



Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3499/88

(51) Int.Cl.6

C 02 F 1/62

(22) Indleveringsdag: 24 jun 1988

C 02 F 9/00

(41) Alm. tilgængelig: 27 dec 1988

C 22 B 43/00

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 28 aug 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 jun 1987 DE 3721141

(73) Patenthaver: \*Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH; Postfach 3640; 7500 Karlsruhe, DE

(72) Opfinder: Michael \*Metzger; DE, Hartmut \*Braun; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til kviksølvgenvinding fra kviksølvholdigt vaskevand

(56) Fremdragne publikationer

EP offentl.skr.nr. 97478 A2

DE offentl.skr.nr. 3347385 A1

DE patent nr. 2613128 C2

US patent nr. 3039865

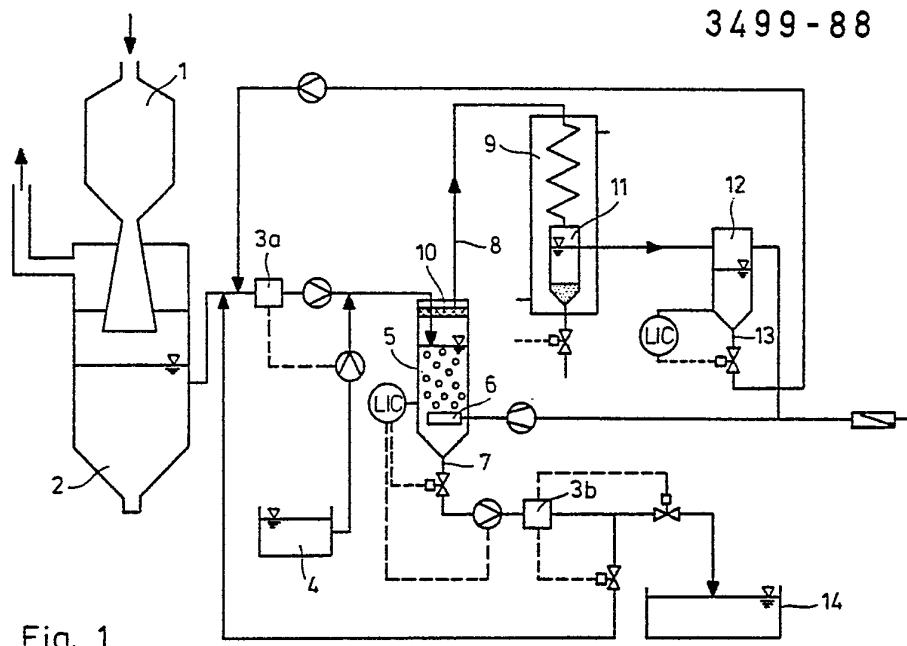
(57) Sammendrag:

3499-88

Kviksølv genvindes fra kviksølvholdigt vaskevand fra forbrændingsanlæg, som mindst indeholder en røggasvådvasker til tilbageholdelse af skadelige stoffer, ved, at

- a) strømmen af vaskevand, som indeholder kviksølv, kemiske forbindelser deraf og andre skadelige stoffer, kontinuerligt bringes i kontakt med et reduktionsmiddel,
- b) det kemisk bundne kviksølv i vaskevandet indeholdende de skadelige stoffer ved hjælp af dette reduktionsmiddel ved forhøjet temperatur overføres i den metalliske tilstand,
- c) det derved dannede metalliske kviksølv fjernes ved kontinuerlig tilledning af bærergas fra det opvarmede vaskevand,
- d) den kviksølvholdige bærergas gennemstrømmer en afkølet separator, hvori kviksølvet udkondenseres og således fjernes fra bærergassen,
- e) den af kviksølv befriede bærergas kontinuerligt atter føres til vaskevandet indeholdende det metalliske kviksølv svarende til trin c).

Kviksølv kan genvindes kvantitativt, og fremgangsmåden kan integreres optimalt i forbrændings- og røggasrensningsfremgangsmåden. Driftsomkostningerne ved anlægget øges ikke væsentligt.



Opfindelsen angår en fremgangsmåde til kviksølvgen-  
vinding fra kviksølvholdigt vaskevand fra forbrændingsanlæg,  
som har mindst én røggasvådvasker til tilbageholdelse af  
skadelige stoffer, ved hvilken fremgangsmåde

- 5 a) strømmen af vaskevand, som indeholder kviksølv, kemiske forbindelser deraf og andre skadelige stoffer, kontinuerligt bringes i kontakt med et reduktionsmiddel,
- 10 b) det kemisk bundne kviksølv i vaskevandet indeholdende de skadelige stoffer ved hjælp af dette reduktionsmiddel ved en temperatur på 25-55°C overføres i den metalliske tilstand,
- c) det derved dannede metalliske kviksølv fjernes ved kontinuerlig tilledning af bærergas fra det opvarmede  
15 vaskevand, og
- d) den kviksølvholdige bærergas gennemstrømmer en afkølet separator, hvori kviksølvet udkondenseres og således fjernes fra bærergassen.

En sådan fremgangsmåde er kendt fra EP offentlig-  
20 gørelsesskrift nr. 0.097.478.

Ved forbrændingen af kviksølvholdigt affald i et affaldsforbrændingsanlæg af middelstørrelse frigives der årligt op til 500 kg kviksølv i spildgassen. Ved en våd røggasvask kan dette tungmetal kvantitativt overføres fra spild-  
25 gassen til det sure røggasvaskevand.

Med henblik på denne kviksølvtransport opstår der i tiltagende grad både ud fra økologiske og økonomiske synspunkter et behov for en genvinding af det værdifulde kviksølv fra vaskevandet. Derved skal man stræbe efter en genvinding  
30 direkte på stedet for dannelsen, dvs. i selve forbrændingsanlægget. Såvidt muligt skal røggasvasken og genvindingsprocessen tillige være umiddelbart forbundet med hinanden. Grænseværdien, fastsat af lovgiverne, for kviksølv på 0,05 mg/liter i spildevand skal kunne overholdes.

35 De til teknikkens stadi svarende fremgangsmåder til fjernelse af kviksølv fra røggasvaskevand gennemføres ikke

med henblik på en direkte genvinding af kviksølv, men for at overholde den ved lov fastsatte grænseværdi.

Til rensning af røggasvaskevand udfældes kviksølv på gængs måde ved tilsætning af egnede udfældningsmidler fra  
5 den vandige fase.

Som særligt effektivt og billigt udfældningsmiddel kendes trimercaptotriazin (TMT).

Anvendelsen sker på den måde, at TMT efter neutralisering af det sure vaskevand tilsættes, og kviksølv fældes ud  
10 som metalorganisk inklusionsforbindelse. Isoleringen af fældningsproduktet sker diskontinuerligt. På grund af de høje tungmetalkoncentrationer opbevares fældningsproduktet sammen med neutraliseringslammet på en losseplads for særligt affald.

15 En genvinding af kviksølvet er kun mulig under anvendelse af store fremgangsmådetekniske resurser og gennemføres således heller ikke.

Foruden den beskrevne udfældningsfremgangsmåde har man allerede i årevis til rensning af kviksølvholdigt vand  
20 anvendt specielle ionbyttere. Til fjernelse af kviksølv, som foreligger i chloridholdige sure opløsninger som kompleks chlormercurat-ion, har frem for alt de stærkt basiske anionbyttere opnået en særlig betydning. Ved anvendelse af ionbyttere kan man ikke blot rense kviksølv til under afgivelsesgrænseværdien, men det er på grund af ionbytternes  
25 selektivitet i princippet ligeledes muligt at genvinde kviksølvet.

Af økonomiske årsager har ionbytterfremgangsmåden hidtil ikke vundet indpas ved rensning af kviksølvholdigt  
30 røggasvaskevand. Driftsomkostningerne er væsentligt højere end ved udfældningsfremgangsmåden. Oparbejdningen af den kviksølvholdige ionbytter og dermed også genvindingen af kviksølv er ikke mulig i selve forbrændingsanlægget og forårsager et yderligere fremgangsmådetekniske resurseforbrug  
35 og udgør dermed en yderligere omkostningsfaktor.

Til udnyttelse af de i affaldet indeholdte råstof-

reserver, men ligeledes for at undgå unødvendige miljøbelastninger, er det på længere sigt uomgængeligt at genanvende det værdifulde kviksølv.

Formålet med opfindelsen er således at tilvejebringe en fremgangsmåde af den i det foregående angivne art, hvormed det i røggasvaskevand i forbrændingsanlæg indeholdte kviksølv på simpel måde kan genvindes kvantitativt, hvilken fremgangsmåde skal kunne integreres optimalt i forbrændings- og røggasrensningens fremgangsmåden og desuden være så økonomisk, at anlæggets driftomkostninger ikke forøges væsentligt.

Dette formål opnås ifølge opfindelsen ved, at den for kviksølv befriede bærergas kontinuerligt atter føres til vaskevandet indeholdende det metalliske kviksølv svarende til trin c).

De i røggasvaskevandet foreliggende Hg-I- og Hg-II-ioner overføres ved hjælp af egnede reduktionsmidler til elementartilstanden.

Eksempelvis kan man som reduktionsmiddel anvende tin-II-chlorid i saltsur opløsning.

Omsætningsgraden bestemmes af det støkiometriske forhold mellem tin-II-chlorid og kviksølv. Ved tilsætning af 1,6 g  $\text{SnCl}_2$  pr. g i røggasvaskevand foreliggende kviksølv er en fortynding til under afgivelsesgrænseværdien på 0,05 mg Hg/liter i kontinuerlig drift mulig (jfr. eksempel 1). Det bemærkes i denne sammenhæng, at der i opløsningen kan foreligge såvel monovalent som divalent kviksølv. I tilfælde af divalent kviksølv forbruges den dobbelte mængde reduktionsmiddel, og den foranstående angivelse af 1,6 g  $\text{SnCl}_2$  pr. g kviksølv referer til forholdene ved i praksis forekommende, fra forbrændingsanlæg hidrørende vaskevand, hvori der normalt forekommer såvel Hg(I)- som Hg(II)-forbindelser. Omsætningen af  $\text{SnCl}_2$  og kviksølvsalte forløber med høj reaktionshastighed. Selv under ugunstige betingelser er det tilstrækkeligt med en kontakttid på 40 sekunder (jfr. eksempel 3). Det dannede elementarkviksølv er flygtigt og uopløseligt i ikke-oxiderende syrer. Det kan derfor uddrives ved

hjælp af tilledning af en bærergas. Ved en temperaturforhøjelse under kviksølvreduktionen begunstiges ikke kun dannelsen af elementarkviksølv, men ligeledes uddrivelsen af kviksølvet fra opløsningen ved hjælp af bærergassen.

5 En emission af kviksølvdampe i forbindelse med røggasvaskevandsbehandlingen hindres ved, at bærergassen kontinuerligt recirkuleres i et lukket kredsløb. Dette betyder, at bærergassen ledes ind i vaskevandet, der indeholder de skadelige bestanddele, her optager det metalliske kviksølv,  
10 igen afgiver det optagne kviksølv i en afkølet absorptionsbeholder og derpå på ny ledes ind i det skadelige stoffer indeholdende vaskevand. Fordelen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består således i, at selv når der i absorptionsbeholderen kun fraskilles en brøkdel af kviksølvet, afgives  
15 der intet kviksølv til omgivelserne, eftersom bærergassen ikke føres til omgivelserne, men recirkuleres.

En yderligere fordel består i, at når bestanddele af bærergassen, f.eks. oxygenet fra luften, reagerer med reduktionsmidlet, optræder der ved fremgangsmådens videre forløb  
20 intet højere forbrug af reduktionsmiddel, eftersom de reagerende bestanddele af bærergassen herved fjernes.

Disse fordele opnås ikke ved den fra EP offentliggørelsesskrift nr. 0.097.478 kendte fremgangsmåde, fordi bærergassen her afgives til omgivelserne. Herved udkondenses  
25 der først kviksølv, og bærergassen renses yderligere med en organisk harpiks. Kviksølvet fremkommer her to steder, dels i køleren som flydende metal, og dels bundet til harpiksen. Der er således risiko for, at der med bærergassen afgives restmængder af kviksølv til omgivelserne.

30 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan integreres optimalt i røggasrensningen i et forbrændingsanlæg.

På tegningen viser

fig. 1 et røggasrenseanlæg med tilknyttet genvindingsanlæg for kviksølv i vaskevandet til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og  
35

fig. 2 et forsøgsanlæg til udøvelse af fremgangsmåden.

Reduktionsmidlet 4 doseres til det ved røggasvaskeren 1 dannede sure vaskevand 2, hvis kviksølvindhold løbende kan måles ved hjælp af en kviksølvmonitor 3a, i et til kviksølvreduktion tilstrækkeligt stort støkiometrisk forhold fra forrådsbeholderen. Ved anvendelse af tin-II-chlorid som 5 reduktionsmiddel er dette forhold 2,0. Opløsningsmiddelblandingen ledes derpå ind i en uddriverenhed 5 til frigivelse af kviksølv. I forbindelse med denne enhed kan det eksempelvis dreje sig om en udefra opvarmet glascylinder, til hvilken 10 der ved hjælp af en indbygget fritte 6 kan ledes finfordelt bærergas (boblekolonne). Standhøjden af reaktionsopløsningen i boblekolonnen vælges således, at den gennemsnitlige opholdstid af reaktanterne i den med gassen gennemskyllede zone mindst er 40 sekunder. Standhøjden kan reguleres ved 15 hjælp af afløbsstrømmen 7 af det kviksølvfrie vaskevand. Den fra spildevandet frigivne kviksølvdamp ledes ved hjælp af bærergassen 8 ind i en kondensator 9. For at holde kondensatdannelse og dermed også kølekapaciteten ubetydelig er der ved gasudgangen af uddriverenheden indbygget en dråbeudskiller 10. Bærergassens rumfang vælges således, at kviksølvet i den ligger under mætningsgrænsen. Ved indgangen til kondensatoren skal gastemperaturen kun ligge 10-20°C over kviksølvdugpunktet. Gasudgangstemperaturen skal være 20 så lav som mulig for at holde Hg-restindholdet i bærergassen så lavt som muligt. Kondensatoren kan eksempelvis bestå af rørkondensatorer. I en opsamlingsbeholder 11 udskilles foruden rent kviksølv ligeledes kondenseret vanddamp. Mens kviksølvet på grund af den højere massefylde samler sig på bunden af beholderen og derfra kan udtages, kommer det ovenstående kondenserede vand og bærergassen ind i en efterkoblet 30 gas-væske-separator 12. Ved et eventuelt for højt Hg-restindhold ledes kondensatet 13 tilbage til det ubehandlede vaskevand.

Bærergasstrømmen køres i kredsløb i et lukket system. 35 Derved undgås for det første emissionen af kviksølvdamp fra anlægget. For det andet har denne fremgangsmåde den fordel,

at det ikke er nødvendigt med noget yderligere reduktionsmiddelforbrug som følge af det ved anvendelsen af frisk luft tilstedeværende oxygen.

Afløbsstrømmen 7 af det kviksølvfri vaskevand gennemstrømmer en kviksølvmonitor 3b og neutraliseres i en samlebeholder 14.

Køleanlægget for kondensatoren 9 kan kobles sammen med uddrivningsenheden 5 således, at den i kondensatorens kuldmaskine optrædende spildvarme kan anvendes til opvarmning af reaktionsopløsningen.

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de følgende eksempler. Alle eksempler gennemføres med den i fig. 2 angivne forsøgsopstilling.

Forsøgsapparatet består af et forlag til kviksølvopløsningen 2, en kondensator 9, en opsamlingsbeholder 11, en gas-væske-separator 12, en vaskeflaske 15, en tørringsindretning 16 og en gennemløbsmåler 17. Som reduktionsmiddel anvendes en opløsning af  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i fortyndet saltsyre. Den saltsure kviksølvopløsning 2 samt uddrivningskarret 5 opvarmes til den ønskede forsøgstemperatur. Med en kulde-termostat indstilles den til kondensering af kviksølvdamperen nødvendige temperatur på  $5^\circ\text{C}$  i køleanordningen 9. Doseringen af kviksølvopløsningen og reduktionsmidlet 4 samt fjernelsen af reaktionsopløsningen 7 sker ved kontinuerlig drift.

25

#### Eksempel 1

Til en kviksølvholdig opløsning ( $\text{C}_{\text{Hg}} = 5 \text{ mg/liter}$ ) doseres reduktionsmidlet i forskellige støkiometriske forhold. Reaktionstemperaturen er  $55^\circ\text{C}$ , og reaktanternes opholdstid er 60 sekunder. Til kviksølvuddrivning ledes der en bærergasstrøm med et gennemstrømningsvolumen på 140 liter/time gennem reaktionsbeholderen.



TABEL I

	$c_{\text{SnCl}_2}/c_{\text{Hg}}$	$c_{\text{Hg}}$ -udløb
	1,2	0,9 mg/l
	1,3	0,5 mg/l
5	1,4	0,3 mg/l
	1,6	<0,1 mg/l

Eksempel 2

10 Kviksølvuddrivningen foretages fra en kviksølvholdig opløsning ( $c_{\text{Hg}} = 5$  mg/liter) i nærværelse af forskellige  $\text{SnCl}_2$ -indhold ved forskellige reaktionstemperaturer. Reaktanternes opholdstid er 60 sekunder, og bærergassens gennemstrømningsvolumen er 170 liter/time.

15

TABEL II

Temperatur	$c_{\text{Hg}}$ (mg/l)					
	°C	a	b	c	d	e *
	25	<0,1	0,2	0,4	0,8	1,8
	45	<0,1	0,1	0,4	0,9	1,3
20	55	<0,1	<0,1	0,3	0,5	0,9

$c_{\text{SnCl}_2}/c_{\text{Hg}}$ : a = 1,7; b = 1,6; c = 1,4; d = 1,3; e = 1,2.

Eksempel 3

25 Kviksølvuddrivningen foretages fra en kviksølvholdig opløsning ( $c_{\text{Hg}} = 5$  mg/liter) med et støkiometrisk forhold på 1,6 og en reaktionstemperatur på 55°C ved forskellige opholdstider for reaktanterne. Bærergasstrømmen er 140 liter/time.

30

TABEL III

	Opholdstid/s	$c_{\text{Hg}}$ -Udløb
	0	5,0 mg/l
	10	0,3 mg/l
35	40	<0,1 mg/l

Eksempel 4

Kviksølvuddrivningen foretages fra røggasvaskevand i et forbrændingsanlæg ( $c_{\text{Hg}} = 5 \text{ mg/liter}$ ) efter tilsætning af  $\text{SnCl}_2$ . Reaktionstemperaturen er  $55^\circ\text{C}$ , reaktanternes opholdstid er 60 sekunder, og bærergassens gennemstrømningsvolumen er 140 liter/time.

TABEL IV

	$c_{\text{SnCl}_2}/c_{\text{Hg}}$	$c_{\text{Hg}}\text{-Udløb}$
10	1,6	0,7 mg/l
	1,7	0,2 mg/l
	1,8	<0,1 mg/l

P A T E N T K R A V .

1. Fremgangsmåde til kviksølvgenvinding fra kviksølvholdigt vaskevand fra forbrændingsanlæg, som har mindst én røggasvådvasker til tilbageholdelse af skadelige stoffer,  
5 ved hvilken fremgangsmåde

- a) strømmen af vaskevand, som indeholder kviksølv, kemiske forbindelser deraf og andre skadelige stoffer, kontinuerligt bringes i kontakt med et reduktionsmiddel,
- 10 b) det kemisk bundne kviksølv i vaskevandet indeholdende de skadelige stoffer ved hjælp af dette reduktionsmiddel ved en temperatur på 25-55°C overføres i den metalliske tilstand,
- c) det derved dannede metalliske kviksølv fjernes ved  
15 kontinuerlig tilledning af bærerogas fra det opvarmede vaskevand, og
- d) den kviksølvholdige bærerogas gennemstrømmer en afkølet separator, hvori kviksølvet udkondenseres og således fjernes fra bærerogassen, k e n d e t e g n e t ved,  
20 at
- e) den for kviksølv befriede bærerogas kontinuerligt atter føres til vaskevandet indeholdende det metalliske kviksølv svarende til trin c).

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der som reduktionsmiddel anvendes i fortyndet  
25 saltsyre opløst tin-II-chlorid, som sættes til vaskevandet i overstøkiometrisk mængde, fortrinsvis 1,5-2 g  $\text{SnCl}_2$  pr. g i vaskevandet indeholdt kviksølv.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at spildvarmen fra køleanlægget til kviksølvudskilleren anvendes til opvarmning af reaktionsopløsningen.  
30

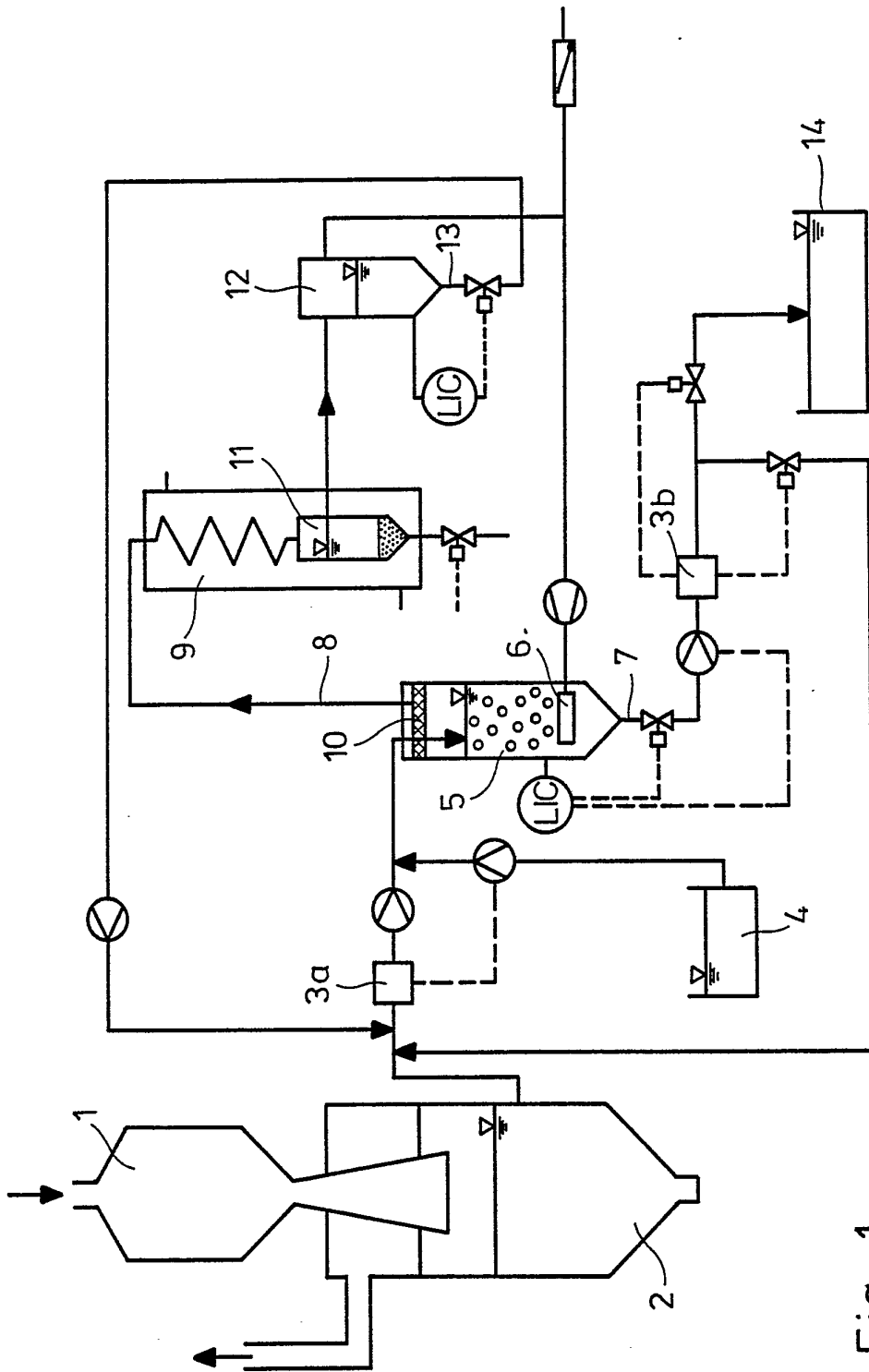


Fig. 1

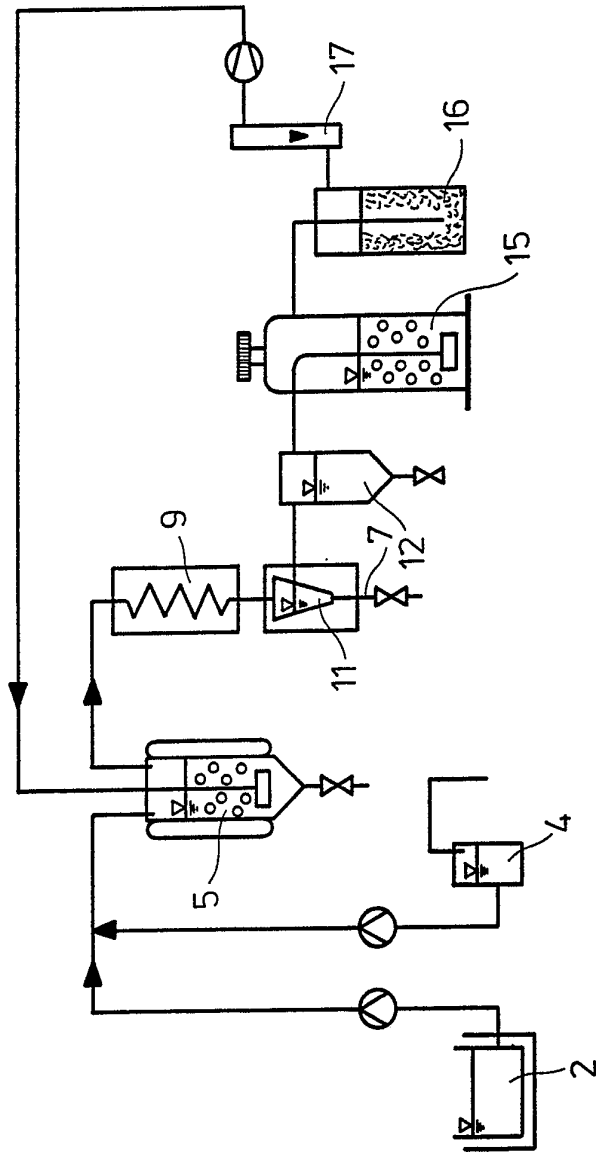


Fig. 2