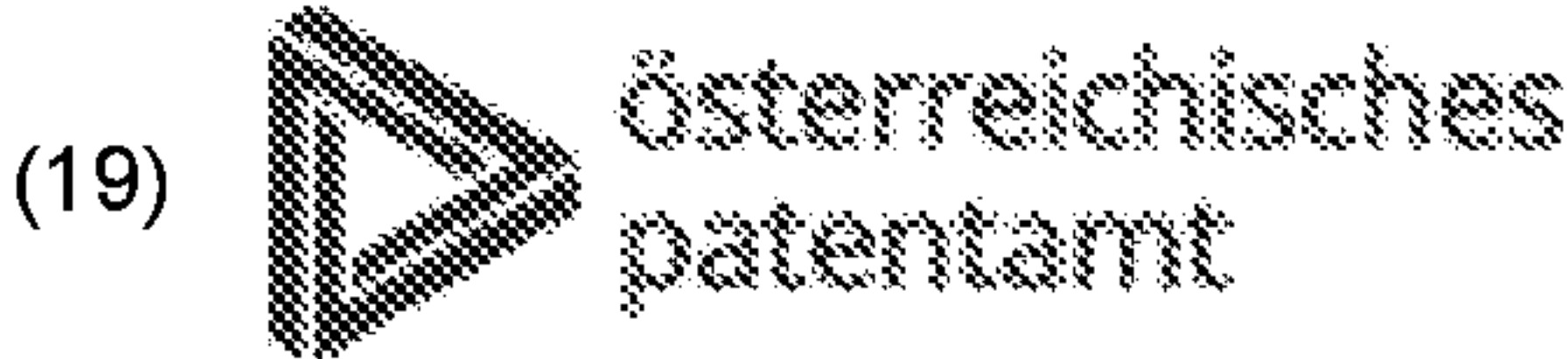




(10) **AT 521985 A2 2020-06-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21)	Anmeldenummer:	A 301/2019	(51)	Int. Cl.:	B01D 61/44	(2006.01)
(22)	Anmeldetag:	24.09.2019			B01D 61/46	(2006.01)
(43)	Veröffentlicht am:	15.06.2020			C02F 1/469	(2006.01)
					C02F 1/62	(2006.01)
					C02F 9/06	(2006.01)
					C02F 101/20	(2006.01)

(30)	Priorität: 16.11.2018 CZ PV 2018-635 beansprucht.	(71)	Patentanmelder: Ustav chemickych procesu AV CR, v.v.i. 16500 Praha 6, Lysolaje (CZ)
(56)	Entgegenhaltungen: EP 0613862 A2 WO 2004005586 A1 US 2016376680 A1 JP H0947237 A JP 2006314886 A JP 2003175388 A CN 207108721 U CN 109316905 A CN 107226572 A	(72)	Erfinder: Punochar Miroslav 14800 Praha (CZ) Syc Michal 13000 Praha (CZ) Stanovsky Petr 15200 Praha 5 (CZ) Vesely Vaclav 15000 Praha 5 (CZ)
		(74)	Vertreter: Haffner und Keschmann Patentanwälte GmbH 1010 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Isolierung von Quecksilber aus der Lösung sowie Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens**

(57) Die vorliegende Lösung bietet das Verfahren zur Isolierung von Quecksilber aus einer Lösung, wobei die Lösung mit Gehalt an Metall- und Quecksilbersalzen in die Kathodenkammer einer Elektrodialyseeinheit zugeleitet wird, und ihrer Anodenkammer, die von der Kathodenkammer durch eine Anionen-durchlässige Membrane abgetrennt ist, der Elektrolyt zugeleitet wird. Die Lösung wird der Elektrolyse unterzogen, während dieser steigt durch den Übergang der Anionen in die Anodenkammer der pH-Wert der Lösung in der Kathodenkammer auf pH $\geq 8,5$. Aus so hergerichteter Lösung werden hydratisierte Oxide und/oder Hydroxide gelöster Metalle ausgeschieden, an diese binden sich dann die Quecksilbersalze, besonders komplexe Quecksilbersalze. So entstandene Suspension wird von der Kathodenkammer abgeleitet und einer Filtration unterzogen, unter Gewinnung von Filtrat und fester Phase mit Gehalt an isolierten Quecksilbersalzen, woraufhin zumindest ein Teil des Filtrats in die Anodenkammer als Elektrolyt abgeleitet wird.

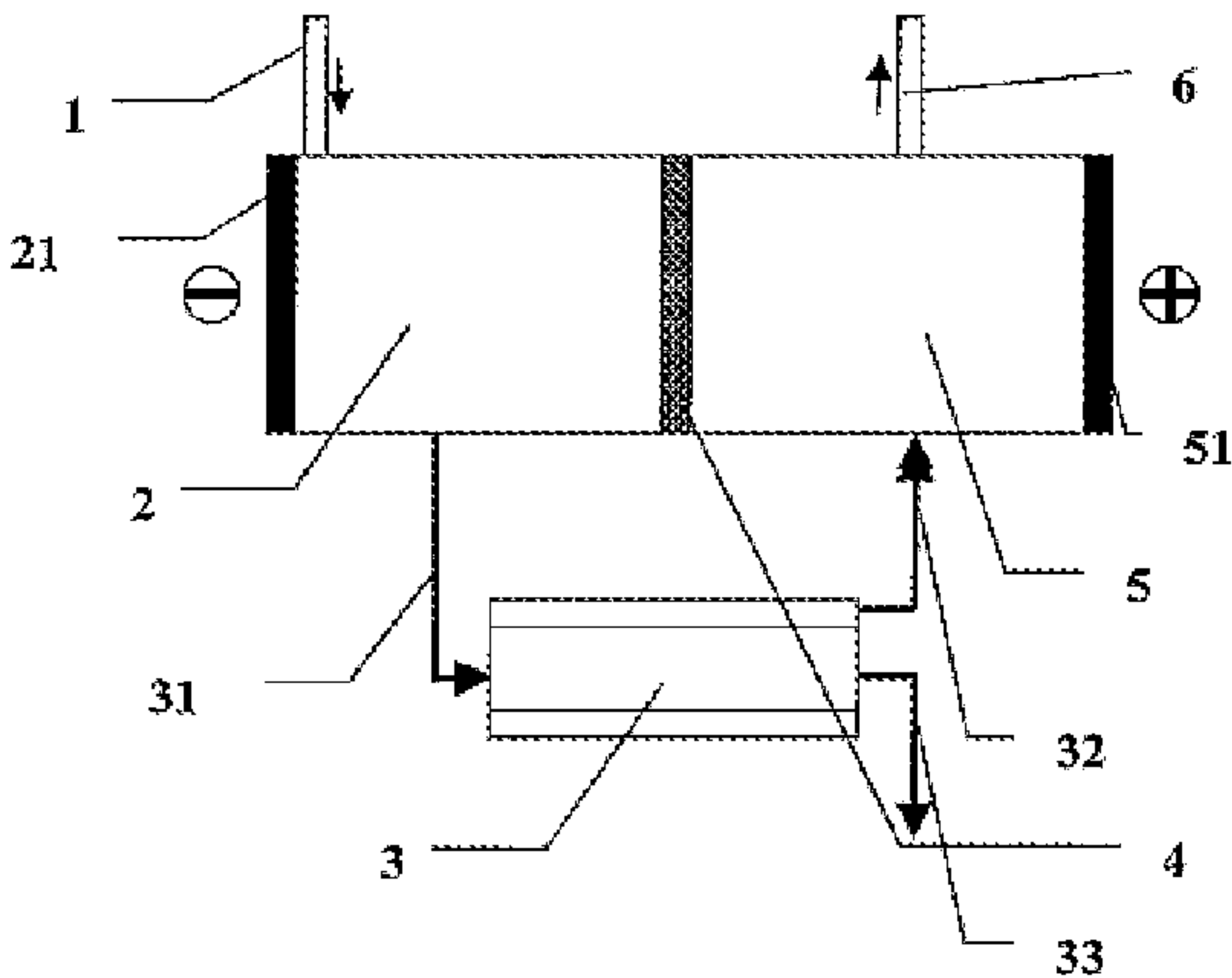
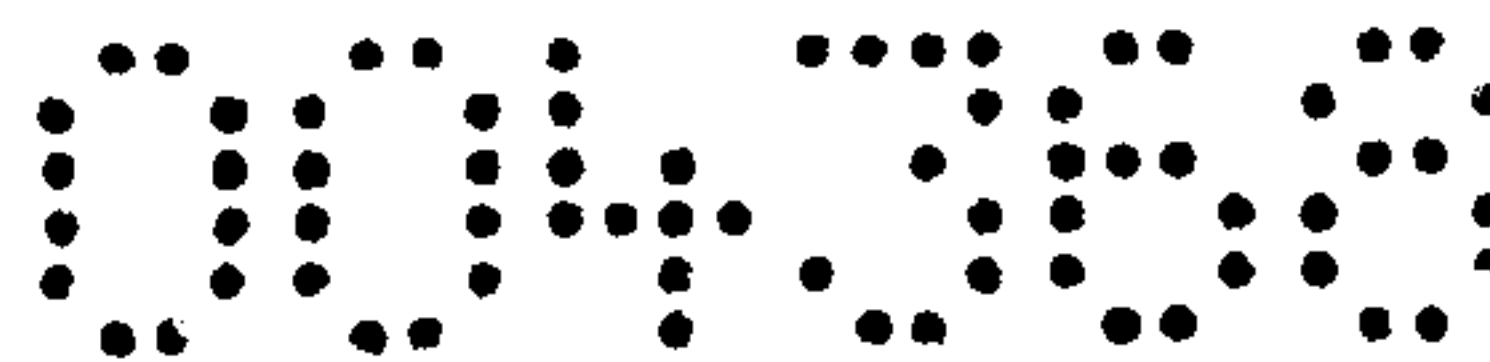


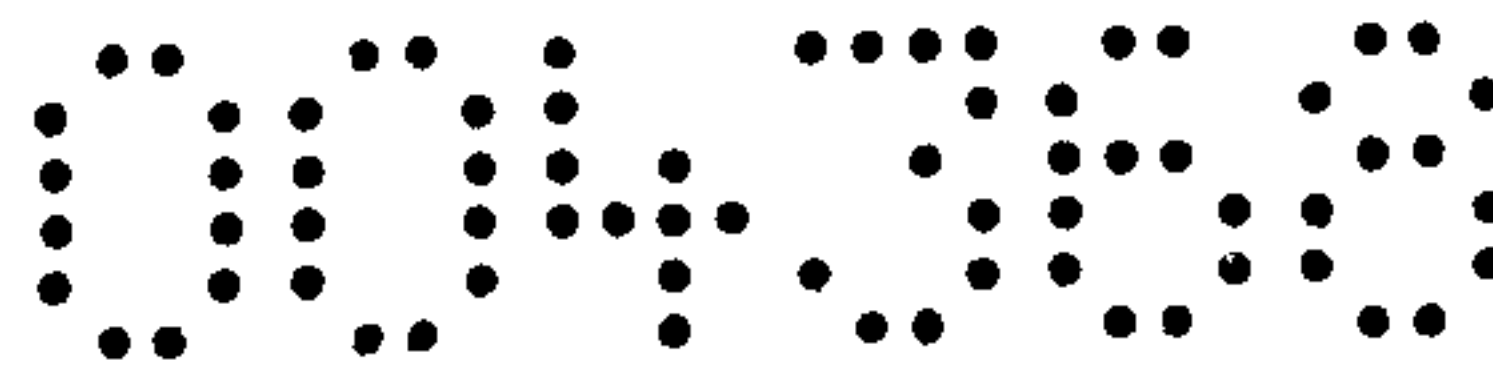
Abb. 1



Zusammenfassung:

Die vorliegende Lösung bietet das Verfahren zur Isolierung von Quecksilber aus einer Lösung, wobei die Lösung mit Gehalt an Metall- und Quecksilbersalzen in die Kathodenkammer einer Elektrodialyseeinheit zugeleitet wird, und ihrer Anodenkammer, die von der Kathodenkammer durch eine Anionen-durchlässige Membrane abgetrennt ist, der Elektrolyt zugeleitet wird. Die Lösung wird der Elektrolyse unterzogen, während dieser steigt durch den Übergang der Anionen in die Anodenkammer der pH-Wert der Lösung in der Kathodenkammer auf $\text{pH} \geq 8,5$. Aus so hergerichteter Lösung werden hydratisierte Oxide und/oder Hydroxide gelöster Metalle ausgeschieden, an diese binden sich dann die Quecksilbersalze, besonders komplexe Quecksilbersalze. So entstandene Suspension wird von der Kathodenkammer abgeleitet und einer Filtration unterzogen, unter Gewinnung von Filtrat und fester Phase mit Gehalt an isolierten Quecksilbersalzen, woraufhin zumindest ein Teil des Filtrats in die Anodenkammer als Elektrolyt abgeleitet wird.

Fig. 1



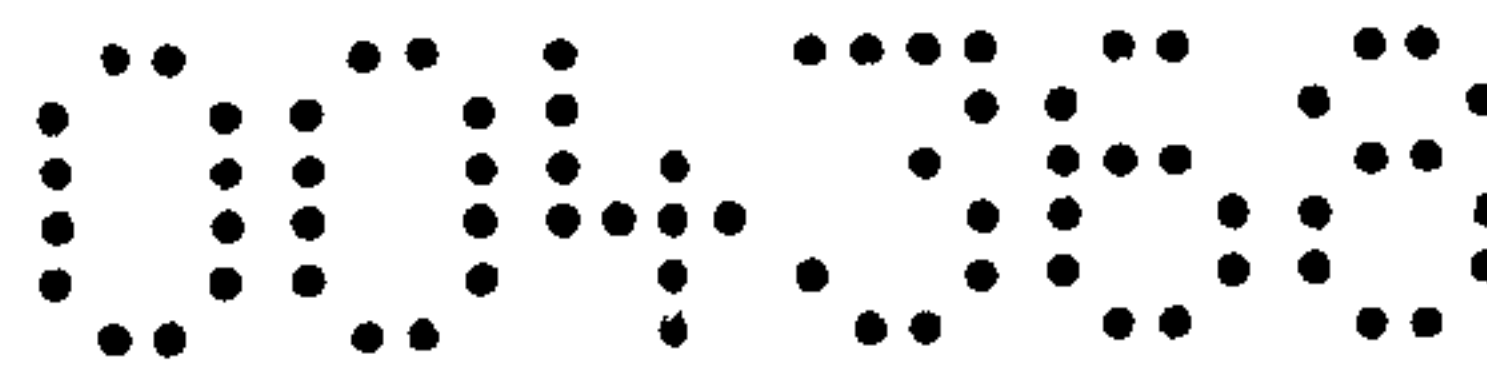
1

Bereich der Technik

Die Erfindung betrifft ein verfahren zur Isolierung von Quecksilber aus einer Lösung, vorwiegend in Form von komplexen Quecksilber-Ionen.

Bisheriger Stand der Technik

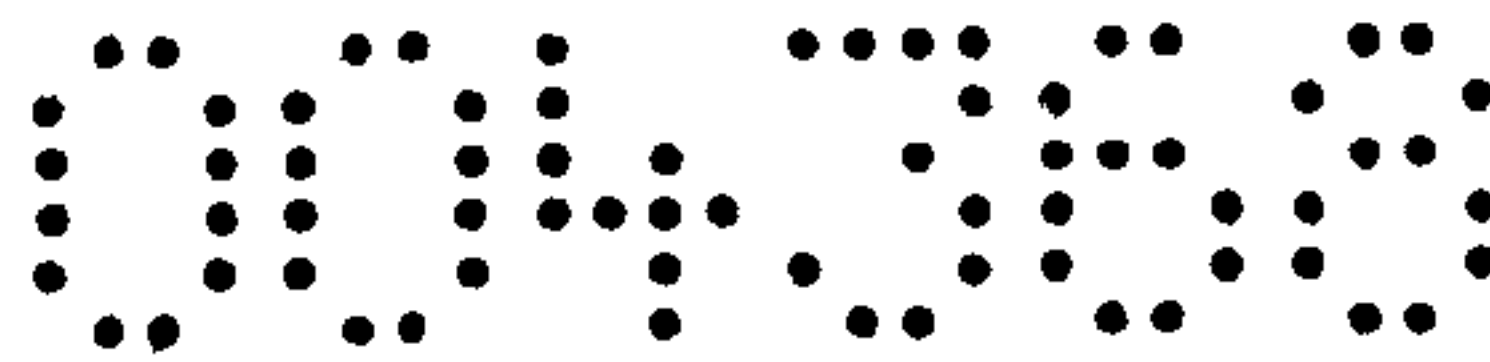
Quecksilber als Element ist in der Natur selten. Es kommt jedoch in Form von verschiedenen Salzen vor, die mineralische Ressourcen begleiten. Selten ist es auch als Ligand in organischen Verbindungen zu finden. Alle Quecksilberverbindungen weisen gefährliche Eigenschaften auf und verursachen chronische Vergiftungen. Einige der Auswirkungen sind Anämie, rheumatische Beschwerden oder Nierenerkrankungen. Deshalb ist es erwünscht, sämtliche Quecksilberformen aus der Umwelt zu eliminieren. Die einzige praktisch unlösliche Quecksilberverbindung ist das Sulfid. Seine Lösbarkeit ist gering und wird daher als akzeptable Quecksilberverbindung zur Entsorgung auf einer Deponie angesehen. Das Quecksilber bildet jedoch zusammen mit Alkalichloriden im Wasser Komplexe und diese bilden zusammen mit Sulfidverbindungen kein unlösliches Quecksilbersulfid. Diese Komplexe haften jedoch leicht auf der Oberfläche von Sorbenzien an, in vielen Fällen werden sie auch mittels einer „kovalenten Bindung“ gebunden. Die Art der Dosierung eines geeigneten Sorptionsmittels und dessen Auswahl ist von wesentlicher Bedeutung. Das US-Patent 7435286 offenbart imprägnierte Aktivkohle als geeignetes Sorptionsmittel, wobei zu der Imprägnierung Verbindungen vom Typ Halogenid oder Halid eingesetzt werden. Diese bilden dann mit dem Quecksilber eine feste kovalente Bindung, aber das benutzte Sorbens auf



Kohlenstoffbasis kann nicht einfach thermisch regeneriert werden. Ein regeneratives Sorbens ist im US-Patent 6719828 offenbart, bei dem der Kohlenstoffträger durch eine mineralische Komponente (Vermikulit, Montmorillonit) ersetzt ist und ein ringförmiges mehrwertiges Metall (Sn, Fe, Mn, Ti und dergleichen) im kristallinen Gitter verankert ist. Einen ähnlichen Weg gibt das US-Patent 4892567 an, bei dem der Träger ein Ag- oder Au-enthaltendes Molekülsieb ist. Diese bilden dann zusammen mit dem Quecksilber die Amalgam-Bindung und reduzieren somit den Quecksilbergehalt in der Lösung. Das Sorbens kann in eine Lösung, z.B. Aktivkohle, Zeolite, dosiert werden, oder aber kann so ein Sorbens durch eine chemische Reaktion in situ „hergestellt“ werden. Dieser Weg besteht in der Zugabe von alkalischen, pH-regelnden Stoffen, welche die Fällung von Metallen wie z.B. Aluminium oder Eisen zur Bildung eines Niederschlags verursachen. Die entstandenen Niederschläge verfügen über eine große aktive Oberfläche, auf der dann die Komplexe der gelösten Quecksilbersalze adsorbiert werden.

Der Nachteil dieses Vorgehens ist die Notwendigkeit der Eindosierung des geeigneten Sorbens bzw. Reagenzmittels in eine Technologie, in der das Quecksilber eine Verunreinigung darstellt, was im Endeffekt eine Erhöhung der Menge und des Volumens des kontaminierten Produkts mit sich bringt. Handelt es sich dabei um ein Sorbens auf Aktivkohlebasis, so ist seine Regenerierung schwierig und das Sorbens wird somit zum Bestandteil des gefährlichen Abfalls.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik zum



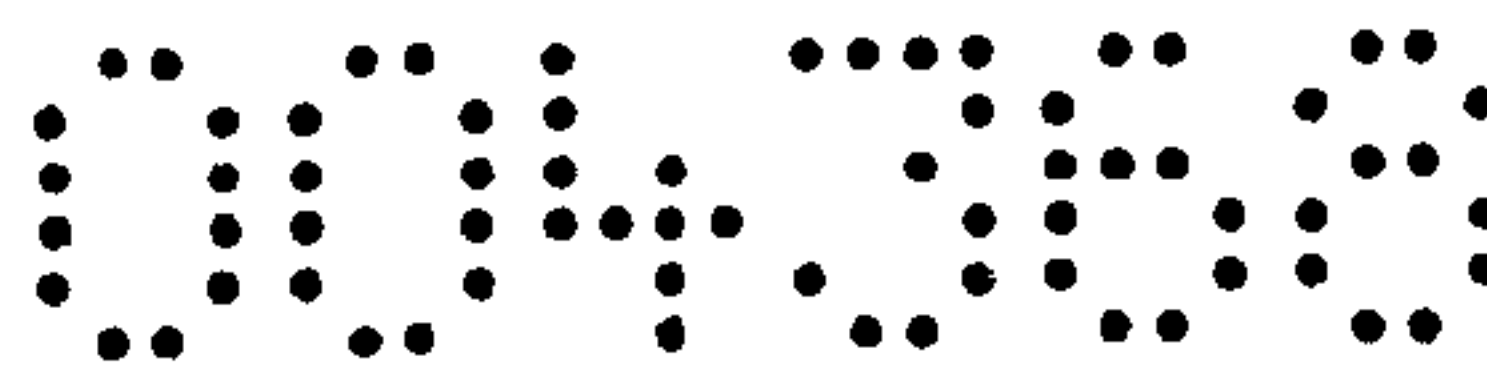
Entfernen von Quecksilberionen, insbesondere von komplexen Quecksilberionen, aus Lösungen (insbesondere Abwasser aus verschiedenen Technologien) zu überwinden und ein zuverlässiges, effizientes, einfaches und wirtschaftlich effizientes Verfahren zum Entfernen von komplexen Quecksilberionen aus Lösungen bereitzustellen.

Wesen der Erfindung

Das Wesen der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Lösung, die gelöste Metallsalze und Quecksilbersalze enthält, in die Kathodenkammer der Elektrodialyseeinheit einzuführen und einen Elektrolyten in die Anodenkammer der Elektrodialyseeinheit einzuführen, die von der Kathodenkammer durch eine anionendurchlässige Membran getrennt ist. Die Lösung wird einer Elektrolyse unterworfen, bei der der pH-Wert der Lösung in der Kathodenkammer durch Einleiten von Anionen in die Anodenkammer auf $\text{pH} \geq 8,5$ erhöht wird und hydratisierte Oxide und/oder Hydroxide von gelösten Metallen, an die Quecksilbersalze, insbesondere komplexe Quecksilbersalze adsorbiert sind, ausgefällt werden. Dies führt zu einer Suspension in der Kathodenkammer, die in eine Filtrationseinheit abgelassen wird, in der die feste Phase abgetrennt wird.

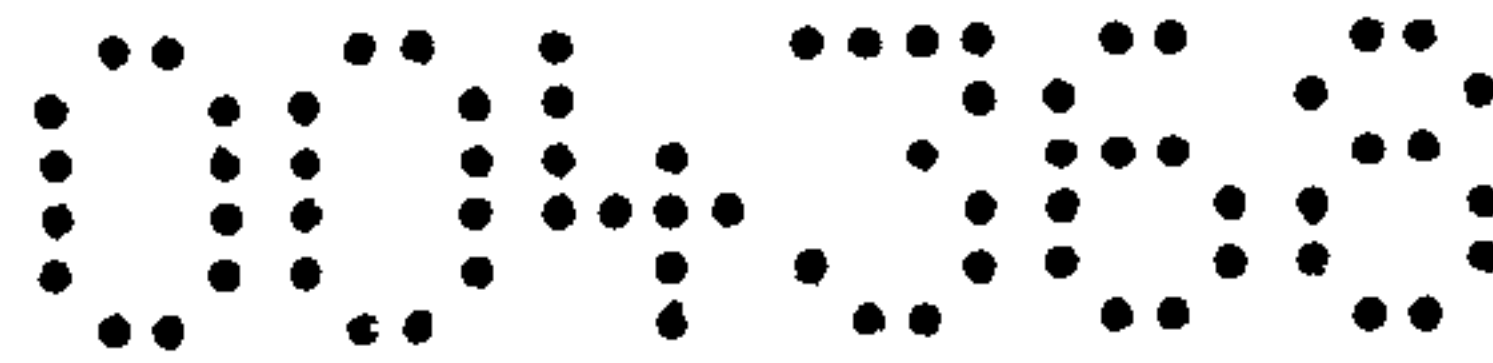
Das resultierende alkalische Filtrat wird dann als Elektrolyt in die Anodenkammer injiziert, wo die Lösung durch Anionen neutralisiert wird, die aus der Kathodenkammer durch die Membran gelangen.

Die Eingangslösung mit Gehalt an gelösten Metall- und Quecksilbersalzen kann aus einer Technologie kommen, bei



der es zu einer Verunreinigung der Flüssigkeiten durch Quecksilber-Ionen kommt. Die Lösung kann nach dem Passieren der Kathodenkammer, nach der Filtrierung und nach dem Passieren der Anodenkammer der Technologie zurückgeführt werden. Durch die Wirkung der Elektrolyse, verbunden mit dem Übergang der Anionen aus der Kathodenkammer, entsteht in der Anodenkammer eine Lösung, die in die Technologie zurückgeleitet werden kann, wo sie eventuell weiter zu neutralisieren ist, z.B. durch Base oder Kalk, die in der Technologie anwesend ist.

Die Eingangslösung mit Gehalt an gelösten Metall- und Quecksilbersalzen kann Abwasser sein, z.B. aus dem Nassverfahren der Abgaswäsche, aus der Separation von REA-Gips, Ausgang aus den Hydrozyklonen, aus dem Elektroschrottreycling bzw. aus thermischer Abfallbehandlung. Bei der thermischen Behandlung von Abfall, Erz oder Kohle entsteht ein quecksilberenthaltendes Abgas, dessen Quecksilber dann zu Quecksilberkation oxidiert. Falls die Abgase nachfolgend im Nassverfahren behandelt werden, entsteht dabei eine Lösung, die als Eingangslösung des Verfahrens laut vorliegender Erfindung eingesetzt werden kann. Sehr oft kommen in solchen Lösungen Quecksilber-Ionen in Form von Quecksilberchloriden vor. Zum Beispiel im Falle der hydrometallurgischen Behandlung von Elektroschrott oder Leuchtkörpern entstehen Gemische mit Quecksilbergehalt, die folglich mit Salpeter- oder Schwefelsäure oxidiert werden unter Entstehung einer Lösung, die als Eingangslösung des Verfahrens laut vorliegender Erfindung verwendet werden kann. Sehr oft befinden sich in solchen Lösungen Quecksilber-Ionen in Form von Quecksilbernitraten oder -sulfaten. In der Energiewirtschaft typische Abwässer aus der Separation von



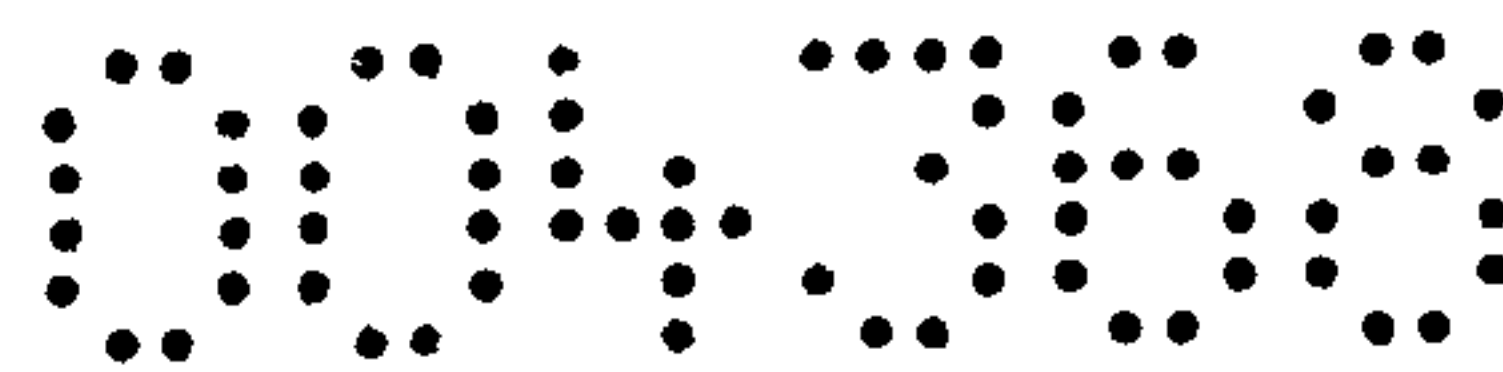
REA-Gips oder als Ausgang aus den Hydrozyklonen enthalten Quecksilber-Ionen vorwiegend in Form von Chloriden. In allen oben genannten Fällen enthalten die Lösungen erhebliche Mengen an gelösten Salzen anderer Metalle.

Die die gelösten Metall- und Quecksilbersalze enthaltende Lösung ist typisch eine wässrige Lösung mit Gehalt an gelösten Salzen des Quecksilbers sowie sonstiger Metalle, wie z.B. Aluminium, Mangan, Magnesium, Zink und/oder Eisen. Die Quecksilbersalze der Eingangslösung sind typisch vorwiegend Quecksilbernitrate, -sulfate und -chloride, die allmählich komplexe Quecksilbersalze bilden, besonders mit Halogeniden (am häufigsten Chloriden) der alkalischen Metalle.

Das Produkt der Elektrolyse ist alkalisches Gemisch von hydratisierten Oxiden und/oder Hydroxiden der o.g. Metalle, auf deren Oberfläche der überwiegende Teil der gelösten komplexen Quecksilbersalze sowie etwaige sonstige Stoffe aufgefangen werden. Es handelt sich um Sorbens auf der Basis hydratisierter Oxide und Hydroxide, die in situ durch Elektrodialyse hergestellt wurden.

Die abgetrennte feste Phase wird gewöhnlich zur Weiterbehandlung geführt, z.B. zur thermischen Desorption des Quecksilbers oder zur Umwandlung des Quecksilbers zum Quecksilbersulfid, Cinnabarit.

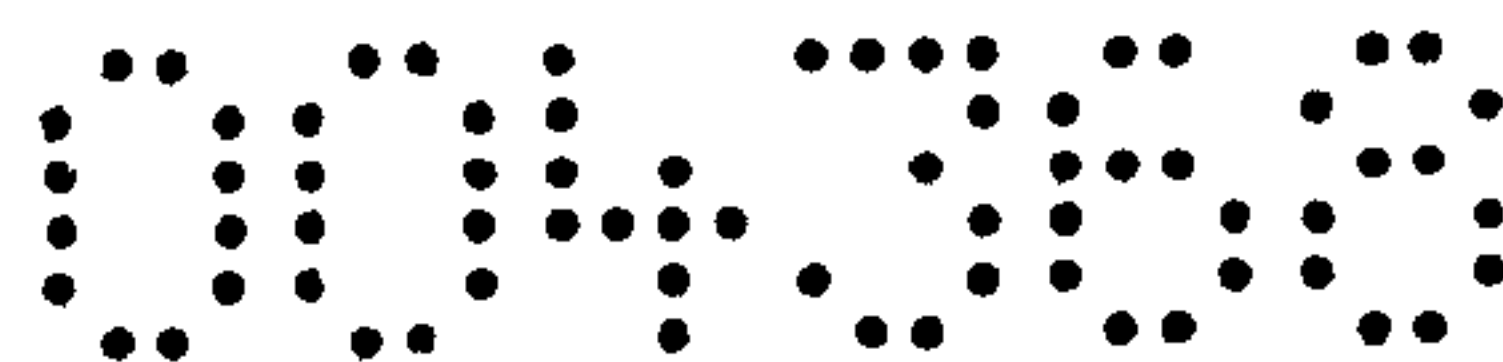
In günstiger Ausführung wird das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung bei einer Temperatur von 10 bis 60°C in einer Zeitdauer von 20 bis 60 Minuten durchgeführt.



Die Stromdichte des Elektrodialysestroms liegt bevorzugt innerhalb der Spannbreite von 2,5 bis 25 A/dm² und die Spannung an den Elektroden bevorzugt innerhalb der Spannbreite von 2,5 bis 30 V.

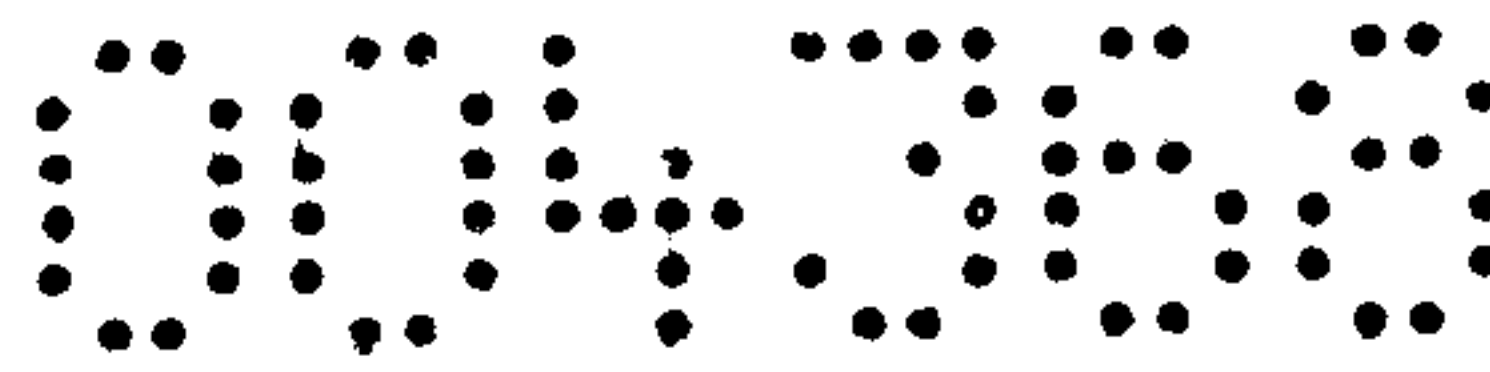
Zur Durchführung des Verfahrens laut Erfindung wurde eine spezielle Vorrichtung gestaltet. Diese Vorrichtung umfasst die Elektrodialyseeinheit mit der Anoden- und Kathodenkammer, voneinander durch die Anionen-durchlässige Membrane getrennt, wobei die Kathodenkammer mit einer Zulaufleitung für die Lösung mit Gehalt an gelösten Metallsalzen und Quecksilber-Ionen sowie einer Ablaufleitung ausgestattet ist. Die Ablaufrohrleitung ist an den Eintritt der Filtereinheit angeschlossen. Die Ablaufleitung der Filtereinheit ist an den Zulauf der Anodenkammer der Elektrodialyseeinheit angeschlossen und die Anodenkammer ist weiterhin mit der Ablaufrohrleitung ausgestattet.

Das Verfahren laut Erfindung wurde durch die Feststellung motiviert, dass viele Abwassertypen, z.B. Ausgang aus den Hydrozyklonen, das Filtrat nach der Separation von REA-Gips, Abwasser aus hydrometallurgischen bzw. thermischen Abfallbehandlung, erhebliche Mengen an dissoziierten Salzen enthalten, wodurch bei den Lösungen mit Gehalt an Metall- und Quecksilbersalzen die gesteuerte Elektrodialyse eingesetzt werden kann. Quecksilber bildet das lösbare Chlorid, dieses ist jedoch sehr wenig dissoziiert. Darüber hinaus bildet es bereitwillig zusammen mit Chloriden alkalischer Metalle Komplexe. Mit Hilfe der Elektrodialyse können durch die Stromwirkung aus einer Lösung mit Gehalt an Metallsalzen, z.B. Eisen-, Aluminium-, Magnesium-, Calciumsalzen, an Salzen der Alkalimetalle und an



Lanthanoiden, Kationen von Anionen der dissoziierten Salze abgetrennt werden. Anionen aus lösbaren Salzen, wie z.B. Sulfaten, Chloriden und Fluoriden, werden aus der Kathodenkammer über die Anionen-durchlässige Membrane zum Elektrolyt der Anodenkammer überführt. Dadurch kommt es zum erforderlichen pH-Anstieg der Lösung in der Kathodenkammer und zur Bildung von Hydroxiden und hydratisierten Oxiden der anwesenden Kationen. Die meisten dieser Hydroxide und hydratisierten Oxide sind wenig löslich und sind durch hohe Sorptionsfähigkeit charakterisiert. Das entstandene Sorbens bindet dann den nicht dissoziierten Quecksilberkomplex und die entstandene Suspension wird filtriert. Das Filtrat ist alkalisch und wird zurück in die Anodenkammer als Elektrolyt geführt. In der Anodenkammer kommt es zur Neutralisierung des Filtrats, das nachfolgend in den Prozess zurücklaufen kann oder zur Weiterbehandlung geführt werden kann.

Der Vorteil des Verfahrens laut Erfindung besteht darin, dass zu der Lösung mit Gehalt an Quecksilber-Ionen sowie Ionen anderer Metalle kein Sorbens zur Separation des Quecksilbers bzw. kein Reagenzmittel zur Sorbensbildung zugegeben werden muss, weswegen es zu keinem Anstieg der Menge des gefährlichen Abfalls kommt. Es wird lediglich das bereits enthaltene Material genutzt, das zum Sorbens umgewandelt wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die entstandenen Sorbenzien anorganischen Charakters sind und pyrometallurgisch ist aus ihnen einfach das absorbierte Quecksilber zu regenerieren. Dieser Prozess wird als Hg-Vakuumdesorption bekannt und wird kommerziell angeboten. Ein weiterer Vorteil ist derjenige, dass durch die Stromregelung die Menge und die Qualität des ausgeschiedenen Sorbens zu steuern sind. Das Verfahren kann



sowohl in der Chargenanordnung als auch in kontinuierlicher Anordnung realisiert werden.

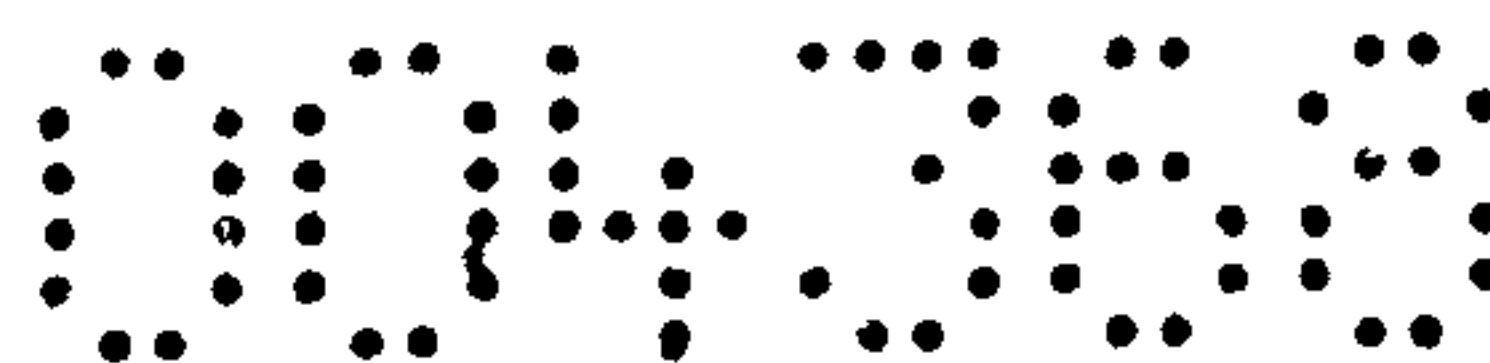
Erläuterung der Zeichnungen

Abb. 1 ist die schematische Darstellung der im Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung. Die Pfeile auf der Abbildung zeigen die Richtung des Durchlaufs der Flüssigkeit durch die Vorrichtung.

Beispiele für die Durchführung der Erfindung

Beispiel 1

Die Durchführung des Verfahrens der Isolierung von komplexen Quecksilber-Ionen aus einer Lösung wird in den nachfolgenden Beispielen mit Hilfe einer der möglichen Ausführung der Vorrichtung der Elektrodialyseeinheit erläutert, die auf der anliegenden Zeichnung dargestellt ist. Die Vorrichtung der Elektrodialyseeinheit besteht aus der Kathodenkammer 2 mit der Kathode 21, die durch die Anionen-durchlässige Membrane 4, z.B. vom Typ RALTEX® (Anionen-durchlässige Membrane auf der Basis des Divinylbenzol-Styrol-Kopolymers mit einer Funktionsgruppe, die aus quartärem Ammoniumsalz gebildet ist), von der Anodenkammer 5 mit der Anode 51 abgetrennt ist. Die Kathodenkammer 2 ist mit der Zuleitungsrohrleitung 1 für die Zuleitung der Ausgangslösung, die gelöste Metallsalze und Quecksilbersalze enthält, sowie mit der Rohrleitung 31 für die Ableitung der entstandenen Suspension hydratisierter Oxide und Hydroxide ausgestattet. Die Ableitungsrohrleitung 31 ist an die Einleitung der Filtrationseinheit 3 angeschlossen, derer Ableitungsrohrleitung 32 an die Einleitung der Anodenkammer



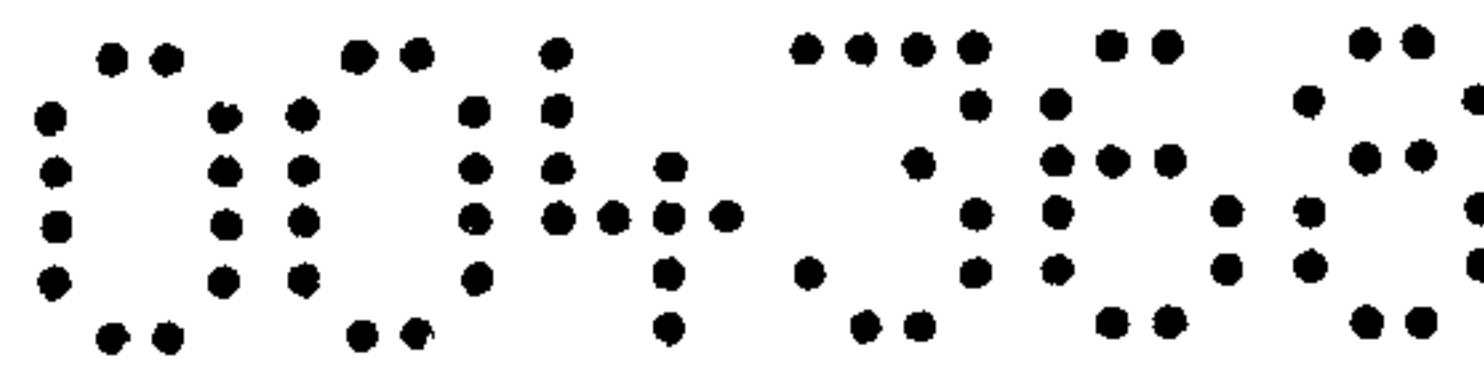
5 angeschlossen ist. An die Anodenkammer 5 ist die Ableitungsrohrleitung 6 für das neutralisierte Filtrat nach der Separation der festen Phase in der Filtrationseinheit 3 angeschlossen. Die feste Phase wird durch die Rohrleitung 33 zur weiteren Verarbeitung abgeleitet.

Die Kathode ist in dieser konkreten Vorrichtung aus Edelstahl mit Platinbeschichtung und die Anode aus dem durch Iridiumoxid aktivierten Titan gefertigt.

Die Einleitungslösung, die gelöste Metall- und Quecksilbersalze enthält, zugeleitet durch die Zuleitungsrohrleitung 1 in die Kathodenkammer 2, verweilt in der Kathodenkammer so lange, bis ihr pH-Wert einen 8,5 übersteigenden Wert erreicht. Danach wird die Lösung in die Filtrationseinheit 3 überleitet und es wird die Separation der festen Phase durchgeführt. Das Filtrat wird dann aus der Filtrationseinheit 3 der Anodenkammer 5 zugeführt, wo der pH-Wert zurückgesetzt wird. Letztendlich wird die Lösung von der Anodenkammer durch die Ableitungsrohrleitung 6 zur Weiterverwendung abgeleitet. Der Filtrationskuchen aus der Filtrationseinheit 3 wird zur Weiterbehandlung abgeführt.

Beispiel 2

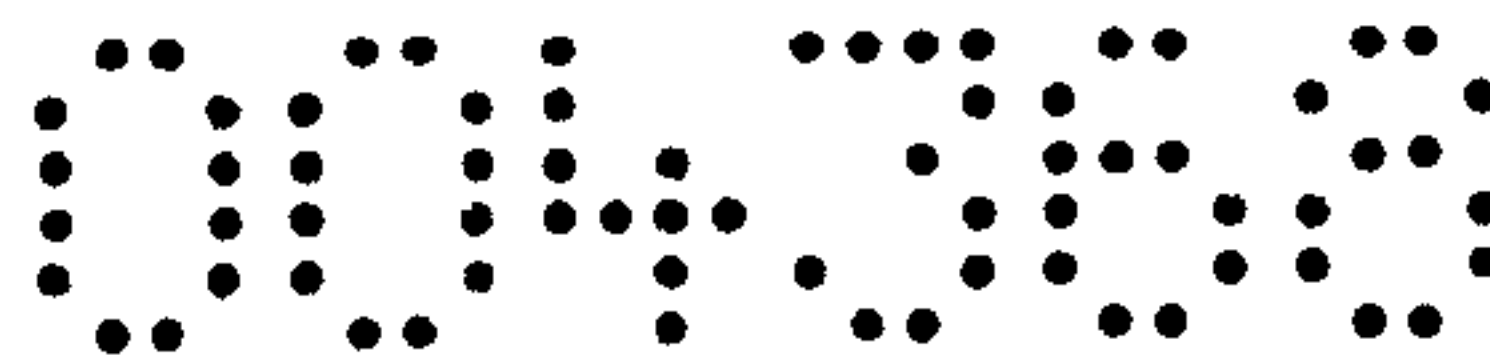
1000 ml Lösung aus Hydrozyklonen nach der REA-Gips-Separation aus dem Nassverfahren eines Kraftwerkes, das Steinkohle verbrennt, die Majoritätskationen Al, Ca, Fe, K, Mg in Form von Sulfaten und Chloriden enthält, wurden in die Kathodenkammer eingeleitet. Der Salzgehalt betrug 13,6 Gew-%, pH der Lösung war 7,1 und Quecksilbergehalt in der Lösung war 10,5 mg/Liter. Die Stromdichte wurde beim Wert von 10 A/dm² gehalten und die Spannung an den



Elektroden war 17 V. Durch die Wirkung des Elektrostroms stieg der pH-Wert auf 10,2 innerhalb von 40 Minuten und in der Kathodenkammer kam es zum Absetzen der festen Phase auf dem Boden. Danach wird die Suspension auf die Nutsche zugeleitet und das Filtrat wird abgesaugt. Nachfolgend wird das Filtrat der Anodenkammer als Elektrolyt zugeleitet, wo es infolge der Einwirkung des Elektrostroms durch die die Anionen-durchlässige Membrane passierenden aus der Kathodenkammer kommenden Anionen neutralisiert wird. Der Filtrationskuchen wird aus der Nutsche herausgenommen und nach seiner Erwärmung auf 600 °C wird das metallische Quecksilber abdestilliert. Der Quecksilbergehalt im Filtrat nach der Separation der festen Phase sank auf 0,24 mg/l und der Salzgehalt auf 6,8 Gew-%

Beispiel 3

Der Kathodenkammer mit einem Fassungsvermögen von 1000 ml wird kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min Lösung aus Hydrozyklonen nach der REA-Gips-Separation des Nassverfahrens zugeleitet, die durch Majoritätsgehalt an Al-, Ca-, Fe-, K-, Mg-Kationen in Form von Sulfaten und Chloriden geprägt ist. Der Salzgehalt betrug 13,6 Gew-%, pH der Lösung war 7,1 und der Quecksilbergehalt in der Lösung war 10,5 mg/Liter. Der Inhalt der Kammer wurde durch einen Mischer umgerührt und die Ableitung der Suspension durch einen Überlauf sichergestellt. Die Stromdichte wurde beim Wert von 11,5 A/dm² gehalten und die Spannung an den Elektroden bei 19 V. Durch die Einwirkung des Elektrostroms stieg der pH-Wert der Suspension auf 9,9. Die Suspension fließt auf die Nutsche, wo das Filtrat in ein Behälter mit einem 2 Liter Fassungsvermögen abgesaugt wird. Nach 30 Minuten wird das Filtrat aus dem Behälter abgeleitet und in die Anodenkammer dosiert. Der Filtrationskuchen wird aus



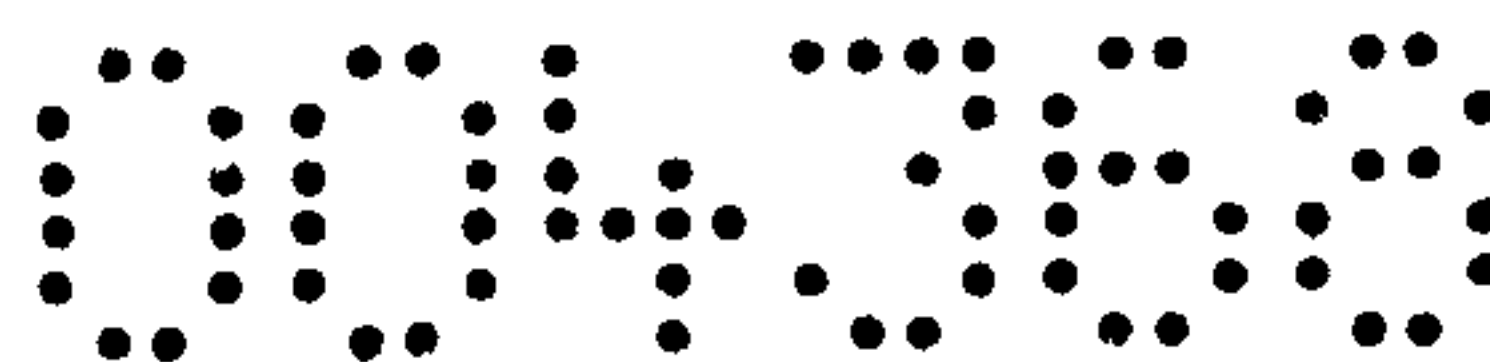
der Nutsche herausgenommen und folglich bei einer Temperatur von 600 °C wird das Quecksilber abdestilliert. Die Quecksilberkonzentration im Filtrat war 0,22 mg/l und der Salzgehalt sank auf 6,11 Gew-%

Beispiel 4

1000 ml Lösung aus Laugung des Elektroabfalls bzw. aus der Liquidierung von Leuchtkörpern, bei der eine Lösung mit Gehalt an Hg-, Fe-, Al-, Cu-, Zn-Salzen sowie Luminophoren auf der Basis von Lanthanoiden entsteht, wurden der Kathodenkammer zugeleitet. Die Laugung wurde mit der Schwefelsäure durchgeführt und das Quecksilber wurde durch die Salpetersäure oxidiert. Der Salzgehalt in der Lösung betrug 1,4 Gew-%, pH der Lösung war 2,3 und der Quecksilbergehalt war 32,8 mg/l. Der Anodenkammer wurde 0,1M -Lösung der Schwefelsäure zugeleitet. Es wurde Elektrodialyse bei einer Stromdichte von 5 A/dm² durchgeführt, die Spannung an den Elektroden war 28 V. Die Zeitdauer des Stromdurchgangs war 30 Minuten und die Temperatur der Elektrolyten lag zwischen 22 und 30 °C. Der Salzgehalt in der Eingangslösung war 1,4 Gew-%. Der pH-Wert der Lösung nach der Elektrodialyse war 9,4. Nach Beendung der Elektrodialyse wurde die Suspension aus der Kathodenkammer filtriert und in dem Filtrat wurden Quecksilberkonzentration von 0,16 mg/l und Salzgehalt von 0,57 Gew-% festgestellt. In dem Filtrationskuchen wurde Quecksilberkonzentration von 240 mg/kg Trockenmasse ermittelt.

Beispiel 5

Bei Verbrennung des Krankenhausabfalls entstehen Emissionen, die neben Asche beträchtliche Mengen an Chloriden und Quecksilber enthalten. Zur Einhaltung der



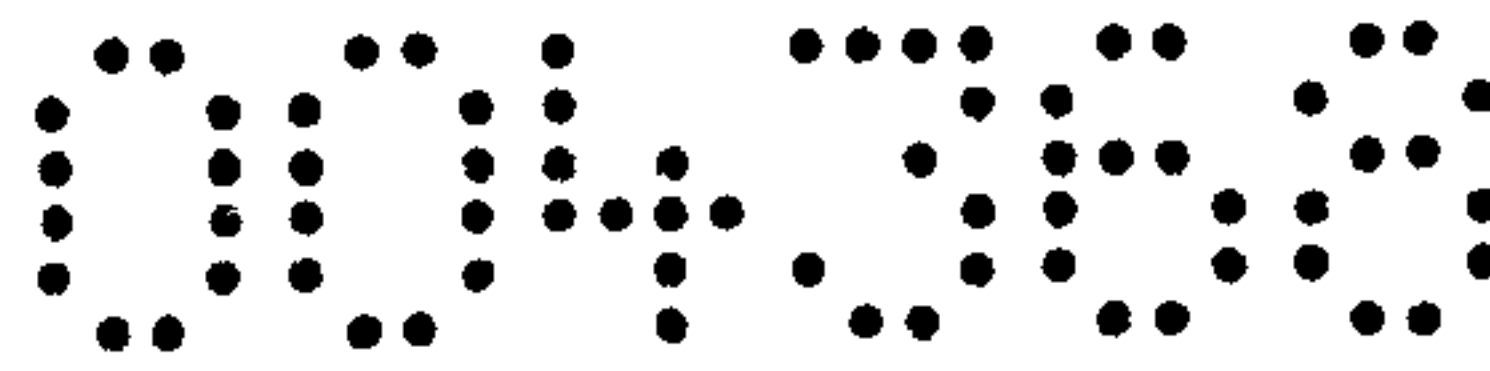
Emissionsgrenzwerte bzgl. Gehalt an sauren Gasen wird Venturi-Waschanlage mit berieselter Kolonne eingesetzt. Die umlaufende Flüssigkeit ist eine Lösung von Soda und Lauge. In der Flüssigkeit werden dann die Asche einschließlich der Quecksilbersalze zurückgehalten. Der pH-Wert der Lösung lag zwischen 7,3 und 8. Diese Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 70 ml/min in die mit einem Mischer ausgestatteten Kathodenkammer hineingespritzt. Das Inhaltsvolumen der Kathodenkammer wurde durch den Überlauf auf ein Volumen von 1050 ml gesteuert. Die Eingangslösung enthielt 8,8 Gew-% an Salzen einschl. Asche und 186 mg Hg/l. Die von der Kammer abgeleitete Lösung wurde zur abgesaugten Nutsche geleitet und so wurde die feste Phase abgetrennt. Das Filtrat aus der Ausgangslösung wurde nachfolgend analysiert und in die Anodenkammer als Elektrolyt eingespritzt. Die Geschwindigkeit des Hineinspritzens des Elektrolyts betrug wiederum 70 ml/min. Der Elektrolyt hatte einen pH-Wert zwischen 9,6 und 10,4. Die Quecksilberkonzentration sank auf 0,24 mg/l und der Salzgehalt des Filtrats auf 7,6 Gew-%. Die Spannung an den Elektroden wurde mit Hilfe eines Potentiometers auf 4,6 V gehalten und unter diesen Bedingungen betrug die Stromdichte 20 A/dm².

Das Verfahren der Elektrodialyse wurde im Labor in der Chargenanordnung (Beispiele 2 und 4) sowie in der Durchflussanordnung (Beispiele 3 und 5) überprüft. Die Parameter der Experimente sowie die erzielten Ergebnisse stehen in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

004350

13

Spannung U	Strom- dichte J	Temperatur	Hg-Konzentration		Salzgehalt der Lösung		Anordnung der Elektrolyse
			Eingang	Ausgang	Eingang	Ausgang	
[V]	[A/dm ²]	[°C]	[mg/l]	[mg/l]	[% hm]	[% hm]	
17	10	23	10,5	0,24	13,6	6,8	Chargen
19	11,5	40-44	10,5	0,22	13,6	6,11	kontinuierlich
28	5	25	32,8	0,16	1,4	0,57	Chargen
4,6	20	48-50	186	0,24	8,8	7,6	kontinuierlich

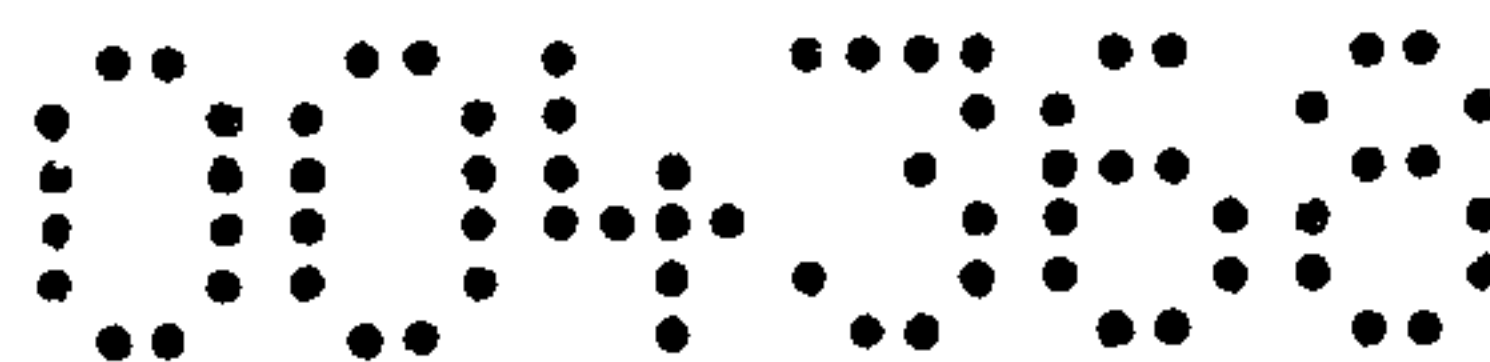


Patentansprüche:

1. Verfahren zur Isolierung von Quecksilber aus einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass eine gelöste Metall- und Quecksilbersalze enthaltende Lösung in eine Kathodenkammer einer Elektrodialyseeinheit und ein Elektrolyt in eine Anodenkammer der Elektrodialyseeinheit geführt wird, die von der Kathodenkammer durch eine Anionen-durchlässige Membrane getrennt ist, dass die Lösung der Elektrolyse unterzogen wird, bei welcher der pH-Wert der Lösung in der Kathodenkammer durch den Durchtritt von Anionen in die Anodenkammer auf $\text{pH} \geq 8,5$ erhöht wird und aus der Lösung hydratisierte Oxide und/oder Hydroxide von gelösten Metallen ausgeschieden werden, an welche sich die Quecksilbersalze, insbesondere Komplexsalze, binden, und dass die so entstandene Suspension von der Kathodenkammer abgeleitet und einer Filtration unterzogen wird, um ein Filtrat und eine feste Phase zu erhalten, die isolierte Quecksilbersalze enthalten, woraufhin zumindest ein Teil des Filtrats als Elektrolyt in die Anodenkammer abgeleitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die Stromdichte des Elektrodialysestroms in einem Bereich von 2,5 und 25 A/dm^2 und die Spannung an den Elektroden im Bereich von 2,5 bis 30 V liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Lösung, die die gelösten Metallsalze und Quecksilbersalze enthält, Abwasser aus einem feuchten Rauchgaswäscher, aus der Abtrennung von REA-Gips, aus einem Hydrozyklonauslass, aus einem Elektroschrottrecycling oder aus thermischer Abfallbehandlung ist.



4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Lösung, die gelöste Metallsalze und Quecksilberkomplexionen umfasst, eine wässrige Lösung ist, die Quecksilbersalze und gelöste Metallsalze enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Mangan, Magnesium, Zink, Eisen, Kupfer, Kalzium, Alkalimetalle und Lanthanoide.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend eine Elektrodialyseeinheit umfassend eine Anodenkammer (5) mit einer Anode (51) und eine Kathodenkammer (2) mit einer Kathode (21), dadurch gekennzeichnet, dass die Kathodenkammer (2) und die Anodenkammer (5) durch eine Anionen-durchlässige Membran voneinander getrennt sind, die Kathodenkammer (2) mit einer Einlassleitung (1) zur Zuführung der Ausgangslösung sowie mit der Auslassleitung (31) ausgestattet ist, wobei die Auslassleitung an den Eingang einer Filtrationseinheit (3) angeschlossen ist, derer Auslassleitung (32) an den Eingang der Anodenkammer (5) angeschlossen ist, die weiters mit einer Auslassleitung (6) versehen ist, und wobei die Filtrationseinheit (3) mit einer Rohrleitung (33) für die Abführung der festen Phase, die isoliertes Quecksilber enthält, versehen ist.

Wien, am 24. September 2019

Anmelder
durch:

Haffner und Keschmann
Patentanwälte GmbH

004368

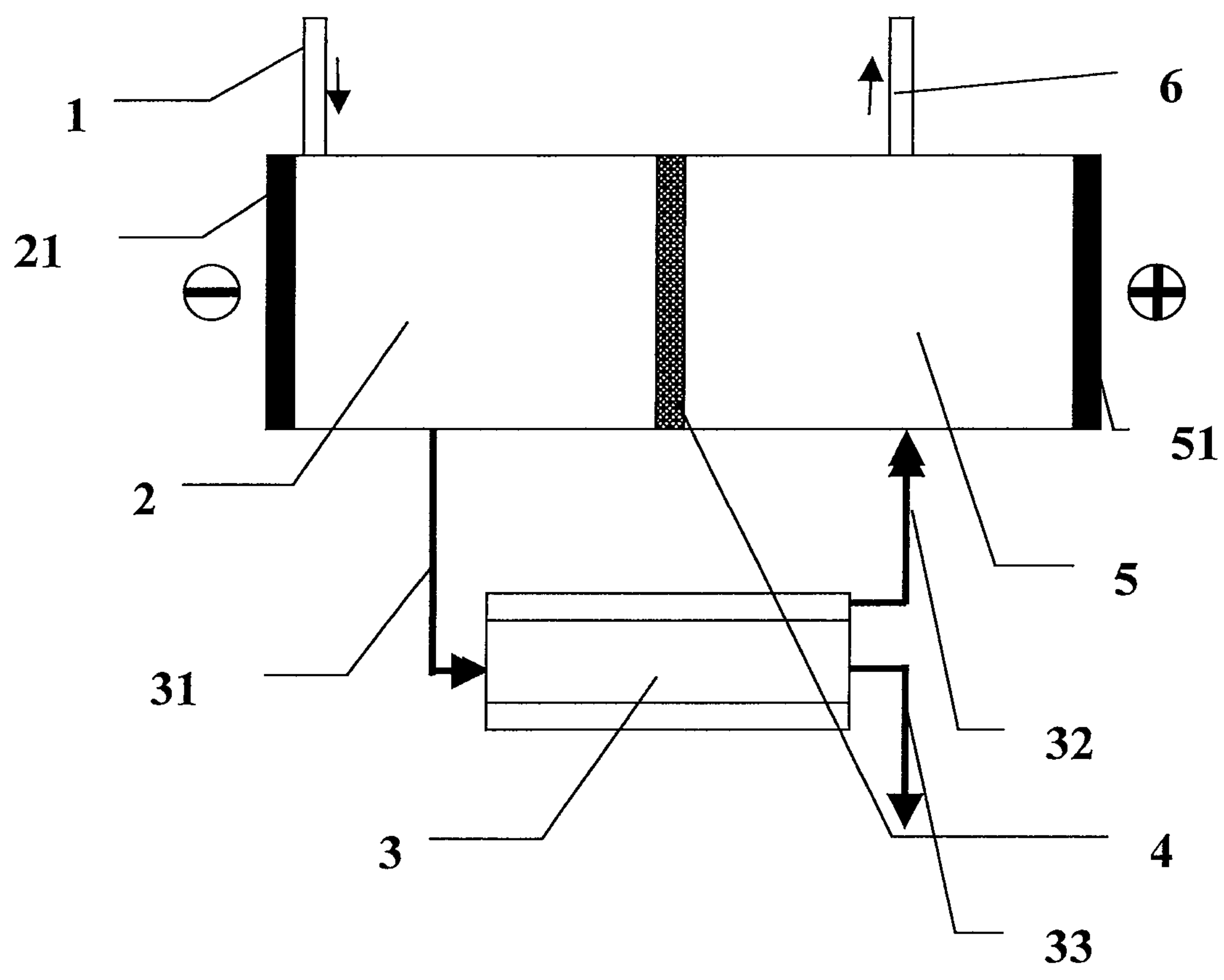


Abb. 1