



(10) **DE 10 2012 102 981 B3** 2012.10.31

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 102 981.4**

(22) Anmeldetag: **05.04.2012**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.10.2012**

(51) Int Cl.: **C01G 13/00 (2012.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**GMR Gesellschaft für Metallrecycling mbH
Leipzig, 04229, Leipzig, DE**

(74) Vertreter:

**Rechtsanwaltsgesellschaft mbH Dr. jur. Peter
Nenning, 04109, Leipzig, DE**

(72) Erfinder:

**Andrae, Reiner, Dr., 04178, Leipzig, DE; Andrae,
Uwe, 04416, Markkleeberg, DE; Mothes,
Wolfgang, Dr., 04318, Leipzig, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid**

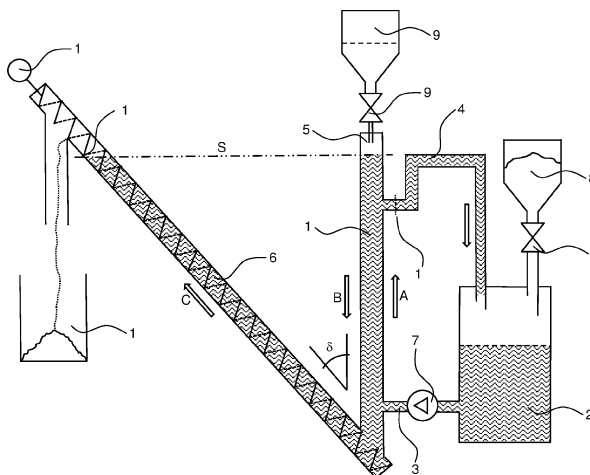
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft zunächst ein Verfahren zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion, das die Schritte umfasst:

- Bereitstellen von flüssigem Schwefel mit einer Temperatur von 120°C bis 150°C in einem Behälter (2),
- Zuführen des flüssigen Schwefels durch eine Zufuhrleitung (3) zum vertikal unteren Ende eines Gegenstromreaktors (1), wobei der flüssige Schwefel in dem Gegenstromreaktor (1) vertikal nach oben geführt wird und im vertikal oberen Bereich des Gegenstromreaktors (1) über eine Abfuhrleitung (4) zu dem Behälter (2) im Kreislauf zurückgeführt wird,
- Aufgeben des Quecksilbers am vertikal oberen Ende des Gegenstromreaktors (1), wobei das Quecksilber in dem Gegenstromreaktor (1) durch den flüssigen Schwefel mit einer Temperatur von 120°C bis 150°C nach unten sinkt und dabei zu Quecksilbersulfid umgesetzt wird,
- Auffangen des entstandenen Quecksilbersulfids am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors (1) und
- Abtrennen des Quecksilbersulfids von überschüssigem Schwefel.

Ferner stellt die vorliegende Erfindung eine Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion bereit, welche umfasst:

- einen vertikal ausgerichteten Gegenstromreaktor (1),
- einen Behälter (2) für flüssigen Schwefel, der über eine Zufuhrleitung (3) mit dem vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors (1) verbunden ist, wobei in der Zufuhrleitung (3) eine Pumpe (7) zum Fördern des flüssigen Schwefels angeordnet ist,
- eine Abfuhrleitung (4) zum Zurückführen des flüssigen Schwefels in den Behälter (2), die im vertikal oberen Bereich des Gegenstromreaktors (1) angeordnet ist, und

– eine Aufgabevorrichtung (5) für das Quecksilber, die am vertikal oberen Ende des Gegenstromreaktors (1) angeordnet ist.



(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2012 102 981 B3** 2012.10.31

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	10 2010 047 114	A1
US	7 914 757	B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid, um Quecksilber umweltgerecht entsorgen zu können.

[0002] In der Verordnung (EG) Nr. 1102/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Oktober 2008 über das Verbot der Ausfuhr von metallischem Quecksilber und bestimmten Quecksilberverbindungen und Quecksilbergemischen aus dem Bereich der Gemeinschaft und die sichere Lagerung von metallischem Quecksilber ist in Sorge um das Risiko der Quecksilberexposition für Mensch und Umwelt festgelegt, dass mit Wirkung vom 15. März 2011 kein metallisches Quecksilber und keine Verbindungen und Gemische mit hohen Quecksilbergehalten aus dem Raum der Europäischen Union ausgeführt werden dürfen. Diese Vorschrift erfordert, bedingt durch den Anfall von mehreren Tausend Tonnen metallischem Quecksilber, gemäß Artikel 2 der Verordnung aus

- a) den auf quecksilberfreie Verfahren umzustellenden Chloralkalielektrolysen,
- b) der Reinigung von Erdgas,
- c) der Förderung und Verhüttung von Nichteisenmetallen und
- d) der innergemeinschaftlichen Extraktion von Zinnobererz

Verfahren zur umweltgerechten Lagerung von metallischem Quecksilber bzw. der Umwandlung des metallischen Quecksilbers in gefahrlos einzulagernde Quecksilber-Verbindungen bzw. Quecksilber-Gemische (z. B. Amalgame) zu entwickeln und industriell einzuführen.

[0003] Die Einlagerung von metallischem Quecksilber kann, bedingt durch die damit verbundenen Risiken, nur eine Zwischenlösung darstellen, als Endlösung zur gefahrlosen Einlagerung/Beseitigung kommt nach heutigem Erkenntnisstand nur die Umwandlung des metallischen Quecksilbers zu Quecksilbersulfid und dessen Endlagerung in Frage.

[0004] Die ebenfalls mögliche Amalgambildung mit den in Frage kommenden Nichteisenmetallen (Cu, Sn, Zn, Ag) ist ökonomisch/ökologisch abzulehnen und führt außerdem zum drastischen Erhöhen des einzulagernden Volumens.

[0005] Quecksilbersulfid ist zwar im landläufigen Sinne in Wasser quasi unlöslich, das bedeutet jedoch nicht, dass diese chemische Verbindung unbedenklich auf oberirdischen Deponien abgelagert werden darf. Bereits saurer Regen oder Säurebildner in Verbindung mit reduzierenden Stoffen im übrigen Deponegut können zum Aufbrechen der chemischen Bindung und damit zum unkontrollierbaren Remobilisie-

ren des Quecksilbers führen. Es ist z. B. bekannt, dass die Alchemisten metallisches Quecksilber durch Verreiben von Zinnober (natürliches Quecksilbersulfid) in Bronzetieseln unter Zusatz von Essig auf ganz einfache Weise entdeckt und gewonnen haben.

[0006] Ursache für die leichte Zersetzbarkeit des natürlichen Zinnobers ist, dass Quecksilber in der elektrochemischen Spannungsreihe eine enge Verwandtschaft zu den Edelmetallen hat. Die sichere Endlagerung des durch die Umwandlung von metallischem Quecksilber erzeugten Quecksilbersulfids muss deshalb unter Beachtung der Einlagerungsbedingungen vorzugsweise in einer Untertagedeponie erfolgen.

[0007] Das Überführen von metallischem Quecksilber in Quecksilbersulfid war in der zurückliegenden Zeit ausschließlich Thema wissenschaftlicher Untersuchungen und Betrachtungen und hatte keine bemerkenswerte industrielle Bedeutung.

[0008] In jüngerer Zeit hat dieses Problem bei der Behandlung quecksilberkontaminierter Böden zum Immobilisieren des enthaltenen Quecksilbers an Bedeutung gewonnen. Es handelte sich dabei in der Regel um geringe Gehalte, die beim Recycling nicht rückgewinnbar bzw. dem Recycling aus ökonomischen Gründen nicht zugänglich waren.

[0009] Keine Berechtigung hat auch in Zukunft das Überführen von metallischem Quecksilber in Quecksilbersulfid bei solchen Materialien, die z. B. in der Metallurgie weiterverarbeitet werden sollen (Hg-verseuchter Schrott, Hg-kontaminierte Katalysatoren, Hg-haltige Knopfzellen u. ä.), da dabei das Quecksilber als Sulfid am oder im Material verbleibt und bei der nachfolgenden metallurgischen Verarbeitung freigesetzt wird und größtenteils in die Umwelt gelangt. Diese Materialien müssen auch in Zukunft zum Abtrennen des Quecksilbers vakuo-thermisch behandelt werden.

[0010] Das gezielte Überführen von metallischem Quecksilber in Quecksilbersulfid bzw. Amalgame im industriellen Maßstab hat erst seit Bekanntwerden der EU-Verordnung 1102/2008 an Bedeutung gewonnen.

[0011] US 5,034,054 befasst sich mit dem Amalgamieren von metallischem Quecksilber durch Zwangsmischen mit Metallpulvern, die hauptsächlich Kupfer enthalten, und dem Zwangsmischen mit Kupferpulver und elementaren Schwefelpulver zum Beschleunigen des Amalgamierens mit dem Ziel, ein auf oberirdischen Deponien zu entsorgendes Material zu erzeugen. Es handelt sich hierbei um eine Fest/Flüssig-Reaktion bei Raumtemperatur. Das Verfahren, ausgeführt in einer dreidimensional wirkenden Mischvorrichtung, führt bei Gewichtsverhältnissen von Cu:Hg = 3:1 zu einem akzeptablen wissenschaftlichen Er-

gebnis, wobei der ökonomische Effekt außer Acht bleibt. Der Zusatz von Schwefelpuder beschleunigt zwar das Amalgamieren, verhindert aber nicht die arbeitshygienisch schädliche Entstehung von Schwefelwasserstoff. Zu vermuten ist, dass die beobachtete sehr positive Auswirkung von Schwefel auf die beim Mischen als Begleiterscheinung auftretende signifikante Temperaturerhöhung zurückzuführen ist. Nachteilig ist hier, dass z. B. zum Amalgamieren das mit Quecksilber nicht amalgamierbare Nickel aufgeführt wird, das als „tote“ Substanz mit entsorgt werden muss.

[0012] In US 7,560,087 B2 werden umfangreiche Laboruntersuchungen zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefelpuder in einem modifizierten Rotationsverdampfer beschrieben. Es werden Rotationsgeschwindigkeit, Gewichtsverhältnisse, Einfluss von Mahlkugeln und der Temperatureinfluss zwischen 60°C und 100°C variiert und deren Wirksamkeit durch die Messung der Quecksilberkonzentration im Reaktorraum bestimmt. Im Vergleich zu US 5,034,054 wird nachgewiesen, dass die Reaktion zwischen festem Schwefel und flüssigem Quecksilber auch ohne aufwändige dreidimensionale Zwangsmischung vonstatten geht und kein so großer Überschuss an Schwefel erforderlich ist wie angegeben: Es bildet sich in jedem Fall als Produkt schwarzer Metazinnobers. Auch in dieser Veröffentlichung wird die Bildung von Quecksilbersulfid durch eine Fest-Flüssig-Reaktion, allerdings bei den angegebenen höheren Temperaturen beschrieben. Die Untersuchungen erfolgten nur im Labormaßstab, auf eine eventuelle industrielle Nutzbarkeit des Verfahrens wird lediglich hingewiesen.

[0013] Die in US 5,034,054 und US 7,560,087 B2 zitierten technischen Lösungen haben den Nachteil, dass sie energetisch aufwändig und im industriellen Maßstab nicht erprobt sind, keine Aussagen zur Endlagerung der Quecksilberverbindungen treffen und teilweise umweltschädlichen Schwefelwasserstoff entstehen lassen.

[0014] DE 10 2007 061 791 B4 beschreibt die Umsetzung von metallischem Quecksilber mit einem geringen, auf die stöchiometrische Zusammensetzung bezogenen Schwefelüberschuss in einer beheizbaren Mischvorrichtung, die mit Unterdruck und/oder Inertgas beaufschlagt werden kann. Durch das Aufheizen des vorgelegten Gemisches wird in Anwendung bekannter Naturgesetze erreicht, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und innerhalb kurzer Zeit Quecksilbersulfid gebildet wird. Die Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt des Quecksilbers (357°C) bewirkt, dass der im Reaktionsgemisch enthaltene Schwefel zu Beginn als α - und β -Schwefel fest ist, dann in einem relativ engen Temperaturbereich in leichtflüssigen λ -Schwefel übergeht, bevor sich der zähflüssige μ -Schwefel bildet, der bei steigender Temperatur immer dünnflüssiger wird.

Schwefel siedet bei 444,6°C, sublimiert aber bereits merklich ab dem Zustand des β -Schwefels, so dass zu vermuten ist, dass es sich hauptsächlich um eine Gas-Gas-Reaktion handelt, worauf auch das Entstehen der stabileren Modifikation des roten Quecksilbersulfids (Zinnober) hinweist. Der Schwefelüberschuss stellt sicher, dass im Ergebnis das gesamte Quecksilber in Sulfid umgewandelt ist. Das beschriebene Verfahren erscheint technisch machbar und erlaubt durch die entsprechende Dimensionierung der Einrichtung den Umsatz großer Mengen im Chargenbetrieb.

[0015] DE 10 2008 006 246 B4 beschreibt die Umsetzung von Quecksilber und Schwefel in der Gasphase bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Quecksilbersulfid (580°C) mit anschließender mehrstufiger Abschreckung des entstehenden Produktes in Wasser. Es bildet sich rotes Quecksilbersulfid mit den gleichen Charakteristika wie der natürlich vorkommende Zinnober. Nach dem Abtrennen des Wassers wird getrocknet und gegebenenfalls pelletiert. Das Verfahren läuft kontinuierlich im leichten Unterdruck, der technische Aufwand ist hoch, die Anforderungen an einen gefahrlosen Betrieb der Anlage in Hinsicht auf Arbeits- und Umweltschutz sind anspruchsvoll. Das erzeugte Produkt entspricht den Bedingungen für eine schadlose Beseitigung, allerdings ist eine oberirdische Ablagerung wegen der relativ leichten Remobilisierung des metallischen Quecksilbers aus Quecksilbersulfid nicht angezeigt.

[0016] EP 2 072 467 B1 stellt eine Zusammenführung der vorgenannten DE 10 2007 061 791 B4 und DE 10 2008 006 246 B4 dar.

[0017] Die vorliegende Erfindung hat das Ziel, metallisches Quecksilber in industriellem Umfang auf möglichst einfache Art ohne aufwändige technische/technologische Maßnahmen absolut sicher in zur Endlagerung geeignetes Quecksilbersulfid umzuwandeln. Ökologie und Ökonomie sowie die Sicherheit von Mensch und Umwelt sollen bei diesem Verfahren im Vordergrund stehen.

[0018] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen optimierten und großtechnisch realisierbaren Verfahrensablauf anzugeben und eine Anlage bereitzustellen, welche zuverlässig und quantitativ metallisches Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid umzusetzen und damit gefahrlos zu entsorgen erlauben.

[0019] Diese Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform durch ein Verfahren zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion gelöst. Das Verfahren umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellen von flüssigem Schwefel mit einer Temperatur von 120°C bis 150°C in einem Behälter,
- b) Zuführen des flüssigen Schwefels durch eine Zufuhrleitung zum vertikal unteren Ende eines Gegenstromreaktors, wobei der flüssige Schwefel in dem Gegenstromreaktor vertikal nach oben geführt wird und im vertikal oberen Bereich des Gegenstromreaktors über eine Abfuhrleitung zu dem Behälter im Kreislauf zurückgeführt wird,
- c) Aufgeben des Quecksilbers am vertikal oberen Ende des Gegenstromreaktors, wobei das Quecksilber in dem Gegenstromreaktor durch den flüssigen Schwefel mit einer Temperatur von 120°C bis 150°C nach unten sinkt und dabei zu Quecksilbersulfid umgesetzt wird,
- d) Auffangen des entstandenen Quecksilbersulfids am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors und
- e) Abtrennen des Quecksilbersulfids von überschüssigem Schwefel.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Umsetzung des Quecksilbers mit dem Schwefel kontinuierlich und quantitativ durchzuführen. Dabei wird der flüssige Schwefel in einem Kreislauf geführt, so dass der vertikal aufwärtige Strom konstant gehalten werden kann, während das Quecksilber durch seine im Vergleich zum Schwefel deutlich höhere Dichte trotz des Gegenstroms zum vertikal unteren Ende des Reaktors sinkt. Auf dieser Sinkstrecke, die gewöhnlicher Weise zwischen einem und sechs Meter beträgt, werden die Quecksilbertropfen in der Regel vollständig zu Quecksilbersulfid umgesetzt. Die Strömungsrate wird dabei so gewählt, dass ein optimaler Zustand von Schwefelfluss, Sinkgeschwindigkeit des Quecksilbers und Umsatzrate erzielt wird.

[0021] Das gesamte System ist vorteilhafterweise in sich geschlossen, so dass insbesondere keine Dämpfe von Quecksilber oder Schwefel nach außen treten können. Zudem werden die Schritte a) bis e) bevorzugt bei der Reaktionstemperatur von 120°C bis 150°C durchgeführt. Dadurch wird verhindert, dass sich Schwefel in fester Form im System ablagert und zu Strömungsschwankungen oder ähnlichen Störungen führt.

[0022] In einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens wird das Quecksilbersulfid in Schritt d) am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors von einer Fördervorrichtung aufgefangen und aus dem Gegenstromreaktor ausgetragen.

[0023] Ferner wird in Schritt e) am stromabwärtigen Ende der Fördervorrichtung das Quecksilbersulfid von überschüssigem Schwefel abgetrennt.

[0024] Mit dem kontinuierlichen Austrag des entstandenen Quecksilbersulfids wird verhindert, dass sich am vertikal unteren Ende des Reaktors so viel Produkt ansammelt, dass der Strom des flüssigen Schwefels beeinträchtigt wird. Zudem ist es möglich, das Quecksilbersulfid am Ende der Fördervorrichtung in einer gleich bleibenden Menge vom überschüssigen Schwefel abzutrennen.

[0025] Neben dem kontinuierlichen Umsetzen des Quecksilbers ist auch eine diskontinuierliche, beispielsweise also chargenweise Umsetzung möglich, wobei der flüssige Schwefel weiterhin kontinuierlich im Kreislauf geführt wird, die Aufgabe des Quecksilbers aber chargenweise erfolgt.

[0026] In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Verfahren ferner die Schritte f) Abkühlen des Quecksilbersulfids auf Raumtemperatur und g) Abfüllen des Quecksilbersulfids.

[0027] Das Abkühlen des Quecksilbersulfids von der Reaktionstemperatur ist zunächst für die weitere Handhabung wichtig. Das Abkühlen kann durch die reine Handhabung bei Raumtemperatur geschehen oder durch eine geeignete Kühlvorrichtung wie ein Gebläse oder eine Kühlkammer unterstützt werden. Zudem verbleibt beim Abkühlen ein geringer Rest überschüssigen Schwefels am Quecksilbersulfid, so dass in jedem Fall sichergestellt ist, dass kein elementares Quecksilber aus dem System ausgetragen wird.

[0028] Das vom Schwefel abgetrennte und abgekühlte Quecksilbersulfid wird abschließend in ein geeignetes Behältnis abgefüllt, beispielsweise in ein Deponiefass.

[0029] Es hat sich für die Effizienz der Umsetzung als vorteilhaft herausgestellt, wenn die Umsetzung des Quecksilbers mit dem Schwefel mechanisch unterstützt wird, insbesondere durch Vibration, Rühren oder Wälzen. Die Vibration kann dabei beispielsweise durch Ultraschall oder mechanisches Rütteln erzeugt werden. Das Rühren oder Wälzen kann entweder aktiv oder passiv erfolgen, d. h. aktiv durch mechanisch angetriebene Rühr- oder Wälz-Vorrichtungen etc. oder passiv durch geeignete Einbauten im Reaktor, wie beispielsweise Ablenk- und Umlenkbliche.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Aufgeben des Quecksilbers in Schritt c) mittels einer Dosiereinrichtung durchgeführt, die das Quecksilber zur Aufgabe auf den Reaktor fein verteilt, insbesondere verdüst, zerstäubt oder vernebelt. Eine feine Verteilung des Quecksilbers bei der Aufgabe auf den Reaktor hat den Vorteil, dass die Quecksilberoberfläche größer und damit die Umsetzung zum Quecksilbersulfid schneller vollzogen wird.

[0031] Zur weiteren Unterstützung der Umsetzung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Quecksilber vor der Aufgabe auf den Reaktor in Schritt c) vorzuwärmen. Dies kann dadurch geschehen, dass die Aufgabe so nah am Reaktor erfolgt, dass die Reaktionstemperatur des Systems zum Vorwärmen genutzt wird. Es kann aber auch mittels einer eigenen Vorwärmvorrichtung wie einem Warmluftgebläse oder einer Heizmanschette durchgeführt werden.

[0032] Die vorstehend definierte Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird ferner durch eine Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion gelöst. Die Anlage umfasst dabei:

- einen vertikal ausgerichteten Gegenstromreaktor,
- einen Behälter für flüssigen Schwefel, der über eine Zufuhrleitung mit dem vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors verbunden ist, wobei in der Zufuhrleitung eine Pumpe zum Fördern des flüssigen Schwefels angeordnet ist,
- eine Abfuhrleitung zum Zurückführen des flüssigen Schwefels in den Behälter, die im vertikal oberen Bereich des Gegenstromreaktors angeordnet ist, und
- eine Aufgabevorrichtung für das Quecksilber, die am vertikal oberen Ende des Gegenstromreaktors angeordnet ist.

[0033] Diese Anlage ist insbesondere zur Ausführung des vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Mit ihr ist es möglich, metallisches Quecksilber mit flüssigem Schwefel kontinuierlich und quantitativ umzusetzen und das entstehende Quecksilbersulfid aus dem Verfahrensablauf auszutragen.

[0034] Die Anlage ist so konzipiert, dass sie problemlos in unterschiedlichen Größen gebaut werden kann, um so auf spezielle Bedürfnisse vor Ort zugeschnitten zu werden. Ein Transport von großen Quecksilbermengen kann verhindert werden, wenn die erfindungsgemäße Anlage ortsnah aufgebaut wird. Auch eine mobile Anlage ist technisch realisierbar.

[0035] In einer vorteilhaften Weiterbildung umfasst die Anlage ferner:

- eine Fördervorrichtung zum Auffangen des entstandenen Quecksilbersulfids, die am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors angeordnet ist und die in einem Winkel $0 \leq \delta \leq 90^\circ$ zur Vertikalen von dem Gegenstromreaktor wegführt, und
- eine Abtrennvorrichtung für das Quecksilbersulfid, die am stromabwärtigen Ende der Fördervorrichtung vorgesehen ist.

[0036] Die Fördervorrichtung kann insbesondere als Förderschnecke ausgeführt sein, die in einem ge-

schlossenen Kanal das entstandene Quecksilbersulfid aus dem vertikal unteren Bereich abführt. Dabei kann die Förderschnecke über den größten Teil des Kanals das Quecksilbersulfid durch den dort ebenfalls anstehenden flüssigen Schwefel transportieren. Hiermit wird sichergestellt, dass ggf. noch vorhandene Reste metallischen Quecksilbers umgesetzt werden. Die Förderschnecke selbst kann diese Reaktion durch Quetschen, Verwirbeln oder Kneten des Quecksilbersulfids unterstützen. Der Winkel δ , den die Fördervorrichtung gegenüber der Vertikalen einnimmt, ist vorzugsweise ca. 45° .

[0037] Die Abtrennvorrichtung kann als Abstreifer konstruiert sein, der das Quecksilbersulfid von überschüssigem Schwefel befreit. In einer anderen Ausführungsform ist das Ende der Fördervorrichtung selbst siebartig gestaltet, so dass der flüssige Schwefel in den Kanal zurückfließen kann, während das feste Quecksilbersulfid zur Trocknung weiter ausgetragen wird.

[0038] Es hat sich für die konstruktive Auslegung der Anlage als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Gegenstromreaktor rohrförmig mit im Wesentlichen rundem Querschnitt ausgestaltet ist. Zusätzlich oder stattdessen können in dem Gegenstromreaktor Einbauten zur Verwirbelung von Quecksilbertropfen vorgesehen sein, die nach der Aufgabe des Quecksilbers in fein verteilter Form auf den Reaktor entstanden sind und durch den flüssigen Schwefel nach unten sinken.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist/sind der Gegenstromreaktor und/oder die Fördervorrichtung beheizbar. Damit wird erreicht, dass die Temperatur des flüssigen Schwefels im für die optimale Umsetzung notwendigen Bereich von 120°C bis 150°C gehalten werden kann. Vorzugsweise ist die gesamte Anlage mit Ausnahme der Abtrennvorrichtung auf die angegebene Reaktionstemperatur beheizbar.

[0040] Die erfindungsgemäße Anlage kann in einer Weise modifiziert sein, dass mehrere Reaktoren vorgesehen sind, die aus einem gemeinsamen Schwefelbehälter versorgt und deren Reaktionsprodukte von einer gemeinsamen Fördervorrichtung gefördert werden. Auch eine Integration von mehreren Reaktoren, Schwefelbehältern und Fördervorrichtungen ist im Sinne der vorliegenden Erfindung möglich.

[0041] Weitere Ziele, Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung anhand der Zeichnung. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der Erfindung, auch unabhängig von ih-

rer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

[0042] Die einzige Figur zeigt eine schematische Darstellung der Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid.

[0043] Der Erfindung liegt die wissenschaftliche Erkenntnis zugrunde, dass sich λ -Schwefel in direkter Reaktion mit metallischem Quecksilber ähnlich verhält wie Polysulfid und dadurch zur Überführung von Quecksilber in Quecksilbersulfid eingesetzt werden kann.

[0044] Es ist bekannt, dass sich metallisches Quecksilber in wässrigen Polysulfidlösungen zu schwarzem Quecksilbersulfid (Metazinnobor) umwandeln lässt. Es handelt sich dabei um eine Flüssig-Flüssig-Reaktion zwischen dem Quecksilber und den im Polysulfid vorliegenden relativ kurzen Schwefelketten.

[0045] Das Zustandsdiagramm des Schwefels zeigt, dass sich der bei Raumtemperatur vorliegende α -Schwefel im Bereich zwischen 119,6°C und 150°C über sogenannten β -Schwefel in leichtflüssigen λ -Schwefel umwandelt. In dieser Modifikation liegen in etwa die gleichen Schwefelketten vor wie im Polysulfid.

[0046] Durch Erwärmen eines stöchiometrischen Quecksilber/Schwefel-Gemisches auf 120°C bis 150°C gelingt durch die Bildung des leichtflüssigen λ -Schwefels ebenfalls eine Flüssig-Flüssig-Reaktion zwischen metallischem Quecksilber und Schwefel und damit in eleganter Weise die Direktsynthese zu Quecksilbersulfid. Es bildet sich als Modifikation von Quecksilbersulfid schwarzer Metazinnobor. Bei Flüssig-Flüssig-Reaktionen ist im Normalfall das Mischen der Reaktionspartner unabdingbar. Da sich im vorliegenden Fall ein festes Reaktionsprodukt bildet, führt einfaches Rühren nicht zum Ziel.

[0047] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren, das die beschriebene Flüssig-Flüssig-Reaktion zwischen metallischem Quecksilber und λ -Schwefel in einem senkrecht angeordneten Gegenstromreaktor mit dem Ziel der Herstellung von Quecksilbersulfid für die Endlagerung, vorzugsweise in einer Untertagedepotie nutzt.

[0048] Dazu wird aus einem Behälter **2** λ -Schwefel von unten (Pfeil A) in einen Gegenstromreaktor **1** eingebracht und im Kreislauf gehalten. Von oben (Pfeil B) erfolgt der kontinuierliche Eintrag des metallischen Quecksilbers in möglichst fein verteilter Form.

[0049] Die Quecksilbertropfen wandeln sich beim Passieren des flüssigen Schwefels in schwarzes Quecksilbersulfid um, das sich am Boden des Reak-

tors **1** sammelt. Unter Berücksichtigung des großen Dichteunterschiedes zwischen Schwefel und Quecksilber von ca. 1:7 wirkt sich das Umpumpen des Schwefels positiv auf die Verweil- und damit Reaktionszeit aus. Gleichzeitig verringert sich die Sinkgeschwindigkeit der eingebrachten Quecksilbertropfen mit Fortschreiten der Quecksilbersulfidbildung durch das damit einhergehende Absinken des Dichteunterschiedes zwischen Schwefel und Quecksilbersulfid auf ca. 1:4.

[0050] Die Bildungswärme von Quecksilbersulfid ist so gering, dass das Erwärmen der großen vorgelegten Schwefelmenge auf über 150°C und der damit verbundenen Bildung des äußerst zähflüssigen μ -Schwefels bei entsprechender Temperaturführung nicht eintreten kann.

[0051] Das sich am Boden des Gegenstromreaktors **1** sammelnde Quecksilbersulfid wird beispielsweise mit einer seitlich im Winkel δ von 45° zur Vertikalen angeordneten Austragsschnecke **6** durch den flüssigen Schwefel hindurch nach oben gefördert (Pfeil C) und über dem Schwefelspiegel S in einer Ablaufzone vom anhaftenden Schwefel weitestgehend befreit. Der noch anhaftende Schwefel garantiert die absolute Sicherheit des Deponiegutes gegen eventuelle Quecksilberemissionen.

[0052] Um das Bilden von Quecksilberdämpfen beim Einbringen des Quecksilbers in die Säule aus λ -Schwefel wird durch die sofortige Reaktion zu Quecksilbersulfid an der Tropfenoberfläche wirksam unterbunden, gleichzeitig ist eine signifikante Druckerhöhung bei Einhalten der vorgeschriebenen Temperatur ausgeschlossen.

[0053] Das in US 5,034,054 beschriebene Entstehen von Schwefelwasserstoff ist auf das Vorhandensein von Wasser zurückzuführen und kann beim beschriebenen Verfahren nicht auftreten, ebenso ist die Bildung von Schwefeldioxid bei der gewählten Temperatur ausgeschlossen.

[0054] Die Erprobung des vorgeschlagenen erfindungsgemäßen Verfahrens hat bewiesen, dass das eingesetzte Quecksilber restlos in Quecksilbersulfid umgewandelt wird, da durch den quasi unbegrenzten Überschuss an Schwefel das Reaktionsgleichgewicht völlig auf der Seite des Endproduktes Quecksilbersulfid liegt.

[0055] Die Verfahrensbeschreibung zeigt, dass es sich hierbei um einen kontinuierlichen Prozess handelt. Kontinuierliche Verfahren haben zwar oft den Nachteil, dass das erhoffte Reaktionsergebnis nicht mit hoher Sicherheit reproduziert werden kann, beim vorliegenden Verfahren ist jedoch mit absoluter Sicherheit gegeben, dass trotz kontinuierlichem Betrieb 100%-ige Reproduzierbarkeit erreicht wird.

[0056] Fig. 1 zeigt eine erfindungsgemäße Anlage. Die Anlage umfasst zunächst einen vertikal ausgerichteten Gegenstromreaktor 1, der insbesondere rohrförmig ist und einen in wesentlichen runden Querschnitt besitzt. Die Höhe des Gegenstromreaktor 1 liegt in der Regel zwischen einem und sechs Meter, wobei der Durchmesser von 50 mm bis 500 mm variiert. In dem Gegenstromreaktor 1 sind vorteilhaft Prall- und Verwirbelungseinrichtungen vorgesehen.

[0057] Neben dem Gegenstromreaktor 1 ist ein Behälter 2 für flüssigen Schwefel angeordnet, der über eine Zufuhrleitung 3 mit dem unteren Ende des Gegenstromreaktors 1 verbunden ist. Der Behälter 2 verfügt über eine eigene Heizvorrichtung zum Aufschmelzen und Flüssighalten des Schwefels. Vorteilhafterweise ist der Behälter 2 mit einem Vorratstrichter 8 versehen, aus dem über ein Dosierventil 8a Schwefel in dem Maße nachdosiert werden kann, wie er durch die Umsetzung des Quecksilbers verbraucht wird.

[0058] Die Zufuhrleitung 3 verfügt über eine Pumpe 7, welche den flüssigen Schwefel von dem Behälter 2 in den Gegenstromreaktor 1 pumpt, so dass der Schwefel darin nach oben befördert wird.

[0059] Unter dem oberen Ende des Gegenstromreaktors 1 zweigt eine Abfuhrleitung 4 zum Zurückführen des flüssigen Schwefels in den Behälter 2 ab. Diese kann an der Abzweigung einen Filter 11 aufweisen, um das Eintragen von Quecksilbersulfid in die Abfuhrleitung 4 und den Behälter 2 zu verhindern.

[0060] Im oberen Bereich des Gegenstromreaktors 1 ist eine Aufgabevorrichtung 5 für das Quecksilber angeordnet, die insbesondere eine Dosiereinrichtung ist. Diese Dosiereinrichtung wird vorteilhaft durch ein Quecksilberreservoir 9 mittels eines Dosierventils 9a versorgt. Das Quecksilberreservoir 9 nimmt das flüssige Quecksilber auf, das zu Quecksilbersulfid umgesetzt werden soll. Das Quecksilberreservoir 9 kann über eine nicht dargestellte mechanische Vorreinigung verfügen, um feste Verunreinigungen herauszufiltern.

[0061] Eine Fördervorrichtung 6 zum Auffangen des entstandenen Quecksilbersulfids ist am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors 1 angeordnet. Sie führt in einem Winkel δ vom Gegenstromreaktors 1 weg, der zwischen 0° und 90° liegt, bevorzugt aber ca. 45° beträgt, da hier die beste Austragwirkung erreicht wird. Eine Abtrennvorrichtung 10 für das Quecksilbersulfid ist am äußeren Ende der Fördervorrichtung 6 vorgesehen und kann wie vorstehend beschrieben ausgeführt sein. Nach dem Abtrennen wird das Quecksilbersulfid über eine geeignete Vorrichtung in ein Sammelgefäß gefüllt, das insbesondere ein Deponiefass 12 sein kann.

[0062] Obwohl die Umsetzung des Quecksilbers mit dem Schwefel in dem Gegenstromreaktor 1 aufgrund des großen Schwefelüberschusses quantitativ verläuft, kann am unteren Ende des Reaktors 1, d. h. im Sumpf der Anlage, ein in der Figur nicht dargestellter Schlammaustrag vorgesehen sein, der den Sumpf regelmäßig entleert und sicherstellt, dass kein metallisches Quecksilber die Anlage verlässt. Zur Sicherheit kann der ausgetragene Schlamm in regelmäßigen Abständen dem Kopf der Anlage aufgegeben werden.

[0063] Im Folgenden werden praktische Ausführungsformen des Verfahrens beschrieben.

Beispiel 1

[0064] Durch ein zylindrisches Gefäß 1 wird im Gegenstrom über zwei seitliche Anschlüsse aus einem ausreichend dimensionierten Vorratsbehälter 2 auf 125°C temperierter λ -Schwefel von unten nach oben gepumpt (Pfeil A). Gleichzeitig füllt sich das Rohr der Austragsschnecke 6 mit diesem Schwefel. Nach dem Temperieren der Anordnung erfolgt in möglichst feiner Verteilung der Eintrag des metallischen Quecksilbers aus einem verschlossenen Vorratsgefäß 9 von oben in den Reaktor 1.

[0065] Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur setzt unmittelbar nach dem Eintrag die rasch fortschreitende Bildung des Quecksilbersulfids ein, das sich am Boden des Reaktors 1 als mit flüssigem Schwefel durchsetzter Quecksilbersulfidschlamm sammelt.

[0066] Die Austragsschnecke 6 fördert das abgesetzte Quecksilbersulfid kontinuierlich durch den flüssigen Schwefel schräg nach oben. Über dem Schwefelspiegel S läuft der größte Teil des Schwefels in das Rohr zurück und am Austrag 10 erscheint das weitestgehend von Schwefel befreite Quecksilbersulfid, das in bereitgestellten Deponiebehältern 12 (UTD-Fässer) gesammelt wird.

[0067] Durch Variieren der Gefäßgröße und/oder der Verweilzeit können Durchsätze erzielt werden, die in kurzer Zeit das Unschädlichmachen großer Quecksilbermengen realisierbar machen. Das Umwandeln von 100 kg bis 1000 kg metallischem Quecksilber/Tag in sofort umweltsicher deponierbares Quecksilbersulfid ist erfindungsgemäß in einer Anlage möglich. Die Einflüsse der Verfahrensdurchführung auf die Arbeitshygiene und die Umwelt sind zu vernachlässigen, die gewählte Reaktionstemperatur gewährleistet sowohl eine hohe Energieeffizienz als auch sehr geringes Gefahrenpotential.

[0068] Für das endgültige Deponieren kommt zum Minimieren des möglichen Risikos für Mensch und

Umwelt nur eine geeignete Untertagedeponie in Frage.

Beispiel 2

[0069] Die in Beispiel 1 beschriebene Anlage wird um mindestens einen weiteren Reaktor **1** erweitert, wobei das in den Reaktoren erzeugte Quecksilbersulfid von einer gemeinsamen Austragschnecke **6** gefördert wird.

[0070] In Abwandlung dieses Beispiels ist auch eine Kombination mehrerer Reaktoren **1** und Austragschnecken **6** mit einem oder mehreren Vorratsbehältern **2** denkbar, um eine integrierte Anlage zu schaffen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen von flüssigem Schwefel mit einer Temperatur von 120°C bis 150°C in einem Behälter **(2)**,
- b) Zuführen des flüssigen Schwefels durch eine Zufuhrleitung **(3)** zum vertikal unteren Ende eines Gegenstromreaktors **(1)**, wobei der flüssige Schwefel in dem Gegenstromreaktor **(1)** vertikal nach oben geführt wird und im vertikal oberen Bereich des Gegenstromreaktors **(1)** über eine Abfuhrleitung **(4)** zu dem Behälter **(2)** im Kreislauf zurückgeführt wird,
- c) Aufgeben des Quecksilbers am vertikal oberen Ende des Gegenstromreaktors **(1)**, wobei das Quecksilber in dem Gegenstromreaktor **(1)** durch den flüssigen Schwefel mit einer Temperatur von 120°C bis 150°C nach unten sinkt und dabei zu Quecksilbersulfid umgesetzt wird,
- d) Auffangen des entstandenen Quecksilbersulfids am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors **(1)** und
- e) Abtrennen des Quecksilbersulfids von überschüssigem Schwefel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Quecksilbersulfid in Schritt d) am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors **(1)** von einer Fördervorrichtung **(6)** aufgefangen und aus dem Gegenstromreaktor **(1)** ausgetragen wird und wobei in Schritt e) am stromabwärtigen Ende der Fördervorrichtung **(6)** das Quecksilbersulfid von überschüssigem Schwefel abgetrennt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, ferner umfassend die Schritte

- f) Abkühlen des Quecksilbersulfids auf Raumtemperatur und
- g) Abfüllen des Quecksilbersulfids.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Umsetzung des Quecksilbers mit dem Schwefel mechanisch unterstützt wird, insbesondere durch Vibration, Rühren oder Wälzen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Aufgeben des Quecksilbers in Schritt c) mittels einer Dosiereinrichtung durchgeführt wird, die das Quecksilber zur Aufgabe auf den Reaktor **(1)** fein verteilt, insbesondere verdüst, zerstäubt oder vernebelt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Quecksilber vor der Aufgabe auf den Reaktor **(1)** in Schritt c) vorgewärmt wird

7. Anlage zur Umsetzung von Quecksilber mit Schwefel zu Quecksilbersulfid in einer Flüssig-Flüssig-Reaktion, umfassend:

- einen vertikal ausgerichteten Gegenstromreaktor **(1)**,
- einen Behälter **(2)** für flüssigen Schwefel, der über eine Zufuhrleitung **(3)** mit dem vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors **(1)** verbunden ist, wobei in der Zufuhrleitung **(3)** eine Pumpe **(7)** zum Fördern des flüssigen Schwefels angeordnet ist,
- eine Abfuhrleitung **(4)** zum Zurückführen des flüssigen Schwefels in den Behälter **(2)**, die im vertikal oberen Bereich des Gegenstromreaktors **(1)** angeordnet ist, und
- eine Aufgabevorrichtung **(5)** für das Quecksilber, die am vertikal oberen Ende des Gegenstromreaktors **(1)** angeordnet ist.

8. Anlage nach Anspruch 7, ferner umfassend

- eine Fördervorrichtung **(6)** zum Auffangen des entstandenen Quecksilbersulfids, die am vertikal unteren Ende des Gegenstromreaktors **(1)** angeordnet ist und die in einem Winkel $0 \leq \delta \leq 90^\circ$ zur Vertikalen von dem Gegenstromreaktor wegfährt, und
- eine Abtrennvorrichtung **(10)** für das Quecksilbersulfid, die am stromabwärtigen Ende der Fördervorrichtung **(6)** vorgesehen ist.

9. Anlage nach Anspruch 7 oder 8, wobei der Gegenstromreaktor **(1)** rohrförmig mit im Wesentlichen rundem Querschnitt ausgestaltet ist und/oder in dem Gegenstromreaktor **(1)** Einbauten zur Verwirbelung von Quecksilbertropfen vorgesehen sind.

10. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei der Gegenstromreaktor **(1)** und/oder die Fördervorrichtung **(6)** beheizbar ist/sind.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

