

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88103269.2**

Int. Cl. 4: **C25C 1/16**, **C25C 7/02**,
//C01G13/04

Anmeldetag: **03.03.88**

Priorität: **21.03.87 DE 3709359**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.88 Patentblatt 88/39

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

Anmelder: **Deutsche Carbone AG**
Talstrasse 112 Postfach 56 02 09
D-6000 Frankfurt am Main 56(DE)

Erfinder: **Dietz, W., Dipl.-Ing.**
Friedlandstrasse 14
D-6454 Bruchköbel(DE)
Erfinder: **Kuhn, F., Chem.-Ing.**
An der Bergstrasse 5
D-6000 Frankfurt/Main 56(DE)

Vertreter: **Gudel, Diether, Dr. et al**
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr.
P. Weinhold Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.
Schubert Dr. P. Barz Grosse Eschenheimer
Strasse 39
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber mittels Elektrolyse.

Beschrieben wird ein Verfahren zur Abscheidung von metallischem Quecksilber mittels Elektrolyse aus einem Elektrolyten, der Hg_2Cl_2 in Suspension enthält, durch kathodische Reduktion.

EP 0 283 785 A1

Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber mittels Elektrolyse

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus einem Elektrolyten mittels Elektrolyse, wobei der Quecksilber-I-chlorid (Hg_2Cl_2) in Suspension enthaltende Elektrolyt mit Chlor reagiert, das das Quecksilber-I-chlorid zu löslichem Quecksilber-II-chlorid (HgCl_2) oxidiert, welches mittels der Elektrolyse unter Einwirkung von Chlor an der Anode kathodisch zu flüssigem Quecksilber reduziert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Vorteil immer dann eingesetzt, wenn als Suspension vorhandenes Quecksilber-I-chlorid abgeschieden und als metallisches Quecksilber wiedergewonnen werden soll. Quecksilber-I-chlorid fällt beispielsweise häufig bei der Reinigung von Gasen an, die in einem Reaktor mit einer Lösung von Quecksilber-II-chlorid gewonnen wird.

Ein derartiges Verfahren beschreibt die europäische Offenlegungsschrift 179 040. Das bei der Elektrolyse dort entstehende Chlorgas wird aus dem Elektrolysegefäß abgeleitet und einem Reaktor zugeführt, in dem die Oxidation stattgefunden hat. Damit ist zwar der Vorteil verbunden, daß das beim Verfahren benötigte Chlorgas durch das Verfahren selbst erzeugt wird, jedoch benötigt man eine besondere Chlorgasleitung zwischen der Elektrolysezelle und dem Oxidationsreaktor. Hierbei muß besondere Vorsorge dafür getroffen werden, daß das giftige Chlorgas nicht in die Umwelt gelangt. Auch muß das Chlorgas durch geeignete Maßnahmen in die im Reaktor vorhandene Suspension fein verteilt eingetragen werden, um dort die Oxidationsreaktion durchführen zu können.

Diese Druckschrift beschreibt nicht die genaue Ausgestaltung der dort verwendeten Elektrolysezelle. Es muß jedoch vermutet werden, daß es sich um eine mittels einer Membran geteilten Elektrolysezelle handelt, weil der Stand der Technik nach der deutschen Auslegeschrift 20 11 610 allgemein dazu rät, bei einem Elektrolysegang Chlor von der Kathode fernzuhalten, da Chlor an der Kathode reduziert wird und damit die Stromausbeute der dort stattfindenden Metallabscheidung verringert (vergl. hierzu insbesondere Spalte 8, Zeile 63 ff der DE-AS 20 11 610).

Die Erfindung vermeidet diese Nachteile. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus einem Elektrolyten mittels Elektrolyse mit den eingangs genannten Merkmalen vorzuschlagen, welches sich durch eine fühlbar vereinfachte Verfahrensführung, verbunden mit einer fühlbar erhöhten Ausbeute an abgeschiedenem metallischen Quecksilber, auszeichnet.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist die Erfindung

dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung einer Elektrolysezelle, in der das bei der Oxidation an der Anode entwickelte Chlor ungehindert in den Kathodenbereich der Zelle wandern kann, das in der Elektrolysezelle bei der Elektrolyse entstehende Chlor in situ für die Oxidation des Quecksilber-I-chlorids zu löslichem Quecksilber-II-chlorid verwendet wird.

Man verzichtet somit auf die gesonderte Leitung des bei der Elektrolyse entstehenden Chlorgases zum Oxidationsreaktor. Vielmehr werden die Oxidation und die Elektrolyse in ein- und derselben Elektrolysezelle durchgeführt, so daß das bei der Elektrolyse entstehende Chlorgas direkt und ungehindert auch in den Kathodenbereich der Zelle wandern kann. Das bei der Elektrolyse entstehende gasförmige Chlor wird also im allgemeinen im Elektrolyten gelöst und mit dem Elektrolyten transportiert, ggfs. unterstützt durch eine Pumpe oder dergleichen. Das gesamte Volumen des Elektrolyten steht somit für die Oxidation des Quecksilber-I-chlorids zu Quecksilber-II-chlorid mittels des (gasförmigen bzw. gelösten) Chlors zur Verfügung.

Bevorzugt wird für die geschilderte Verfahrensführung eine Festbett-Elektrolysezelle verwendet, ohne separaten Anolytkreislauf und mit einem Diaphragma, das den direkten Kontakt mit der Gegenelektrode verhindert, den Stoffaustausch jedoch nicht behindert. Sie ist in einer grundlegenden Ausführungsform bekannt geworden durch die deutsche Patentschrift 26 22 497 und in einer verbesserten Ausführungsform durch die DE-PS 29 04 539 der Anmelderin. Eine abermals verbesserte Ausführungsform beschreibt die DE-PS 35 32 573 der Anmelderin. Alle diese Ausführungsformen können für die Erfindungsgemäße Verfahrensführung eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird so geführt, daß der Elektrolyt zumindest anfänglich in einer solchen Konzentration an Quecksilber-I-chlorid verwendet wird und/oder daß die Elektrolyse-spannung und damit der Elektrolysestrom zumindest anfänglich in einer solchen Höhe angewendet werden, daß sich metallisches Quecksilber an der Kathode abscheidet und von dort abtropft. Es kann dann aus dem Boden der Elektrolysezelle abgezogen werden. Als Werkstoff für die Kathode eignet sich hierbei besonders Eisen, Silber, Nickel, Kupfer, Cadmium, Aluminium, Zink, Zinn oder eine Legierung dieser Metalle.

Abweichend vom Vorschlag der schon erwähnten deutschen Auslegeschrift 20 11 610 wird somit beim erfindungsgemäßen Verfahren anodisch gebildetes Chlor zum Oxidieren des schwer löslichen Quecksilber-I-chlorids verwendet,

das dieses Salz dann auflöst, wodurch die Ausgangs-Suspension der Elektrolyse erst zugänglich gemacht wird.

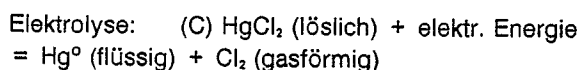
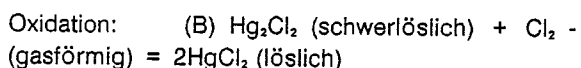
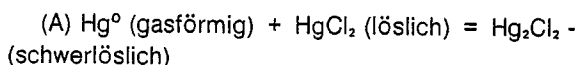
Versuche haben gezeigt, daß es genügen kann, wenn die Elektrolysespannung und damit der Elektrolysestrom nur anfänglich über eine verhältnismäßig kurze Zeit in einer Spannungsspitze angelegt wird, nämlich solange, bis sich ein erster Quecksilberfilm auf der Oberfläche der Amalgamkathode gebildet hat. Anschließend kann die Spannung auf normale Werte wieder heruntergefahren werden und das Quecksilber scheidet sich weiter in metallischer Form auf der Oberfläche der Amalgamkathode ab. Entsprechendes gilt für die Konzentration an Hg_2Cl_2 im Elektrolyten.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Theorie zugrunde, daß an der Anode des Elektrolysegeräts Cl^- in Cl_2 übergeht. Das Cl_2 reagiert mit dem in Suspensionsform vorliegenden Hg_2Cl_2 und ergibt 2HgCl_2 , welches im Elektrolyten gelöst ist.

An der Kathode wird das HgCl_2 zu $\text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-$ reduziert. Dieses Cl^- steht dann für die Oxidation der Kathode zur Verfügung.

Als elektrochemische Gleichung geschrieben ergibt sich also folgendes:

Ausgangsreaktion (nur als Beispiel) wie Hg_2Cl_2 als Suspension in einem Elektrolyten entstehen kann:



Ergebnis: Aus Hg^0 (gasförmig) + Energie erhält man also Hg^0 (flüssig)

Das in Stufe C entstehende Cl_2 (gasförmig) wird als solches und in situ in Stufe B verwendet.

Diese elektrochemischen Reaktionen sind ein zumindest grobes Bild für die sich tatsächlich während der Elektrolyse abspielenden Vorgänge. In Wirklichkeit können diese Vorgänge komplizierter ablaufen, beispielsweise über entsprechende Komplexe oder Mehrfach-Reaktionen.

Bei einem Ausführungsbeispiel, wobei Kupfer als Kathodenmaterial genommen wurde, hatte der verwendete Elektrolyt die folgende Zusammensetzung:

45 g/l Hg_2Cl_2 als Suspension
30 g/l Schwefelsäure
10 g/l Chlorid.

Die anodische Stromdichte betrug 300 A/m^2 . Es handelte sich hierbei um Streckmetall, so daß dieser Wert auf die gesamte Fläche einschließlich der Lücken bezogen ist. Die kathodische Stromdichte betrug ebenfalls 300 A/m^2 .

Der Anfangsgehalt an wasserunlöslichem Hg_2Cl_2 war gleich der schon genannten Konzentration der Suspension von 45 g/l. Die Anfangsstromdichte betrug 600 A/m^2 .

Ansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus einem Elektrolyten mittels Elektrolyse, wobei der Quecksilber -I-chlorid (Hg_2Cl_2) in Suspension enthaltende Elektrolyt mit Chlor reagiert, das das Quecksilber-I-chlorid zu löslichem Quecksilber-II-chlorid (HgCl_2) oxidiert, welches mittels der Elektrolyse unter Entwicklung von Chlor an der Anode kathodisch zu flüssigem Quecksilber reduziert wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß bei Verwendung einer Elektrolysezelle, in der das bei der Oxidation an der Anode entwickelte Chlor ungehindert in den Kathodenbereich der Zelle wandern kann, das in der Elektrolysezelle bei der Elektrolyse entstehende Chlor in situ für die Oxidation des Quecksilber-I-Chlorids zu löslichem Quecksilber-II-chlorid verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine Festbett-Elektrolysezelle verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Werkstoff für die Kathode Eisen, Silber, Nickel, Kupfer, Cadmium, Aluminium, Zink, Zinn oder eine Legierung dieser Metalle verwendet wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88103269.2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	EP - A2 - 0 179 040 (BOLIDEN) * Zusammenfassung *	1, 2	C 25 C 1/16 C 25 C 7/02 //C 01 G 13/04
D, A	DE - C3 - 2 011 610 (PPG) * Beispiel 1 *	1	
A	DD - A - 160 806 (CHEMISCHE WERKE BUNA) * Anspruch 1 *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 79, Nr. 26, 31. Dezember 1973, Columbus, Ohio, USA T.TAURA et al.; "Removing mercury from gas" Seite 70, Spalte 2, Zusammenfassung Nr. 147 804e & Japan. 73-17 690	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 25 C
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 20-06-1988	Prüfer LUX
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			