



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 217 194 A1

3(51) C 02 F 1/54
C 02 F 1/66

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 02 F / 250 477 2

(22) 02.05.83

(44) 09.01.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Baumbach, Erich, Dipl.-Ing.; Grohmann, Petra, Dipl.-Ing.; Behr, Gerd-Rüdiger, Dipl.-Ing.; Dörfert, Reinhard, Dipl.-Ing.; Schulze, Jürgen, Dipl.-Ing.; Anton, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Rauchstein, Klaus-Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Wirth, Sabine; Sündermann, Ramona; Heise, Eberhard, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus dem Abwasser der Acetaldehydfabrikation

(57) Es wird ein Verfahren zur Quecksilberabtrennung aus dem Abwasser der Aldehydfabrikation beansprucht, bei dem die bei der Behandlung mit Cellulosexanthat entstehenden Flocken mit einem Wirkungsgrad von maximal 90 % abgetrennt werden, das entstehende schwefelhaltige Abgas bei einem Druck von 0,095 MPa aus der ersten Stufe abgezogen und einer zweiten Stufe zugeführt wird, in der die nicht abgeschiedenen Flocken mechanisch zerstört werden, danach oder gleichzeitig das Abwasser durch die Zugabe von Kalkschlamm auf einen pH-Wert größer 7,5 gebracht und nach einer Einwirkungszeit von 3 Sekunden bis 20 Sekunden einer Tiefenfiltration unterworfen wird.

Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus dem Abwasser der Acetaldehydfabrikation

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber aus dem Abwasser der Acetaldehydfabrikation, wobei es für das Verfahren unerheblich ist, in welcher Oxidationsstufe, Konfiguration und Konzentration das Quecksilber vorliegt.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen, wie z. B. Quecksilber, aus Flüssigkeiten bekannt, die jedoch alle entscheidende Nachteile aufweisen.

Die Verfahren, die auf Grund ihrer Leistungsfähigkeit den extremen Forderungen des Umweltschutzes genügen, z. B. durch den Einsatz spezieller Ionenaustauscher, sind extrem teuer, da die Ionenaustauscher, die zur Bindung des Quecksilbers Verwendung finden, nicht regenerierbar sind.

Der Nachteil der ökonomisch günstigeren Fällungsverfahren besteht darin, daß die Niederschläge häufig in schwer abtrennbarer Form auftreten, so daß durch den notwendigen Einsatz von Flockungsmitteln zusätzliche Kosten entstehen.

Bisher haben sich für die Quecksilberabscheidung Verbindungen mit S-Funktion, wie z. B. Sulfide oder Xanthate am geeignetsten erwiesen. Eine Möglichkeit besteht darin, durch Zugabe geeigneter niedermolekularer Verbindungen die Ausfällung vorzunehmen.

Die leicht zugänglichen Sulfide sind nicht in jedem Fall einsetzbar.

Die nach DE-OS 2306249 eingesetzten Alkylxanthate verlangen noch den Zusatz von Montmorillonit und eines geeigneten anorganischen Koaguliermittels, ggf. auch noch den Zusatz eines polymeren Koaguliermittels.

Nach JA-OS 46-39544 11/1971 besteht die Möglichkeit, Stärkexanthat einzusetzen.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß das Xanthat, um die geforderten niedrigen Quecksilberrestkonzentrationen zu erreichen, in hohem Überschuß zugegeben werden muß. Dieses Xanthat ist nur mit hohem Aufwand aus dem Wasser abzuscheiden.

Nach US-PS 3947354 sollen niedrige Quecksilberkonzentrationen erreicht werden, wenn man mit dem Stärkexanthat ein geeignetes kationisches Polyelektrolyt zugibt, wodurch ein gut abtrennbarer Niederschlag entsteht.

Anstelle des Stärkexanthates sollen auch wasserlösliche Derivate verschiedener Polyhydroxylverbindungen, wie z. B. Xanthate, Phosphate, Thiole und Sulfate von Cellulose, Hemicellulose, Dextrin und Polyvinylalkohol geeignet sein.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in dem zusätzlichen hohen Aufwand für den kationischen Polyelektrolyten.

Nach US-PS 3979886 wird es deshalb als besser angesehen, wasserlösliches Stärkexanthat einzusetzen, so daß auf den Einsatz von Polyelektrolyten verzichtet werden kann.

Der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens liegt in der aufwendigen Herstellung des vernetzenden Stärkexanthates.

Der Einsatz von Celluloseformkörpern mit oberflächlichen Xanthatgruppen und deren Einsatz in Säulen ist apparativ aufwendig.

Zusätzlich ist die Aufnahmekapazität sehr begrenzt.

Nach DD-WP 148044 wird zur Abscheidung von Schwermetallen wasserlösliches Cellulosexanthat eingesetzt, das bei pH-Werten zwischen 2 und 6 durch Abspaltung von Xanthatgruppen wasserunlöslich wird und ausflockt.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß auf Grund der Abwasserzusammensetzung der Aldehydproduktion, wie z. B. Eisen, Aldehyde andere organische Verbindungen, Chloride, Sulfate usw. die Effektivität des Verfahrens stark beeinträchtigt wird.

Das äußert sich in der erschwerten Abscheidung des umgesetzten Quecksilbers und in einer Erhöhung der notwendigen Cellulosexanthatmenge. Dieses führt wiederum zu einer Erhöhung der ausgegasteten CS₂-Menge, die beim Mischen des sauren Abwassers mit Cellulosexanthat entsteht.

Deshalb sind zusätzliche Verfahrensstufen zur Abgasbehandlung notwendig, die zu keiner zusätzlichen Hg-Abscheidung führen.

Nach einem weiteren Verfahren wird vorgeschlagen, das Abwasser mit Natronlauge und Kalkwasserklarlauf oder ausschließlich mit Kalkwasserklarlauf zu vermischen, so daß sich der pH-Wert in den basischen Bereich verschiebt. Als Wirkkomponente wird bei diesem Verfahren der Sulfidgehalt genutzt.

Als Nachteil des Verfahrens erweist es sich, daß auf Grund des Sulfidgehaltes des Kalkwasserklarlaufes und der Titrationskurve des Abwassers sehr große Mengen Kalkwasserklarlauf benötigt werden oder zusätzlich zum Kalkwasserklarlauf Natronlauge eingesetzt werden muß.

Damit steigt entweder der Volumenstrom beträchtlich, was zu einer Vergrößerung der Apparate führt, oder es wird zur Natronlaugebereitstellung und -dosierung ein zusätzlicher apparativer Aufwand notwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Aufwand bei der Abscheidung von Quecksilber aus Abwasser der Aldehydproduktion zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Quecksilberabtrennung aus dem Abwasser der Acetaldehydfabrikation zu entwickeln, welches die obigen Bedingungen erfüllt und bei dem das Quecksilber in eine der Rückgewinnung zugängliche Form überführt wird.

Merkmale der Erfindung

Das zu behandelnde Abwasser wird in einem zweistufigen Verfahren nacheinander mit wasserlöslichem Cellulosexanthat, wie es in der Viskoseindustrie Verwendung findet, und anschließend mit Kalkschlamm der Acetylenwäsche behandelt.

Dabei wird in einer von der Umgebung abgeschlossenen ersten Stufe das Abwasser mit Cellulosexanthat in einem Verhältnis von Cellulosexanthat zu Quecksilber von 0,5 bis 3 bei einem pH-Wert von 2 bis 5 und einer Temperatur von 323 K bis 371 K vermischt.

Nach einer Reaktionszeit von 30 Sekunden bis 2 Minuten werden die sich bildenden Flocken in bekannter Weise mechanisch, z. B. durch Sedimentation, abgeschieden, wobei der Wirkungsgrad der Abscheidung maximal 90% betragen darf.

Das bei der chemischen Reaktion freigesetzte schwefelhaltige Abgas wird bei einem Druck von 0,095 MPa abgezogen und in einer zweiten Reaktionsstufe zugeführt, in der die in der ersten Stufe nicht abgeschiedenen Flocken mechanisch völlig zerstört werden und danach oder gleichzeitig das Abwasser durch Zugabe von Kalkschlamm aus der Acetylenwäsche auf einen pH-Wert größer 7,5 gebracht wird.

Nach einer Einwirkungszeit von 3 bis 20 Sekunden wird das so behandelte Abwasser einer Tiefenfiltration zugeführt.

Anwendungsbeispiel

Abwasser der Aldehydproduktion mit einem Quecksilbergehalt von 9,5 mg/l und Begleitstoffen, die sich im wesentlichen aus 325 mg/l Chloride, 171 mg/l Sulfate, 230 mg/l Natrium, 16 mg/l Eisen, 71 mg/l Magnesium und 0,5% organischen Substanzen zusammensetzen, wird bei einer Temperatur von 363 K und einem pH-Wert von 2,5 mit 1,5 l/m³ Abwasser einer Cellulosexanthatlösung mit einem Cellulosegehalt von 1% in einem Rührkessel bei einer Re-Zahl von $1,5 \cdot 10^5$ und einer Verweilzeit von 20 Minuten intensiv vermischt.

Anschließend werden 78% des geflockten Feststoffes durch Sedimentation abgeschieden.

Der Klarlauf der Sedimentationsstufe wird in einem statischen Mischer durch Zugabe von Kalkschlamm aus der Acetylenwäsche auf einen pH-Wert von 7,9 gebracht. Gleichzeitig werden in diesem Mischorgan bei einer Re-Zahl von $1,7 \cdot 10^4$ die durch die Sedimentation nicht abgeschiedenen Flocken vollständig zerstört. Außerdem wird im zweiten Drittel des statischen Mixers das aus dem Rührkessel der ersten Stufe bei einem Druck von 0,095 MPa abgezogene schwefelhaltige Abgas mit einem Druck von 0,12 MPa eingeleitet.

Unmittelbar nach dem statischen Mischer wird das Abwasser in einem Kiesfilter üblicher Bauart mechanisch gereinigt.

Der Restquecksilbergehalt des Klarlaufes wurde mit 0,16 mg/l bestimmt.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Quecksilberabscheidung aus dem Abwasser der Acetaldehydfabrikation mit wasserlöslichem Cellulosexanthat bei Temperaturen von 323 K bis 371 K und einem pH-Wert von 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bei der Behandlung mit Cellulosexanthat entstehenden Flocken mit bekannten Verfahren zur mechanischen Feststoffabtrennung mit einem Wirkungsgrad von maximal 90 % abgetrennt werden, das entstehende schwefelhaltige Abgas bei einem Druck von 0,095 abgezogen und einer zweiten Reaktionsstufe zugeführt wird, in der die in der ersten Stufe nicht abgeschiedenen Flocken in bekannter Weise mechanisch zerstört werden, danach oder gleichzeitig das Abwasser durch Zugabe von Kalkschlamm auf einen pH-Wert von größer 7,5 gebracht und nach einer Einwirkungszeit von 3 Sekunden bis 20 Sekunden einer Tiefenfiltration unterworfen wird.