



Patentdirektoratet
TAASTRUP

- (21) Patentansøgning nr.: 3302/88
(22) Indleveringsdag: 16 jun 1988
(24) Løbedag: 08 okt 1987
(41) Alm. tilgængelig: 16 jun 1988
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 23 jan 1995
(86) International ansøgning nr.: PCT/SE87/00454
(86) International indleveringsdag: 08 okt 1987
(85) Videreførelsesdag: 16 jun 1988
(30) Prioritet: 16 okt 1986 SE 8604404

(51) Int.Cl.6

C 02 F 1/42
B 01 J 39/22

- (73) Patenthaver: *Goetaverken Miljoe AB; BOX 8876; 402 72 Goeteborg, SE
(72) Opfinder: Erik *Lindahl; SE, Gunnar *Hovsenius; SE

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Fremgangsmåde til rensning af metalholdige opløsninger

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2555693

US pat. nr. 4005017, 1504329

Andre publikationer: Chem. Abs. vol. 93, nr. 93, 119733b
Chem. Abs. vol. 100, nr. 100, 108391a

(57) Sammendrag:

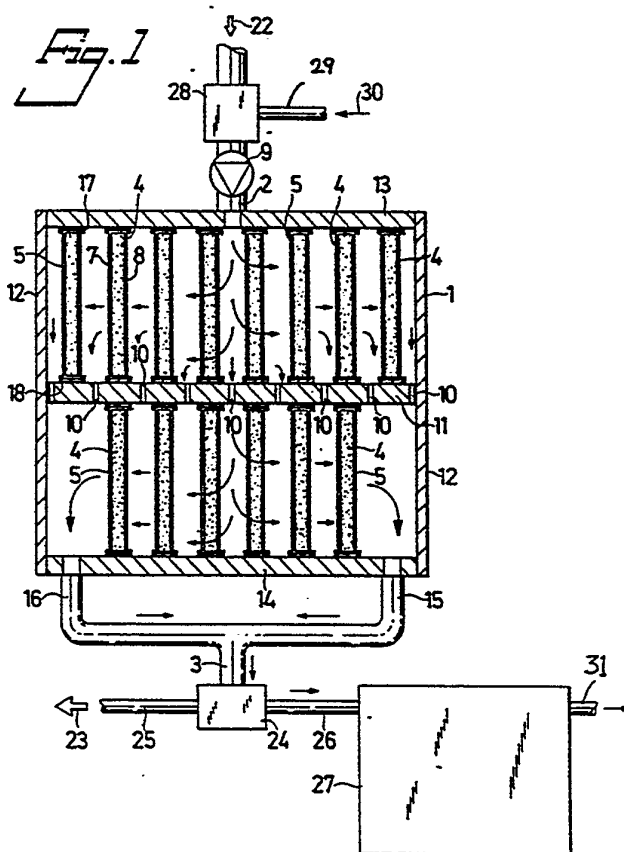
3302-88

En fremgangsmåde til rensning af metalholdige opløsninger, især, men ikke udelukkende, procesvand, som indeholder sådanne metaller som kviksølv, cadmium og/eller bly, hvor de pågældende metaller forefindes i vandopløselig form, såsom i form af et chloridkompleks. Fremgangsmåden er karakteriseret ved, at man leder opløsningen gennem et ionbyttermateriale (4), som i det væsentlige består af sulfhydreret cellulose, hvilke metaller adsorberes i den sulfhydrerede cellulose, regenerer ionbyttermaterialet (4) før adsorbering af en forudbestemt mængde metal ved vask af ionbyttermaterialet med en vandig opløsning indeholdende saltsyre (HCl) i en koncentration på mindst ca. 1 mol HCl, og fra væsken, der elueres fra ionbyttermaterialet ved ovennævnte vaskeproces, på kendt måde præcipiterer de pågældende metaller på sulfidform.

Opfindelsen angår endvidere apparater til udøvelse af fremgangsmåden.

fortsættes

3302-88



Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til rensning af metalholdige opløsninger, som er rige på salte.

Det er kendt, at visse metaller, primært kviksølv, cadmium og bly, har alvorlig negativ virkning på forskellige økologiske systemer. Følgelig er det nødvendigt at finde veje og måder til fjernelse af sådanne skadelige stoffer fra bl.a. forskellige typer røggasser og procesvand.

SE-patentskrift nr.440.608 og SE-patentansøgning nr. 860 2495-7 og 860 2989-9 beskriver gasrensningssystemer, hvor bl.a. kviksølv fjernes. Ifølge disse metoder opfanges kviksølv blandt andre stoffer i et surt kondensat, idet kviksølvet danner et chloridkompleks. Cadmium er også et stof, der ekstraheres fra røggasser på denne måde.

Kviksølv har stærk tendens til at danne komplekser i vand med både organiske og uorganiske ligander. For at fjerne kviksølv fra en kompleks, vandig opløsning, er det nødvendigt at tilsætte et middel, hvorved det tilstedeværende kviksølv vil danne en endnu mere stabil forbindelse. Både uorganiske og organiske sulfider, såsom TMT 15 eller Na_2S , kan anvendes til dette formål. Det resulterende præcipitat af kviksølv-sulfid har imidlertid en ekstremt fin granulær form og er derfor svært at fraseparere.

I praksis er graden af fjernelse af metalsulfider betinget af effektiviteten af de dele af rensningsprocessen, hvor metalpræcipitaterne separeres fra systemet. De resultater, der hidtil er opnået ved sådanne systemer viser, at restindholdene normalt er så høje, at det kræver adgang til store vandrecipienter for ikke at indvirke på økologien.

Ovennævnte berører både vand, der er blevet forurenet ved anvendelse i gasrensningssystemer, og andet industrielt procesvand.

Et problem er derfor at opnå en tilstrækkelig høj grad af separation eller fjernelse af de kviksølvholdige metalpræcipitater.

Et andet problem er i de meget store volumener vand, der anvendes i kendte rensningssystemer. Det er derfor ønskeligt at kunne koncentrere kviksølvsforbindelserne således, at de forekommer i et mindre volumen vand forud for den endelige fjernelse fra systemet.

Det samme gælder for andre metaller, såsom cadmium og bly.

Disse problemer løses ved den foreliggende opfindelse, som angår en simpel metode og et simpelt apparat til ekstraktion af indbyrdes forskellige metaller, primært kviksølv, cadmium og bly.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til

rensning af metalholdige opløsninger, især procesvand, der indeholder sådanne metaller som kviksølv, cadmium og/eller bly, hvor de pågældende metaller forefindes på vandopløselig form, såsom i form af et chloridkompleks, hvor nævnte opløsning ledes gennem et ionbyttermateriale (4),
5 som i det væsentlige består af sulfhydreret cellulose, hvorved nævnte metaller adsorberes i den sulfhydrerede cellulose, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at ionbyttermaterialet (4) regenereres efter adsorbering af en forudbestemt mængde metal ved vask af ionbyttermaterialet (4) med en vandig opløsning indeholdende saltsyre (HCl) i en koncentra-
10 tion på mindst ca. 1 mol HCl, og de pågældende metaller på i og for sig kendt måde præcipiteres på sulfidform fra væsken, der elueres fra ionbyttermaterialet ved ovennævnte vaskeproces.

Den foreliggende opfindelse beskrives i det følgende nærmere, delvis under henvisning til en eksemplificeret udførelsesform for et apparat til gennemførelse af opfindelsen, hvilket apparat er belyst ved
15 tegningen, hvor

fig. 1 skematisk viser tværsnit af et apparat til gennemførelse af opfindelsen,

fig. 2 viser et planbillede af en kassette,

20 fig. 3 viser et snitbillede taget langs linien A-A i fig. 2, og

fig. 4 viser et sidebillede af den centrale del af apparatet illustreret ved fig. 1.

Den foreliggende opfindelse er særligt egnet til fjernelse af ét eller flere af metallerne kviksølv, cadmium, zink eller bly, hvor det
25 pågældende metal befinder sig på vandopløselig form. Når opfindelsen anvendes til rensning af røggasser befinder det pågældende metal sig normalt på chloridkompleksform.

Ifølge opfindelsen ledes en vandig opløsning indeholdende ovennævnte kompleks gennem et ionbyttermateriale, som i det væsentlige
30 består af sulfhydreret cellulose.

Ionbyttermaterialet fremstilles på følgende måde. Udgangsmaterialet er cellulose ($C_6H_{12}O_6$), som enten kan have løs fiberform eller være spundet eller på anden måde formet til en sammenhængende struktur.

Cellulosen skal være tør og behandles med en blanding af thioglycolsyre, eddikesyreanhydrid, eddikesyre, koncentret svovlsyre og
35 deioniseret vand. Blandingen kan f.eks. indeholde 50 ml thioglycolsyre ($HSCH_2CO_2H$), 35 ml eddikesyreanhydrid ($(CH_3CO)_2O$), 16 ml eddikesyre (CH_3CO_2H), 0,15 ml svovlsyre (H_2SO_4) og 5 ml vand for hver 10 g cellu-

($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 0,15 ml svovlsyre (H_2SO_4) og 5 ml vand for hver 10 g cellulose.

Denne opløsning sies gennem cellulosen i 1 til 7 døgn ved en temperatur på 40-45°C. Den således behandlede cellulose vaskes så med deioniseret vand og tørres til tørhed ved 40-45°C.

Under denne behandling udbyttes OH-grupperne i cellulosen med acetatgrupper på grund af eddikesyreanhydridet. Omhandlede acetatgrupper erstattes af de tilstedeværende SH-grupper på grund af thioglycolsyren.

Sulfhydreret cellulose har formelen $\text{C}_6\text{H}_6(\text{SH})_6$. Når et metal, såsom f.eks. kviksølv, kommer i kontakt med sulfhydreret cellulose, bindes kviksølvet til SH-grupperne, hvor kviksølv (Hg) ersatter hydrogenatomet (H).

For at sikre adsorption af kviksølv indstilles det forurenede vand, der føres til ionbytteren, til en pH-værdi, som er højere end 1, fortrinsvis pH 2. Sådanne metaller som zink, cadmium, bly eller kobber adsorberes ikke i væsentlig grad ved denne pH-værdi.

For at adsorbere disse stoffer skal det til ionbytteren førte forurenede vand, have en pH-værdi in området af 3 eller lidt højere.

I det store og hele vil ionbytteren adsorbere forskellige metaller ved forskellige pH-værdier. Da ovennævnte metaller kun er blevet nævnt som eksempler, er det åbenbart at opfindelsen ikke er begrænset til fjernelse af netop disse metaller, og den er heller ikke begrænset til forurenat vand med netop ovennævnte pH-værdier.

Ved hjælp af konventionelle analysemetoder vil fagmanden fuldtud være i stand til at indstille pH-værdien af det forurenede vand til et niveau, der er anvendeligt ved det metal eller de metaller, der skal adsorberes. Ifølge opfindelsen regenereres ionbyttermaterialet efter adsorbering af en forudbestemt mængde metal. Det kan som eksempel nævnes, at ionbyttermaterialet bør regenereres efter adsorbering af 50-70 g kviksølv for hver 1000 g ionbyttermateriale, der er til stede.

Ionbyttermaterialet regenereres ved vask deraf med en vandig opløsning indeholdende saltsyre (HCl) i en koncentration på mindst 2 mol HCl. Koncentrationen kan alternativt være 1 mol HCl, men da i kombination med ca. 2 mol almindeligt salt (NaCl). Syrekoncentrationen kan også være højere, f.eks. 3 mol HCl.

Mængden af nødvendig regenereringsopløsning udgør ca. 2-4 ionbytterleje-volumener.

Regenereringsprocessen udføres således, at kviksølvet ved sådanne

høje syrestyrker, eventuelt i kombination med et stort indhold af salt, dvs. i nærvær af andre kationer end Hg^{2+} , fortrænges fra sin position ved svovlets (S) stillinger i den sulfhydrerede cellulose og vender tilbage i opløsning, medens det samtidigt erstattes med hydrogen (H). Der-

5 efter kan ionbytteren genanvendes.

Det pågældende metal præcipiteres på sulfidform fra det fra ionbyttermaterialet ved vask deraf eluerede vand. Dette opnås f.eks. ved tilsætning af TMT 15 eller Na_2S .

Det kan være hensigtsmæssigt at filtrere det forurenede vand gennem

10 et leje af f.eks. fint sand, før det forurenede vand føres til ionbytteren, for at fjerne stoffer suspenderet i, og derved forhindre at disse stoffer tilsøler ionbyttermaterialet.

Der opnås en meget høj grad af metalfjernelse i ionbytteren ved udøvelsen af den foreliggende opfindelse.

15 Efter regenerering af ionbyttermaterialet koncentrerer ydermere de fjernede metaller i et væskevolumen, som er relativt lille sammenlignet med det væskevolumen, der er passeret gennem ionbytteren.

Følgende realiteter kan anføres som eksempel.

Ca. 10 kg sulfhydreret cellulose kræves til rensning af 100 m^3

20 væske anvendt til rensning af røggasser for deres indhold af kviksølv i overensstemmelse med SE-Patenskrift nr. 440.608. I dette tilfælde kan et lejevolumen være 50 liter. Til regenerering af et sådant leje er det nødvendigt at anvende 2-4 lejevolumener regenereringsvæske, dvs. f.eks. 100 liter.

25 Det kviksølv, der er indeholdt i 100 m^3 væske er således blevet koncentreret til et væskevolumen på 100 liter, dvs. kviksølvet er blevet koncentreret 1000 gange.

Ét apparat til udøvelse af fremgangsmåden er vist skematisk i fig. 1-4. Apparatet omfatter en ionbyttersøjle 1, som er forsynet med et ind-

30 løbsrør 2 for forurenede væske og et udløbsrør 3 for rensede væske. Ionbyttersøjlen indeholder et ionbyttermateriale 4, som praktisk taget består af sulfhydreret cellulose.

Ionbyttermaterialet 4 er indeholdt i én eller flere kassetter 5, som omfatter to indbyrdes parallelle netstrukturer 6, 7, som omslutter

35 ionbyttmaterialet, der ligger derimellem, hvorved materialet holdes fast på plads, hvilke net på sin side er båret af en ramme 8. Ionbyttmaterialet er fortrinsvis spundet eller presset til tilvejebringelse af en mekanisk styrke, som er tilstrækkelig til at det kan tilbageholdes af

netstrukturerne.

Ifølge én foretrukken udførelsesform for den foreliggende opfindelse omfatter ionbyttersøjlen flere kassetter 5. Apparatet omfatter også anordninger for at tvinge den forurenede væske gennem ionbyttermaterialet i kassetterne 5. Disse anordninger omfatter en pumpe 9 og endvidere kanaler 10, som er indrettet således, at den forurenede væske er tvunget til at passere ionbyttermaterialet for at kunne strømme fra indløbet 2 til udløbet 3.

Ionbytteren kan f.eks. være opbygget som vist i fig. 1, hvor et antal kassetter 5 er anbragt indbyrdes parallelt i to rækker, der er indbyrdes adskilt af en bæreramme 11. Kassetterne 5 anbringes i en omgivende kappe 12 eller hus, hvis lineære udstrækning vinkelret på papierts plan i fig. 1 svarer til bredden af kassetten 5. Indløbsrøret 2 er anbragt centralt i husets loft 13, hvorimod to udløb 15, 16 er anbragt ved de ydre kanter af husets gulv 14. Disse udløb forenes i udløbsrøret 3. Bærerammen 11 omfatter ovennævnte kanaler 10. Diameteren af disse kanaler er indrettet til at tilvejebringe en droslingseffekt således, at det forurenede vand efter indløb i ionbyttersøjlen gennem det centrale indløbsrør 2 opdeles i strømme, der som vist ved pilene i fig. 1 henholdsvis passerer vandret gennem kassetterne i den øvre kassetterække og gennem kanalerne 10 til kassetterne som befinder sig i den nedre kassetterække. Væsken, som strømmer gennem kanalen 10 tvinges udad i den nedre række af kassetter, som vist ved pilene og strømmer derefter bort gennem udløbene 15, 16.

I den viste udførelsesform for apparatet er hver kassette 5 anbragt forskydeligt i et par øvre og nedre skinner 17, 18 med U-formet tværsnit, idet rammerne 8, der omgiver kassetterne styres i skinnerne i en retning, som står vinkelret på papirets plan i fig. 1. Dette gør det muligt at skifte kassetterne hurtigt og nemt.

Fig. 4 er et billede fra siden af ionbyttersøjlen og viser med punkterede linier én kassette 5 i den øvre række og én kassette 5 i den nedre række. Én side 19 af søjlen er fortrinsvis aftagelig for at muliggøre indsættelse i og fjernelse af kassetter fra søjlen i retninger angivet hhv. ved pilen 20 og pilen 21.

Ionbyttersøjlen og kassetterne, herunder netstrukturerne, fremstilles af et syrefast materiale, fortrinsvis et egnet plastmateriale.

Den forurenede væske føres til apparatet gennem indløbsrøret 2, som vist ved en pil 22, og passerer derefter gennem ionbyttermaterialet.

Den rensede væske, der udledes gennem udløbsrør 3 ledes til en eller flere beholdere (ikke vist), eventuelt til rensning for andre stoffer end de metaller, der fjernes i det viste apparat, før det rensede vand frigives til en vandrecipient, som vist ved en pil 23.

5 En tovejs-ventil 24 er indrettet nedenstrøms for udløbsrøret 3. Forbundet med ventilen 24 er et udledningsrør 25 for rensset væske og et yderligere udledningsrør 26, som udmunder i en beholder 27.

 En yderligere tovejs-ventil 28 er anbragt ovenstrøms for pumpen 9 og er forbundet med indløbsrøret 2 og et yderligere rør 29, hvorigennem
10 regenereringsvæsken ledes som vist ved pilen 30.

 Når regenereringsvæsken ledes til apparatet afbrydes tilførselen af forurenset væske dertil ved ventilen 28, og regenereringsvæsken pumpes gennem ionbyttersøjlen og udledes, via ventilen 24 og røret 26 til beholderen 27, hvor det opsamles til præcipitering af metaller på den
15 ovenfor beskrevne måde. Derefter fjernes væsken fra beholderen 27 og ledes gennem et rør 31 til en behandlingsbeholder (ikke vist) for eventuel yderligere behandling.

 Af det ovenfor anførte fremgår det tydeligt, at den foreliggende opfindelse løser de to problemer, der er nævnt i indledningen.

Patentkrav

1. Fremgangsmåde til rensning af metalholdige opløsninger, især procesvand, der indeholder sådanne metaller som kviksølv, cadmium og/eller bly, hvor de pågældende metaller forefindes på vandopløselig form, såsom i form af et chloridkompleks, hvor nævnte opløsning ledes gennem et ionbyttermateriale (4), som i det væsentlige består af sulfhydreret cellulose, hvorved nævnte metaller adsorberes i den sulfhydrerede cellulose, **KENDETEGNET** ved, at ionbyttermaterialet (4) regenereres efter adsorbering af en forudbestemt mængde metal ved vask af ionbyttermaterialet (4) med en vandig opløsning indeholdende saltsyre (HCl) i en koncentration på mindst ca. 1 mol HCl, og de pågældende metaller på i og for sig kendt måde præcipiteres på sulfidform fra væsken, der elueres fra ionbyttermaterialet ved ovennævnte vaskeproces.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at pH-værdien af det forurenede vand, der føres til ionbyttermaterialet indstilles således, at den er højere end 1, fortrinsvis til ca. 2, til fjernelse af kviksølv (Hg) fra vandet.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **KENDETEGNET** ved, at pH-værdien af det forurenede vand, der føres til ionbyttermaterialet indstilles til en værdi i nærheden af eller noget over 3 til fjernelse af et eller flere af metallerne zink (Zn), cadmium (Cd), bly (Pb), kobber (Cu) og kviksølv (Hg).
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2, eller 3, **KENDETEGNET** ved, at den vandige opløsning, der anvendes til regenerering af ionbyttermaterialet bibringes en koncentration på mindst 2 mol HCl.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, **KENDETEGNET** ved, at den vandige opløsning, der anvendes til regenerering af ionbyttermaterialet bibringes en koncentration på ca. 2 mol almindeligt salt (NaCl).

