

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

Blindern

0-29/77

IONEBYTTEBEHANDLING

AV SØLVHOLDIG AVLØPSVANN, KODAK NORGE A/S

Blindern, 19 . november 1977

Saksbehandler: Øivind Tryland

Instituttetsjef: Kjell Baalsrud

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side:
1. INNLEDNING	4
2. SAMMENSETNING TIL AVLØPSVANN	4
3. VALG AV IONEBYTTERMATERIALE (RESIN) OG REGENERERINGSMIDDEL	6
4. PRAKTISKE FORSØK MED IONEBYTTER	8
4.1 Utstyr benyttet	8
4.2 Regenereringsmiddel; løsninger av teknisk natrium tiosulfat	10
4.3 Eksperimentelle betingelser og utførelse	11
4.4 Biologisk vekst	12
4.5 Farge til resin og regenerater	13
5. RESULTATER	13
5.1 Utbytting med Lewatit M500	13
5.2 Utbytting med Lewatit MP62	13
6. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER	27
7. LITTERATURLISTE	28

FIGURFORTEGNELSE

Fig. 1. Skisse av utstyr	9
" 2. Fargefoto av kolonne med brukt resin, Lewatit MP62	10
" 3. Sølvinnhold i effluent. Sterkt basisk resin, Lewatit M500	15
" 4. Sølvinnhold i effluent. Svakt basisk resin, Lewatit MP62	16-17
" 5. Sølvinnhold i regenerater, Lewatit MP62	18
" 6. Kapasitet til Lewatit MP62 som funksjon av antall utbyttinger og regenereringer	19

TABELLFORTEGNELSE

	Side:
1. Analyser av avløpsvann brukt i forsøk	5
2. Resiner anbefalt av Bayer AG	7
3. Konsentrasjoner til tiosulfatløsninger	11
4. Resultater fra forsøk med Lewatit M500	20
5. Kapasitet til Lewatit M500 for opptak av sølv-tiosulfat i skyllevann	21
6. Belastning og gjenvinning av sølv, Lewatit M500	21
7. Resultater fra forsøk med Lewatit MP62	22-24
8. Kapasitet til Lewatit MP62 før og etter regenereringer	25
9. Belastning og gjenvinning av sølv, Lewatit MP62	25
10. Forbruk av teknisk natriumtiosulfat ved regenereringene	26

1. INNLEDNING

KODAK NORGE A/S henvendte seg i januar 1977 til NIVA angående bruk av innbytter for fjerning av sølv i avløpsvann fra fotofremkalling. Bakgrunnen for dette var at bedriften søker om konsesjon for utslipp av avløpsvann for det nye fotolaboratoriet på Mastemyr, Oppegård kommune.

Ved fotofremkallingen blir ureagert sølv i filmen løst ut med tiosulfatløsning. Sølv i avløpsvannet foreligger derfor hovedsakelig som oppløste sølv-tiosulfatforbindelser; $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ og $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Svært lite sølv vil foreligge som frie sølvioner.

Sølv kan i prinsippet fjernes ved ionebytting. Da byttes sølvtiosulfationer med andre negativt ladete ioner i ionebytteren og sølv sitter igjen i ionebyttermassen. Man må imidlertid gå ut fra at andre negativt ladete ioner som finnes i avløpsvannet som f.eks. sulfat, vil redusere ionebytterens kapasitet til å ta opp sølv.

Bedriften ville vite om sølv i avløpsvann fra fotolaboratoriet på Valler lar seg fjerne ved ionebytting og om tiosulfat kan brukes for regenereringen av ionebytteren. Forsøkene er utført i laboratorieskala med en sterkt basisk og en svakt basisk anionbytter. For å undersøke endring av kapasiteten til å ta opp sølv (egentlig sølv-tiosulfat), er det foretatt langtidsforsøk med den ene anionbytteren.

2. SAMMENSETNING TIL AVLØPSVANN

Analyseresultater for avløpsvann som er brukt i forsøkene, er vist i tabell 1. Prøvene er tatt av skyllevannet fra 2 papirmaskiner når disse var i drift. Sølvkonsentrasjonene i skyllevannet er høyere enn i det samlede prosessavløp fra bedriften. Skyllevannets sølvinnhold har stort sett vært i området 6 - 30 mg Ag/l (NIVA-rapport 0-192/73. 14.7.1977. E.R. Iversen).

Sølvinnholdet i prøvene av skyllevannet som er brukt i undersøkelsen, var på 26, 11, 16 og 9,6 mg Ag/l.

Skyllevannet inneholder rester av kjemikalier brukt i prosessene: karbonat, sulfat, sulfitt, tiosulfat, EDTA, eddiksyre, sitronsyre m.m.

Tabell 1. Analyser av avløpsvann brukt i forsøk.

Skyllevann fra papirmaskiner. Kodak Norge A/S.

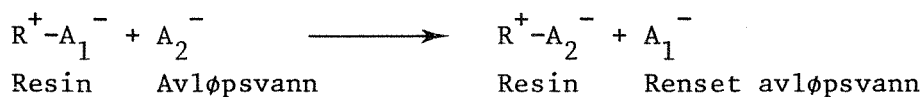
Prøver mottatt 1977 Komponent	22. mars	28. april	10. mai	1. juni
Surhetsgrad, pH	7,9		6,9	
Konduktivitet, $\mu\text{S}/\text{cm}$	1057		1688	
Suspendert tørrstoff, mg/l	0,3			
Suspendert gløderest, mg/l	0,1			
Total organisk karbon, mg C/l	158		250	
Uorganisk karbon, mg C/l	9			
Sulfat mg SO_4/l	110		98	
Tiosulfat mg $\text{S}_2\text{O}_3/\text{l}$	411			
Jern mg Fe/l	27,5		45	
Kalsium mg Ca/l	4,1			
Klorid mg Cl/l	440			
Sølv x) mg Ag/l	26	11	16	9,6

x) Sølv foreligger hovedsakelig som $\text{Ag S}_2\text{O}_3^-$ og $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ forbindelser.

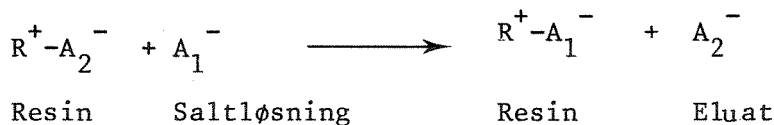
3. VALG AV IONEBYTTERMATERIALE (RESIN) OG REGENERERINGSMIDDEL

Ioner i vann kan fjernes med ionebytter. Negativt ladete ioner (anioner) tas opp av ionebyttermaterialer (resiner) som er positivt ladete (utbyttingen). Neste trinn er å fjerne de adsorberte anioner. Det kan gjøres ved å behandle ionebyttermaterialet med en konsentrert saltløsning. Anioner i saltløsningen byttes da ut mot de først adsorberte ioner (regenerering). På denne måten kan man få en konstantert løsning av det stoff man ønsker å fjerne. Reaksjonene foretas oftest i kolonner fylt med resinen. Prinsippet kan illustreres slik:

Utbytting:



Regenerering:



For sterk basisk ionebytter er vanligvis $R = \left[-N(CH_3)_2 R' \right]^+$

For svakere basisk ionebytter er vanligvis $R = \left[-NH_2 R'' \right]^+$

Ved fjerning av sølv-tiosulfat er $A_2 = Ag S_2O_3^-$, $Ag (S_2O_3)_2^{3-}$ og andre typer anioner.

Når man regenererer med en saltløsning av natriumtiosulfat er $A_1 = S_2O_3^{2-}$. I ubrukte anionbyttere er motionene, A_1 ofte klorid (Cl^-) eller hydroksyl (OH^-). Det vil derfor være nødvendig med en forbehandling for å overføre ionebytteren på tiosulfat-form.

Det finnes mange typer ionebyttermaterialer på markedet. En bestemt type resin har omtrent samme grunnstruktur og i praksis samme utbyttingsegenskaper selv om den er laget av forskjellige firmaer.

KODAK NORGE A/S har fått anbefalt av Bayer AG å teste tre typer resiner i forbindelse med fjerning av sølv i avløpsvann fra fotofremkalling.

Tabell 2. Resiner anbefalt av Bayer AG

Merke	Lewatit M 500	Lewatit MP62	Lewatit OC1014
Type	Sterk basisk	Svakt basisk Makroporøs	Forsøksprodukt
Kapasitet ^{x)}	Tot. kapasitet våt resin 1,6 val/l	Tot. kapasitet våt resin 1,9 val/l	-
Regenereringsmiddel	10% NH ₃	10% NH ₃ eller 10% NaCl eller 10% NaNO ₃	Løsning av 10% KCN og 1% KOH

x) Kapasiteter ifølge Dorfner, K. : Ionenaustauscher. W de Gruyter, 1970 1970, s. 290.

Forsøkene ble gjort med to typer resiner, Lewatit M500 og MP62. Det ble også valgt å bruke teknisk natriumtiosulfatløsning til regenereringsmiddel. Bruk av de typer regenereringsmiddel som er foreslått av Bayer AG (tabell 2) kan medføre nye problemer i forbindelse med eventuell elektrolyse av sølv eller utslipp av regenereringsmiddel.

I litteraturen har ionebytting vært omtalt i forbindelse med gjenvinning av sølv i avløp fra fotolaboratorier og resirkulering av vann. Metoden har imidlertid funnet begrenset anvendelse, noe som delvis skyldes at regenereringen av ionebytteren ikke er tilstrekkelig for å være økonomisk fordelaktig (Degenkolb og Scobey, 1977). Ved nyutvidet metodikk har man imidlertid i USA oppnådd gunstige resultater for behandling av sølvholdige avløp fra fikserbad med mer enn 3 mg Ag/l. Sølv i regeneratet ble gjenfunnet elektrolyttisk (Degenkolb og Scobey 1977).

Arden, 1968, nevner at sølv-tiosulfat kan fjernes med anionbytter og resin kan regenereres med konsentrert tiosulfat-løsning. Bayer AG og Akzo Chemie har imidlertid opplyst at regenereringen ikke vil være tilstrekkelig når man bruker tiosulfat. Dorfner, 1970, nevner også at sølv-

tiosulfat i avløp fra fotolaboratorier kan fjernes med en sterkt basisk resin, men regenereringen må foretas med en alkalisk cyanidløsning.

Sølvholdig avløpsvann fra overflatebehandling av metaller kan ifølge Hartinger, 1976, behandles med en svakt basisk anionbytter på hydroksylform. Det oppgis at kapasiteten til ionebytteren vil være mellom 50 og 75 g Ag/l resin når regenerering foretas med en alkalisk cyanidløsning.

I forsøkene tok vi ikke sikte på å bruke cyanidløsninger til regenereringen da dette vil kreve en avgiftning av cyanid i et eget anlegg. De andre regenereringsmiddel nevnt i tabell 2 vil kanskje også føre til problemer. Det ble derfor besluttet å bruke konsentrerte løsninger av natriumtiosulfat til alle regenereringene.

Ved elektrolyttisk gjenvinning av sølv fra brukte fikserbad spaltes sølv-tiosulfat og sølv utfelles på katoden. Vanlig praksis ved fotolaboratorier har vært at elektrolysen foregår inntil det er ca. 0,5 g Ag/l igjen i løsning (Gyori og Scobey, 1972).

Sølv kan også gjenvinnes i en uedel form ved tilsetning av kjemikalier og felle ut sølvoksyd eller sølvsulfid (Hahn og Meyer, 1971). En annen form for utfelling/elektrolyse er å bruke stålullbehandling. Da felles ut et sølvholdig slam som kan raffineres. Restinnholdet av sølv i vannet vil imidlertid være ganske høyt.

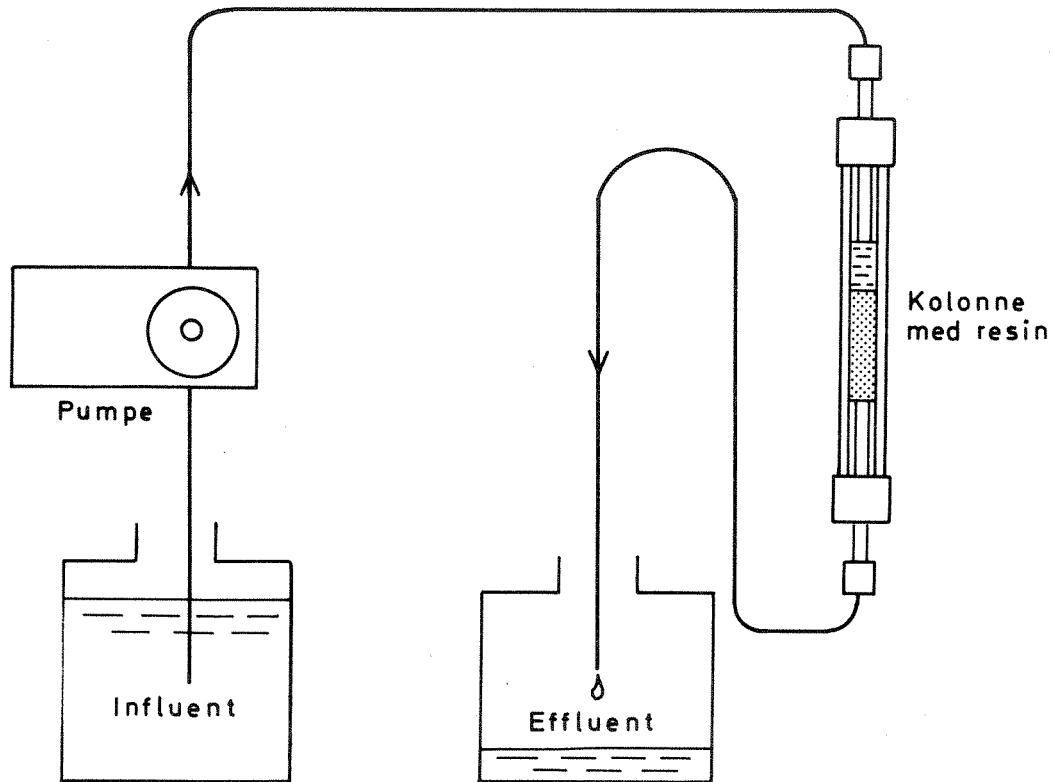
Spørsmål i forbindelse med gjenvinning av metallisk sølv fra regenerater er imidlertid ikke tatt opp i denne rapporten.

4. PRAKTISKE FORSØK MED IONEBYTTER

4.1 Utstyr benyttet

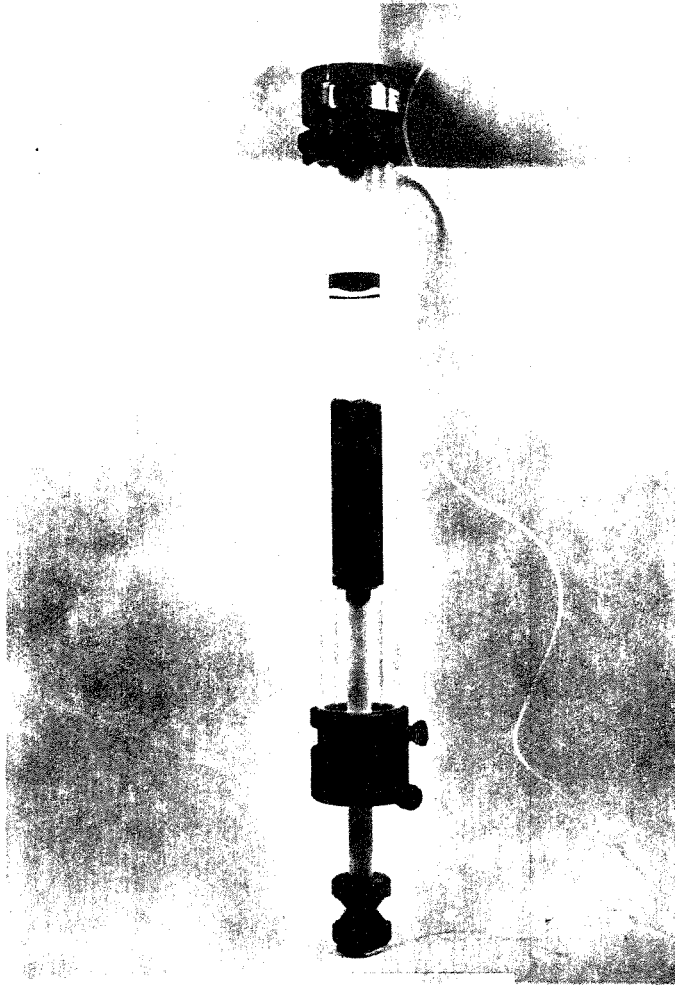
Utstyret er skissert i figur 1. Det er en glasskolonne med ionebyttermateriale, peristaltisk-pumpe med trinnløs regulering av pumpehastighet samt plastslanger mellom kolonne og kanner for behandlet (effluent) og ubehandlet (influent) vann.

Fig.1 Skisse av utstyr



Den indre diameter i glasskolonnen er 2,6 cm. I bunn og topp er det pakning/filtre som fordeler vannet jevnt over rørets tverrsnitt. Resin holdes på plass av stempler i bunn og topp som kan varieres opp eller ned etter behov. Luft i kolonnen kan fjernes ved å løsne på det øvre stemplet.

Figur 2 viser et fargefoto av kolonnen med resin.



Figur 2. Fargefoto av kolonne med brukt resin, Lewatit MP62.

4.2 Regenereringsmiddel; løsninger av teknisk natrium tiosulfat.

Løsningene av tiosulfat brukt til regenereringene ble laget av teknisk natriumtiosulfat og springvann. Først ble det benyttet løsning på 10% (prosenten angir forholdet mellom innveid mengde (kg) teknisk natriumtiosulfat og volumet (l) vann).

Før bruk måtte løsningene filtreres for å fjerne forurensninger (brune fnokker). Leverandøren av teknisk tiosulfat (Tollef Bredal A/S) har opplyst at varen kom fra DDR og inneholdt en del forurensninger.

En 50% løsnings hadde en tetthet på ca. 1,4 kg/l. Det viste seg at resinen fløt opp i kolonnen ved regenerering med denne løsningen, men ikke med de svakere løsningene, jfr. tabell 3.

Tabell 3. Konsentrasjoner til tiosulfatløsninger

<u>Vekt</u> <u>Volum</u> %	10	20	30	50
Kg teknisk vare pr. 1 løsning	0,14	0,3	0,4	0,7

4.3 Eksperimentelle betingelser og utførelse

I alle forsøkene var volumet av ionebyttermasse 50 ml oppmålt som tørr resin i en målesylinder. Utbyttet ble først undersøkt med den sterkt basiske anionbytter, Lewatit M500. Den samme porsjonen resin ble brukt i alle forsøkene med Lewatit M500. Det samme gjaldt i alle forsøk (langtidsforsøkene) med den svakt basiske anionbytter Lewatit MP62.

I de første forsøkene med den sterkt basiske anionbytteren, Lewatit M500 varierte gjennomstrømningshastigheten på grunn av tiltetninger i området 66 - 460 ml/h. Influent ble da pumpet inn i bunn og tatt ut på topp, og det viste seg at omvendt pumperetning var gunstigere. Regenereringen ble gjort fra topp mot bunn (motstrøms).

I alle utbyttingene foretatt i løpet av ca. 25 døgn med Lewatit MP62, ble vann pumpet inn på topp og tatt ut i bunn. Gjennomstrømningshastigheten var i området 390 - 570 ml/h, og dette tilsvarer fra 7,8 til 11,4 BV/h (BV = "bed volums" og er her ca. 50 ml tørr resin).

Disse langtidsforsøkene ble utført slik at det var en ca. 5 cm høy vannsøyle over resin i kolonnen. Høyden på resin i kolonnen var 10 - 11 cm. Hensikten med vannet over resin er at influenten skal fordele seg jevnt i resin.

Regenereringen av Lewatit MP62 ble utført ved å pumpe konsentrert tiosulfatløsning inn i bunn. Regeneratet ble tatt ut på topp av kolonnen. Gjennomstrømningshastigheten ved regenereringen var omkring halvparten av hastigheten ved utbyttingen.

Innholdet av tiosulfat i regenereringsvæsken ble variert for å undersøke i hvilken grad konsentrasjonen av tiosulfat hadde betydning for sølvinnholdet i regeneratene.

Ved utbyttingene og regenereringene ble porsjoner av effluent samlet opp. Sølvinnholdet i disse prøvene ble bestemt med atomabsorpsjonsspektrofotometer, jfr. tabell 4 og 7.

Gjennombruddspunktet for sølv (egentlig sølv-tiosulfat) er her definert som det volum (1) effluent der sølvinnholdet er 1 mg Ag/l. I noen av forsøksseriene inneholdt de siste porsjoner av effluent mer enn 1 mg Ag/l og i enkelte tilfeller mindre enn 1 mg Ag/l. Dette kommer av at gjennombruddspunktet først kunne bestemmes etter at prøvenes sølvinnhold var analysert. Kapasiteten til resinene er beregnet ut fra et gjennombruddspunkt på 1 mg Ag/l.

Alle forsøkene er utført ved romtemperatur; 20-25°C.

Prøvene av skyllevann mottatt 22.3 og 28.4 inneholdt noe partikler (hvitt, lignet papirrester). Ved utbyttingen la dette seg på filter i stempel og på toppen av resin. Mellom utbyttingene og regenereringene ble det meste av dette fjernet. Forøvrig var det ingen stoffer i influent som forårsaket tiltettinger i resin. Det er rapportert at gelatin har medført tiltettinger av resin. (Degenkolb og Scobey, 1977).

4.4 Biologisk vekst

I løpet av langtidsforsøkene med Lewatit MP62 dannet det seg et grått, slimaktig belegg på toppfilteret (i stempelet) og i den aller øverste del av resinene. En mikroskopering viste at dette slimbelegget var biologisk betinget. Belegget besto av en sopp omgitt av en liten, bevegelig og stavformet bakterie. Bakterieveksten dannet et tett belegg hvor sopp-
hyfene virket som grunnstruktur.

4.5 Farge til resin og regenerater

Resinen Lewatit M500 var opprinnelig rødbrun. Ved utbyttingen ble den gradvis mørkere (først grønn, senere blåsvart). Regenereringen førte ikke til noen synlig fargeendring.

Ved utbyttingen med Lewatit MP62 forandret fargen seg fra opprinnelig gulbrun til grønnlig og mørkegrønn. Figur 2 viser at resinen har fått en sterk mørkegrønn farge. Ved de første regenereringene ble resinen noe lysere, men de siste regenereringene førte ikke til noen synlig fargeendring.

Den første porsjon av regenerat var sterkt brun. De neste prosjoner hadde en grønnlig farge eller var fargeløse.

5. RESULTATER

5.1 Utbytting med Lewatit M500

Resultatene fra forsøkene med den sterkt basiske resin er vist i tabell 4. Sølvinholdet i effluent som funksjon av volum effluent er vist i figur 3. Videre viser tabell 5 den beregnede kapasitet til Lewatit M500 og tabell 6 resinens evne til å gjenvinne sølv. Forbruk av regenereringsmiddel er vist i tabell 10.

Resultatene fra disse undersøkelsene kan summeres i følgende hovedpunkter:

- Resin tar opp sølvtiosulfat.
- Resin er vanskelig å regenerere.
- Resin blir sterkt farget av stoffer i skyllevann.
- Kapasitet etter én regenerering er beregnet til 19 g Ag/l og 720 BV.

5.2 Utbytting med Lewatit MP62

Resultatene fra langtidsforsøkene med den svakt basiske og makroporøse resinen Lewatit MP62 er vist i tabell 7. Sølvinhold i effluent er også vist grafisk i figur 4. Figur 5 viser sølvinhold i regenerater. Den be-

regnede kapasitet som funksjon av antall utbyttinger og regenereringer er vist i tabell 8 og i figur 6. Mengden sølv som resinen er belastet med i løpet av utbyttingene og mengden sølv som gjenfinnes i regeneratene, er vist i tabell 9. Tabell 10 angir beregnet forbruk av regenereringsmiddel i forhold til mengden sølv som er gjenvunnet i regeneratene.

De viktigste resultatene fra forsøkene er:

- Resinen tar opp sølv-tiosulfat.
- Kapasitet til Lewatit MP62 er mindre enn Lewatit M500.
- Lewatit MP62 lar seg enklere regenerere med natriumtiosulfat enn Lewatit M500.
- Kapasiteten avtar fra opprinnelig ca. 13 g Ag/l resin og ca. 9 g Ag/l etter én regenerering til ca. 4 g Ag/l etter 9 regenereringer.
- Kapasiteten synes å gå mot en grenseverdi på omkring 4 g Ag/l resin.
- Resin blir grønnfarget.
- Sølv absorberes ikke irreversibelt i resin.

Fig.3 Sölvinnhold i effluent. Sterkt basisk resin, Lewatit M500

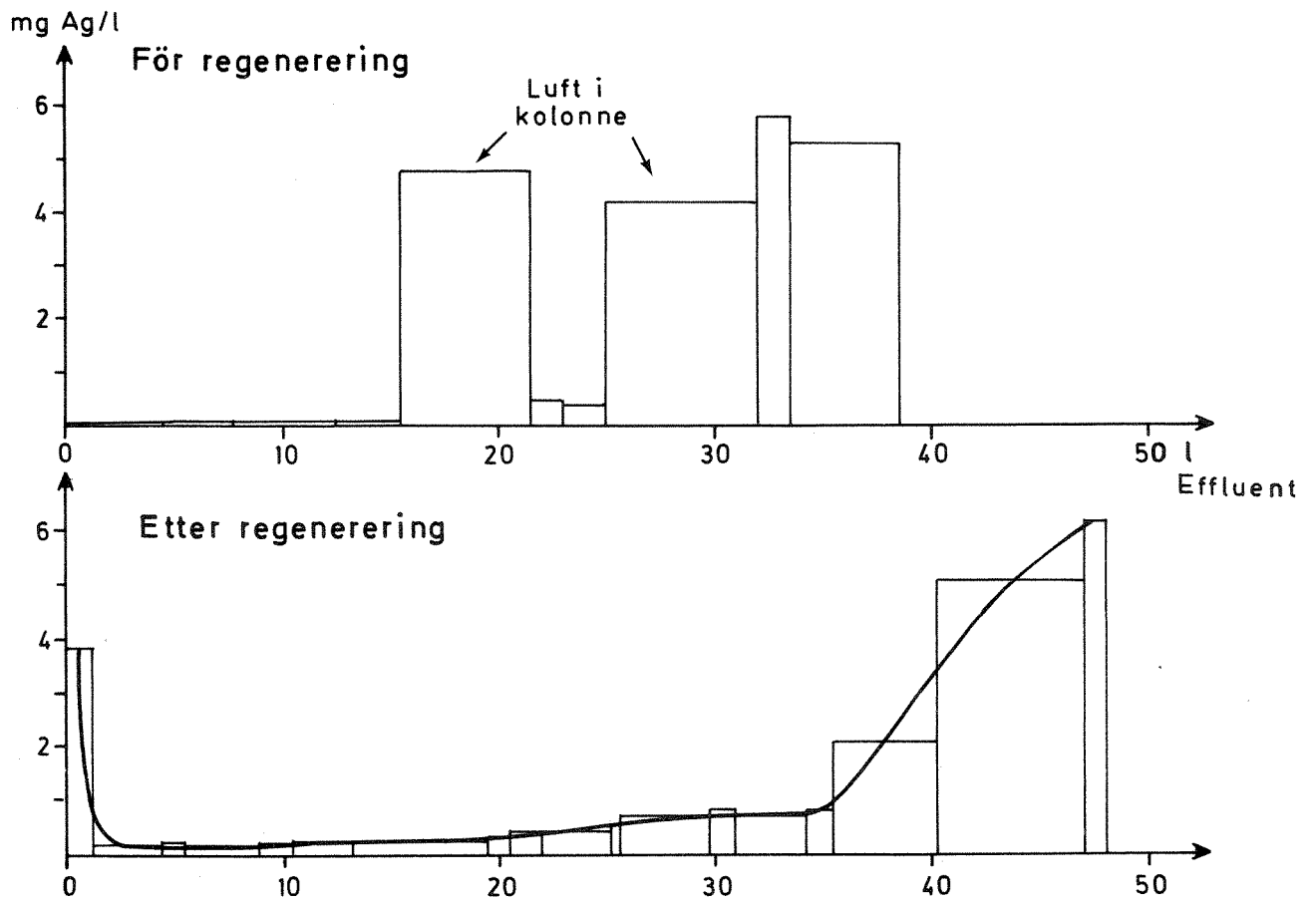


Fig.4 Sölvinnhold i effluent. Svakt basisk resin, Lewatit MP62

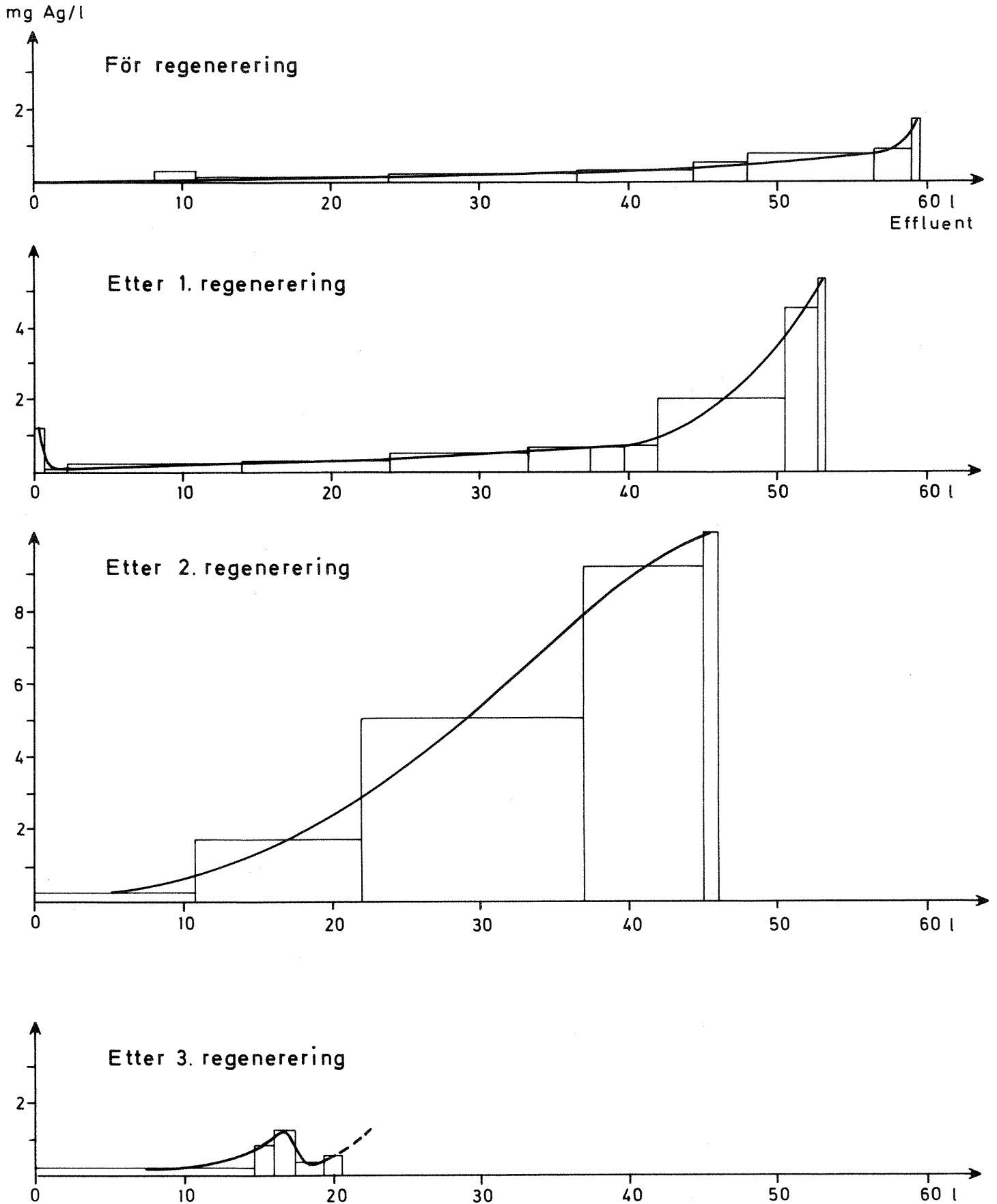
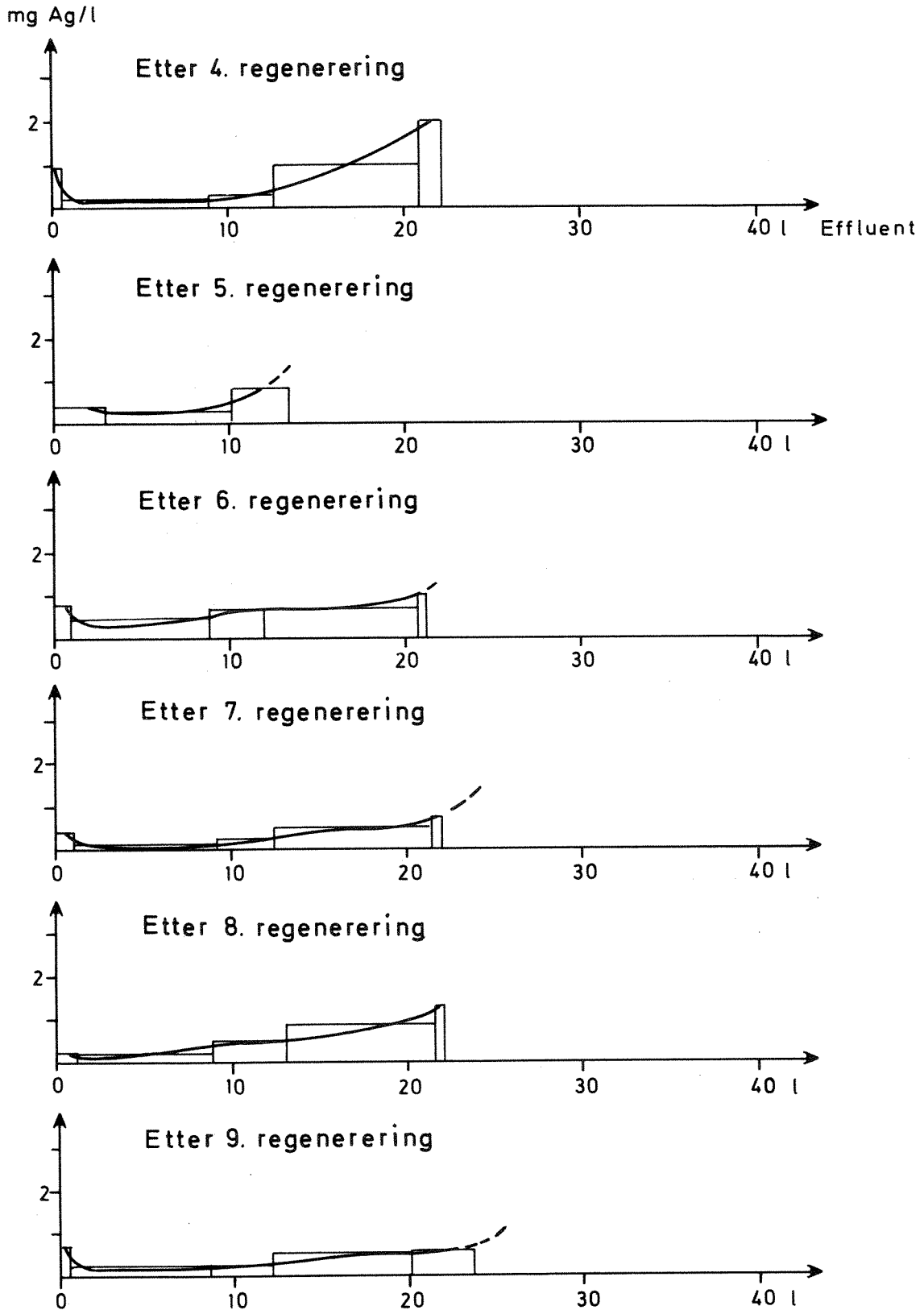


Fig.4 Forts.



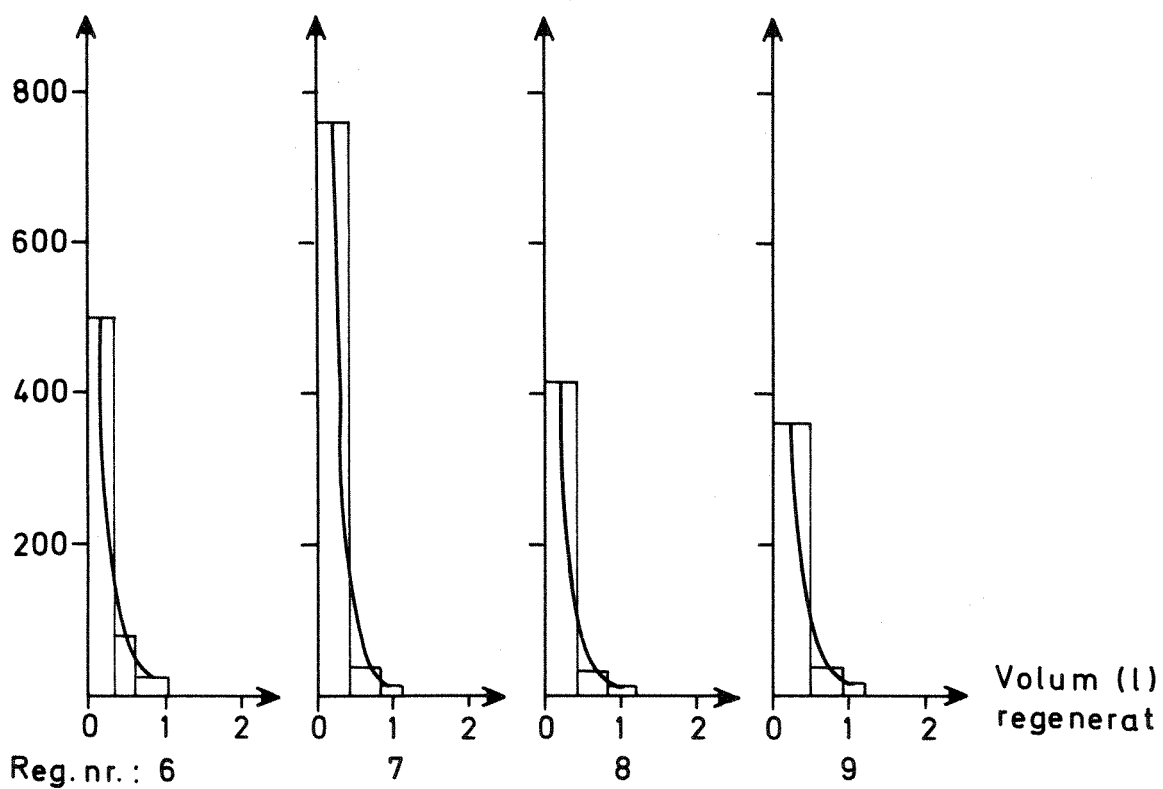
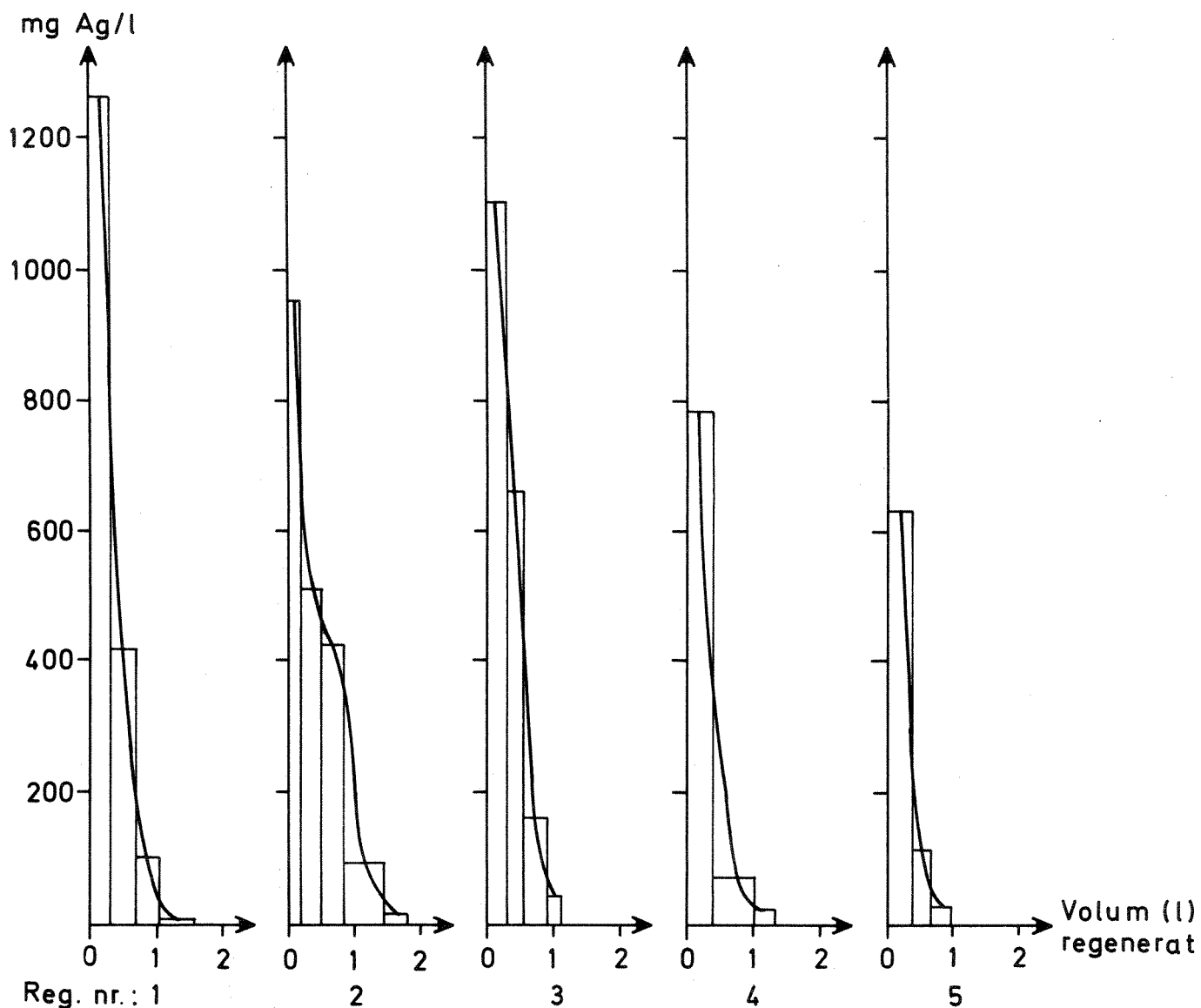
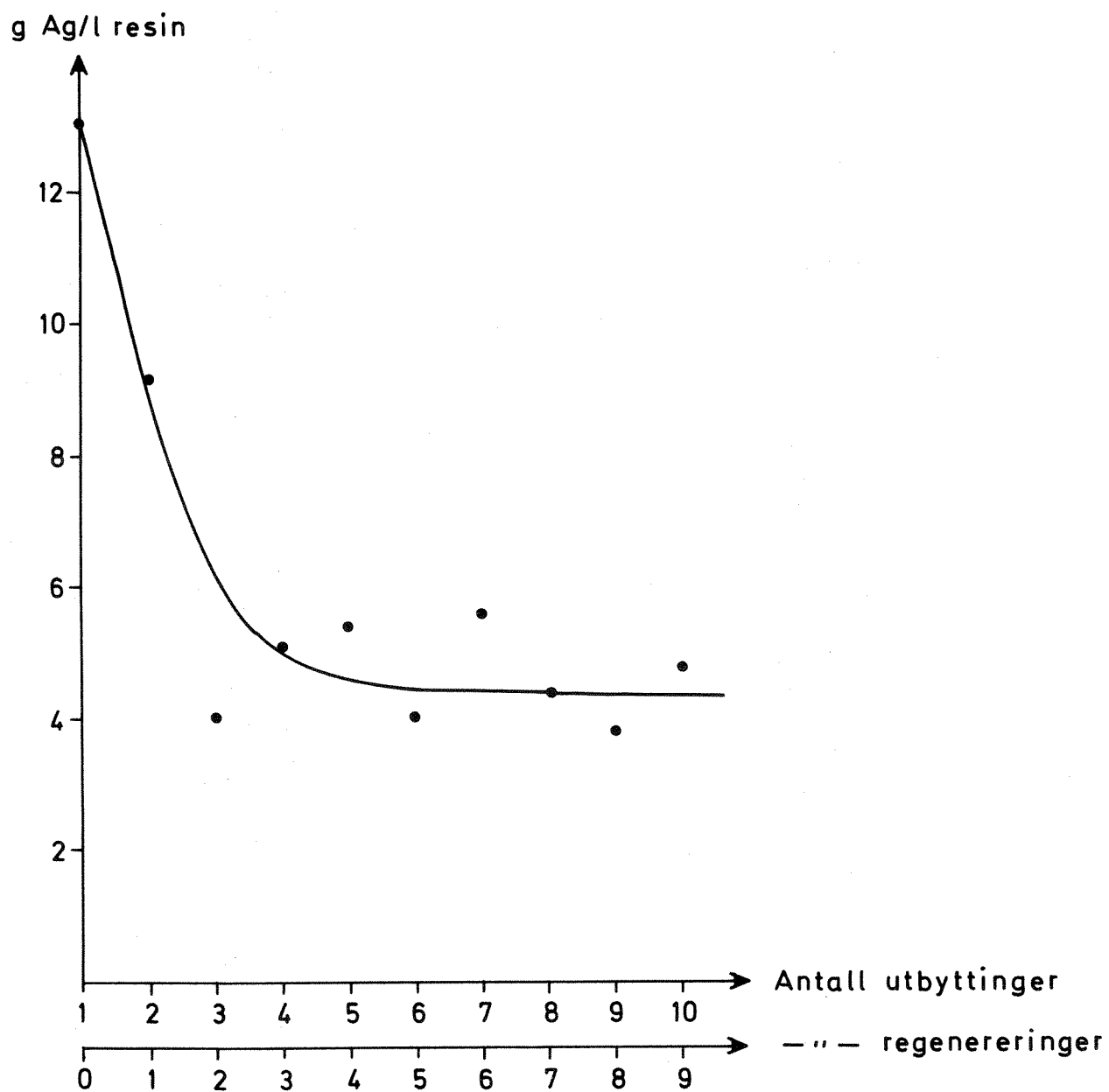


Fig.6 Kapasitet til Lewatit MP62 som funksjon av antall utbyttinger og regenereringer



Tabell 4. Resultater fra forsøk med Lewatit M500

Dato utført 1977	Influent mg Ag/l	Prøve nr.	Porsjon ml	Tot. volum effluent ml	Strømn. hastigh. ml/h	Effluent mg Ag/l	Anmerkninger
24/3	26	1.1	310	310	66	0,03	
24/3	"	1.2	530	840	164	0,03	
24-25/3	"	1.3	1830	2670	179	0,05	
25/3	"	1.4	860	3530	-	0,06	
"	"	1.5	880	4410	-	0,08	
25-26/3	"	1.6	3300	7710	138	0,09	
26-27/3	"	1.7	4700	12410	152	0,1	
27-28/3	"	1.8	1580	13990	115	0,1	
28/3	"	1.9	670	14660	194	0,1	
28/3	"	1.10	850	15510	251	0,9	
28-29/3	"	1.11	6110	21620	374	4,8	
29/3	"	1.12	1490	23110	436	0,5	
29/3	"	1.13	1600	24710	457	0,4	
29-30/3	"	1.14	7210	31920	448	4,2	
30/3	"	1.15	1250	33170	439	5,8	
30-31/3	"	1.16	5150	38320	-	5,3	
31/3-1/4	0	R.1.1	400	400	54	250	10% Na ₂ S ₂ O ₃ x)
1/4-2/4	0	R.1.2	1250	1650	40	190	10% Na ₂ S ₂ O ₃
12/4-13/4	0	R.1.3	400	2050	24	800	50% Na ₂ S ₂ O ₃
13/4	26	2.1	1220	1220	188	3,9	
13-14/4	"	2.2	3170	4390	186	0,16	
14/4	"	2.3	1040	5430	184	0,20	
14-15/4	"	2.4	3450	8880	188	0,17	
15/4	"	2.5	1550	10430	190	0,20	
15-16/4	"	2.6	2900	13330	183	0,22	
16-18/4	"	2.7	6040	19370	122	0,20	
18/4	"	2.8	205	19575	164	0,30	
18/4	"	2.9	860	20435	181	0,30	
18-19/4	"	2.10	105	20540	180	0,32	
19/4	"	2.11	1400	21940	183	0,40	
19-20/4	"	2.12	3255	25195	190	0,47	
20/4	"	2.13	350	25545	191	0,55	
20-21/4	"	2.14	4200	29745	189	0,70	
21/4	"	2.15	1300	31045	193	0,80	
21-22/4	"	2.16	3140	34185	189	0,70	
22/6	"	2.17	1180	35365	191	0,80	
22-23/4	"	2.18	4820	40185	188	2,10	
23-25/4	"	2.19	6820	47005	172	5,10	
25/4	"	2.20	1080	48085	144	8,20	
25-26/4	0	R.2.1	1335	1335	87	630	50% Na ₂ S ₂ O ₃
26/4	0	R.2.2	490	1825	90	130	50% Na ₂ S ₂ O ₃
26/4	0	R.2.3	220	2045	85	80	50% Na ₂ S ₂ O ₃

x) konsentrasjoner til løsningene brukt til regenereringene.

Tabell 5. Kapaistet til Lewatit M500 for opptak av sølv-tiosulfat i skyllevann.

Prøveserie nr. jfr. tabell 4	Volum effluent(1) med < 1 mg Ag/l	Kapasitet		Hastighet BV/h 2)
		g Ag pr. l resin	Antall BV	
1	> 16	- 1)	-	1,1 - 9,1
2	36	19	720	2,4 - 3,8

1) Luft i kolonne forårsaket liten kapasitet.
Gjennomstrømningshastighet varierte.

2) BV = bed volums, her er 1 BV = 50 ml.

Tabell 6. Belastning og gjenvinning av sølv, Lewatit M500

Utbytting		Regenerering		Sølv gjenvunnet %
Serie nr.	Belastet mg Ag	Serie nr.	Gjenvunnet i regenerater mg Ag	
1	896	R1	658	73
2	1166	R2	923	Middel 79
Sum	2062	Sum	1581	76 %

Tabell 7. Resultater fra forsøk med Lewatit MP62.

Dato utført 1977	Influent mg Ag/l	Prøve nr.	Porsjon ml	Tot.volum effluent ml	Strømnings- hastighet		Effluent mg Ag/l	Anm.
					ml/min	ml/h		
28-29/4	11	3.1	8180	8180	8,6	517	<0,1	
29/4	"	3.2	3630	11810	8,5	509	0,3	
29-30/4	"	3.3	12130	23940	8,4	504	0,1	
30/4-1/5	"	3.4	12600	36540	8,6	517	0,2	
1-2/5	"	3.5	7920	44460	8,5	509	0,3	
2/5	"	3.6	3560	48020	8,5	510	0,5	
2-3/5	"	3.7	8390	56410	8,0	480	0,75	
3/5	"	3.8	2530	58940	6,5	389	0,90	
3/5	"	3.9	520	59460	8,0	480	1,7	
4/5	-	R.3.1	350	350	4,2	252	1270	20% Na ₂ S ₂ O ₃
4/5	-	R.3.2	310	660	3,0	180	420	20% - " -
4/5	-	R.3.3	410	1070	4,6	276	100	50% - " -
4/5	-	R.3.4	510	1580	4,0	240	5	50% - " -
5/5	11	4.1	640	640	8,6	516	1,2	
5/5	"	4.2	2270	2910	8,6	516	<0,1	
5-6/5	"	4.3	11200	14110	8,6	516	0,2	
6-7/5	"	4.4	10000	24110	8,8	528	0,3	
7-9/5	"	4.5	9120	33300	8,8	528	0,5	
9/5	"	4.6	4200	37500	8,8	528	0,7	
10/5	"	4.7	2200	39700	8,6	516	½,7	
10/5	"	4.8	2180	41880	9,4	569	0,7	
10-11/5	"	4.9	8760	50640	8,5	510	2,0	
11/5	"	4.10	2180	52820	8,5	510	4,5	
11/5	"	4.11	300	53120	8,5	510	5,3	
11/5	"	4.12	1200	54320	8,5	510	5,0	
12/5	0	R.4.1	170	170	4,2	252	950	10% Na ₂ S ₂ O ₃
12/5	0	R.4.2	330	500	4,2	252	510	10% - " -
12/5	0	R.4.3	330	830	4,2	252	425	20% - " -
12/5	0	R.4.4	649	1470	4,2	252	91	20% - " -
12/5	0	R.4.5	340	1810	4,2	252	14	20% - " -

Tabell 7. Resultater fra forsøk med Lewatit MP62. (Fortsatt).

Dato utført 1977	Influent mg Ag/l	Prøve nr.	Porsjon ml	Tot.volum effluent ml	Strømningshastighet		Effluent mg Ag/l	Anm.
					ml/min	ml/h		
12-13/5	16	5.1	10760	10760	8,8	528	0,3	
13-14/5	"	5.2	11300	22060	8,8	528	1,7	
14-15/5	"	5.3	15240	37300	8,8	528	5,0	
15-16/5	"	5.4	7900	45200	8,7	522	9,1	
16/5	"	5.5	880	46080	8,7	522	10,0	
16/5	0	R.5.1	300	300	4,2	252	1110	20% Na ₂ S ₂ O ₃
16/5	0	R.5.2	220	520	4,2	252	660	20% - " -
16/5	0	R.5.3	400	920	4,4	264	159	20% - " -
16/5	0	R.5.4	130	1050	4,4	264	40	20% - " -
16-18/5	16	6.1	14540	14540	6,8	408	0,2	
18/5	"	6.2	1260	15800	8,6	516	0,8	
18/5	"	6.3	1420	17220	8,6	516	1,2	
23/5	"	6.4	1960	19180	8,6	516	0,3	
23/5	"	6.5	1400	20580	8,8	528	0,5	
24/5	0	R.6.1	400	400	4,0	240	780	20% Na ₂ S ₂ O ₃
24/5	0	R.6.2	600	1000	4,3	258	70	20% - " -
24/5	0	R.6.3	300	1300	4,3	258	18	20% - " -
24/5	16	7.1	560	560	8,8	528	1,0	
24-25/5	"	7.2	8500	9060	8,6	516	0,2	
25/5	"	7.3	3680	12740	8,8	528	0,3	
25-26/5	"	7.4	8340	21080	8,8	528	0,9	
26/5	"	7.5	1200	22280	8,4	504	2,0	
26/5	0	R.7.1	370	370	4,4	264	630	20% Na ₂ S ₂ O ₃
27/5	0	R.7.2	280	650	4,4	264	113	20% - " -
27/5	0	R.7.3	280	930	4,4	264	23	20% - " -
27/5	16	8.1	3000	3000	8,6	516	0,40	
27-28/5	"	8.2	10160	13160	8,6	516	0,30	
28/5	"	8,3	370	13530	8,6	516	0,80	
31/5	0	R.8.1	340	340	4,4	264	500	20% Na ₂ S ₂ O ₃
31/5	0	R.8.2	270	610	4,4	264	75	20% - " -
31/5	0	R.8.3	410	1020	4,4	264	22	20% - " -

Tabell 7. Resultater fra forsøk med Lewatit MP62. (Fortsatt)

Dato utført 1977	Influent mg Ag/l	Prøve nr.	Porsjon ml	Tot.volum effluent ml	Strømningshastighet		Effluent mg Ag/l	Anm.
					ml/min	ml/h		
31/5	16	9.1	1000	1000	8,8	528	0,80	
31/5-1/6	"	9.2	7940	8940	8,8	528	0,45	
1/6	"	9.3	3020	11960	8,4	504	0,67	
1-2/6	9.6	9.4	8840	20800	8,4	504	0,65	
2/6	9.6	9.5	400	21200	8,4	504		
2/6	0	R.9.1	440	440	4,4	264	760	30% Na ₂ S ₂ O ₃
2/6	0	R.9.2	380	820	4,4	264	33	30% - " -
2/6	0	R.9.3	280	1100	4,4	264	9	30% - " -
2/6	9.6	10.1	1020	1020	8,4	528	0,38	
2-3/6	9.6	10.2	8220	9240	8,4	528	0,12	
3/6	9.6	10.3	3220	12460	8,4	528	0,25	
3-4/6	9.6	10.4	9170	21630	8,6	516	0,51	
4/6	9.6	10,5	500	22130	8,6	516	0,75	
7/6	0	R.10.1	420	420	4,0	240	415	30% Na ₂ S ₂ O ₃
7/6	0	R.10.2	365	785	4,0	240	27	30% - " -
7/6	0	R.10.3	415	1200	4,2	252	7	30% - " -
7/6	9.6	11.1	1000	1000	8,4	528	0,25	
7-8/6	9.6	11.2	7670	8670	8,4	528	0,22	
8/6	9.6	11.3	4260	12930	8,4	528	0,52	
8-9/6	9.6	11.4	8420	21350	8,4	528	0,85	
9/6	9.6	11.5	480	21830	8,5	510	1,30	
13/6	0	R.11.1	500	500	4,2	252	360	20% Na ₂ S ₂ O ₃
13/6	0	R.11.2	420	1170	4,2	252	34	20% - " -
13/6	0	R.11.3	250	1170	4,2	252	12	20% - " -
13/6	9.6	12.1	480	470	8,6	516	0,67	
13-14/6	9.6	12.2	8050	8520	8,6	516	0,18	
14/6	9.6	12.3	3500	12020	8,6	516	0,25	
14-15/6	9.6	12.4	7920	19940	8,6	516	0,49	
16/6	9.6	12.5	3500	23440	8,6	516	0,62	
15-16/6	9.6	12.6	150	25590	8,6	516	0,65	

Tabell 8. Kapasitet til Lewatit MP62 før og etter regenereringer.

Prøve- serie nr. Jfr. tab. 7	Antall		Volum effluent (1) med <1 mg Ag/l	Kapasitet ^{x)}		Hastighet BV/h
	Utbytt- inger	Regene- reringer		g Ag/l resin	Antall BV	
3	1	0	58	13	1160	7,8 - 10,3
4	2	1	42	9,2	840	10,2 - 11,4
5	3	2	12,5	4,0	250	10,4 - 10,6
6	4	3	16	5,1	320	8,2 - 10,6
7	5	4	17	5,4	340	10,1 - 10,6
8	6	5	12,5	4,0	250	10,3
9	7	6	21	5,6	420	10,1 - 10,6
10	8	7	23	4,4	460	10,1 - 10,6
11	9	8	20	3,8	400	10,2 - 10,6
12	10	9	25	4,8	500	10,1

x) Den samme porsjon (50 ml; 1 BV) resin er brukt i alle disse utbyttinger og regenereringer

Tabell 9. Belastning og gjenvinning av sølv, Lewatit MP62.

Utbytting		Regenerering		Sølv Gjenvunnet i regenerat %
Serie nr. (tab.7)	Belastet mg Ag	Serie nr. (tab.7)	Gjenvunnet i regenerat mg Ag	
3	624	R3	618	99
4	546	R4	533	98
5	635	R5	544	101
6	476	R6	405	85
7	341	R7	297	87
8	213	R8	199	93
9	275	R9	250	91
10	205	R10	187	91
11	197	R11	197	100
Sum	3413	Sum	3230	95 middel- verdi

Tabell 10. Forbruk av teknisk natriumtiosulfat ved regenereringene

Type resin	Antall regenereringer	Forbruk av tekn. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ g	Gjenvunnet i regenerater Ag, g	Beregnet forbruk ^{x)} g tekn. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pr. g Ag i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Lewatit M500	2	1942	1,58	1229
Lewatit MP62	9	4613	3,23	1428

x) Sølvinhold i siste regenerat <25 mg Ag/l.

Setter man grense på 10 BV 20% løsning reduseres forbruket med ca. 2/3.

5. SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

Fjerningen av sølv i skyllevann fra fotolaboratoriet på Valler er undersøkt med to typer ionebytter-materialer, Lewatit M500 og Lewatit MP62. Langtidsforsøk er utført med den svakt basiske anionbytteren, Lewatit MP62. Undersøkelsene ble gjort i glasskolonne med 50 ml tørr resin.

Sølv i skyllevannet foreligger vesentlig som oppløste sølvtiosulfatforbindelser. Sølvkonsentrasjonene i prøvene av skyllevann var mellom 9,6 og 26 mg Ag/l. Ionebyttebehandlet skyllevann inneholdt mindre enn 1 mg Ag/l inntil resinen var mettet med sølvtiosulfat.

Konsentrert løsning av teknisk natriumtiosulfat ble brukt til regenereringene.

Resultatene kan summeres i følgende punkter:

- Resinene tar opp sølv fra skyllevannet.
- Den sterkt basiske Lewatit M500 er vanskeligere å regenerere enn den svakt basiske resin Lewatit MP62.
- Kapasitet til Lewatit M500 var 19 g Ag/l tørr resin etter én regenerering.
- Kapasitet til Lewatit MP62 var 9 g Ag/l etter én regenerering og ca. 4 g Ag/l etter 9 regenereringer. Kapasiteten avtok først sterkt og gikk så mot en grenseverdi på omkring 4 g Ag/l.
- Sølv absorberes ikke irreversibelt i den svakt basiske resin ved regenerering med 20-30% natriumtriofulfatløsning.
- Den svakt basiske resin blir mindre misfarget enn den sterkt basiske.
- Sølvinnhold i regenerater var opptil 1270 mg Ag/l.
- Under langtidsforsøkene dannet det seg et grått slimaktig belegg på filter i topp (innløp) av kolonnen. Mikroskopering viste at dette var sopp omgitt av bakterier.

Undersøkelsene tydet på at det lar seg gjøre å fjerne sølv i skyllevann med en svakt basisk anionbytter. Regenereringene kan foretas med konsentrert tiosulfatløsning. Kapasiteten med hensyn til opptak av sølv går mot en grenseverdi som er liten i forhold til resinens totale kapasitet. Det betyr at resin må regenereres forholdsvis hyppig i et ionebytteranlegg.

7. LITTERATURHENVISNINGER

Arden, T.V.: Water Purification by Ion Exchange.

Butterworth & Co. (Publisher) Ltd., 1968.

Degenkolb, D.J. and Scobey, F.J.: Silver Recovery from Photographic Wash Water by Ion Exchange.

SMPTE Journal, Vol. 86. Feb. 1977, pp. 65-68.

Dorfner, K.: Ionenaustauscher. Dritte Auflage.

W. de Gruyter & Co., 1970.

Gyori, R.P. and Scobey, F.J.: Some Design Considerations for Electrolytic Silver Recovery From Photographic Fixing Baths.

Journal of the SMPTE, Vol. 81. Aug. 1972, pp. 603-606.

Hahn, F. und Meier, F.: Über die Behandlung von Abwässern aus Filmkopieranstalten.

Chemiker Zeitung, Dr. A. Hüthig Verlag,

Heidelberg, 1971, pp. 467-471.

Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung.

1. Chemie. Carl Hanser Verlag, mai 1976.

Iversen, E.R., NIVA-rapport O-192/73, 14.7.1977.