci wprowadza się do komory katodowej jednostki do elektrodializy, a elektrolit wprowadza się do komory anodowej, oddzielonej od komory katodowej membraną przepuszczalną dla anionów.

Roztwór poddaje się elektrolizie podczas której pH roztworu w komorze katodowej podnosi się do $\text{pH} \geq 8,5$ przez przejście anionów do komory anodowej, i z tak zmodyfikowanego roztworu wytrącają się uwodnione tlenki i/lub wodorotlenki rozpuszczonych metali, do których sorbowane są sole rtęci, w szczególności złożone sole rtęci.

Tak powstaje zawiesina w komorze katodowej, która jest odprowadzana do jednostki filtracyjnej, w której oddzielona jest faza stała.

Uzyskany alkaliczny filtrat jest następnie wtryskiwany jako elektrolit do komory anodowej, gdzie roztwór jest neutralizowany przez aniony przechodzące przez membranę z komory katodowej.

Roztwór zasilający zawierający rozpuszczone sole metali i sole rtęci może pochodzić z technologii, gdzie dochodzi do zanieczyszczenia płynów jonami rtęci. Roztwór po przejściu przez komorę katodową, filtrację i po przejściu przez komorę anodową może być zwrócony z powrotem do technologii.

Efektom elektrolizy, związanym z przejściem anionów z komory katodowej jest to, że w komorze anodowej powstaje roztwór, który można przywrócić z powrotem do technologii, w której jest on opcjonalnie dalej neutralizowany, na przykład obecną w technologii zasadą lub wapniem.

Roztworem zasilającym zawierającym rozpuszczone sole metali i sole rtęci mogą być ścieki, na przykład ścieki z mokrej płuczki spalin, separacji gipsu, wylotu z hydrocyklonu lub recyklingu złomu elektrycznego lub termicznej obróbki odpadów. Z termicznej obróbki odpadów, rudy lub węgla powstaje gaz odlotowy zawierający rtęć, który następnie utlenia się do kationu rtęci.

Jeżeli gazy odlotowe są dalej przetwarzane drogą moką, powstaje roztwór, który można zastosować jako roztwór zasilający w procesie według wynalazku. Bardzo często jony rtęci są obecne w takich roztworach w postaci chlorków rtęci.

Na przykład, w przypadku hydrometalurgicznej obróbki elektrołomu lub lamp fluorescencyjnych powstają mieszanki zawierające rtęć, które następnie utlenia się kwasem azotowym lub siarkowym i powstaje roztwór, który można zastosować jako roztwór zasilający w procesie według wynalazku. Bardzo często jony rtęci w takich roztworach mają postać azotanów lub siarczanów rtęci.

W energetyce zwykle ścieki z separacji gipsu energetycznego lub z wylotu hydrocyklonu zawierają jony rtęci głównie w postaci chlorków. We wszystkich podanych przypadkach roztwory te zawierają znaczne ilości rozpuszczonych soli innych metali.

Roztwór zawierający rozpuszczone sole metali i sole rtęci jest zazwyczaj roztworem wodnym zawierającym rozpuszczone sole rtęci i innych metali, takich jak glin, mangan, magnez, cynk i/lub żelazo.

Sole rtęci w roztworze zasilającym są zazwyczaj głównie azotanami, siarczanami i chlorkami rtęci, które z kolei stopniowo tworzą złożone sole rtęci, zwłaszcza halogenki metali alkalicznych (najczęściej chlorki).

Produktem elektrolizy jest alkaliczna mieszanina uwodnionych tlenków i/lub wodorotlenków wymienionych metali, na powierzchni której osadza się większość rozpuszczonych złożonych soli rtęci i ewentualnie innych substancji.

Jest to sorbent oparty na uwodnionych tlenkach lub wodorotlenkach przygotowany *in situ* przez elektrodializę.

Oddzielona faza stała jest zwykle odbierana do dalszego przetwarzania, na przykład do procesu termicznej desorpcji rtęci lub konwersji rtęci w siarczek rtęci; cynabaryt.

Korzystnie, sposób według niniejszego wynalazku prowadzi się w temperaturze od 10 do 60°C przez 20 do 60 minut.

Korzystnie gęstość prądu elektrodializy jest w zakresie od 2,5 do 25 A/dm², a napięcie na elektrodach jest korzystnie w zakresie od 2,5 do 30 V.

W celu przeprowadzenia sposobu według wynalazku, zostało wykonane specjalne urządzenie.

Urządzenie to zawiera jednostkę elektrodializy zawierającą komorę anodową i katodową, które oddzielone są od siebie membraną przepuszczalną dla anionów, przy czym komora katodowa jest wyposażona w rurę wlotową roztworu zasilającego zawierającego rozpuszczone sole metali i jony rtęci oraz rurę wylotową połączoną z wlotem do jednostki filtrującej wyposażonej także w rurę wylotową, która połączona jest z wlotem do komory anodowej jednostki elektrodializy, a komora anodowa jest wyposażona dalej w rurę wylotową.

Sposób według wynalazku został umotywowany odkryciem, iż wiele rodzajów ścieków, takich jak na przykład ścieki z hydrocyklonu, filtrat po oddzieleniu gipsu energetycznego z mokrej metody odsiarczania, ścieki z hydrometalurgicznego lub termicznego przetwarzania odpadów, zawierają znaczną ilość zdysocjowanych soli, a zatem można dla roztworów zawierających sole metali i sole rtęci stosować kontrolowaną elektrodializę.

Rtęć tworzy rozpuszczalny chlorek, jest on jednak bardzo mało zdysocjowany. Ponadto chętnie tworzy kompleksy z chlorkami metali alkalicznych.

Za pomocą elektrodializy można oddzielić, działaniem prądu elektrycznego, z roztworu zawierającego sole metali, na przykład żelaza, glinu, magnezu, wapnia, magnezu, metali alkalicznych, lantanowców, kationy od anionów zdysocjowanych soli.

Aniony z rozpuszczalnych soli, takich jak siarczany, chlorki i fluorki, są przenoszone z komory katodowej przez przepuszczalną dla anionów membranę do elektrolitu w komorze anodowej.

Spowoduje to potrzebny wzrost pH roztworu w komorze katodowej i formowanie się wodorotlenków i uwodnionych tlenków obecnych kationów. Większość wodorotlenków lub uwodnionych tlenków jest słabo rozpuszczalna i odznacza się wysokimi właściwościami sorpcyjnymi. Powstały sorbent następnie wiąże niezdysoncjowany kompleks rtęci a powstała zawiesina jest filtrowana.

Filtrat jest alkaliczny i zwracany jest do komory anodowej jako elektrolit, w komorze anodowej dochodzi do neutralizacji filtratu, który można następnie zawrócić do procesu lub do dalszego przetwarzania.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że do roztworu zawierającego jony rtęci i inne jony metali nie dodaje się sorbentu do oddzielania rtęci ani środka tworzącego sorbent, a zatem nie zwiększa się ilość niebezpiecznych odpadów. Wykorzystywany jest jedynie materiał już obecny, który przekształca się w sorbent.

Kolejną zaletą jest to, że uzyskane sorbenty mają charakter nieorganiczny i można z nich łatwo regenerować sorbowaną rtęć za pomocą pirometalurgii.

Proces ten jest znany jako desorpcja próżniowa Hg, która jest oferowana komercyjnie.

Kolejną zaletą jest to, że ilość i jakość wydzielanego sorbentu można kontrolować poprzez regulację prądu. Proces może być prowadzony w konfiguracji okresowej lub ciągłej.

Opis rysunków

Fig. 1 rysunku jest schematycznym przedstawieniem urządzenia opisanego w przykładzie 1. Strzałki na rysunku wskazują kierunek przepływu płynu przez urządzenie.

Przykład realizacji wynalazku

Przykład 1

Prowadzenie sposobu izolacji złożonych jonów rtęci z roztworu wyjaśniono w poniższych przykładach za pomocą jednego z możliwych przykładów wykonania urządzenia jednostki elektrodializy pokazanego na załączonym rysunku.

Urządzenie jednostki elektrodializy składa się z komory katodowej 2 z katodą 21, która jest oddzielona od komory anodowej 5 z anodą 51 przepuszczalną dla anionów membraną 4, na przykład typu RALTEX® (membraną przepuszczalną dla anionów na bazie kopolimeru styren-diwinylbenzen z grupą funkcyjną składającą się z czwartorzędowej soli amonowej).

Komora katodowa 2 jest wyposażona w rurę wlotową 1 dla dostarczania roztworu wejściowego zawierającego rozpuszczone sole metali i sole rtęci oraz rurę wylotową 31 do odprowadzania powstałej zawiesiny uwodnionych tlenków i wodorotlenków. Rura wylotowa 31 jest połączona z wlotem do jednostki filtrującej 3, której rura wylotowa 32 jest połączona z wlotem do komory anodowej 5.

Do komory anodowej 5 podłączona jest rura wylotowa 6 zubożonego filtratu po oddzieleniu fazy stałej w urządzeniu filtrującym 3. Faza stała odprowadzana jest rurą 33 do dalszego przetwarzania.

W tym konkretnym urządzeniu katoda 21 wykonana jest ze stali nierdzewnej o powierzchni platynowej, anoda 51 wykonana jest z tytanu aktywowanego tlenkami irydu.

Roztwór wlotowy, zawierający rozpuszczone sole metali i rtęci, wprowadzony przez rurę wlotową 1 do komory katodowej 2 pozostaje w niej dopóki jego pH nie wzrośnie do wartości większej niż 8,5. Następnie roztwór przepływa do urządzenia filtrującego 3 i przeprowadza się separacja fazy stałej. Filtrat jest następnie doprowadzany z urządzenia filtrującego 3 do komory anodowej 5, gdzie pH jest ponownie korygowane.

Na koniec roztwór jest odprowadzany z komory anodowej 5 przez rurę wylotową 6 do dalszego wykorzystania. Placek filtracyjny z urządzenia filtrującego 3 jest odprowadzany do dalszego przetwarzania.

Przykład 2

1000 ml roztworu z hydrocyklonu po oddzieleniu gipsu z mokrej płuczki spalin elektrowni spalającej węgiel kamienny, zawierającego głównie kationy Al, Ca, Fe, K, Mg w postaci siarczanów i chlorków wprowadzono do komory katodowej. Zawartość soli wynosiła 13,6% wag., pH roztworu wynosiło 7,1, a zawartość rtęci w roztworze wynosiła 10,5 mg/litr. Gęstość prądu utrzymywano na poziomie około 10 A/dm², a napięcie elektrody wynosiło 17 V.

W wyniku działania prądu elektrycznego pH wzrosło do 10,2 w ciągu 40 minut, a faza stała osiadła na dnie komory katodowej. Następnie zawiesina została wpuszczona na nuczę filtracyjną i odsysany był filtrat, który następnie przepompowany był do komory anodowej jako elektrolit, gdzie jest on poprzez działanie prądu elektrycznego neutralizowany przez aniony, które są przepuszczane przez membranę z komory katodowej. Placek filtracyjny usuwa się z nuczcy filtracyjnej i po podgrzaniu do 600°C oddestylowuje się rtęć metaliczną. Zawartość rtęci w filtracie po oddzieleniu fazy stałej spadła do 0,24 mg/litr, a zasolenie spadło do 6,8% wag.

Przykład 3

Do komory katodowej o objętości 1000 ml jest podawany z prędkością 25 ml/min roztwór pochodzący z hydrocyklonów po oddzieleniu gipsu energetycznego z mokrej płuczki zawierający głównie kationy Al, Ca, Fe, K, Mg w postaci siarczanów i chlorków. Zawartość soli wynosiła 13,6% wagowych. Wartość pH roztworu wynosiła 7,1, a zawartość rtęci w roztworze wynosiła 10,5 mg/litr. Zawartość komory mieszano za pomocą mieszadła a zawiesinę odprowadzono przez przelew. Gęstość prądu utrzymywano na poziomie około 11,5 A/dm², a napięcie elektrody wynosiło 19 V.

Pod wpływem prądu elektrycznego wartość pH zawiesiny wzrosła do 9,9. Zawiesina przepływa do nuczcy filtracyjnej, gdzie filtrat jest zasysany do 2-litrowego zbiornika. Po 30 minutach filtrat jest odprowadzany ze zbiornika i dozowany do komory anodowej. Placek filtracyjny usuwa się, suszy i oddestylowuje się rtęć w temperaturze 600°C. Stężenie rtęci w filtracie wyniosło 0,22 mg/litr, a zasolenie spadło do 6,11% wag.

Przykład 4

1000 ml roztworu z ługowania odpadów elektrycznych, odpowiednio z utylizacji świetlówek, w wyniku której powstał roztwór zawierający sole rtęci, żelaza, glinu, miedzi, cynku i luminofory na bazie lantanowców, zostało wlane do komory katodowej.

Ługowanie przeprowadzono kwasem siarkowym, a rtęć utleniono kwasem azotowym. Zawartość soli w roztworze wynosiła 1,4% wag., pH roztworu wynosiło 2,3, a zawartość rtęci wynosiła 32,8 mg/l. Do komory anodowej został wlany roztwór 0,1 M kwasu siarkowego.

Elektrodializę przeprowadzono z gęstości prądu 5 A/dm², a napięcie na elektrodach wynosiło 28 V. Czas działania prądu elektrycznego wynosił 30 minut, a temperatura elektrolitu była w zakresie 22–30°C. Zawartość soli w roztworze zasilającym wynosiła 1,4% wag. Wartość pH roztworu po elektrodializie wyniosła 9,4.

Po zakończeniu elektrodializy zawiesinę z komory katodowej przefiltrowano, stężenie rtęci w filtracie określono na wartość 0,16 mg/l, zasolenie wynosiło 0,57% wag. W placku filtracyjnym stwierdzono stężenie rtęci 240 mg/kg suchej masy.

Przykład 5

Spalanie odpadów szpitalnych generuje emisje, które oprócz popiołu zawierają znaczne ilości chlorków i rtęci. Dla dotrzymania limitów emisyjnych dla kwaśnych gazów w spalinach służy płuczka Ventouriego z kolumną natryskową. Cieczą cyrkulacyjną jest roztwór sody lub ługu.

Następnie w cieczy zatrzymywany jest popiół, w tym sole rtęci. pH roztworu wynosiło 7,3–8. Roztwór ten wstrzykiwano z prędkością 70 ml/min do komory katodowej wyposażonej w mieszadło. Objętość komory katodowej, 1050 ml, była kontrolowana przez przelew. Roztwór zasilający zawierał 8,8% wag. soli, w tym popioły lotne i 186 mg Hg/litr. Roztwór wylotowy z komory doprowadzono na nuczę filtracyjną w celu odseparowania fazy stałej. Przesącz z roztworu wyjściowego następnie analizowano i wstrzykiwano do komory anodowej jako elektrolit.

Szybkość wtrysku elektrolitu wynosiła ponownie 70 ml/min. Elektrolit miał pH od 9,6 do 10,4. Stężenie rtęci spadło do 0,24 mg/l, a zasolenie filtratu do 7,6% wag. Napięcie elektrody utrzymywano na poziomie 4,6 V za pomocą potencjostatu, w tych warunkach gęstość prądu wynosiła 20 A/dm².

Proces elektrodializy zweryfikowano laboratoryjnie zarówno w układzie okresowym (przykłady 2 i 4), jak i w układzie przepływowym (przykłady 3 i 5). Parametry eksperymentów i uzyskane wyniki zestawiono w tabeli.

Napięcie U	Gęstość prądu J	Temperatura	stężenie Hg		zasolenie roztworu		Układ elektrolizy
			wejście	wyjście	wejście	wyjście	
[V]	[A/dm ²]	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[% wag]	[%wag]	
17	10	23	10,5	0,24	13,6	6,8	wsad
19	11,5	40-44	10,5	0,22	13,6	6,11	ciągły
28	5	25	32,8	0,16	1,4	0,57	wsad
4,6	20	48-50	186	0,24	8,8	7,6	ciągły

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób izolowania rtęci z roztworu, **znamienny tym**, że roztwór zawierający rozpuszczone sole metali i sole rtęci wprowadza się do komory katodowej jednostki elektrodializy, a elektrolit wprowadza się do komory anodowej, oddzielonej od komory katodowej membraną przepuszczalną dla anionów, roztwór poddaje się elektrolizie, podczas której pH roztworu w komorze katodowej podnosi się do $\text{pH} \geq 8,5$ przez przejście anionów do komory anodowej, i z tak zmodyfikowanego roztworu wytrącają się uwodnione tlenki i/lub wodorotlenki rozpuszczonych metali, do których sorbowane są sole rtęci, w szczególności złożone sole rtęci, i w ten sposób przygotowaną zawiesinę usuwa się z komory katodowej i poddaje filtracji w celu uzyskania filtratu i fazy stałej zawierającej izolowane sole rtęci, po czym co najmniej część filtratu jest odprowadzana do komory anodowej jako elektrolit.
2. Sposób według zastrze. 1, **znamienny tym**, że gęstość prądu procesu elektrodializy jest w zakresie od 2,5 do 25 A/dm², a napięcie na elektrodach jest w zakresie od 2,5 do 30 V.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że roztworem zawierającym rozpuszczone sole metali i sole rtęci są ścieki z mokrej płuczki spalin, separacji gipsu energetycznego, ścieki z hydrocyklonów, z recyklingu złomu elektrycznego lub termicznego przetwarzania odpadów.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że roztworem zawierającym rozpuszczone sole metali i jony kompleksowe rtęci jest roztwór wodny zawierający sole rtęci i rozpuszczone sole metali wybrane z grupy obejmującej glin, mangan, magnez, cynk, żelazo, miedź, wapń, magnez, metale alkaliczne, lantanowce.
5. Urządzenie do realizacji sposobu według dowolnego z poprzednich zastrzeżeń, zawierające jednostkę elektrodializy zawierającą komorę anodową (5) z anodą (51) i komorę katodową (2) z katodą (21), **znamiennie tym**, że komora katodowa (2) i komora anodowa (5) są oddzielone od siebie membraną (4) przepuszczalną dla anionów, zaś komora katodowa (2) jest zaopatrzona w rurę wlotową (1) do dostarczania roztworu zasilającego i rurę wylotową (31) która jest połączona z wlotem do jednostki filtrującej (3), której rura wylotowa (32) jest podłączona do wlotu komory anodowej (5), która jest dalej wyposażona w rurę wylotową (6), a jednostka filtrująca (3) jest wyposażona w rurę (33) do usuwania fazy stałej zawierającej izolowaną rtęć.

Rysunek

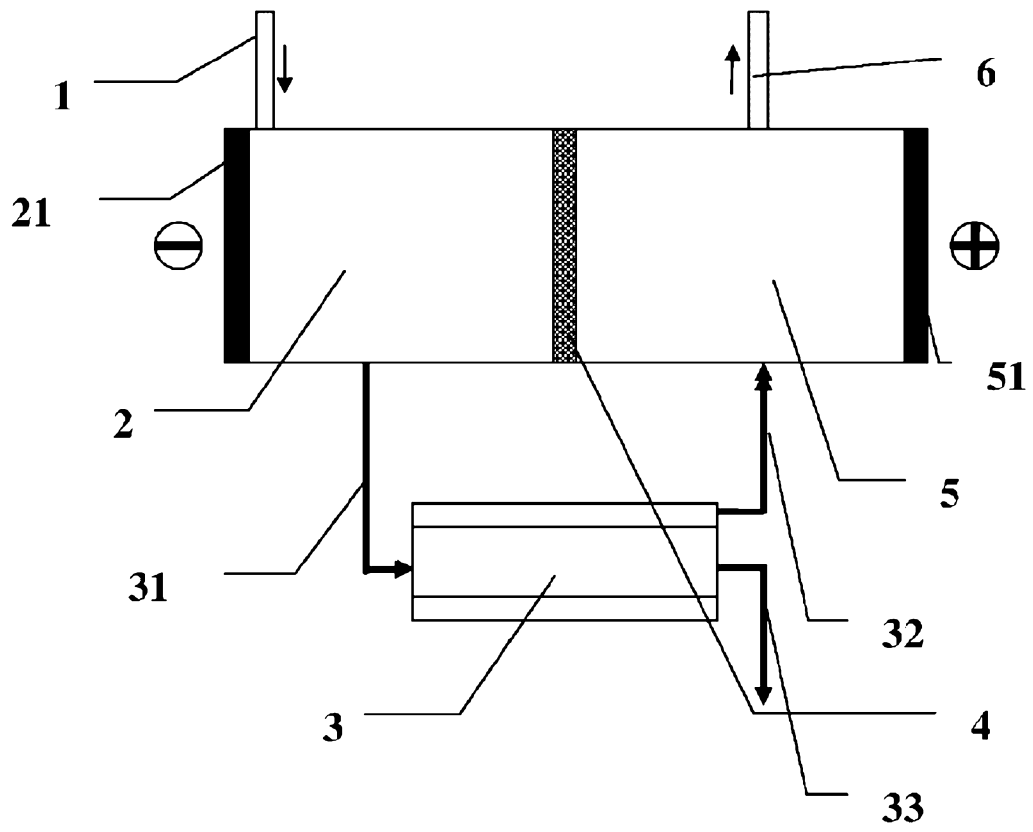


Fig. 1