

修正 82.8.5

補 214536

公告本

申請日期	81.8.27.
案 號	21106756
類 別	C02F 1/42

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明
專利說明書(82年5月修正)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	由污流中除去鉍 ^金 重 _A 屬之方法
	英 文	METHOD FOR REMOVING URANIUM HEAVY METAL FROM A WASTE STREAM
二、發明人	姓 名	傑利 A · 派特立吉 Jerry A. Partridge
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	美國 WA99352 里其蘭馬爾休 1817
三、申請人	姓 名 (名稱)	西門斯原子能股份有限公司 SIEMENS NUCLEAR POWER CORPORATION
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國 WA99352 里奇區合恩瑞比得路 2101 號
	代表人 姓 名	唐德 A · 邊納得 (TROND A BJORNARD)

五、發明說明 (I)

技術領域

本發明係關於從廢水流中選擇性地除去重金屬之方法，且尤其關於減少廢流中重金屬含量至 ppm 以下之方法。

背景

重金屬在化學廢物排放流中之濃度為 ppm 範圍時，通常難以除去。例如，鈾加工的廢流中含有約 1-150 ppm 鈾。數種方法適於減少鈾含量至約 150 ppm，例如沉澱或萃取方法。然而，鈾含量愈低則愈難除去。當愈除到 ppm 以下程度時，此尤為真實的，例如除到等於或少於 0.1 ppm 含量。

要除去廢水中之重金屬如鈾至 ppm 以下含量是尤其困難的，因為該廢流典型上含有其他廢物成份，如硫酸鹽、硝酸鹽、氟化物、氯化物及碳酸鹽，會有錯合陰離子之作用而與重金屬形成強錯合物。這些陰離子之存在量可高達或超過 20 克 / 升氟化物、75 克 / 升硫酸鹽、50 克 / 升硝酸鹽、200 克 / 升氯化物、1200 ppm 總碳酸鹽。此使得用習用方法如沉澱、溶劑萃取或離子交換幾乎不可能達成除去重金屬使其含量低於 ppm。尚無一種已知方法可使重金屬如鈾之濃度在工廠程序中之溶液可降至 ppm 以下之程度。若錯合陰離子之濃度在類百 ppm 以上時，則既使用習用之強酸或弱酸陽離子交換樹脂亦無效。

目前所考慮的一個方法係使用濃矽酸鈉沉澱方法。此

五、發明說明 (2)

包括將濃矽酸鈉加至廢流中，矽酸鈉沉澱而使得廢流中之重金屬被清除，及過濾而除去沉澱（其被循環利用或棄置）。上述的方法複雜且需要昂貴之固體處理步驟。

發明概要

本發明之一目的在於提供一種方法，選擇性地減少廢流中之重金屬含量至 ppm 以上含量。

本發明之再一目的在於提供一種離子交換方法，使用含有胺基磷酸性官能基之鉗合樹脂以除去含有錯合陰離子之廢流中的重金屬。

本發明之又一目的在於提供一種方法，減低工廠廢流中鈾含量至非常低之程度。

本發明之這些和其他的目的之達成可經由一種從含有錯合陰離子廢流中除去重金屬之方法，該方法包括：提供一種含有胺基-磷酸性官能基之離子交換樹脂以捕捉重金屬離子，使該樹脂與廢流相接觸而除去重金屬使其含量降至 ppm 以下，使含有樹脂之重金屬與溶析劑相接觸而釋放補獲之重金屬，及樹脂再生而回復使用。

較佳之含有胺基磷酸性官能基之鉗合樹脂如：

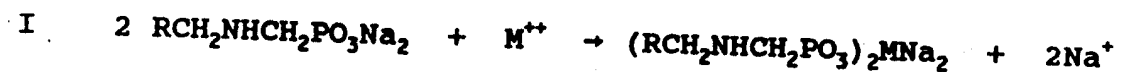
DUOLITE C-467 (Rohm and Haas公司製造) 或 PUROLITE S-940 或 S-950 (Purolite公司製造) 可以使用。發現在高錯合離子存在中，這些樹脂可以除去重金屬如鈾使其含量降至 ppm 以下，但是以前並沒有人知道這些樹脂有如此功用。

五、發明說明 (3)

發明之詳細說明

降低重金屬含量至 ppm 以下之方法係利用一鉗合劑能有效將錯合離子存在中之重金屬除去。為了說明，名詞「重金屬」係包括至少鈾、鋅、鎳、鈷、鈹、鉛、鎢、鈳及鉬。不過，本發明之方法特別適用於除去廢流中之鈾。

較佳之鉗合樹脂為有一胺基磷酸性官能基當作交換處。此基以 $-NH-CH_2-PO_3Na_2$ 表示。這些的樹脂在離子交換中會進行如下反應：



方程式 I 表示金屬離子錯合反應，方程式 II 表示金屬離子釋放反應，方程式表示再生反應。舉例上目的，氟化鈹用為錯合隔離劑，而 M 為一重金屬。

錯合後，用溶析劑使補獲之重金屬釋出，然後以鹼金屬氫氧化物再生樹脂，或用其他適合之再生劑使樹脂回到原先狀態俾再使用。

較佳之樹脂聚合物 (R) 係乙烯芳族共聚物，較佳為交聯聚苯乙烯，且尤其是苯乙烯二乙烯苯共聚物，不同其他有胺基磷酸性官能基之聚合物亦可使用。

五、發明說明 (4)

典型上，樹脂係為珠狀且裝填於管柱中。廢流流經管柱而與樹脂珠相接觸。接觸中，廢流中之重金屬依方程式 I 與該官能基反應，且發生交換，其中重金屬與樹脂形成錯合物並釋出鈉離子。繼續接觸直到達到突破濃度之點。在此突破點，此程序達到一平衡點，即是無法有效再除去重金屬之點。停止流動，用水逆洗管柱，較佳為用去離子水。經由逆流沖洗樹脂而使珠粒補獲之固體被鬆開並除去。

為了從樹脂珠除去重金屬，必須使用強錯合隔離劑，例如重金屬是鈾時。可用之錯合隔離劑係視目標重金屬之化學性而定。對於鈾，則錯合隔離劑較佳為氟化鉍。硫酸鉍、兩者之混合物、濃鹼金屬或碳酸鉍之溶液。礦酸溶液，如鹽酸或硫酸或從樹脂中溶析出某些重金屬，但是不能溶析出其他者如鈾。已經成功地用氟化鉍高離子強度溶液如約 2.5-3.0 莫耳溶液而溶析出鈾。其他溶液包括約 0.5-1.0 莫耳碳酸鈉，及約 2.5 莫耳氟化鉍與 1.5 莫耳硫酸鉍之混合液。

雖然強礦酸溶液未能從樹脂中溶析出鈾，但是在導入錯合隔離劑之前用 3 至 5 次稀礦酸來處理樹脂，例如用約 5% 硫酸或約 10% 鹽酸，接著用水沖洗，的確會增加鈾溶析之效率。在重金屬溶析作業後，用水沖洗珠粒且樹脂再生成原先離子狀，例如用氫氧化鈉使成鈉狀。然後此樹脂可用於新裝填循環。

五、發明說明 (5)

實例 I

將一含有約 0.2-0.5M 氟化鈉、高達 0.1M 氯化鈉、高達 0.2M 硝酸鈉、高達 0.1M 硫酸鈉、0.5-5ppm 鈾、高達 800 ppm 碳酸鹽及 pH 8-12 之溶液通過一含有 DUOLITE C-467 樹脂之管柱。

此試驗管柱係玻璃製且內徑為 2.0 公分。樹脂珠之體積為 0.12 升且高 36 公分。裝填速率為每小時 8 珠體積 (BVs)。溫度為周圍溫度 (約 20°C)。進料中之鈾濃度平均為 1.2 ppm。處理後，鈾含量降低至少於或等於 0.1 ppm。

鈾之突破發生在約 5000 BVs，因此顯示一個製填循環時間長度約 26 天。鈾突破後，用水沖洗管柱俾除去剩餘之進料溶液，然後用水逆洗 / 流體化洗該樹脂床而除去任何從進料溶液聚集於床上之固體。

然後將稀礦酸 (0.5M 硫酸) 通過管柱。此酸處理係視需要選用地，但是其可使鈾之溶析步驟更有效率。然後用水將管柱中之酸沖洗出，且將溶析液 (2.5M 氟化銨與 2M 硫酸銨之混合物) 以 3 BV/hr 速率引入管柱中。25 床體積的溶析液會除去樹脂床中所有的鈾。用水將床中殘餘的溶析液沖洗出，且用 0.5M 氫氧化鈉將樹脂轉變回鈉形式。將管柱中之殘餘氫氧化鈉沖洗出，且此樹脂用水流體化之俾準備下次裝填循環。總溶析 / 再生時間約 15 小時。

五、發明說明 (b)

實例 II

將含有約 0.6M 氟化銨、2M 氫氧化銨、0.4M 硝酸銨及 0.7-1.5ppm 鈾之 118 升溶液通過如實例 1 含有 0.12 升 DUOLITE C-647 樹脂之管柱。溶液流速為每小時 10 BVs，且在 20°C 進行試驗。處理後，從管柱之流出物含有鈾含量少於或等於 0.1ppm。

實例 III

將含有約 0.6M 氟化鈉、0.4M 硝酸鈉、0-0.5M 硫酸鈉、0.6-2ppm 鈾且 pH 約 8-12 之二溶液通過如實例 1 含有 DUOLITE C-467 樹脂之管柱。溶液流速為每小時各 10 與 15 BVs，且進料溶液各為 350 與 880 升，試驗之進行溫度為 40°C。處理後，各流出物中之鈾含量降低至少於或等於 0.1ppm。

本發明之方法有效於存在高達 20 克/升氟化物、75 克/升硫酸鹽、500 克/升硝酸鹽、210 克/升氯化物、1200 ppm 總碳酸鹽在 pH 7-8.5 及 800 ppm 總碳酸鹽在 pH 8.5-12。在全部案例中，離子交換樹脂流出物之鈾含量降低至少於或等於 0.1ppm。本發明實行中，相信這些並不是在錯合陰離子濃度中之上限。這些僅為本方法在錯合陰離子存在中有能力成功作業之代表性例子。

已經證明可用本發明之樹脂使 pH 為 8 且含有 0.9M 硫酸鹽、1M 氟化物、1M 硝酸鹽及 130ppm 鈾之溶液的鈾含量降至 0.1ppm 或更少。從樹脂可除去溶液中重金屬的能力來

五、發明說明 (7)

看，相信 130 ppm 並非為上限。且相信更高之濃度者亦可受有效之處理。

此外，本發明方法可回收及回復補獲之鈾俾再加工使用，而不需要固體處理設施。

用數種其他種類之離子交換樹脂進行如實例 I、II、III 之實驗室級離子交換管柱試驗，以除去溶液中之鈾。以下種類之樹脂無法將該型溶液中之鈾含量降低至少於 1 ppm：大孔性之具有磷酸基官能基的強酸性陽離子樹脂；大孔性之具有羧酸官能基之弱酸性陽離子樹脂；具醯胺二醋酸官能基之鉗合樹脂；具醯胺肟官能基之鉗合樹脂；及具聚胺官能基之鉗合樹脂。

例用上述參考方法可使得化學廢流中之鈾或其他重金屬含量被處理至可接受之程度，以便排放或更進一步於都市處理系統中。因此，此方法對於排放前之化學廢流的處理有重大優點，且尤其優良在於此法係單一步驟操作。本發明係在此藝之一大進展。雖然較佳為使用本發明當作廢水處理之整理步驟，但是相信本發明方法不僅可大量除去重金屬離子且良好地於一次操作中整理去除。因此可用本發明方法處理重金屬含量超過 130 ppm 之廢流。

以上實施例為本發明之較佳實施例，然熟悉技藝之人可做各種均等變化例，但此皆不脫離本發明之範圍。因此，例如，管柱、珠子大小、溶析劑、操作溫度等等皆

五、發明說明(8)

可由熟悉此藝之人決定，但凡此種種之變化皆應包含在本發明之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：由污流中除去鉍重金屬的方法)

一種從含有干擾性陰離子之化學／工業廢流中除去低含量鉍重金屬之方法，該陰離子典型上與鉍重金屬形成強錯合物形式，其方法在於利用具有胺基-磷酸性官能基之離子交換樹脂選擇性地從化學廢流中有效地捕捉鉍重金屬，因此在廢流中之鉍重金屬的含量能降至 ppm 以下。捕捉後，用錯合隔離劑如氟化鉍或硫酸鉍之溶液處理該樹脂使樹脂釋出鉍重金屬。然後用鈉溶液再生該樹脂以回復使用。使用離子交換及含有胺基-磷酸性官能基之樹脂可使鉍重金屬含量降低到少於或等於 0.1 ppm，此對含有相當量的錯合陰離子之廢流而言，實為一具體的減少。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR REMOVING URANIUM HEAVY METAL FROM A WASTE STREAM)

A method for removing low levels of uranium heavy metal from chemical/industrial waste streams containing interfering anions which typically form strong complexes with uranium heavy metals utilizes an ion exchange resin having amino-phosphonic functional groups which selectively capture the uranium heavy metal from the chemical waste stream in an efficient manner such that the amount of uranium heavy metal in the waste stream is reduced to sub-ppm levels. After capture, the resin is treated with a sequestering agent, such as a solution of ammonium fluoride or ammonium sulfate, which releases the uranium heavy metal from the resin. The resin is then regenerated with a sodium solution and returned to service. Utilizing ion exchange and a resin containing amino-phosphonic functional groups allows removal of uranium heavy metal to a level of less than or equal to 0.1 ppm which is a substantial reduction in view of the presence of significant quantities of complexing anions in the waste stream.

附註：本案已向 美國 (地區) 申請專利、申請日期： 案號： 07/762.298
1991.9.19

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

第 81106756 號「由污流中除去鈾重^金屬之方法」專利案
(82年 5 月 修正)

1. 一種從含有錯合陰離子之廢流中除去鈾重金屬離子的方法，包括：

用一含有胺基-磷酸基之離子交換樹脂以捕捉鈾重金屬離子，

使該樹脂與廢流接觸以降低鈾重金屬離子濃度至 ppm 以下，

用錯合隔離劑接觸溶析樹脂，然後使樹脂再生以便用於另一循環；

其中離子交換樹脂係具有胺基-磷酸性官能基之苯乙烯二乙烯苯之共聚物或具有胺基-磷酸性官能基之交聯聚苯乙烯聚合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中錯合隔離劑係選自氟化銨、硫酸銨、碳酸鈉及其混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在接觸錯合隔離劑之前尚包括用稀礦酸處理該樹脂。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中廢流之初鈾重金屬濃度為 1-130 ppm。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中廢流之初鈾重金屬濃度為 1-50 ppm。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中廢流在處理後之鈾重金屬濃度少於1 ppm。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中廢流在處理後之鈾重金屬濃度少於0.1 ppm。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中廢流在處理後之鈾重金屬濃度少於或等於0.1 ppm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線