

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

308 148

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/469 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 9/06 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01)
B01D 61/46 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-635**
(22) Přihlášeno: **16.11.2018**
(40) Zveřejněno: **22.01.2020**
(Věstník č. 4/2020)
(47) Uděleno: **11.12.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **22.01.2020**
(Věstník č. 4/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
CN 207108721 U; CN 106800328 A; US 6162361 A; GB 2257982 A.

(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6,
Lysolaje, CZ

(72) Původce:
Ing. Miroslav Punčochář, CSc.DSc., Praha 4,
Chodov, CZ
Ing. Michal Šyc, Ph.D., Praha 3, Strašnice, CZ
Ing. Petr Stanovský, Ph.D., Praha 5, Hlubočepy, CZ
Ing. Václav Veselý, CSc., Praha 5, Smíchov, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
**Způsob izolace rtuti z roztoku a zařízení k
provádění tohoto způsobu**

(57) Anotace:
Způsob izolace rtuti z roztoku, při němž se roztok obsahující rozpuštěné soli kovů a soli rtuti přivede do katodové komory elektrodialyzační jednotky, a do její anodové komory, oddělené od katodové komory anion-propustnou membránou, se přivede elektrolyt, roztok se podrobí elektrolyze, během níž se přechodem aniontů do anodové komory zvýší pH roztoku v katodové komoře na hodnotu $\text{pH} \geq 8,5$, a z takto upraveného roztoku se vyloučí hydratované oxidy a/nebo hydroxidy rozpuštěných kovů, na něž se sorbují soli rtuti, zejména komplexní soli rtuti, a takto připravená suspenze se odvede z katodové komory a podrobí filtraci za získání filtrátu a pevné fáze obsahující izolované soli rtuti, načež se alespoň část filtrátu odvede do anodové komory jako elektrolyt. Řešení se týká i zařízení upravené pro provádění uvedeného způsobu. Postup a zařízení umožňují dekontaminaci odpadních vod a dalších roztoků obsahujících rtuť bez potřeby přidávání sorbentů či jiných činidel.

CZ 308148 B6

Způsob izolace rtuti z roztoku a zařízení k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu izolace rtuti z roztoku, zejména ve formě komplexních iontů rtuti.

Dosavadní stav techniky

10

Rtut' je jako prvek v přírodě vzácná. Vyskytuje se však ve formě různých solí doprovázejících nerostné suroviny. Vzácně se pak nachází i jako ligand v organických sloučeninách. Všechny sloučeniny rtuti se vyznačují nebezpečnými vlastnostmi a způsobují chronické otravy. Některé účinky se projeví chudokrevností, revmatickými obtížemi nebo onemocněním ledvin. Je proto žádoucí, aby veškeré formy rtuti byly eliminovány ze životního prostředí. Jedinou prakticky nerozpustnou sloučeninou rtuti je sulfid. Jeho rozpustnost je nepatrná, a proto je považován za přijatelnou sloučeninu rtuti k ukládání na skládky jako obyčejný odpad. Avšak rtuť tvoří spolu s alkalickými chloridy ve vodě komplexy, a ty netvoří spolu se sulfidickými sloučeninami nerozpustný sulfid rtuti. Tyto komplexy se však snadno sorbují na povrch sorbentů, a v mnoha případech jsou poutány i „kovalentní vazbou“. Zásadní je pak způsob dávkování vhodného sorbentu a jeho výběr. Patent US 7435286 uvádí jako vhodný sorbent impregnované aktivní uhlí, kde se k impregnaci užívá sloučenin typu halogenidů nebo halidů. Ty pak tvoří se rtutí pevnou kovalentní vazbu, ale použitý sorbent na bázi uhlíku nelze jednoduše termicky regenerovat. Regenerativní sorbent uvádí patent US 6719828, kdy je uhlíkový nosič nahrazen minerální složkou (vermikulit, montmorillonit) a v krystalické mřížce je zakotven polyvalentní kov (Sn, Fe, Mn, Ti apod). Podobnou cestu uvádí US 4892567, kdy nosičem je molekulové síto obsahující Ag nebo Au. Ty pak tvoří spolu se rtutí amalgamovou vazbu a redukují tak obsah rtuti v roztoku. Sorbent lze dávkovat do roztoku, jako např. aktivní uhlí, zeolity, nebo takový sorbent „připravit“ chemickou reakcí in situ. Tato cesta spočívá v přidávku zásaditých látek, upravujících pH roztoku, které působí srážení kovů, jako je např. hliník nebo železo, za vzniku sraženiny. Vzniklé sraženiny mají velký aktivní povrch, na němž se pak adsorbují komplexy rozpuštěných solí rtuti.

Nevýhodou těchto způsobů je nutnost dávkování vhodného sorbentu nebo činidla do technologie, kde rtuť je kontaminantem, a tedy zvyšování množství a objemu kontaminovaného produktu. Pokud se jedná o sorbent na bázi aktivního uhlí, je pak jeho regenerace nesnadná, a sorbent se tak stává součástí nebezpečných odpadů.

Předkládaný vynález si tak klade za úkol odstranit nevýhody dosud známých způsobů odstraňování iontů rtuti, zejména komplexních iontů rtuti, z roztoků (zejména odpadních vod z různých technologií) a poskytnout spolehlivý, účinný, jednoduchý a ekonomicky efektivní způsob odstraňování komplexních iontů rtuti z roztoků.

Podstata vynálezu

45

Podstata předkládaného vynálezu spočívá v tom, že roztok obsahující rozpuštěné soli kovů a soli rtuti, se přivede do katodové komory elektrodialyzační jednotky, a do její anodové komory, oddělené od katodové komory anion-propustnou membránou, se přivede elektrolyt. Roztok se podrobí elektrolýze, během níž se přechodem aniontů do anodové komory zvýší pH roztoku v katodové komoře na hodnotu $\text{pH} \geq 8,5$, a z takto upraveného roztoku se vylučují hydratované oxidy a/nebo hydroxidy rozpuštěných kovů, na které se sorbují soli rtuti, včetně komplexních solí rtuti. Takto vzniká v katodové komoře suspenze, která se odvádí do filtrační jednotky, ve které se odloučí tuhá fáze.

Získaný alkalický filtrát se následně jako elektrolyt nastříkuje do anodové komory, kde se roztok

neutralizuje anionty procházejícími membránou z katodové komory.

Vstupní roztok obsahující rozpuštěné soli kovů a soli rtuti může být přiváděn z technologie, kde dochází ke znečištění kapalin ionty rtuti. Roztok se po průchodu nejprve katodovou komorou, 5 filtraci, a průchodu anodovou komorou může vrátit zpět do technologie. Účinkem elektrolyzy, spojené s přechodem aniontů z katodové komory, v anodové komoře vzniká roztok, který se může vrátit zpět do technologie, kde se, popřípadě dále neutralizuje, například v technologii přítomnou zásadou nebo vápencem.

10 Vstupním roztokem obsahujícím rozpuštěné soli kovů a soli rtuti může být odpadní voda, například z mokré vypírky spalin, separace energosádrovce, z výstupu hydrocyklonů nebo z recyklace elektrošrotu či z termického zpracování odpadů. Z termického zpracování odpadů, rudy či uhlí vzniká odplyn obsahující rtuť, která se pak oxiduje na kation rtuti. Pokud jsou odpaliny zpracovávány dále mokrou cestou, vzniká roztok, který může být použit jako vstupní 15 roztok ve způsobu podle vynálezu. Velmi často jsou v takovýchto roztocích ionty rtuti ve formě chloridů rtuti. Například v případě hydrometalurgického zpracování elektrošrotu či zářivek vznikají směsi s obsahem rtuti, které se následně oxidují kyselinou dusičnou nebo sírovou, a vzniká roztok který může být použit jako vstupní roztok ve způsobu podle vynálezu. Velmi často jsou v takovýchto roztocích ionty rtuti ve formě dusičnanů nebo síranů rtuti. V energetice typicky 20 odpadní vody ze separace energosádrovce nebo z výstupu hydrocyklonů obsahují ionty rtuti zejména ve formě chloridů. Ve všech uvedených případech roztoky obsahují značné množství rozpuštěných solí dalších kovů.

Roztok obsahující rozpuštěné soli kovů a soli rtuti je typicky vodný roztok obsahující rozpuštěné 25 soli rtuti a jiných kovů jako např. hliníku, manganu, hořčíku, zinku a/nebo železa. Soly rtuti ve vstupním roztoku jsou typicky zejména dusičnany, sírany a chloridy rtuti, které postupně tvoří komplexní soli rtuti, zejména s halogenidy (nejčastěji chloridy) alkalických kovů.

30 Produktem elektrolyzy je alkalická směs hydratovaných oxidů a/nebo hydroxidů uvedených kovů, na jejichž povrchu se zachytí převážná část rozpuštěných komplexních solí rtuti a případně další látky. Jedná se o sorbent na bázi hydratovaných oxidů nebo hydroxidů připravených in situ elektrodialýzou.

35 Separovaná tuhá fáze se obvykle odvede k dalšímu zpracování, např. k termické desorpci rtuti anebo převodu rtuti na sulfid rtuťnatý; cinabarit.

Ve výhodném provedení se způsob podle předkládaného vynálezu provádí při teplotě 10 až 60 °C po dobu 20 až 60 minut.

40 Proudová hustota elektrodialyzačního proudu je s výhodou v rozsahu 2,5 až 25 A/dm² a napětí na elektrodách je s výhodou v rozsahu 2,5 až 30 V.

K provádění způsobu podle vynálezu bylo vytvořeno speciální zařízení. Toto zařízení obsahuje elektrodialyzační jednotku obsahující anodovou a katodovou komorou vzájemně oddělené anion- 45 propustnou membránou, přičemž katodová komora je opatřena přívodním potrubím pro roztok obsahující rozpuštěné soli kovů a ionty rtuti a výstupním potrubím, které je připojeno na vstup do filtrační jednotky, jejíž výstupní potrubí je napojeno na vstup do anodové komory elektrodialyzační jednotky, a anodová komora je dále opatřena výstupním potrubím.

50 Způsob podle vynálezu byl motivován zjištěním, že mnoho typů odpadních vod, například výstup z hydrocyklonů, filtrát po separaci energosádrovce, odpadní vody z hydrometalurgického či termického zpracování odpadu, obsahuje značné množství disociovaných solí, a tudíž lze u roztoků obsahujících soli kovů a soli rtuti aplikovat řízenou elektrodialýzu. Rtuť tvoří rozpustný chlorid, avšak ten je velice málo disociovaný. Navíc právě tvoří ochotně spolu s chloridy 55 alkalických kovů komplexy. Pomocí elektrodialýzy lze oddělit účinkem elektrického proudu

z roztoku obsahujícího soli kovů, například železa, hliníku, hořčíku, vápníku, hořčíku, alkalických kovů, lanthanoidů, kationty od aniontů disociovaných solí. Anionty z rozpustných solí jako např. sírany, chloridy a fluoridy se převedou z katodové komory přes anion-propustnou membránu do elektrolytu v anodové komoře. Tím dojde k potřebnému zvýšení pH roztoku katodové komory a tvorbě hydroxidů a hydratovaných oxidů přítomných kationtů. Většina těchto hydroxidů nebo hydratovaných oxidů je málo rozpustná a vyznačují se velkými sorpčními schopnostmi. Vzniklý sorbent váže pak nedisociovaný komplex rtuti a vzniklá suspenze se filtruje. Filtrát je alkalický a vrací se do anodové komory jako elektrolyt, a v anodové komoře dochází k neutralizaci filtrátu, který se následně může vrátit do procesu nebo k zpracování.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že se do roztoku obsahujícího ionty rtuti a dalších kovů nepřidává sorbent pro separaci rtuti nebo činidlo pro tvorbu sorbentu, a neroste tak množství nebezpečného odpadu. Využívá se jen již obsaženého materiálu, který se na sorbent přemění. Další výhodou je, že vzniklé sorbenty jsou anorganické povahy a lze z nich snadno pyrometalurgicky regenerovat sorbovanou rtuť. Tento proces je znám jako vakuová desorpce Hg, která je komerčně nabízena. Další výhodou je, že lze regulací elektrického proudu řídit množství a kvalitu vylučovaného sorbentu. Postup lze provádět ve vsádkovém i v kontinuálním uspořádání.

Objasnění výkresů

Obr. 1 je schematické znázornění zařízení popsaného v Příkladu 1. Šipky na obrázku značí směr průtoku kapaliny zařízením.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Provádění způsobu izolace komplexních iontů rtuti z roztoku je v následujících příkladech vysvětleno pomocí jednoho z možného provedení zařízení elektrodialyzační jednotky znázorněné na připojeném výkresu. Zařízení elektrodialyzační jednotky se skládá z katodové komory 2 s katodou 21, která je anion-propustnou membránou 4, například typu RALTEX® (anion-propustná membrána na bázi divinylbenzen-styrenového kopolymeru s funkční skupinou tvořenou kvarterní amoniou solí), oddělena od anodové komory 5 s anodou 51. Katodová komora 2 je opatřena přívodním potrubím 1 pro přívod výchozího roztoku obsahujícího rozpuštěné soli kovů a soli rtuti a výstupním potrubím 31 pro odvod vzniklé suspenze hydratovaných oxidů a hydroxidů. Výstupní potrubí 31 je připojeno na vstup do filtrační jednotky 3, jehož výstupní potrubí 32 je napojeno na vstup do anodové komory 5. Na anodovou komoru 5 je připojeno výstupní potrubí 6 zneutralizovaného filtrátu po separaci tuhé fáze ve filtračním zařízení 3. Tuhá fáze se odvádí potrubím 33 k dalšímu zpracování.

Katoda je v tomto konkrétním zařízení zhotovena z nerezavějící oceli s platinovým povrchem a anoda je zhotovena z titanu, aktivovaného oxidy iridia.

Vstupní roztok, obsahující rozpuštěné soli kovů a rtuti, přivedený vstupním potrubím 1 do katodové komory 2, v ní setrvá tak dlouho, až jeho pH stoupne na hodnotu vyšší než 8,5. Pak se roztok přepustí do filtračního zařízení 3 a provede se separace tuhé fáze. Filtrát se pak přivede z filtračního zařízení 3 do anodové komory 5, kde se zpětně upraví pH. Nakonec se roztok z anodové komory vypustí výstupním potrubím 6 k dalšímu použití. Filtrační koláč z filtračního zařízení 3 se odvede k následnému zpracování.

Příklad 2

1000 ml roztoku z hydrocyklonů po separaci energosádry z mokré vypírky elektrárny spalující

černé uhlí obsahující majoritní kationty Al, Ca, Fe, K, Mg ve formě síranů a chloridů bylo napuštěno do katodové komory. Obsah solí byl 13,6 % hmotn., pH roztoku bylo 7,1 a obsah rtuti v roztoku byl 10,5 mg/litr. Proudová hustota udržována kolem hodnoty 10 A/dm² a napětí na elektrodách 17 V. Účinkem elektrického proudu stoupla hodnota pH na 10,2 za 40 min, a v katodové komoře se na dně usadila tuhá fáze. Poté se suspenze napustí na nuč a odsaje se filtrát, a následně se napustí do anodové komory jako elektrolyt, kde se účinkem elektrického proudu zneutralizuje anionty procházejícími anion-propustnou membránou z katodové komory. Filtrační koláč se z nuče vyjme, a po zahřátí na 600 °C se oddestiluje kovová rtuť. Obsah rtuti ve filtrátu po separaci tuhé fáze klesl na 0,24 mg/litr a solnost klesla na 6,8 % hmotn.

Příklad 3

Do katodové komory o obsahu 1000 ml se kontinuálně přivádí rychlostí 25 ml/min roztok z hydrocyklonů po separaci energosádky z mokré vypírky obsahující majoritní kationty Al, Ca, Fe, K, Mg ve formě síranů a chloridů. Obsah solí byl 13,6 % hmotn., pH roztoku bylo 7,1 a obsah rtuti v roztoku byl 10,5 mg/litr. Obsah komory byl promícháván míchadlem a odtok suspenze byl zajištěn přepadem. Proudová hustota udržována kolem hodnoty 11,5 A/dm² a napětí na elektrodách 19 V. Účinkem elektrického proudu stoupla hodnota pH suspenze na 9,9. Suspenze natéká na nuč, kde se odsává filtrát do dvoulitrového zásobníku. Po 30 minutách se vypustí filtrát ze zásobníku a dává se do anodové komory. Filtrační koláč z nuče se vyjme, osuší a následně se při teplotě 600 °C vydestiluje rtuť. Koncentrace rtuti ve filtrátu byla 0,22 mg/litr a solnost klesla na 6,11 % hmotn.

Příklad 4

1000 ml roztoku z loužení elektroodpadu, respektive z likvidace zářivek, při které vzniká roztok obsahující soli rtuti, železa, hliníku, mědi, zinku a luminoforů na bázi lantanoidů, bylo napuštěno do katodové komory. Loužení se provádělo kyselinou sírovou a rtuť se oxidovala kyselinou dusičnou. Obsah solí v roztoku byl 1,4 % hmotn., pH roztoku bylo 2,3 a obsah rtuti 32,8 mg/l. Do anodové komory byl napuštěn 0,1 M roztok kyseliny sírové. Byla provedena elektrodialýza při proudové hustotě 5 A/dm² a napětí na elektrodách bylo 28 V. Doba průchodu elektrického proudu byla 30 minut a teplota elektrolytů byla v rozmezí 22 až 30 °C. Obsah solí ve vstupním roztoku byl 1,4 % hmotn. Hodnota pH roztoku po elektrodialýze byla 9,4. Po ukončení elektrodialýzy byla suspenze z katodové komory filtrována a ve filtrátu byla stanovena koncentrace rtuti na úrovni 0,16 mg/l a solnost byla 0,57 % hmotn. Ve filtračním koláči byla zjištěna koncentrace rtuti 240 mg/kg sušiny.

Příklad 5

Spalováním nemocničního odpadu vznikají emise, které obsahují vedle popelovin značné množství chloridů a rtuti. Pro splnění emisních limitů na obsah kyselých plynů se používá i Ventouriho pračka se skrápěnou kolonou. Cirkulační kapalina je roztok sody nebo louhu. V kapalině se pak zachytí popeloviny včetně solí rtuti. pH roztoku bylo 7,3 až 8. Tento roztok byl nastříkovaný rychlostí 70 ml/min do katodové komory opatřené míchadlem. Obsah katodové komory byl řízen přepadem na objemu 1050 ml. Vstupní roztok obsahoval 8,8 % hmotn. solí včetně popílku a 186 mg Hg/litr. Výstupní roztok z komory byl veden na odsávanou nuč a izolovala se tak tuhá fáze. Filtrát z výstupního roztoku byl následně analyzován a nastříkovaný do anodové komory jako elektrolyt. Rychlost nástřiku elektrolytu byla opět 70 ml/min. Elektrolyt měl pH=9,6 až 10,4. Koncentrace rtuti klesla na 0,24 mg/l a solnost filtrátu na 7,6 % hmotn. Napětí na elektrodách bylo udržováno potenciostatem na 4,6 V a při těchto podmínkách byla proudová hustota 20 A/dm².

Postup elektrodialýzy byl laboratorně ověřen ve vsádkovém uspořádání (příklad 2 a 4) i v průtočném uspořádání (příklady 3 a 5). Parametry experimentů a dosažené výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

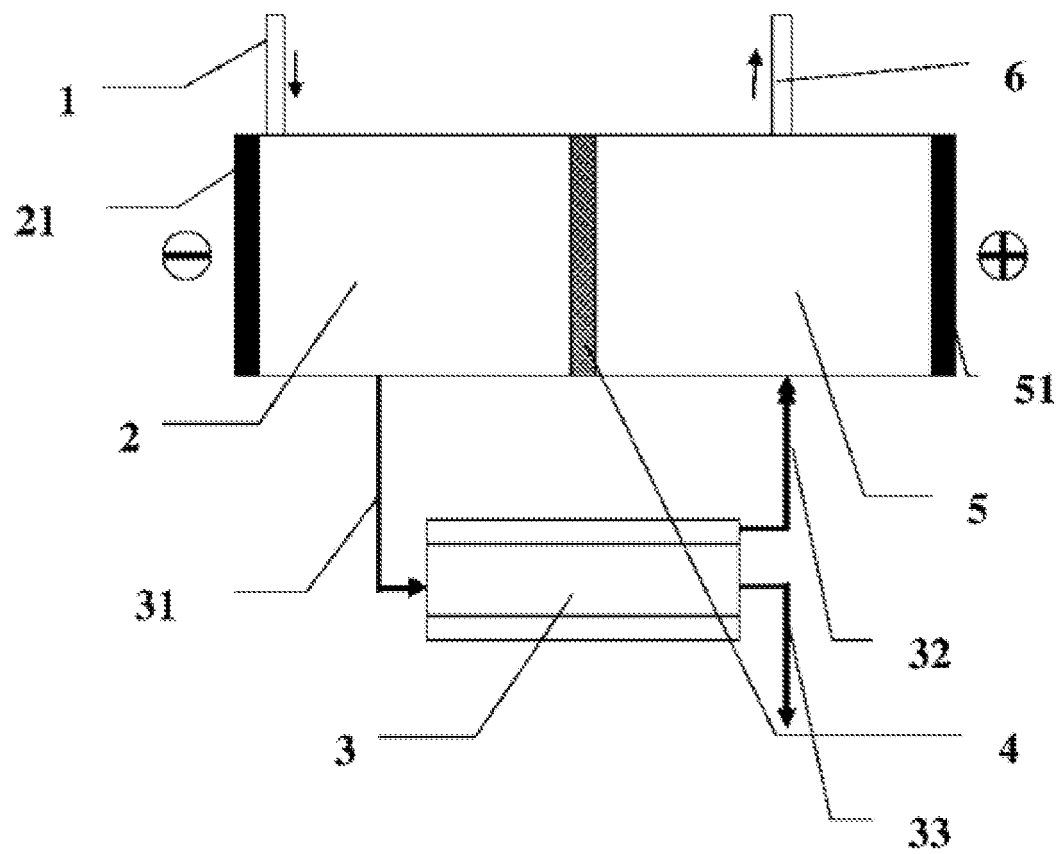
Napětí U	Proudová hustota J	Teplota	koncentrace Hg		solnost roztoku		uspořádání elektrolýzy
			vstup	výstup	vstup	výstup	
[V]	[A/dm ²]	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[% hm]	[% hm]	
17	10	23	10,5	0,24	13,6	6,8	vsádka
19	11,5	40-44	10,5	0,22	13,6	6,11	kontinuální
28	5	25	32,8	0,16	1,4	0,57	vsádka
4,6	20	48-50	186	0,24	8,8	7,6	kontinuální

5

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob izolace rtuti z roztoku, **vyznačující se tím**, že roztok obsahující rozpuštěné soli kovů a soli rtuti se přivede do katodové komory elektrodialyzační jednotky, a do její anodové komory, oddělené od katodové komory anion-propustnou membránou, se přivede elektrolyt, roztok se podrobí elektrolýze, během níž se přechodem aniontů do anodové komory zvýší pH roztoku v katodové komoře na hodnotu $\text{pH} \geq 8,5$, a z takto upraveného roztoku se vyloučí hydratované oxidy a/nebo hydroxidy rozpuštěných kovů, na něž se sorbují soli rtuti, zejména komplexní soli rtuti, a takto připravená suspenze se odvede z katodové komory a podrobí filtraci za získání filtrátu a pevné fáze obsahující izolované soli rtuti, načež se alespoň část filtrátu odvede do anodové komory jako elektrolyt.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že proudová hustota elektrodialyzačního proudu je v rozsahu 2,5 až 25 A/dm² a napětí na elektrodách v rozsahu je 2,5 až 30 V.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že roztokem obsahujícím rozpuštěné soli kovů a soli rtuti je odpadní voda z mokré vypírky spalín, separace energosádrovce, z výstupu hydrocyklonů, z recyklace elektrošrotu či z termického zpracování odpadů.
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že roztokem obsahujícím rozpuštěné soli kovů a komplexní ionty rtuti je vodný roztok obsahující soli rtuti a rozpuštěné soli kovů vybraných ze skupiny zahrnující soli hliníku, manganu, hořčíku, zinku, železa, mědi, vápníku, hořčíku, alkalických kovů, lanthanoidů.
5. Zařízení k provádění způsobu podle kteréhokoli z předcházejících nároků, obsahující elektrodialyzační jednotku obsahující anodovou komoru (5) s anodou (51) a katodovou komoru (2) s katodou (21), **vyznačující se tím**, že katodová komora (2) a anodová komora (5) jsou vzájemně oddělené anion-propustnou membránou (4), katodová komora (2) je opatřena vstupním potrubím (1) pro přívod výchozího roztoku a výstupním potrubím (31), které je připojeno na vstup do filtrační jednotky (3), jejíž výstupní potrubí (32) je napojeno na vstup do anodové komory (5), která je dále opatřena výstupním potrubím (6), a filtrační jednotka (3) je opatřena potrubím (33) pro odvod pevné fáze obsahující izolovanou rtuť.

1 výkres



Obr. 1