

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Anmeldenummer: GM 44/2011
(22) Anmeldetag: 27.01.2011
(24) Beginn der Schutzdauer: 15.03.2012
(45) Veröffentlicht am: 15.05.2012

(51) Int. Cl. : **C02F 1/62** (2002.01)
C02F 1/68 (2002.01)
C01G 15/00 (2002.01)

(73) Gebrauchsmusterinhaber:
WIETERSDORFER & PEGGAUER
ZEMENTWERKE GMBH
A-9020 KLAGENFURT (AT)
K-UTEC AG SALT TECHNOLOGIES
D-99706 SONDRERSHAUSEN (DE)
FERRO DUO GMBH
D-47053 DUISBURG (DE)

(72) Erfinder:
MARX HEINER DR.
SPIESEN-ELVERSBERG (DE)
ECKMANN LARS DIPL.ING.
SONDRERSHAUSEN (DE)
SCHULTHEIS BERND DR.
HACHELBICH (DE)
HESS JENNY ING.
NORDHAUSEN (DE)
SCHWEI PETER DIPL.ING.
FAAK AM SEE (AT)
STOTTER CHRISTOPH DIPL.ING. DR.
RADENTHEIN (AT)
KEHRMANN ALEXANDER
DUISBURG (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM REDUZIEREN DER THALLIUMKONZENTRATION IN MINERALSALZLÖSUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reduzieren der Thalliumkonzentration in Mineralsalzlösungen. Dazu wird auf die Lösung derart eingewirkt, dass eine Übersättigung von Kaliumchlorid auftritt. Durch das gezielte Herbeiführen der Kristallisation von Kaliumchlorid wird Thallium quasi vollständig aus der Lösung entfernt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reduzieren der Thalliumkonzentration in Mineralsalzlösungen.

[0002] Wegen der hohen Toxizität des Thalliums ist man häufig bestrebt, dieses aus wässrigen Lösungen bis zu einer irrelevanten End-Konzentration zu entfernen. Dieses Bestreben gilt auch für wässrige Mineralsalzlösungen, insbesondere, wenn diese oder einer ihrer Inhaltsstoffe während ihres Lebenszyklus mit Menschen, Tieren, Pflanzen oder allgemein der Umwelt in Berührung kommt. Für diesen Fall ist es wichtig, das Thallium möglichst vollständig aus den Lösungen zu entfernen, um damit das Gefahrenpotenzial infolge der Toxizität des Thalliums weitgehend abzubauen. Bekannte Verfahren zur Reduzierung der Thalliumkonzentration sind Fällprozesse durch Einstellung eines geeigneten pH-Wertes oder unter Zuhilfenahme von allgemein bekannten Fällmitteln, wie Eisen- oder Aluminiumsalze. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die Abreicherung von Thallium auf eine Konzentration unterhalb von 1 mg/l nicht oder nur mit erhöhtem technischen Aufwand möglich ist.

[0003] Ein weiteres Verfahren besteht in der Anwendung von Ionenaustauscherharzen mit spezifisch wirkenden funktionellen Gruppen. Die Patentschrift EP 0 442 778 beschreibt die quantitative Extraktion des Thalliums aus wässrigen Lösungen mittels eines mit Thiolgruppen versehenen Ionenaustauscherharzes. Die Patentschrift EP 0 620 041 beschreibt ein auf Sulfonsäure- und Alkyl-SH-Gruppen basierendes Austauschharz mit ähnlicher Wirkungsweise. Allerdings wechselwirkt die Effektivität der Methode mit anderen Schwermetall-Ionen. Außerdem müssen die Austauschharze regelmäßig regeneriert werden, wodurch in der Praxis Prozesslösungen entstehen, die weiter aufbereitet oder fachgerecht beseitigt werden müssen.

[0004] Eine weitere Patentschrift beschreibt die Extraktion von Thallium aus wässrigen Lösungen mittels eines wenig wasserlöslichen organischen Reagenzes, das in organischen Lösungsmitteln gelöst wird und anschließend mit der wässrigen, thalliumhaltigen Lösung in Kontakt gebracht wird, wodurch insbesondere dreiwertige Thalliumionen in die organische Phase übergehen. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, dass das Extraktionsmittel aufbereitet werden muss und stets Verluste des organischen Reagenzes in Kauf genommen werden müssen.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Thallium in einfacher und zugleich sehr effektiver Weise aus wässrigen Salzlösungen bis auf Thallium-Konzentrationen von 10^{-9} mol/l reduziert werden kann, wenn man Kaliumchlorid in dieser Lösung zur Kristallisation bringt. Dabei ist es unwesentlich, welche Mineralsalze neben dem Kaliumchlorid in der wässrigen Lösung enthalten sind. Voraussetzung für die Kristallisation ist das Bewirken einer Übersättigung von Kaliumchlorid. Die Art und Weise mit der die Übersättigung an Kaliumchlorid erzielt wird, spielt eine untergeordnete Rolle im Bezug auf die Abreicherung des Thalliums in der wässrigen Lösung.

[0006] Eine Variante, mit der das kristallisierte und mit Thallium verunreinigte Kaliumchlorid weitgehend in den Prozess zurück geführt werden kann besteht darin, dass man das Kaliumchlorid-Thallium-Gemisch der zu reinigenden Lösung zuführt, wodurch sich neben der Kaliumkonzentration auch die Thalliumkonzentration erhöht. Dabei ist zu beachten, dass die Löslichkeitsgrenze des Kaliumchlorids in der Lösung nicht überschritten wird. Dieses kann beispielsweise durch die Einstellung einer ausreichend hohen Temperatur bewirkt werden. Die nun mit Thallium angereicherte Lösung kann mit anderen bekannten Methoden, zum Beispiel Fällung, in ihrer Thalliumkonzentration vermindert werden. Um Thallium quasi vollständig aus der Lösung zu entfernen, wird nach der Abtrennung des Präzipitates die Löslichkeitsgrenze für Kaliumchlorid beispielsweise durch Absenken der Temperatur überschritten, wodurch Kaliumchlorid kristallisiert und dabei das noch in der Lösung vorhandene Thallium mit aus der Lösung entfernt. Das Kaliumchlorid-Thallium-Gemisch kann anschließend wieder der zu reinigenden Lösung zugeführt werden und die Prozedur beginnt von neuem.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Beispiel 1

[0007] Eine Lösung mit 350 g/l KCl und 2,3 mg/l Thallium wird von 80 °C auf 20 °C abgekühlt, wodurch die KCl Konzentration auf 320 g und die Thalliumkonzentration auf 0,03 mg/l reduziert wurde. Das Kristallisat enthält 75 mg/kg Thallium.

Beispiel 2

[0008] Eine Lösung mit 330 g/l KCl, 15 g/l NaCl und 10 g/l Na₂SO₄ sowie mit 0,6 mg/l Thallium wird von 90 °C auf 30 °C abgekühlt. Nach der Abkühlung besitzt die Lösung folgende Zusammensetzung: 315 g/l KCl, 14 g/l NaCl, 10 g/l Na₂SO₄ sowie 0,040 mg/l Thallium.

Beispiel 3

[0009] Eine Lösung mit 330 g/l KCl, 75 g/l NaCl und 5 g/l Na₂SO₄ sowie mit 1,6 mg/l Thallium wird von 90 °C auf 10 °C abgekühlt. Nach der Abkühlung besitzt die Lösung folgende Zusammensetzung: 310 g/l KCl, 76 g/l NaCl, 5 g/l Na₂SO₄ sowie 0,010 mg/l Thallium.

Beispiel 4

[0010] Eine an KCl gesättigte Lösung mit 5,3 mg/l Thallium wird durch Verdampfung von Wasser in ihrem Volumen halbiert. Nach Abtrennung des Kristallisates ist die Lösung weiterhin an KCl gesättigt, jedoch kann kein Thallium mehr nachgewiesen werden. Die Lösung wird zur Gewinnung von KCl weiter eingedampft. Das Kristallisat mit 30 mg/kg Thallium wird einer an KCl untersättigten mit 15 mg/l Thallium Lösung zugeführt. Nach Zufuhr von Eisen-(III)-chlorid wird bei pH = 7 ein thalliumhaltiger Eisenhydroxidschlamm ausgefällt. Nach dessen Abtrennung beträgt die Thalliumkonzentration in der Lösung 4,7 mg/l. Die Lösung wird eingedampft, wobei bei einer Thalliumkonzentration von 5,3 mg/l auch die KCl Konzentration beginnt und der Prozesskreislauf sich schließt.

[0011] Zusammenfassend kann ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wie folgt beschrieben werden:

[0012] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reduzieren der Thalliumkonzentration in Mineralsalzlösungen. Dazu wird auf die Lösung derart eingewirkt, dass eine Übersättigung von Kaliumchlorid auftritt. Durch das gezielte Herbeiführen der Kristallisation von Kaliumchlorid wird Thallium quasi vollständig aus der Lösung entfernt.

Ansprüche

1. Verfahren zum Reduzieren der Thalliumkonzentration aus Mineralsalzlösungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Übersättigung an KCl in der Mineralsalzlösung nach allgemein üblichen Methoden herbeigeführt wird, sodass KCl kristallisiert und dabei Thallium aus der Mineralsalzlösung extrahiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Thalliumkonzentration in der Mineralsalzlösung in einen Konzentrationsbereich von 10^{-10} bis 10^{-6} mol/l abgesenkt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die KCl Übersättigung in der Mineralsalzlösung durch Absenken der Temperatur bewirkt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die KCl Übersättigung in der Mineralsalzlösung durch Eindampfen der Lösung bewirkt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die KCl Übersättigung in der Mineralsalzlösung durch Zufuhr von KCl bewirkt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die KCl Übersättigung in der Mineralsalzlösung durch gleich- oder fremd-ionige Zusätze bewirkt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Lösung ein oder mehrere Kationen aus den Gruppen der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, der dritten Hauptgruppe oder NE-Metalle neben Thallium enthält und ein oder mehrere Anionen mit Elementen der 5-ten bis 7-ten Hauptgruppe, Chromat, Wolframat oder Vanadat enthält.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das erfindungsgemäße, thalliumhaltige Kaliumchlorid nach dem Reinigungsprozess in die zu reinigende Lösung eingetragen wird und dabei vollständig aufgelöst wird, wodurch sich neben der Konzentration von Kaliumchlorid auch die Thalliumkonzentration erhöht, sodass unter Anwendung anderer, bekannter Methoden eine Voranreicherung des Thalliums aus der Lösung erfolgt und nachfolgend unter Anwendung wenigstens einer der in den Ansprüchen 3 bis 6 beschriebenen Maßnahmen eine KCl Übersättigung bewirkt wird und mit der Kristallisation von Kaliumchlorid, Thallium quasi vollständig aus der Lösung entfernt wird und Kaliumchlorid auf diese Weise im Kreislauf geführt werden kann.

Hierzu keine Zeichnungen

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: C02F 1/62 (2006.01); C02F 1/68 (2006.01); C01G 15/00 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C02F 1/62; C02F 1/68; C01G 15/00		
Recherchierte Prüfsubstanz (Klassifikation): C02F, G01G		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC. Volltext Patentdatenbanken, CAS-Datenbanken		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 27. Jänner 2011 eingereichten Ansprüchen erstellt. Die in der Gebrauchsmusterschrift veröffentlichten Ansprüche könnten im Verfahren geändert worden sein (§ 19 Abs. 4 GMG), sodass die Angaben im Recherchenbericht, wie Bezugnahme auf bestimmte Ansprüche, Angabe von Kategorien (X, Y, A), nicht mehr zutreffend sein müssen. In die dem Recherchenbericht zugrundeliegende Fassung der Ansprüche kann beim Österreichischen Patentamt während der Amtsstunden Einsicht genommen werden.		
Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP1923366 A1 (KEHRMANN) 21. Mai 5008 (21.05.5008) Absatz [0026] und [0029]	1
A	WO9619413 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 27. Juni 1996 (27.06.1996) Ansprüche	1
A	WO2009110594 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 11. September 2009 (11.09.2009) Ansprüche	1
Datum der Beendigung der Recherche: 30. September 2011		<input type="checkbox"/> Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): SLABY S.
¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		