



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

235 768

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 13 07 82
(21) PV 5371-82

(51) Int. Cl. B 01 D 15/00

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu MAROUŠEK VLADIMÍR ing.CSc., PRAHA,
NOVÁK PAVEL, PLZEŇ,
HEJTMÁNEK MILOŠ doc.dr.ing.CSc.,
KÁLAL JAROSLAV prof.ing.DrSc., PRAHA

(54) Způsob izolace rtuti z roztoků a vzduchu

Kovová rtuť a její sloučeniny se podle vynálezu zachycují na polymerních gelech obsahujících thiranové skupiny, přičemž se zachycená rtuť eluuje. Jako polymerní gely se použijí kopolymery 2,3-epithiopropylmethakrylátu nebo 2,3-epithiopropylakrylátu se síťujícím činidlem s výhodou divinylbenzenem, ethylendimethakrylátem nebo ethylendiakrylátem či 2-hydroxypropylendimethakrylátem nebo 2-hydroxypropylendiakrylátem, případně gely připravené ze zesíťovaných polymerů obsahujících epoxidové skupiny modifikované s výhodou křemíkovou nebo thiokyanaty. Zachycená rtuť se eluuje minerální kyselinou nebo roztokem komplexotvorného činidla.

Vynález se týká způsobu izolace rtuti z roztoků a vzduchu, příp. jiných plynů, zachycováním kovové rtuti nebo jejích sloučenin na polymerních sorbentech. Po sorpci lze zachycenou rtuť eluovat účinkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové, resp. dusičné.

Díky svým specifickým vlastnostem má rtuť a její sloučeniny rozsáhlé použití v celé řadě průmyslových odvětví, avšak v mnoha případech negativně zasahuje do životního prostředí. Jsou známy případy, kdy rtuť obsažená v odpadních vodách způsobila těžké otravy a smrt desítek lidí. Aby se tyto negativní jevy odstranily, je nutno pokud možno co nejefektivněji zachycovat rtuť a její sloučeniny z odpadních vod a plynů.

Pro zachycování elementární rtuti ze vzduchu byla vypracována celá řada postupů využívajících sorpční vlastností látek s velkým povrchem, jako jsou např. aluminosilikáty či aktivní uhlí. V odpadních vodách se rtuť nalézá v podobě celé řady sloučenin, ať již organických či anorganických. Anorganicky vázaná je především ve formě solí dvojmocné rtuti a dále jako elementární rtuť.

K čištění odpadních vod od rtuti je možno využít buď chemického srážení, redukce sloučenin rtuti na elementární rtuť, nebo různých sorbentů.

Sorbentů k odstraňování sloučenin rtuti z vodných roztoků je popsána celá řada, jak anorganických, tak i organických a to jak přírodních, tak i syntetických. Jejich sorpční kapacita se pohybuje řádově v desítkách až stovkách miligramů Hg na 1 g sorbentu a účinnost vyjádřená poměrem koncentrací původního a

vyčištěného roztoku dosahuje řádově hodnot 10^4 až 10^5 .

235 788

U většiny sorbentů je však problém desorpce zachycené rtuti, která neprobíhá kvantitativně a při opakování cyklů sorpce-desorpce obvykle značně klesá sorpční kapacita sorbentů.

Způsob izolace rtuti z roztoků a vzduchu příp. jiných plynů podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se elementární rtuť nebo její sloučeniny zachycují na polymerních gelech obsahujících thiiránové skupiny, připravených sesíťováním 2,3-epithiopropylakrylátu nebo 2,3-epithiopropylmethakrylátu s 0,5 až 98 % síťovacího činidla jako divinylbenzen, ethylendiakrylát nebo ethylendimethakrylát nebo 2-hydroxypropylendimethakrylát nebo 2-hydroxypropylendiakrylát. Obdobné sorpční charakteristiky vykazují i gely připravené ze zesíťovaných polymerů obsahující epoxidové skupiny po modifikaci thiomočovinou nebo thiokyanatany. Přípravy těchto gelů jsou chráněny v čs. AO 166 480, 166 481.

Způsobem podle vynálezu lze izolaci rtuti provádět z vodných i organických roztoků elementární rtuti nebo roztoků jednoduchých či komplexních solí jednomocné nebo dvojmocné rtuti, případně za přítomnosti přebytku minerálních kyselin, zásad nebo solí. Lze tímto způsobem zachycovat rtuť i ze vzduchu, případně jiných plynů.

Způsob izolace rtuti uvedenými gely z roztoků a vzduchu byl experimentálně ověřen za statistických a dynamických podmínek. Sorpce rtuti a sloučenin jednomocné a dvojmocné rtuti byla studována v rozsahu koncentrací kovu $1 \cdot 10^{-8}$ až 0,2 mol/l v závislosti na koncentraci různých složek v roztoku, např. kyseliny dusičné, chlorovodíkové, octové, chloridu sodného. Za sledovaných podmínek docházelo jen k nepatrné sorpci obecných kovů, přičemž kapacita sorbentu dosahovala hodnoty 2,1 mmol Hg/g sušiny gelu. Sorpce probíhala z roztoků elementární rtuti i jednoduchých či komplexních solí jedno- a dvojmocné rtuti případně za přítomnosti přebytku minerálních kyselin, zásad nebo solí. Rtuť a její sloučeniny byly zachycovány jak z vodných roztoků, tak i z roztoků organických, případně směsných rozpouštědel. Zachycená dvojmocná

rtuť byla s výhodou eluována koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, příp. jejím roztokem a elementární rtuť koncentrovanou kyselinou dusičnou. Při sorpci jednomocné rtuti docházelo k její disproportionaci na gelu na dvojmocnou a elementární rtuť. Z eluátu lze pak rtuť izolovat buď vysrážením nebo elektrolyticky.

Z provedených dynamických zkoušek vyplývá výhodná hodnota užité kapacity kolon naplněných použitými gely, rovněž tak jako velmi dobrá účinnost sorpce dosahující hodnot až 10^7 . Možnost téměř kvantitativní desorpce, rovněž tak jako dobrá chemická i mechanická stálost použitých gelů při opakování cyklů sorpce-desorpce je vhodným předpokladem pro jejich použití při izolaci rtuti.

Na rozdíl od dosud známých sorbentů je možno řešením podle vynálezu dosáhnout sorpce nejen rtuti, ale i nulvalentní, to je kovové rtuti.

Vynález je blíže objasněn na dále uvedených příkladech provedení.

Příklad 1

Makroporesní gel připravený kopolymerací 2,3-epithiopropylakrylátu s ethylendiakrylátem obsahující 49 % sušiny o specifickém povrchu $76 \text{ m}^2/\text{g}$ zachytil z roztoku HgCl_2 v prostředí 0,1 M HCl prakticky kvantitativně 200 mg Hg/g sušiny sorbentu při rovnovážné sorpci za dobu 78 hodin. Za uvedených podmínek nedošlo k měřitelné sorpci obecných kovů - např. mědi, zinku, olova.

Příklad 2

Sorbent získaný z kopolymeru 2,3-epoxypropylmethakrylátu s 10 % hm. divinylbenzenu polymeranalogickou reakcí s koncentrovaným vodným roztokem thiomčoviny za varu obsahoval 10,2 % hm. síry. Po 14denním stání s 0,01M $\text{CH}_3\text{COO}/_2\text{Hg}$ v 99% kyselině octové byla dosažena rovnovážná kapacita 2,02 mmol Hg/g sušiny sorbentu.

Příklad 3

Makroporesní gel získaný kopolymerací 2,3-epoxypropylakry-

látku s 2-hydroxypropylendiakrylátem obsahoval po modifikaci thio-
cyanatonem draselným ve vřoudím acetonu 8,9 % hm. síry. Při apli-
kaci 0,0125 M $\text{Hg}_2/\text{NO}_3/2$ na sorbent v koloně při zatížení 20 h
byla z bodu průniku stanovena efektivní sorpční kapacita $Q_a =$
 $= 1,82 \text{ mmol Hg/g sušiny sorbentu.}$

Příklad 4

Kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát - ethylendimethakry-
lát o specifickém povrchu $66 \text{ m}^2/\text{g}$ a obsahu síry 11,3 % hm. sor-
boval prakticky kvantitativně $/c/c_0 = 0,8 \cdot 10^{-7}/$ rtuť z roztoku
0,023 M HgCl_2 v 0,04 M HNO_3 při zatížení kolony $S = 13 \text{ hod}^{-1}$. Po
promytí kolony destilovanou vodou byla zachycená rtuť desorbována
z 99,7 % koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou při zatížení
10 h. Po opakování 100 cyklů sorpce-desorpce klesá kapacita gelu
z 1,38 na 1,0 mmol Hg/g sušiny sorbentu.

Příklad 5

Makroporesním kopolymerem uvedeným v příkladu 4 byl po dobu
30 minut prosáván vzduch obsahující páry rtuti. Obsah rtuti v ge-
lu se zvýšil z 0,1 ppm na 30 ppm.

Příklad 6

Na kolonu o obsahu 1 ml naplněnou sorbentem uvedeným v pří-
kladu 4 bylo aplikováno 5,5 l nasyceného roztoku elementární rtu-
ti /0,055 mg Hg/l, přičemž bylo při zatížení $S = 200 \text{ h}$ zachycena
91 % rtuti z influentu. Při aplikaci roztoku obsahujícího 55 mg
Hg a 170 g směsi NaOH a NaCl v 1 litru bylo při zatížení kolony
 $S = 40 \text{ h}$ zachyceno 92 % rtuti. Rtuť byla ze sorbentu eluována
působením koncentrované kyseliny dusičné.

Příklad 7

Kopolymer 2,3-epithiopropylmethakrylát-ethylendimethakrylát
dosáhne za statických podmínek po 12 dnech následující hodnoty
sorpčních kapacit Q_a v prostředí HNO_3 2,1 mmol Hg/g při $\text{pH} = 1$,
v prostředí octanového tlumivého roztoku 1,67 mmol Hg/g při $\text{pH} =$
 $= 3,7$, v 0,5M NH_4Cl 1,09 mmol Hg/g při $\text{pH} = 2,6$ a v prostředí
amonného tlumivého roztoku 0,7 mmol Hg/g při $\text{pH} = 10$.

Příklad 8

Rtuť, zachycená na sorbentu z roztoku chloridu rtuťnatého podle příkladu 4, byla desorbována vodnými roztoky komplexotvorných činidel při zatížení 20 h. Podíl desorbované rtuti činil při použití sirníku sodného 60 %, thiokyanatanu draselného 15 % a Chelatonu 31 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

235 788

Způsob isolace rtuti z roztoků a vzduchu případně jiných plynů vyznačený tím, že se kovová rtuť a její sloučeniny zachycují na gelech obsahující thioránové skupiny připravených sesíťováním 2,3 epithiopropylmethakrylátu nebo 2,3 epithiopropylakrylátu síťujícím činidlem, například divinylbenzenem, ethylen-dimethakrylátem, ethylendiakrylátem či 2-hydroxypropylendimethakrylátem nebo 2-hydroxypropylendiakrylátem, nebo připravených ze zesíťovaných polymerů obsahujících epoxidové skupiny modifikované s výhodou thiomocovinou nebo thiokyanaty, přičemž se zachycená rtuť eluuje minerální kyselinou s výhodou koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou nebo roztokem komplexotvorného činidla například sulfidy, thiokyanáty nebo deriváty ethylendiamintetraoctové kyseliny.