



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **307995**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷ C 01 G 15/00, C 22 B 3/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19910386	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1991.02.01	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1991.02.01	(30) Prioritet	1990.02.05, FR, 9001301
(41) Alm. tilgj.	1991.08.06		
(45) Meddelt dato	2000.07.03		
(71) Patenthaver	Metaleurop SA, 58, rue Roger-Salengro, F-94120 Fontenay-sous-Bois, FR		
(72) Oppfinner	Luc Albert, Elancourt, FR Hervé Masson, Mareuil-Marly, FR		
(74) Fullmektig	Onsagers AS, 0103 Oslo		

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte til ekstraksjon og gjenvinning av tallium

(56) **Anførte publikasjoner** US 4297183

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte til ekstraksjon av tallium som spesielt er inneholdt i avløpsvann fra industrien.

Fremgangsmåten, som muliggjør ekstraksjon og gjenvinning av tallium fra en løsning som inneholder dette i form av et salt av en sterk uorganisk syre, omfatter et trinn hvor løsningen bringes i berøring med en ionebytteharpiks med en tiol-gruppe.

Fremgangsmåten gir en god selektivitet med hensyn til saltene av metaller eller metalloider som vanligvis er tilstede i industrielt avløpsvann.

Oppfinnelsen angår fremgangsmåte til ekstraksjon av tallium som inneholdes i avløpsvann, spesielt avløpsvann fra industrien, og gjenvinning av talliumekstraktet.

Nærmere bestemt er hensikten med oppfinnelsen fiksering av talliumioner som er til stede i løsninger som kan være meget fortynnet, på ionebytteharpikser.

Det er kjent at tallium er et sjeldent metall som finnes spesielt som en mindre forurensning i pyritter og blander. Det er viktig å fjerne dette metallelement på grunn av dets giftighet. Det er likeledes av interesse å gjenvinne det fordi dets salter blir benyttet på forskjellig måte, f.eks. innenfor medisinen som et "per os" hårfjerningsmiddel, til fremstilling av diamantimitasjoner, som katalysator, som Clérisi-løsning ved måling av spesifikk vekt av mineralblandinger.

På den annen side fører giftigheten av dette element til oppsetting av standarder innenfor arbeidssikkerhetsområdet (fra 1960, et innhold på mindre enn 0,20 mg/Nm³) og meget strenge avløpsstandarder.

De nåværende ekstraksjonsteknikker er både kostbare og lite tilfredsstillende forsåvidt som de fører til en oppsamling av hydroksidkaker ved et forholdsvis lite innhold av tallium. Den sjeldne forekomst av dette element fører ved avløp ikke til annet enn meget svake konsentrasjoner, hvorfra det er vanskelig å skaffe konsentrerte utfellinger samtidig med en fullstendig fjerning.

Dette er grunnen til at en av hensiktene med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte som muliggjør ekstraksjon av tallium fra løsninger hvori de er oppløst med svak konsentrasjon, for å redusere talliumkonsentrasjonen av disse løsninger til akseptable verdier og i alle fall til verdier som i det minste er mindre enn den vanlige påvisningsterskel, det vil si mindre enn 0,1 mg/l.

En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte som er selektiv med hensyn til andre metaller eller metalloider som tallium er forbundet med, såsom de elementer som er inneholdt i blender og pyritter.

En annen hensikt er å skaffe en fremgangsmåte av den ovennevnte type som benytter ionebytteharpikser som er lette å regenerere.

En annen hensikt med oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte som muliggjør oppnåelse av tallium enten i metallform, eller i form av salgbart salt med stor renhet, eller i form av et konsentrat som lett kan lagres.

Disse hensikter, såvel som andre som vil fremgå av det følgende, oppnås med en fremgangsmåte til ekstraksjon og gjenvinning av tallium fra en løsning som inneholder dette i form av salter av sterke, uorganiske syrer, som er kjennetegnet ved at den omfatter et trinn hvor løsningen bringes i berøring med en ionebytteharpiks som har en tiolgruppe, idet redokspotensialet opprettholdes på et reduksjonsnivå og pH-verdien holdes på en verdi større enn 1.

Med tiolgruppe skal det forstås enhver gruppe som oppviser atomrekken -C-S-H og fortrinnsvis gruppene tioalkohol eller tiofenol. Blant disse aktive grupper gir de harpikser som omfatter både en tiolgruppe og en nabosulfongruppe i likhet med f.eks. den som markedsføres av firmaet DUOLITE under navnet IMAC GT 73, de beste resultater. Dette er grunnen til at det fortrinnsvis benyttes dette harpiks som har de følgende særegenheter:

- et tverrbundet polystyrennett med svakt sure, aktive stillinger eller steder av den ovennevnte type,
- en samlet kapasitet på 1 400 milliekvivalenter pr. liter,
- en tetthet på 0,8 i H⁺-form.

De to siste særegenheter er uten særlig betydning for fremgangsmåten.

Denne harpikstype har hovedsakelig blitt frembrakt for å fjerne sink, sølv, kobber, bly, kadmium, og i mindre grad, nikkel, kobolt og jern (i form av Fe II).

Uten at det kunne ses på forhånd, har de undersøkelser som har ført til fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, vist at det i forskjellige miljøer av syrer og salter av uorganiske syrer er mulig å fiksure tallium selektivt like overfor metaller såsom sink, kadmium, nikkel, kobolt, bly, vismut, jern, alkali-metaller, jordalkalimetaller og et metalloid såsom antimon eller arsen. Selektiviteten overfor disse forskjellige metaller eller matalloider er åpenbart forskjellig. Selektiviteten overfor kobber og arsen er mindre god, men den er likevel tilstrekkelig til å sikre en god adskillelse ifølge de nedennevnte varianter.

Det er fordelaktig at redokspotensialet av løsningen holdes på et reduksjonsnivå, på den ene side for å spare tiolgruppene som er reduksjonsmidler, på den annen side for at talliumet enten allerede kan ha den svakeste oksidasjonsvalens eller at det kan oppnå denne ved sin berøring med harpikset.

Et tilfredsstillende reduksjonsmiddel er svovelsyrling og dennes salter. Dette er spesielt tydelig for tallium på grunn av stabiliteten av sulfittkompleksene av talliumionet.

I redokspotensial/pH-diagrammet holdes redokspotensialet fortrinnsvis under en linje som varierer fra 0,6 V ved pH -1 til +0,2 V ved pH 6 og deretter -0,1 V ved pH 13 og over en verdi som er større enn -0,4 V.

De studier som har ført til oppfinnelsen har vist at den svakest oksiderte form av tallium festet seg på harpiksen når pH-verdien var større enn 1.

For å utføre fremgangsmåten til ekstraksjon av tallium ifølge oppfinnelsen, er det derfor ønskelig at start-pH-verdien av den

løsning som skal behandles, er innstilt på en verdi som er større enn 1.

For selektivt å gjenvinne talliuminnholdet i en løsning som omfatter andre sorter, som har tilbøyelighet til å feste seg på harpiksen, kan det være utformet to varianter av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Ifølge en første variant justeres pH-verdien til en verdi hvorved tilnærmet alt talliumet blir festet på harpiksen mens bare en liten mengde, og i virkeligheten bare en upåviselig mengde, av de andre tilstedeværende elementer blir fiksert. Eksempelvis blir arsen spesielt godt festet til pH-syrer og fikseringen er utmerket selv ved negative pH-verdier. Dersom det utgås fra en løsning som inneholder både tallium og arsen, og det ønskes å fiksure tallium selektivt, opprettholdes pH-verdien på en verdi som er større enn 4, fortrinnsvis på en verdi mellom 6 og 13.

Eluering av tallium blir deretter utført ved hjelp av en sur løsning med en pH-verdi som er lavere enn 1, fortrinnsvis lavere eller lik 0.

Ifølge en annen variant tilpasses pH-verdien til en verdi hvorved tilnærmet alt talliumet blir fiksert på harpiksen, men også en ikke ubetydelig mengde av et eller flere andre elementer. Deretter foretas elueringer på den ene side under betingelser som er spesielle for tallium for å gjenvinne talliumet, og på den annen side under betingelser som er spesielle for de andre elementer dersom det ønskes å gjenvinne disse eller fullstendig regenerere harpiksen.

Når arsenet er blitt fiksert, utføres elueringen ved hjelp av en basisk løsning med en pH-verdi som er større enn 8, fortrinnsvis større enn 9 og fortrinnsvis mellom 9,5 og 15. Det kan også benyttes ammoniakk med konsentrasjoner på mellom 1 N og 10 N og soda mellom 0,5 N og 3 N.

Disse egenskaper av harpikser med tiolgruppe, som har vært upåaktet og nylig oppdaget under de studier som har ført til oppfinnelsen, muliggjør forskjellige utførelsesformer for oppfinnelsen avhengig av hvorvidt det ønskes en fullstendig adskillelse av tallium og de andre elementer som er til stede i løsningen, og avhengig av det valgte sted og tidspunkt for adskillelsen.

Ifølge en variant av oppfinnelsen, kan det utføres en fremgangsmåte som er karakterisert ved at den omfatter de følgende trinn å:

- a) fiksure tallium og arsen på en pH-verdi på mellom 1 og 3, idet arsenet og talliumet er tilstede i en løsning av sink- og/eller kadmiumsulfat,
- b) eluere tallium ved hjelp av svovelsyre med en normalstyrke på mellom 0,5 og 5,
- c) eluere arsenet ved hjelp av en alkalisk løsning som er valgt i gruppen av alkalimetallhydroksider og ammoniumhydroksider og alkalimetallkarbonater og ammoniumkarbonater med en pH-verdi som er større enn 8.

Ifølge en annen variant av oppfinnelsen kan det utføres en fremgangsmåte til ekstraksjon av arsen, tallium og eventuelt kadmium fra en mineralløsning som inneholder disse, karakterisert ved at den omfatter de følgende trinn å:

- a) bringe løsningen i berøring med harpiksen med en tiolgruppe med en pH-verdi som er mindre enn 1,
- b) foreta delvis nøytralisering for å bringe løsningen på en pH-verdi på mellom 2 og 5 og i berøring med en annen seng av harpiks av den samme type som den foregående,
- c) eventuelt foreta en sementering av kadmium til sinkpulver,
- d) regenerere den harpiks som er ladet med arsen i trinn a) ved hjelp av en alkalisk løsning som er valgt i gruppen av alkalimetallhydroksider og ammoniumhydroksider og alkalimetallkarbonater og ammoniumkarbonater,

- e) regenerere den harpiks som er ladet med tallium i trinn
b) ved hjelp av eluering av svovelsyre med en normalstyrke på mellom 0,5 og 5.

Da tiolgruppen lett oksideres, er det fordelaktig å regenerere de grupper som har blitt oksidert med natriumsulfid.

De følgende eksempler har til hensikt å sette spesialistene selv i stand til lett å bestemme de operasjonsbetingelser som passende kan benyttes i hvert enkelt tilfelle.

Eksempel 1

Kombinert fiksering av arsen og tallium i nærvær av sink og kadmium.

En løsning med den følgende sammensetning:

Cd	6,3 g/l
As	0,82 g/l
Zn	2,1 g/l
Tl	0,34 g/l
Fe	0,022 g/l
Anioner	blanding av ioner av bisulfitt (i likevekt med svovelsyrlingen), sulfat, bisulfat og klorid 5 g/l

blir brakt i berøring med en harpiks IMAC GT 73 under følgende forhold:

- 100 ml av den ovennevnte løsning til 20 ml harpiks, omgivelsestemperatur,
- start pH: 2,07
- slutt pH: 1,98.

En analyse av den fremstilte løsning gir de følgende resultater under de følgende forhold:

Tl : 0,057 g/l, det vil si 1,41 g/l av harpiks
Cd : 5 g/l, det vil si 6,5 g/ av harpiks
As : ikke påvist, det vil si ca. 4 g/l av harpiks.

Denne løsning blir igjen brakt i berøring med harpiks:

- 100 ml av den ovennevnte løsning for 20 ml av harpiks, omgivelsestemperatur,
- start pH: 1,98
- slutt pH: 1,87.

Etter den annen berøring gir analysen av løsningen de følgende resultater:

Tl : 0,006 g/l, det vil si 0,26 g/l av harpiks

Cd : 3,4 g/l, det vil si 8 g/l av harpiks.

Den tilsynelatende fordelingskoeffisient varierer meget mellom de to berøringer ettersom den for talliumet er på 25 under den første berøring og på 43 for den annen, mens den for kadmium er på 1,3 for den første og på 2,3 på den annen.

Selektivitetskoeffisienten mellom kadmium og tallium varierer derimot ikke, ettersom den er på 19 i det første tilfelle og på 18,4 i det annet.

Sink blir ikke fiksert.

Hvert forsøk har blitt utført med ny harpiks.

Eksempel 2

Utskillelse av tallium

Fiksering av tallium

En løsning med den følgende sammensetning:

Tl 240 mg/l

As 270 mg/l

Anioner blanding av ioner av bisulfitt (i likevekt med svovelsyrling), sulfat og bisulfat

blir brakt i berøring med en harpiks IMAC GT 73 under forholdene:

- filtreringshastighet: 6 BV/time
- totalt filtret volum: 50 BV
- start-pH: 8

Etter filtreringen (perkoleringen) inneholder løsningen mindre enn 1 mg/l av tallium og harpiksen har fiksert 13 g/l av tallium.

Eluering av harpiksen

Elueringen utføres med en vandig blanding av svovelsyre som inneholder 20 g/l H₂SO₄.

Etter elueringen inneholder løsningen 5,5 g/l av Tl, tilsvarende en elueringsvirkningsgrad på 91%.

Sementerig av tallium på sinkplate

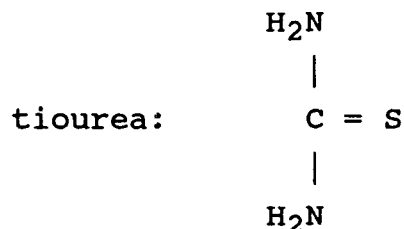
Virkningsgraden er større enn 99% etter 1 time med pH 3.

Eksempel 3

Fiksering av tallium på harpikser. Sammenlignende forsøk.

Forsøkene ble utført for de 2 følgende harpikser:

- harpiks solgt under betegnelsen IMAC TMR (tiolgruppe -S-H) markedsført av firmaet Doulite.
- harpiks solgt under betegnelsen LEWATIT TP 214, markedsført av firmaet Bayer



Den behandlede løsning er en løsning som er sammensatt av:

Tl : 0,64 g/l SO₄ = 25,9 g/l

Cd : 1 mg/l Cl = 6,6 g/l

As : 1 mg/l pH = 9,6

idet elektronøytraliteten er sikret ved hjelp av natriumionet.

Etter en berøring med varighet på 1 time og ved omgivelsestemperatur, mellom 10 ml harpiks og 5 l vandig fase, observerer vi:

IMAC GT 73 (ladning av harpiks: 151 g/l

(Tl i vandig fase: 0,338 g/l

TP 214 (ladning av harpiks: 10 g/l
(Tl i vandig fase: 620 mg/l)

Eksempel 4

En løsning med den følgende sammensetning:

Zn : 140 g/l (i form av ZnSO₄)

Cd : 5 g/l (i form av CdSO₄)

Tl : 0,26 g/l (i form av Tl₂SO₄)

ble filtrert gjennom en kolonne med harpiks IMAC GT 73 med en hastighet på 5 BV/h og ved omgivelsestemperatur.

To forsøk ble utført ved ulike pH-verdier. Etter metning av harpikskolonnen, målte vi ladningen av kadmium, tallium og sink av harpiksen.

Resultater	Tl-fiksert	Cd-fiksert	Selektivitet
forsøk 1 pH=1,5	2,57 g/l	5,94 g/l	8,3
forsøk 2 pH=3	6,89 g/l	27,7 g/l	4,8

Selektiviteten er definert som forholdet mellom to faktorer α/β , idet det er kjent at:

$$\alpha = \frac{(Tl) \ominus \text{organisk}}{(Tl) \ominus \text{vandig}} \quad \beta = \frac{(Cd) \ominus \text{organisk}}{(Cd) \ominus \text{vandig}}$$

Ladningen av sink i harpiksen er tilnærmet null etter at impregneringssubstansen har blitt fjernet.

PATENTKRAV:

1. Fremgangsmåte til ekstraksjon og gjenvinning av tallium fra en løsning som inneholder dette i form av salter av sterke, uorganiske syrer,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et trinn hvor løsningen bringes i berøring med en ionebytteharpiks som har en tiolgruppe, idet redokspotensialet opprettholdes på et reduksjonsnivå og pH-verdien holdes på en verdi som er større enn 1.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den ionebytteharpiks som har tiolgruppen likeledes har nabosulfongrupper.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at løsningen dessuten inneholder salter som er valgt i den gruppe som utgjøres av saltene av sink, kadmium, nikkel, kobolt, bly, vismut og arsen.
4. Fremgangsmåte ifølge et av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at redokspotensialet holdes under en linje som varierer fra 0,6 V ved pH -1 til +0,2 V ved pH 6, og deretter -0,1 V ved pH 13 i redokspotensial/pH - diagrammet.
5. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3 og 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at pH verdien fastholdes på en verdi på mellom 4 og 13 for selektiv fiksering av tallium i forhold til arsen.
6. Fremgangsmåte ifølge et av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at harpiksen regenereres ved eluering av talliumet ved hjelp av en sur løsning med en pH-verdi på mindre enn 1.

7. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3 og 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at harpiksen regenereres ved eluering av arsenet ved hjelp av en basisk løsning med en pH-verdi som er større enn 8.
8. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3, 4, 6 og 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter de trinn å:
- a) fiksure tallium og arsen ved en pH-verdi på mellom 1 og 3, idet arsenet og talliumet er tilstede i en løsning av sink- og/eller kadmiumsulfat,
 - b) eluere tallium ved hjelp av svovelsyre med en normalstyrke på mellom 0,5 og 5,
 - c) eluere arsenet ved hjelp av en alkalisk løsning som er valgt i gruppen av alkalimetallhydroksider og ammoniumhydroksider og alkalimetallkarbonater og ammoniumkarbonater med en pH-verdi som er større enn 8.
9. Fremgangsmåte ifølge et av kravene 3, 4, 6 og 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at arsen og tallium skilles ved den følgende rekkefølge av de trinn å:
- a) bringe løsningen i berøring med harpiksen med en tiolgruppe med en pH-verdi som er mindre enn 1,
 - b) foreta delvis nøytralisering for å bringe løsningen på en pH-verdi på mellom 2 og 5 og i berøring med en annen seng av harpiks av den samme type som den foregående,
 - c) eventuelt foreta en sementering av kadmium til sinkpulver,
 - d) regenerere den harpiks som er ladet med arsen i trinn a) ved hjelp av en alkalisk løsning som er valgt i gruppen av alkalimetallhydroksider og ammoniumhydroksider og alkalimetallkarbonater og ammoniumkarbonater,
 - e) regenerere den harpiks som er ladet med tallium i trinn b) ved hjelp av eluering med svovelsyre med en normalstyrke på mellom 0,5 og 5.