

[19] DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461

(11)

2002 301

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 22 B 43/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

[21] WP C 22 B/ 2324 607

(22) 07.08.81

(44) 30.03.83

(71) siehe (72)

(72) WEISS, SIEGFRIED, PROF. DR. SC. TECHN.; DD; GRIGORJEW, VALERIE, DIPL.-ING.; SU;

SIEBENEICHER, HANNO, DIPL.-ING.; DD; MUEHL, PETER, DR. DIPL.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) TECHNISCHE HOCHSCHULE "CARL SCHORLEMMER" LEUNA-MERSEBURG, BFNS, 4200 MERSEBURG,

GEUSAER STR.

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG VON QUECKSILBER AUS WAESSRIGEN LOESUNGEN

(57) Die Erfindung dient der Abwasserreinigung von giftigem Quecksilber. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist, das Quecksilber mit einem Flüssigmembranprozeß unter Verwendung eines wirksamen Trägerstoffes und Reagens aus Abwasser mit einigen Gramm Quecksilber je Kubikmeter Wasser auf weniger als 0,3 Gramm Quecksilber je Kubikmeter Wasser zu entfernen. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß ein Flüssigmembranprozeß mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen als organische Phase, in der ein substituierter Acylthioharnstoff als Trägerstoff und ein Tensid gelöst sind und eine innere Phase, die aus Wasser mit dem Reagens Thioharnstoff besteht, verwendet wird, wobei das Quecksilber aus dem Abwasser (äußere Phase) durch die Membran mit Hilfe des Trägerstoffes transportiert und an das Reagens in der inneren Phase übertragen und konzentriert wird. Nach vollständiger Trennung der beteiligten Phasen kann das Quecksilber aus der inneren Phase in bekannter Weise elektrolytisch abgeschieden werden.

-1- 232460 7

Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung und Rückgewinnung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen, speziell aus industriellen Abwässern. Sie ist damit einerseits zur Lösung des Problems der Umweltbelastung mit toxischen Abwässerverunreinigungen und andererseits zur Rückgewinnung eines wertvollen Schwermetalls zweckmäßig.

Das Verfahren ist für wäßrige Lösungen, die Quecksilber in Mengen von einigen Gramm je Kubikmeter enthalten und deren Quecksilbergehalt auf Größenordnungen von einigen Milligramm je Kubikmeter abgereichert werden soll, anwendbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Entfernung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen sind mehrere Verfahren bekannt. Die bekanntesten davon sind Flockung, Ionenaustausch und Flüssig-Flüssig-Extraktion.

Die Flockung wird mit Natriumsulfid unter Zugabe von Eisenhydroxyden, Aluminiumhydroxyden unter Verwendung von Filtersystemen durchgeführt, z. B. GB-Patent 1411904. Der Mangel des Verfahrens besteht

-2- 2324607

in der Notwendigkeit der Chemikalienzugabe, was zu einem erhöhten Kostenaufwand und zu einer Umweltbelastung führt.

Der Ionenaustausch kann mit festen anionischen Harzen, die metallische Sulfide enthalten, erfolgen, z. B. US-Patent 3085859. Der Mangel dieses Verfahrens besteht in der Schwierigkeit der Regenerierung der Harze mit dem Ziel der Quecksilbergewinnung.

Zur Quecksilbergewinnung mit Hilfe der Flüssig-Flüssig-Extraktion sind zahlreiche Extraktionsmittel vorgeschlagen worden. Zu den bekanntesten gehören quaternäre Ammoniumsalze, Amine, primäre und sekundäre Merkaptane, Thioester, Thiophosphorverbindungen u. a., z. B. BRD-Patent 2718457. Die Nachteile dieser Verfahren bestehen in der Notwendigkeit der Rückextraktion des Quecksilbers aus der organischen Phase, was den Apparateaufwand und die Betriebskosten ungünstig beeinflußt. Bei einigen Verfahren, z. B. bei der Extraktion mit quaternären Ammoniumsalzen, kommt die Notwendigkeit der Chemikalienzugabe hinzu, was eine Umweltbelästigung zur Folge hat und den Aufwand erhöht. Zur Entfernung des Quecksilbers aus wäßriger Lösung mittels des Flüssigmembranprozesses ist noch kein Patent mit einem gut geeigneten Stoffsysteem für ein wirtschaftliches Verfahren bekannt geworden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Prozeß der Quecksilberrückgewinnung durch einen ökonomisch günstigeren Prozeß unter Verwendung einer flüssigen Membran, eines Trägerstoffes und eines Reagens zu ersetzen, bei dem aus der verunreinigten wäßrigen Phase das Quecksilber von Konzentrationen mit einigen Gramm je Kubikmeter Wasser auf weni-

ger als 0,3 Gramm Quecksilber je Kubikmeter Wasser entfernt wird und in einer anderen wäßrigen Phase bis auf mehrere Kilogramm Quecksilber je Kubikmeter Wasser zum Zwecke einer wirtschaftlichen Gewinnung des Quecksilbers angereichert wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Flüssigmembranprozeß eingesetzt wird. Dabei trennt eine tensidstabilisierte organische Flüssigmembranphase, bestehend aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Acylthioharnstoff als Trägerstoff und einem löslichen Tensid, eine wäßrige, saure oder neutrale Lösung, die mehrere Gramm Quecksilber je Kubikmeter Wasser enthält, von einer inneren, in Form von Mikrotropfen in der Membranphase dispergierten Phase, die eine saure Lösung von Thioharnstoff oder eine alkalische Natriumsulfidlösung darstellt. In der Membranphase ist ein substituierter Acylthioharnstoff gelöst, der die Funktion eines Trägerstofes hat.

Das Quecksilber wird aus der wäßrigen Lösung mit Hilfe des Trägerstoffes in Form einer Komplexbindung, die sich an der Phasengrenze bildet, durch die organische Membranphase transportiert und an die innere Phase abgegeben, indem der Trägerstoff-Quecksilber-Komplex zerfällt und sich ein Komplex des Quecksilbers mit Thioharnstoff bzw. Natriumsulfid in der inneren Phase bildet. Zur Erhöhung der Anreicherung des Quecksilbers in der inneren Phase kann die Membranphase und die innere

-4- 232460 7

Phase ohne vorherige Trennung mehrmals mit frischer Ausgangslösung in Kontakt gebracht werden. Nach vollständiger Trennung der beteiligten Phasen kann das Quecksilber aus der inneren Phase in bekannter Weise elektrolytisch abgeschieden werden.

Ausführungsbeispiel

Das Ausführungsbeispiel ist in Form eines technologischen Schemas in Fig. 1 dargestellt und wird in folgendem beschrieben:

Aus einer wäßrigen Quecksilberlösung, die 10 Gramm Quecksilber je Kubikmeter Wasser enthält, soll das Quecksilber entfernt werden. Die Anreicherung des Quecksilbers in der inneren Phase soll dabei so groß werden, daß eine anschließende elektrolytische Abscheidung wirtschaftlich günstig wird.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird in der Rührmaschine 1 unter hohen Drehzahlen die innere Phase, bestehend aus einer wäßrigen bis auf eine Konzentration von 0,1 Kilomol Salzsäure je Kubikmeter angesäuerten Thioharnstofflösung mit einer Konzentration bis zu 0,4 Kilomol Thioharnstoff je Kubikmeter, in der Membranphase, bestehend aus Dekan mit Rotefan OM als Tensid bis zu 3,5 Volumenprozent und Dibutylbenzoylharnstoff als Trägerstoff (auch Carrier genannt) mit 0,01 Kilomol je Kubikmeter Dekan, dispergiert.

Der Zusatz von Salzsäure in die innere Phase mit einer Konzentration von 0,1 kmol Salzsäure je Kubikmeter Thioharnstofflösung ist zur Dekomplexierung des Quecksilber-Dibutylbenzoylharnstoff-Komplexes notwendig, wodurch die Bildung des Quecksilber-Thioharnstoffkomplexes unterstützt wird, und damit wird der Trägerstoff in der Mem-

branphase zu neuer Quecksilberentfernung verfügbar. Das Volumenverhältnis von innerer Phase zu Membranphase beträgt dabei 1 : 1. Die zu reinigende Quecksilberlösung wird mit diesem Zweiphasensystem im Volumenverhältnis 5 : 1 in der Rührmaschine 2 drei Minuten in Kontakt gebracht. Gemäß den durchgeführten Experimenten ist folgender Übergang von Quecksilber aus der wäßrigen Quecksilberlösung durch die flüssige Membran in die innere wäßrige Phase mit Bildung eines Quecksilber-Thioharnstoff-Komplexes in Abhängigkeit von der Zeit typisch:

Zeit in min	3	6	12,5	22
entferntes Quecksilber aus der wäßrigen Lösung in %	92,5	96,1	98,5	99,6

Gemäß vorgenannten Werten beträgt die Konzentration des Quecksilbers in der inneren Phase nach 3 Minuten Kontaktzeit etwa 92 Gramm je Kubikmeter. Zum Erreichen einer höheren Konzentration wird die Membranphase und innere Phase nach Trennung von der gereinigten wäßrigen Lösung im Schwerkraftabscheider 3 in die Rührmaschine 2 zurückgeführt und mit neu zugeführter Ausgangslösung in Kontakt gebracht, während die gereinigte wäßrige Lösung abgezogen wird. Dieser Prozeß erfolgt bei einer Gesamtkontaktzeit der Membranphase mit eingeschlossener innerer Phase von einer Stunde und jeweils neu zugeführter Lösung mit einer Kontaktzeit von drei Minuten zwanzigmal, wobei die Konzentration des Quecksilbers dann auf etwas 1,8 Kilogramm je Kubikmeter angestiegen ist. Das Zweiphasensystem aus Membranphase und beladener innerer Phase wird nach der Abtrennung im Schwerkraftabscheider 3 im Koaleszenzapparat 4. vorzugsweise durch Elektrokoaleszenz,

-6- 232460 7

getrennt. Die Membranphase wird in die Rührmaschine 1 zurückgeleitet und aus der inneren Phase in die Elektrolysewanne 5 das Quecksilber abgeschieden. Die regenerierte innere Phase kann dann in die Rührmaschine 1 zurückgeführt werden. Nach Notwendigkeit wird in größeren Zeitabständen, z. B. täglich einmal, der Zusatz von Tensid und Carrier in die Membranflüssigkeit vor der Rührmaschine 1 erfolgen, um damit verbrauchtes bzw. mit der wässrigen Phase verlorengegangenes Tensid und Trägerstoff auszugleichen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von Quecksilber aus wäßrigen Lösungen mit einem Flüssigmembranprozeß, gekennzeichnet dadurch, daß eine flüssige Membran aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, bevorzugt der Kettenlänge C<sub>6</sub> bis C<sub>16</sub>, mit einem substituierten Acylthioharnstoff, vorzugsweise Dibutylbenzoylthioharnstoff, als Reagens für das Quecksilber in der flüssigen Membran und mit einem in der flüssigen Membran löslichen oberflächenaktiver Stoff die äußere wäßrige Quecksilberlösung und eine innere Phase, welche eine wäßrige Thioharnstofflösung oder eine alkalische Natriumsulfidlösung darstellt, voneinander trennt, wobei das Quecksilber aus der äußeren wäßrigen Phase durch die flüssige Membran als Komplexverbindung mit Dibutylbenzoylthioharnstoff transportiert wird und anschließend durch Zerfall dieser Komplexverbindung an der Phasengrenze zwischen Membranflüssigkeit und innere Phase das Quecksilber mit dem Thioharnstoff einen wasserlöslichen Quecksilber-Thioharnstoffkomplex bildet, aus dem durch Elektrolyse das Quecksilber in reiner Form gewonnen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis äußere wäßrige Quecksilberlösung zu der das Quecksilber aufzunehmenden inneren wäßrigen Phase mit Thioharnstoff oder Natriumsulfid als Reagens 5 zu 1 bis 20 zu 1, vorzugsweise 10 zu 1 beträgt, das Volumenverhältnis Membranflüssigkeit zu innerer wäßriger Phase .. 0,5 zu 1 bis 2 zu 1, vorzugsweise zu gleichen Teilen, der oberflächenaktive Stoff von 1 bis 3,5 Vol% der Membranflüssigkeit, der Dibutylbenzoylthioharnstoff von 0,005 bis 0,015 kmol je Kubikmeter Membranflüssigkeit und der Thio-

-8- 232460 7

harnstoff von 0,3 bis 0,5 kmol je Kubikmeter innere wäßrige Phase beträgt.

3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranflüssigkeit und innere Phase mehrere Male mit jeweils neuer wäßriger Quecksilberlösung durch Kreislauf fahrweise in Kontakt gebracht werden, ohne daß dabei eine Trennung der Membranphase und inneren Phase durch Koaleszenz erfolgt, wodurch auch bei einem geringen Gehalt von 5 Gramm Quecksilber je Kubikmeter wäßrige Quecksilberlösung eine Anreicherung bis auf mehrere Kilogramm Quecksilber je Kubikmeter innere Phase erreicht werden kann.