



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2007 363

Int.Cl.³

3(51) C 01 D 1/04

C 22 B 43/00

C 25 B 1/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D/ 2334 110
(61) 139 068

(22) 21.09.81

(44) 08.06.83

(71) VEB CHEMIEANLAGENBAUKOMBINAT LEIPZIG/GRIMMA STAMMBETRIEB GRIMMA, DD

(72) BOEGE, RUEDIGER, DIPL.-ING.; KREUTZBERGER, GUENTER, DIPL.-CHEM.;

TISCHENDORF, HARRI, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) MANFRED HERKLOTZ VEB CHEMIEANLAGENBAU- KOMBINAT BFSR 7010 LEIPZIG BRUEHL 76

(54) VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON QUECKSILBER AUS ALKALILAUGEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus Alkalilaugen der Chloralkalielektrolyse nach Patent 139068. Ziel der Erfindung ist die Reinigung der Lauge vom herstellungsbedingten Quecksilbergehalt sowie von mechanisch abtrennbaren Verunreinigungen. Die Reinigung der Lauge erfolgt mittels Anschwemmfiltration mit Aktivkohle oder Graphit als Filterhilfsmittel, das ein Kornspektrum von 5–100 µm, bei einem Hauptanteil von etwa 30 µm besitzt. Die Durchsatzleistung beträgt etwa 0,1–0,5 m³/m² · h. Innerhalb einer Zeit von 20 Tagen wird der Druck von 0,1 atü kontinuierlich bis auf maximal 6 atü gesteigert, bis ein Ansteigen des Quecksilberrestgehaltes der Lauge über 0,3 mg/l den Durchbruch des Quecksilbers durch die Anschwemmschicht des Filters anzeigt. Das vorliegende Verfahren ist hauptsächlich für die Chloralkalielektrolyse vorgesehen. Eine Anwendung bei Großverbrauchern für Alkalilauge ist ebenfalls möglich.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus Alkalilaugen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus Alkalilaugen nach Patent 139068, die bei der Chloralkalielektrolyse nach dem Quecksilberverfahren anfallen. Darüberhinaus ist das Verfahren auch zur nachträglichen Reinigung von quecksilberhaltigen Laugen bei Großverbrauchern geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Von den bekannten Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus Natronlauge ist nur die Filtration mit feinkörnigen Filterhilfsmitteln, die sogenannte Anschwemmfiltration, als effektiv einzuschätzen, da bei den Zentrifugations-, Stripping- oder Adsorptionsverfahren entweder der Trenneffekt zu gering oder der apparative, energetische bzw. kostenmäßige Aufwand zu hoch ist. Bei dem Verfahren zur Quecksilberabtrennung aus Alkalilaugen mittels Anschwemmfiltration nach Patent 139068 wird bei einer Temperatur der Lauge von 60 - 90°C und einem Kornspektrum des Filterhilfsmittels von 5 - 100 µm die quecksilberhaltige Alkalilauge bei einem Anfangsdruck von 0,1 atü, der kontinuierlich innerhalb von etwa 10 Tagen bis auf 6 atü gesteigert wird, durch eine feinkörnige alkalibeständige Filterschicht, insbesondere Aktivkohle oder Graphit geleitet. Der Hauptanteil des

Kornspektrums liegt dabei im Bereich von etwa $15\mu\text{m}$.

Die Filtration wird bei einem Durchsatz von $0,5 - 2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ durchgeführt, wobei der in der Filterschicht allmählich ansteigende Druckverlust durch einen entsprechend anwachsenden Vor-
druck ausgeglichen wird.

Nach der Filtration enthält die gereinigte Alkalilauge nur noch etwa $0,1 \text{ mg/l}$ Quecksilber.

Bei diesem Verfahren steht dem sehr hohen Reinigungsgrad der Alkalilauge von $0,1 \text{ mg/l}$ die relativ kurze Standzeit des Filters und das Arbeiten bei höherem Druck als Nachteil gegenüber. Das ist besonders dann der Fall, wenn die mit diesem Verfahren erreichbare Endreinheit von $0,1 \text{ mg/l}$ Quecksilber nicht zwingend notwendig ist.

Bei dem weiteren bekannten Verfahren nach dem SU-Urheberschein 194067 wird die Natronlauge durch eine Anschwemmschicht von Graphitpulver mit einem Korndurchmesser von $10 - 100 \mu\text{m}$ bei einer Graphitschichtdicke von $1 - 2 \text{ mm}$ geschickt, wodurch die Lauge von Quecksilber und Schwebstoffen gereinigt wird. Die Filtration erfolgt praktisch drucklos bei $60 - 80^\circ\text{C}$, wobei ein Durchsatz von $20 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ erreicht wird. Der Quecksilbergehalt der Natronlauge wird dadurch auf $1/8 - 1/10$ der Ausgangsmenge gesenkt. Nachteile dieser Erfindung liegen insbesondere im unzureichenden Wirkungsgrad der Quecksilberabtrennung sowie in der drucklosen Filtration. Bei einem üblichen Quecksilbergehalt der ungereinigten Natronlauge von 20 mg/l ergibt sich ein Quecksilbergehalt von $2 - 2,5 \text{ mg/l}$. International wird jedoch aus Umweltschutz- und anwendungstechnischen Gründen ein Gehalt von maximal $0,3 \text{ mg/l}$ Quecksilber in der Natronlauge gefordert. Schon nach kurzer Filtrationsdauer steigt der Widerstand der Filterschicht durch die Abscheidung an, so daß der Durchsatz der Natronlauge immer geringer wird. Die drucklose Filtration bewirkt damit eine geringe Standzeit des Filters. Der extrem hohe Anfangsdurchsatz weist darauf hin, daß der Schwerpunkt der Kornfraktion (Graphitpulver) bei sehr hohen Korngrößen (etwa $100 \mu\text{m}$) liegen muß. Durch das relativ grobkörnige Graphit-

pulver erklärt sich der unbefriedigende Abscheidegrad für das kolloidal dispergierte Quecksilber in der Natronlauge. Andererseits ist bekannt, daß Schichten aus sehr feinkörnigem Graphitpulver bei erhöhtem Druck sich so verdichten, daß keine Lösungen mehr hindurch treten können.

Bekannt ist weiterhin, daß durch Zusatz von Asbest zum Graphitpulver die Stabilität der Filterschicht und der Quecksilberabscheidegrad etwas verbessert werden (SU-Urheberschein 280440). Obwohl diese Erfindung gegenüber dem SU-Urheberschein 194067 eine Verbesserung darstellt, ist trotz erhöhtem Aufwand der erreichte Wirkungsgrad der Quecksilberabscheidung mit 94 % nicht befriedigend. Bei einem Ausgangsgehalt von 20 mg/l Quecksilber beträgt der Quecksilbergehalt in der Natronlauge immer noch 1,2 mg/l.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die dem Stand der Technik anhaftenden Mängel zu beseitigen und ein Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus Alkalilaugen zu entwickeln, das äußerst wirtschaftlich ist und bei hoher Durchsatzleistung und langer Standzeit des Filters einen Quecksilberabscheidegrad von etwa 98,5 % (entspricht etwa 0,3 mg/l Quecksilberrestgehalt der Lauge) ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von feindispergierten Quecksilbertröpfchen und mechanischen Verunreinigungen aus Alkalilaugen mittels Anschwemmfiltration zu entwickeln, bei dem ein optimaler Trenneffekt gewährleistet ist.

Erfindungsgemäß werden Alkalilaugen der Chloralkalielektrolyse mittels Anschwemmfiltration bei einer Temperatur der Lauge von 60 - 90 °C und einem Kornspektrum des Filterhilfsmittels von

5 - 100 μm filtriert. Der Hauptanteil des Kornspektrums liegt dabei bei etwa 30 μm , die Durchsatzleistung beträgt etwa 0,1 - 0,5 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$. Innerhalb einer Zeit von ca. 20 Tagen wird der Druck von 0,1 atü kontinuierlich soweit erhöht, daß der gewünschte Durchsatz an Alkalilauge konstant bleibt.

Durch das etwas gröbere Kornspektrum und dem verringerten spezifischen Durchsatz an Alkalilauge gegenüber dem Hauptpatent 139068 wird die Laufzeit der Filtrationsphase merklich erhöht. Das bewirkt wiederum eine Verringerung der laufenden Kosten. Durch die lange Standzeit des Filters erfolgt jedoch der Quecksilberdurchbruch durch die Filterschicht noch vor Erreichen des möglichen Maximaldruckes von 6 atü. Je nach Kornspektrum und spezifischem Durchsatz beträgt der Filtrationsdruck beim Quecksilberdurchbruch ($> 0,3 \text{ mg/l}$ Quecksilber) 1 bis 6 atü.

Auf Grund seiner Struktur benötigt man bei Aktivkohle als Anschwemmmittel nur etwa 50 % der Graphitmenge. Die Filtration wird bei 60 - 90 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Da die Alkalilauge aus der Elektrolyse mit einer Temperatur von 70 - 90 $^{\circ}\text{C}$ anfällt, ist ein zusätzliches Aufheizen nicht erforderlich. Die Filtration wird bei einem Durchsatz von 0,1 - 0,5 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ durchgeführt, wobei der in der Filterschicht allmählich ansteigende Druckverlust durch einen entsprechend anwachsenden Vordruck ausgeglichen wird.

Nach der Filtration enthält die gereinigte Alkalilauge noch bis zu 0,3 mg/l Quecksilber. Der hohe Abscheidegrad wird vor allem durch sehr feinkörnige Filterhilfsmittel erreicht.

Zur Vermeidung einer verstopfenden Verdichtung der feinkörnigen Anschwemmschicht durch Druckanwendung erfolgt eine allmähliche Drucksteigerung in dem Maße, wie die abgeschiedenen Laugeverunreinigungen die Schicht stabilisieren.

Erfindungsgemäß muß das Kornspektrum des Filterhilfsmittels im Bereich von 5 - 100 μm liegen, wobei der Hauptanteil bei 30 μm liegen sollte.

Bei diesem Kornspektrum sollte die Schichtdicke 3 - 6 mm betragen, um den erwünschten Trenneffekt zu erreichen.

Erfindungsgemäß wurden insbesondere Patronendruckfilter oder Zentrifugal-Scheibendruckfilter eingesetzt und die Anlage wird bis zu einem maximalen Enddruck im Filter von 6 atü bzw. bis zur Durchbruchkonzentration des Quecksilbers durch die Anschwemmschicht gefahren.

Die Laufzeit liegt bei 2 - 3 Wochen je nach Verunreinigung der Lauge.

Durch ein- oder mehrmaliges Unterbrechen der Filtration und Entspannen des Filters auf Normaldruck kann die Standzeit des Filters verlängert werden. Danach wird der Laugezufluß unterbrochen.

Mittels Heißwasser wird die Anschwemmschicht gewaschen und anschließend durch Druckluft trocken geblasen.

Der trockene Filterkuchen wird danach abgeworfen und gelangt über einen verschließbaren Karren zur Quecksilberrückgewinnung.

Das auf dem Filterkuchen abgeschiedene Quecksilber wird destillativ zurückgewonnen und der Chloralkalielektrolyse wieder zugeführt.

Vorteile dieses Verfahrens sind, daß Alkalilauge mit einem hohen Quecksilbergehalt äußerst ökonomisch gereinigt werden können. Unabhängig von der Ausgangskonzentration des Quecksilbers in der Alkalilauge wurden Endkonzentrationen in der Lauge von maximal 0,3 mg/l Quecksilber erreicht.

Durch Verringerung der spezifischen Durchsatzleistung an Alkalilauge auf 0,1 - 0,5 m³/m² h kann bei ausreichendem Endreinheitsgrad von etwa 0,3 mg/l Quecksilber die Laufdauer der Filtrationsphase auf etwa 3 Wochen gesteigert werden.

Ausführungsbeispiel

In einer großtechnischen Filtrationsanlage mit einem 32 m² Patronendruckfilter wurden 220 kg Graphitpulver mit einem Kornspektrum von 5 - 100 µm, dessen Hauptmenge bei 30 µm lag angeschwemmt.

Anschließend wurde 48%ige Natronlauge von 70 °C und einem Quecksilbergehalt von ca. 20 mg/l filtriert.

Bei einem Durchsatz von 10 m³/h und einem Anfangsdruck von 0,12 atü ergab sich ein Quecksilberrestgehalt der Lauge von ca. 0,2 mg/l. Im Verlauf von 20 Tagen stieg der Filtrationsdruck gleichmäßig auf 3,5 atü an. Ohne merklicher Drucksteigerung erfolgte am 21. Tag der Quecksilberdurchbruch durch die Filtrationsschicht, wobei der Quecksilberrestgehalt auf etwa 1mg/l anstieg.

Dieser Vorgang verlangte den Abbruch der Filtrationsphase und die Regenerierung des Filters.

Die o.g. Graphitqualität ergab bei einem spezifischen Natronlauge durchsatz von 0,31 m³/m².h eine Filtrationsdauer von 21 Tagen, wobei der mittlere Quecksilberrestgehalt der Lauge 0,25 mg/l betrug.

Nach Waschen des Filterkuchens mit Wasser, wird mit Druckluft getrocknet und danach die Anschwemmschicht mittels Druckluft abgeworfen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Abtrennung von Quecksilber aus Alkalilaugen nach Patent 139068 mittels Anschwemmfiltration unter Verwendung einer feinkörnigen alkalibeständigen Filterschicht, insbesondere aus Aktivkohle oder Graphit, bei einer Laugetemperatur von 60 - 90 °C, einem Korndurchmesser des Filterhilfsmittels von 5 bis 100 µm und einem Druckbereich von 0,1 bis 6 atü, gekennzeichnet dadurch, daß der Anfangsdruck von 0,1 atü kontinuierlich innerhalb von etwa 20 Tagen auf den Maximalwert von 6 atü gesteigert wird, wobei der Hauptanteil des Kornspektrums bei etwa 30 µm liegt und die Filtration mit einem Durchsatz von 0,1 - 0,5 m³/m²·h durchgeführt wird, bis der Quecksilberrestgehalt der Lauge über 0,3 mg/l ansteigt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß insbesondere Patronendruckfilter oder Zentrifugal-Scheibendruckfilter eingesetzt werden und daß bis zu einem maximalen Enddruck im Filter von 6 atü bzw. bis zum Durchbruch des Quecksilbers durch die Anschwemmschicht vor Erreichen des Enddruckes von 6 atü gefahren wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Schichtdicke des Filterhilfsmittels im Bereich von 3 - 6 mm liegt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das auf dem Filterkuchen abgeschiedene Quecksilber destillativ zurückgewonnen und der Chloralkalielektrolyse wieder zugeführt wird.