

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 142536

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	142 536	(44)	02.07.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 02 F 1/70 C 02 F 1/00
(21)	AP C 02 C / 211 692	(22)	20.03.79		
(31)	P 28 19 153.9	(32)	02.05.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Falbesaner, Egon, Dr., DE; Bichler, Josef, AT; Wimmer, Eberhard, Dipl.-Ing., DE

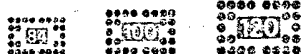
(73) Wacker-Chemie GmbH, München, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen

(57) Die Abscheidung von metallischem bzw. ionogenem Quecksilber aus Industrieabwässern erfolgte bisher durch Reduktion und Anschwemmfiltration des Abwassers unter Zugabe von Filterhilfsstoffen. Eine andere Verfahrensweise bestand in der adsorptiven Bindung an einem großen Überschuß von Metallhydroxiden und anschließender Filtration des Abwassers. Demgegenüber weist das erfindungsgemäße Verfahren der Reduktion, Klärung in einem Absitzbecken und anschließender Filtration des vorgeklärten Abwassers in einem Tiefenfilter und anschließender Entfernung des filtrierte Quecksilbers auf dem Tiefenfilter durch Rückspülen in einer Wirbelschicht den Vorteil auf, daß das metallische Quecksilber in einem einfachen Filtrationsverfahren weitgehendst aus dem Abwasser entfernt werden kann und ohne Zusatz von Filtrationshilfsstoffen durch einfaches Absitzen in einem Klärbecken zur Abscheidung gebracht werden kann.

10 Seiten



Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus wäßrigen Lösungen, insbesondere Industrieabwässern, durch Reduktion und Filtration.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Quecksilberhaltige Industrieabwässer stellen wegen der hohen Giftigkeit des in metallischer oder ionogener Form vorliegenden Quecksilbers eine Gefahr für die Umwelt dar. Die Quecksilberemission von Industrieanlagen muß daher so niedrig wie möglich gehalten werden. Zu den Anlagen, die Quecksilber emittieren, gehören u.a. auch Chloralkali-elektrolyseanlagen, die nach dem Amalgamverfahren arbeiten.

So wurde u.a. vorgeschlagen, Quecksilber durch Ionenaustauscher (CH-PS 330 863) oder durch Extraktion (DE-OS 27 18 457) aus Industrieabwässern zu entfernen. Diese Verfahrensweise beinhaltet jedoch den Nachteil, daß es notwendig ist, vor der eigentlichen Entfernung des Quecksilbers

allgegenwärtige Schmutzpartikel aus den zu reinigenden Abwässern zu entfernen.

Quecksilberfällungsverfahren, die unter Ausbildung schwer löslicher Quecksilberverbindungen bzw. metallischen Quecksilbers durchgeführt werden, beinhalten den Nachteil, daß die Filtration nur unter Verwendung von Filterhilfsmitteln effektiv durchgeführt werden kann. Bei der Abscheidung von metallischem Quecksilber durch Reduktion mittels Natriumborhydrid (US-PS 37 64 528) wird eine adsorptive Anschwemmfiltration über Aktivkohle vorgeschlagen, bei dem Reduktionsverfahren mittels Hydrazin (DE-OS 19 58 169) erfolgt zusätzlich die Zugabe von Flockungsmitteln, wie Calciumchlorid oder Aluminiumsulfat, vor dem Filtrationsschritt. Eine andere Verfahrensweise besteht darin (DE-OS 26 13 128), das Quecksilber im Betriebsabwasser mit dem 10- bis 100fachen Überschuß an Eisen-(II-)Salzen als schwer lösliches Quecksilber-(I-)Salz auszuflocken.

Diese Verfahren sind einerseits nicht auf ionogene und metallische Quecksilberverunreinigungen enthaltende Abwässer anwendbar und beinhalten zudem den Nachteil, daß der Quecksilbergehalt in der Trockensubstanz des Filterkuchens so gering ist, daß eine wirtschaftliche Aufarbeitung der Filterkuchen mit einem hohen Kostenaufwand verbunden ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zur Entfernung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen, das eine wirtschaftliche Reinigung von Industrieabwässern von Quecksilberverunreinigungen ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entfernung

von Quecksilberverunreinigungen aus Industrieabwässern unter Anwendung erprobter Reduktionsverfahrensschritte für ionogene Quecksilberverunreinigungen und ohne zusätzliche Filtrationshilfsmittel vorzunehmen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus wäßrigen Lösungen, insbesondere Industrieabwässern, durch Reduktion und Filtration, gekennzeichnet dadurch, daß diese nach einem Reduktionsschritt in einem Absitzbecken von Quecksilberteilchen und Schmutzteilchen geklärt werden und anschließend die überstehende wäßrige Lösung aus dem Absitzbecken mit einer Tiefenfiltration mit einem Filtermedium der Korngröße 0,2 bis 2 mm, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 mm, Teilchendurchmesser filtriert werden und danach das Quecksilber durch Rückspülung in das Absitzbecken aus dem Tiefenfilter entfernt wird und im Absitzbecken zur Abscheidung gebracht wird. Besonders vorteilhaft ist die Durchführung des Filtrationsverfahrens dann, wenn als Filtermedium Quarzsand eingesetzt wird. Eine weitere Verbesserung des Verfahrens besteht darin, daß Quarzsand einheitlicher Korngröße eingesetzt wird.

Überraschenderweise wird es durch das erfindungsgemäße Verfahren möglich, feindisperses Quecksilber, das in quasi kolloidalem Zustand beim Klärungsschritt im Absitzbecken in der wäßrigen Lösung in der Schwebe gehalten wird, durch die Filtration in einem Tiefenfilter mit einem Filtermedium der Teilchengröße 0,02 bis 2 mm, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 mm, weitestgehend aus dem Abwasser entfernt werden kann und in einem nachfolgenden Rückspülschritt das im Tiefenfilter niedergeschlagene Quecksilber durch Rückspülung in das Absitzbecken zur Abscheidung gebracht werden kann. Die Möglichkeit des Rückspülens des mit Quecksilberteilchen beladenen Tiefenfiltermediums ist um so überraschender, als das spezifisch schwerere Quecksilber bei der Ausbildung einer Wirbelschicht während des Rückspülverfahrens entgegen der zu erwartenden

Dichteunterschiede aus dem Filter ausgeschwemmt wird.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zunächst der Anteil des ionogen vorliegenden Quecksilbers im Abwasser nach einem der bekannten Reduktionsverfahren, wie z.B. mittels Hydrazin, Hydroxylamin oder Natriumborhydrid in die metallische Form übergeführt wird. Dies geschieht im allgemeinen durch Zugabe der Reduktionsmittel zum gerührten Abwasser im Absitzbecken, wobei beispielsweise vermittelt pH-Elektroden der pH-Wert des Abwassers kontrolliert und ggf. auf einen Wert zwischen 7 und 11 einreguliert wird. Daraufhin folgt eine Vorklärung des Abwassers in einem Absitzbecken, in dem das grobdisperse Quecksilber und andere Verunreinigungen des Abwassers, wie z.B. Schmutzteilchen, ausgeschieden werden. Die Verweilzeit im Absitzbecken beträgt zwischen 2 Stunden und 2 Tagen. Vorzugsweise wird ein Absitzbecken verwendet, dessen Tiefe größer als dessen Breite ist.

Das so vorgereinigte Abwasser wird dann nach einer eventuell notwendigen pH-Justierung auf einen pH-Wert zwischen 7 und 11 zur Abtrennung des feindispersgierten Quecksilbers einer Tiefenfiltration unterworfen. Dazu wird das Abwasser aus dem Absitzbecken vermittelt beispielsweise einer Pontonpumpe zum Tiefenfilter gepumpt. Dieser besteht am zweckmäßigsten aus einem handelsüblichen Sandfilter, der aus einem Druckbehälter mit eingesetztem Düsenboden zusammengesetzt ist. Auf diesem Düsenboden befindet sich das Filtermedium in einer Höhe zwischen 20 und 80 cm. Das Filtermedium besteht aus Filterteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße zwischen 0,02 bis 2 mm, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 mm Durchmesser. Das Filtermedium besteht vorzugsweise aus Quarzsand, es können aber auch andere feinkörnige inerte Materialien, wie z.B. Zirkonsand, allein oder im Gemisch, zugegen sein. Das Filtermedium kann aus einer Schicht mit einheitlicher Teilchengröße aufgebaut sein, es ist jedoch auch möglich, daß Teilchen

unterschiedlicher Teilchengröße miteinander vermischt vorliegen. Weiterhin ist es möglich, daß Schichten mit Filterteilchen kleinen Durchmessers und solche mit größerem Durchmesser abwechseln. Vorzugweise besteht die Filterschicht aus einer oberen, feinkörnigen Sandschicht und einer darunterliegenden gröberkörnigen Sandschicht, wobei feinkörnig und grobkörnig im Rahmen der beanspruchten Korngröße zu verstehen ist. Das Filtrat wird unterhalb des Düsenbodens abgezogen. Während des Filtriervorganges beträgt die Strömungsgeschwindigkeit im Filtermedium zwischen 5 und 25 m/Stunde. Das erfindungsgemäße Trennungsverfahren erlaubt es, das Abwasser praktisch quecksilberfrei zu filtrieren, wobei Quecksilberrestgehalte unter 0,05 mg Quecksilber/Liter Abwasser erreicht werden.

Ein weiterer Verfahrensschritt besteht darin, das im Tiefenfilter während des Filtrationsverfahrens angesammelte Quecksilber durch Rückspülung aus dem Filtermedium wieder zu entfernen und das Filtermedium dadurch für die erneute Filtration bereitzustellen. Zur Rückspülung des Quecksilbers aus dem Filtermedium wird mit einer Strömungsgeschwindigkeit zwischen 10 und 30 m/Stunde eine Wirbelschicht im Filterdruckgefäß erzeugt, wobei das an das Filtermedium adsorbierte Quecksilber während kurzer Zeit aus dem Filtermedium ausge tragen und in das Absitzbecken zurückgespült wird. Dadurch wird das Tiefenfilter für erneute Filtration von feinteiligem Quecksilber enthaltendem Abwasser bereitgestellt. Nach diesem Filtrationsschritt ist das feinteilige Quecksilber so weit agglomeriert, daß es im Absitzbecken sedimentiert. Es wurde in keinem Fall beobachtet, daß der Ablauf aus dem Absitzbecken nach dem Rückspülen eines Filters erhöhte Quecksilbergehalte aufweist. Durch Parallelinstallation von zwei Filtern kann eine kontinuierliche Betriebsweise erreicht werden, wobei eines der beiden Filteraggregate die meiste Zeit als Reserve bereitsteht, da die Rückspülung eines Filters nach maximal einer halben Stunde beendet ist.

Ausführungsbeispiel

Nachstehend wird die Erfindung an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Das Abwasser einer Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren in einer konstanten Menge von $4,3 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ wurde in ein Absitzbecken von 180 m^3 Fassungsvermögen geleitet und auch $4,3 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ an geklärtem Abwasser aus dem Becken am anderen Ende kontinuierlich mittels Pontonpumpe 30 cm unter der Wasseroberfläche abgezogen. Während der ganzen Versuchsdauer betrug die Füllhöhe im Absitzbecken 3,10 m. Das Rohabwasser hatte einen pH-Wert von 12,1 und wurde vor der Filtration mittels Salzsäure auf pH 9 eingestellt. Ionogenes Quecksilber wurde mit Hydrazin reduziert, und zwar in der Art, daß in den Abwasserzulauf zum Absitzbecken so viel 2%ige Hydrazinlösung eindosiert wurde, daß nach der Filtration das gereinigte Abwasser noch einen Hydrazingehalt von 0,3 mg/l aufwies. Die Filterschicht über dem Düsenboden des Filters hatte einen Aufbau von 20 cm Quarzsand der Körnung 1 bis 2 mm und darüber 40 cm Schichthöhe Quarzsand der Körnung 0,1 bis 0,4 mm. Die Filtrationsgeschwindigkeit betrug $8,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{Stunde}$. Der Druckverlust in der Filterschicht betrug bei Versuchsbeginn 0,1 bar und stieg langsam an. Nach 176 Betriebsstunden erreichte der Differenzdruck 2 bar und der Versuch wurde beendet. Der Gesamtdurchsatz an Abwasser betrug 755 m^3 . Die Quecksilbergehalte des Abwassers an den verschiedenen Meßstellen bewegten sich während der gesamten Versuchsdauer in engen Grenzen und betrugen im

Zulauf zum Absitzbecken	16,8 bis 17,5 mg Hg/l
Ablauf aus dem Absitzbecken	5,9 bis 6,3 mg Hg/l
Abwasser nach der Filtration	unter 0,05 mg Hg/l

Die Rückspülung des Filters erfolgte mit einer Wassermenge

von 3,2 l/sek. entsprechend einer Aufwärtsströmung von 0,64 cm/sek., bezogen auf das leere Filter. Am Schauglas war erkennbar, daß das Rückspülwasser stark grauschwarz verschmutzt und nach beendeter Rückspülung nach 20 Minuten wieder klar ablief.

Nach sechsmonatigem Betreiben des Sandfilters mit 32maligem Rückspülen wurde dem Filter unmittelbar nach einer Rückspülung eine Sandprobe entnommen und auf Quecksilber untersucht. Der ermittelte Quecksilberwert von 0,13 % zeigt, daß eine adhäsive Bindung des Quecksilbers am Quarzsand beim Rückspülen in der Wirbelschicht weitestgehend aufgehoben wird.

Beispiel 2

Die Körnung des Sandes im Filter wurde geändert, im übrigen wurde wie im Beispiel 1 verfahren.

Grundfüllung 20 cm Quarzsand	1 bis 2 mm Korngröße
darüber 10 cm Quarzsand	0,1 bis 0,6 mm Korngröße
darüber 30 cm Quarzsand	0,04 bis 0,2 mm Korngröße

Die Laufzeit des Filters betrug 95 Stunden bei einem kontinuierlichen Durchsatz von 4,1 m³/Stunde entsprechend 390 m³ filtriertem Abwasser. Der Quecksilbergehalt des Abwassers betrug im

Zulauf zum Absitzbecken	13,8 bis 14,3 mg Hg/l
Ablauf aus dem Absitzbecken	6,8 bis 7,4 mg Hg/l
Abwasser nach der Filtration	0,03 bis 0,04 mg Hg/l

Die Rückspülung des Filters erfolgte mit einer Wassermenge von 1,5 l/sek. entsprechend einer Aufwärtsströmung von 0,3 cm/sek. Bis zum Klarlauf des Filters vergingen 35 Minuten.

Beispiel 3

Als Reduktionsmittel für ionogenes Quecksilber wurde Natriumborhydrid verwendet, und zwar als 0,6%ige wäßrige alkalische Lösung. Im übrigen wurde entsprechend Beispiel 1 verfahren.

Die Quecksilbergehalte des Abwassers betrugen im

Zulauf zum Absitzbecken	15,2 bis 16,3 mg Hg/l
Ablauf aus dem Absitzbecken	3,5 bis 4,1 mg Hg/l
Abwasser nach der Filtration	0,02 bis 0,03 mg Hg/l

Die Laufzeit des Filters bis zur notwendigen Rückspülung betrug 141 Stunden.

Beispiel 4

Eine vergleichende Untersuchung über die adhäsive Wirkung verschiedener Materialien gegenüber metallischem Quecksilber wurde vorgenommen. Ein Glasrohr von 60 cm Höhe und 3,5 cm Durchmesser wurde unten mit einer grobporigen Fritte verschlossen und mit Quarzsand der Körnung 0,1 bis 0,2 mm 40 cm hoch angefüllt. Ein zweites identisch hergerichtetes Glasrohr wurde mit Zirkonsand (Zirkonsilikat) der Körnung 0,1 bis 0,2 mm gefüllt. Beide Rohre wurden mit vorgeklärtem Abwasser von pH 9,5, einem Quecksilbergehalt von 12,3 mg/l und einem Hydrazinüberschuß von 3,1 mg/l beaufschlagt, und zwar gleichmäßig mit je 5 l/h. Stündlich wurden Proben des Filtrats entnommen, über eine Zeit von 6 Stunden. Die vereinigten Filtrate jedes Filters wurden auf Quecksilber analysiert. Diese Durchschnittswerte ergaben bei Filtration

durch Quarzsand	0,040 mg Quecksilber pro Liter
durch Zirkonsand	0,033 mg Quecksilber pro Liter

Zirkon zeigt also ein deutlich besseres Adhäsionsvermögen gegenüber metallischem Quecksilber.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus wäßrigen Lösungen, insbesondere Industrieabwässern, durch Reduktion und Filtration, gekennzeichnet dadurch, daß diese nach einem Reduktionsschritt in einem Absitzbecken von Quecksilberteilchen und Schmutzteilchen geklärt werden und anschließend die überstehende wäßrige Lösung aus dem Absitzbecken einer Tiefenfiltration mit einem Filtermedium der Korngröße 0,02 bis 2 mm, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 mm Teilchendurchmesser filtriert werden und danach das Quecksilber durch Rückspülung in das Absitzbecken aus dem Tiefenfilter entfernt wird und im Absitzbecken zur Abscheidung gebracht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Filtermedium aus Quarzsand besteht.