

(19)



(11)

EP 4 116 461 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.01.2023 Patentblatt 2023/02

(21) Anmeldenummer: **22176403.8**

(22) Anmeldetag: **31.05.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 1/14 (2006.01) C25B 1/16 (2006.01)
C25B 1/18 (2006.01) C25B 1/50 (2021.01)
C25B 9/19 (2021.01) C25B 9/75 (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 1/16; C25B 1/14; C25B 1/18; C25B 1/50;
C25B 9/19; C25B 9/75; C25B 15/081;
C25B 15/083; C25B 15/085

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **08.06.2021 DE 102021114648**

(71) Anmelder: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. 80686 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Friedrich, Hans-Jürgen 80686 München (DE)**
• **Tempel, Mirko 80686 München (DE)**
• **Rott, Hans-Jürgen 80686 München (DE)**

(74) Vertreter: **Kailuweit & Uhlemann Patentanwälte Partnerschaft mbB Bamberger Straße 49 01187 Dresden (DE)**

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKALICARBONATEN UND/ODER -HYDROGENCARBONATEN AUS ALKALISALZHALTIGEN ABWÄSSERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalihydrogencarbonaten und/oder Alkalicarbonaten aus einer wässrigen Ausgangslösung, enthaltend Alkalisalze und Erdalkalisalze, umfassend die Schritte

a) Fällung der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung durch Elektrolyse, zum Erhalt einer vorbehandelten Lösung, enthaltend Alkalisalze,

b) Elektrodialytische Umsetzung der Alkalisalze in der vorbehandelten Lösung zu Alkalihydroxiden, mittels bipolarer Elektrodialyse, zum Erhalt einer Konzentratlösung, enthaltend Alkalihydroxide,

c) Carbonatisierung der Alkalihydroxide in der Konzentratlösung, zum Erhalt einer Produktlösung enthaltend Alkalihydrogencarbonate und/oder Alkalicarbonate,

wobei die Alkalisalze in der Ausgangslösung ausgewählt sind aus Alkalisulfaten und/oder Alkalichloriden, wobei die Gesamtkonzentration der Alkalisalze in der Ausgangslösung 2 bis 5 mol/l beträgt, wobei die Erdalkalisalze in der Ausgangslösung ausgewählt sind aus Erdalkalisulfaten und /oder Erdalkalichloriden, wobei die Gesamtkonzentration der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung 0,001 bis 0,5 mol/l beträgt.

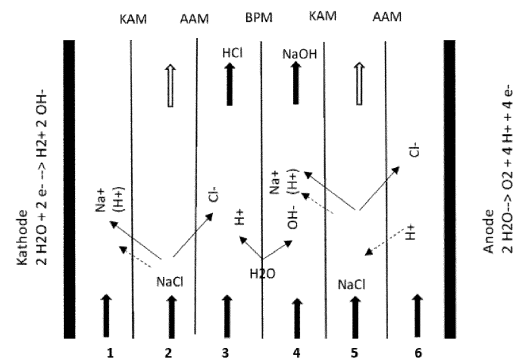


Fig. 1

EP 4 116 461 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalicarbonaten und/oder -hydrogencarbonaten aus Alkali- und Erdalkalisalzhaltigen Wässern, beispielsweise Abwässern aus dem Bergbau.

[0002] Alkalicarbonate und Alkalihydrogencarbonate, insbesondere Kalium- und/oder Natriumcarbonat stellen einen wichtigen Rohstoff dar. Zum Beispiel wird Soda (Natriumcarbonat), aber auch Natron (Natriumhydrogencarbonat) als wichtiger Rohstoff auf vielfache Weise u. a. in der Chemie-, Metall-, Papier- und Glasindustrie eingesetzt. So werden Leicht- und Schwertsoda jährlich im Umfang von ca. 1,6 Mio. t in Deutschland hergestellt. Es ist an vielen Stellen nicht ersetzbar, sodass mit einer dauerhaften Herstellung solcher Produkte zu rechnen ist.

[0003] Nachteilig setzt die herkömmliche Herstellung der Alkalihydrogencarbonate, insbesondere von Natriumhydrogencarbonat, als Basischemikalien je t Produkt ca. 0,8 t CO₂ frei und führt darüber hinaus zum Anfall von ca. 10 m³ / t Na-/Ca-Chloridablauge. Hierdurch kommt es zu einer starken Mineralisation der Vorfluter im Abstrom von Produktionsanlagen. Hersteller von Soda sehen sich daher zunehmend in der Kritik, was die erhebliche Gewässerbelastung angeht.

[0004] Soda wird heute meist großtechnisch nach dem Solvay-Verfahren auf Basis der Rohstoffe Kochsalz (NaCl), Kohle (Kohlenstoff), Kalk (CaCO₃) und Ammoniak hergestellt. Das für die Herstellung benötigte CO₂ wird aus Kohle durch Verbrennung gewonnen. Durch das Brennen von Kalk für die Rückgewinnung des Ammoniaks, über das Austreiben mittels Zugabe von Kalkmilch zum Reaktionsgemisch, entsteht CaCl₂ in erheblicher Menge, das nicht weiter verwertbar ist und in gelöster Form die Vorflut oder in Stapelbecken eingeleitet wird.

[0005] Da beim Solvay-Verfahren NaCl nur unvollständig umgesetzt wird, enthalten die Abwässer auch bis zu 50 g/l NaCl, welches verloren geht.

[0006] Um die immensen Umweltbelastungen, die durch das Solvay Verfahren entstehen, zu minimieren, wurden verschiedene Vorschläge entwickelt, die CO₂- und Energiebilanz des Prozesses zu verbessern und einige der Verfahrensstufen teilweise durch elektrochemische Prozessschritte zu ersetzen.

[0007] In der US2012/0298522A1 ist eine solche Verfahrenskombination beschrieben. Vorgeschlagen wird dort, CO₂ in Ammoniakwasser oder in Sodalösung einzuleiten, darüber unter Zugabe von Salzsole (NaCl-Lösungen) das Hydrogencarbonat zu erzeugen und mittels Elektrolyse (Kathodenreaktion) das Hydrogencarbonat in das Carbonat zu überführen. In der Anodenreaktion kann wahlweise Salzsäure oder Chlor gebildet werden. CO₂-Emissionen können nach diesem Verfahrensvorschlag zwar abgesenkt, jedoch nicht vermieden werden.

[0008] Aus dem Stand der Technik ist die Möglichkeit der Erzeugung von Soda über die Chlor-Alkali-Elektrolyse bekannt.

[0009] Keines der Verfahren überwindet die oben auf-

geführten Nachteile des Stands der Technik.

[0010] Weiterhin stellt auch der Erz- und Kohlebergbau und das Anfallen der damit verbundenen belasteten Abwässer ein enormes ökologisches Problem dar, da die Abbauprozesse oft mit erheblichen Eingriffen in die Ökologie der Wassersysteme einhergehen. Sie können ganze Fluss-Einzugsgebiete negativ beeinflussen. Die Abtrennung von Eisen, anderen Schwermetallen und Arsen sowie die Neutralisation der Abwässer wird mittlerweile über Standardverfahren erzielt.

[0011] EP 1600426B1 beschreibt ein Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Sulfationen aus schwefelsauren Wässern, wie sie häufig in Bergbaugebieten vorkommen. Dabei wird das schwefelsaure Wasser in die beiden Kathodenräume einer dreigeteilten Elektrolysezelle mit einer zwischen Kathoden- und Anodenraum angeordneten Anionenaustauschermembran eingeleitet und dort einer Elektrolyse und Elektrodialyse unterzogen. Vorhandene Anionen werden dabei aus den Kathodenräumen durch die Anionenaustauschermembran in den Anodenraum transportiert und können somit abgetrennt werden. Das Verfahren ist kompliziert und die dreiteilige Elektrolysezelle wartungsaufwendig.

[0012] Großtechnisch ungelöst ist jedoch nach wie vor das Problem des Eintrags von hohen Salzfrachten in die Vorflut. Die Abwässer enthalten, je nach Herkunft, große Mengen an Sulfaten (Kohle- und Erzbergbau) oder Chloriden (Kali- und Salzbergbau).

[0013] Zur Lösung dieses Problems, wie beispielsweise die Reduzierung der Salzfrachten, sind elektrochemische Membranverfahren bekannt.

[0014] CN107298450B beschreibt die Herstellung von Alkalicarbonat am Beispiel des Lithiums, beginnend bei einer Lithium-Adsorption an einer Harz-Säule, gefolgt von bipolarer Membran-Elektrodialyse. Störendes Magnesium wird mittels einer Fällung mit NaOH entfernt. Das erhaltene LiOH wird mit CO₂-Gas als Lithiumcarbonat gefällt. Das Verfahren ist nachteiliger Weise nur geeignet für geringe Lithium-Konzentrationen von 0,5-1,5M. Insbesondere der Lithium-Adsorptionsschritt an einer mit Harz gefüllten Säule begrenzt die Anwendbarkeit des Verfahrens im großtechnischen Maßstab bzw. bei größeren Alkalisalzlösungen. Bei der beschriebenen Methode wird bereits von einer Carbonatsalze-reichen Lösung ausgegangen (Tabelle 1). Die Last an Erdalkaliverbindungen in den zu behandelnden Lösungen wird nicht mitgeteilt. Nachteilig entstehen bei der Fällung des Magnesiums mit NaOH, gerade im großtechnischen Maßstab, enorme Abfallmengen an NaCl.

[0015] Pan et al. (2020) offenbaren ein mehrstufiges Membranelektrolyseverfahren für LiCl/MgCl₂-enthaltende Lösungen. Ziel ist die Rückgewinnung des Magnesiums aus Magnesium-reichen Lösungen sowie die Befreiung von Lithium-Rückständen. Beinhaltet sind eine elektrolytische Fällung von Mg(OH)₂, elektrodialytische Aufkonzentrierung der Li-Lösung gefolgt von einer elektrolitischen Carbonatisierung, um das Lithium als festes Lithiumcarbonat vom gewünschten Magnesiumhydroxid

(Mg(OH)₂ entfernen zu können. Das Verfahren funktioniert lediglich für geringe Alkalisalzkonzentrationen (1,18 mol/l im Katholyt, Tabelle 1). Ausgegangen wird von Lösungen mit sehr hoher Erdalkalikonkonzentration (für Magnesium 1,05 mol/l, Tabelle 1) mit einem Verhältnis von Erdalkali Magnesium zu Alkali Lithium von 98:1.

[0016] Für Lithiumhydroxid (LiOH) als wichtige industrielle Verbindung offenbart DE102015203395A1 ein elektrodialytisches Reinigungsverfahren zum Erhalt einer LiOH-haltigen wässrigen Lösung aus einem mit Fremdstoffen verunreinigten LiOH-haltigen Diluat.

[0017] Nachteilig werden bei den meisten Verfahren auch große Mengen an Halbkonzentraten gebildet, welche im Anschluss entsorgt werden müssen.

[0018] Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile aus dem Stand der Technik zu überwinden und ein ökonomisch und ökologisch verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkalicarbonaten sowie -hydrogencarbonaten aus den Alkalichloriden bzw. -sulfaten bereitzustellen, wobei unmittelbar auch Abwässer aufgearbeitet werden können. Vorrangig sollen damit Abwässer des Kohlebergbaus, des Erz-, Kali- und Salzbergbaus eingesetzt werden können. Insbesondere soll NaCl-Abfall in großen Mengen vermieden werden. Das Verfahren sollte auch bei größeren Alkalisalz-Konzentrationen ab ca. 2 mol/l (Alkalisulfat und/oder Alkalichlorid) noch funktionieren. Auf NH₃, wie aus anderen Verfahren, soll verzichtet werden.

[0019] Insbesondere soll die Erfindung auch die Herstellung von Soda (Na₂CO₃) erlauben, wobei die Konzentrationen an NaCl in den zu behandelnden Ausgangslösungen naturgemäß sehr hoch sind (bspw. bis zu 5 mol/l).

[0020] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkalihydrogencarbonaten und/oder Alkalicarbonaten aus einer wässrigen Ausgangslösung, enthaltend Alkalisalze und Erdalkalisalze, mit den Schritten

- a) Fällung der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung durch Elektrolyse, zum Erhalt einer vorbehandelten Lösung, enthaltend Alkalisalze,
- b) Elektrodialytische Umsetzung der Alkalisalze in der vorbehandelten Lösung zu Alkalihydroxiden, mittels bipolarer Elektrodialyse, zum Erhalt einer Konzentratlösung, enthaltend Alkalihydroxide,
- c) Carbonatisierung der Alkalihydroxide in der Konzentratlösung, zum Erhalt einer Produktlösung enthaltend Alkalihydrogencarbonate und/oder Alkalicarbonate,

wobei die Alkalisalze in der Ausgangslösung ausgewählt sind aus Alkalisulfaten und/oder Alkalichloriden,

wobei die Gesamtkonzentration der Alkalisalze in der Ausgangslösung 2 bis 5 mol/l, beträgt,

wobei die Erdalkalisalze in der Ausgangslösung ausgewählt sind aus Erdalkalisulfaten und/oder Erdalkalichloriden,

wobei die Gesamtkonzentration der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung 0,001 bis 0,5 mol/l, bevorzugt 0,01 bis 0,1 mol/l beträgt.

[0021] Erfindungsgemäß enthält die wässrige Ausgangslösung Alkalisalze, wobei die Alkalisalze ausgewählt sind aus Alkalisulfaten und/oder Alkalichloriden.

[0022] In einer Ausführungsform sind die Alkalisulfate ausgewählt aus Kaliumsulfat, Natriumsulfat und/oder Lithiumsulfat. In einer Ausführungsform sind die Alkalichloride ausgewählt aus Kaliumchlorid, Natriumchlorid und/oder Lithiumchlorid.

[0023] In einer Ausführungsform ist die wässrige Ausgangslösung ausgewählt aus Abwasser bzw. Abwässern des Bergbaus, insbesondere des Kohle-, Erz-, Kali- oder Salzbergbaus.

[0024] Erfindungsgemäß beträgt die Gesamtkonzentration der Alkalisalze in der Ausgangslösung 0,3 bis 7 mol/l, bevorzugt 0,5 bis 5 mol/l, insbesondere 2 bis 5 mol/l.

[0025] Vorteilhaft können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wässrige Lösungen, enthaltend sowohl Erdalkalisalze als auch hohe Konzentrationen an Alkalisalz von 0,5 bis 5 mol/l, aufgearbeitet werden.

[0026] Die Aufarbeitung dieser Abwässer durch Abtrennung der Alkalisalze stellt eine bisher technologisch schwierige Aufgabe dar, da die ebenfalls vorhandenen Erdalkalisalze schnell zum Verschleiß der Vorrichtungen führen.

[0027] Erfindungsgemäß enthält die wässrige Ausgangslösung Erdalkalisalze, ausgewählt aus Erdalkalisulfaten und/oder Erdalkalichloriden.

[0028] In einer Ausführungsform sind die Erdalkalisulfate ausgewählt aus Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Bariumsulfat und/oder Strontiumsulfat und/oder Mischungen dieser.

[0029] In einer Ausführungsform sind die Erdalkalichloride ausgewählt aus Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Bariumchlorid und/oder Strontiumchlorid und/oder Mischungen dieser.

[0030] Erfindungsgemäß beträgt die Gesamtkonzentration der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung 0,001 bis 0,5 mol/l, bevorzugt 0,01 bis 0,1 mol/l.

[0031] Erfindungsgemäß erfolgt deshalb im ersten Schritt Fällung der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung durch Elektrolyse, zum Erhalt einer vorbehandelten Lösung, enthaltend Alkalisalze.

[0032] In einer Ausführungsform erfolgt die Elektrolyse der Ausgangslösung in einer konventionellen Elektrolysezelle. In einer Ausführungsform werden während der Elektrolyse die Erdalkalisalze gefällt.

[0033] In einer Ausführungsform wird dabei an die Elektroden (Anode und Kathode) der Elektrolysezelle eine Zellspannung von 3 bis 10 Volt, bevorzugt von 4 bis

8 Volt angelegt.

[0034] In einer Ausführungsform erfolgt während der Elektrolyse oder im Anschluss an die Elektrolyse eine Alkalisierung der Ausgangslösung mit CO_2 .

[0035] In einer Ausführungsform, insbesondere bei höheren Konzentrationen der Erdalkalisalze, erfolgt die Elektrolyse zweistufig, das heißt, die nach der ersten Elektrolyse der Ausgangslösung erhaltene Lösung wird einer weiteren Elektrolyse zugeführt und so von Erdalkalisalzen abgereichert.

[0036] In einer Ausführungsform erfolgt die Elektrolyse der Ausgangslösung in einer dreigeteilten Elektrolysezelle, umfassend zwei Kathodenräume, einen Anodenraum und eine zwischen Kathoden- und Anodenraum angeordneten Anionenaustauschermembran.

[0037] In einer Ausführungsform wird dabei die Ausgangslösung in die beiden Kathodenräume eingeleitet und dort einer Elektrolyse und ggf. Elektrodialyse unterzogen.

[0038] In einer Ausführungsform wird dabei an die Elektroden (Anode und Kathode) der Elektrolysezelle eine Zellspannung von 5 bis 20 Volt, bevorzugt von 7 bis 15 Volt angelegt.

[0039] In einer Ausführungsform beträgt die Stromdichte zur Elektrolyse 5 bis 100 mA/cm^2 , bevorzugt 10 bis 50 mA/cm^2 .

[0040] Dabei erfolgt an der Kathode eine Reduktion von Wasserstoffionen zu Wasserstoff oder von Wassermolekülen zu Wasserstoff und Hydroxidionen.

[0041] Dabei steigt der pH-Wert im Kathodenraum an. In einer Ausführungsform wird der pH-Wert im Kathodenraum auf 10 bis 14, bevorzugt auf 11 bis 13 erhöht.

[0042] In einer Ausführungsform werden hydrolysierbare Kationen der Erdalkalisalze dabei als Hydroxide ausgefällt. In einer Ausführungsform werden Hydroxide von Magnesium, Calcium und/oder Strontium und/oder Barium ausgefällt.

[0043] Vorhandene Anionen, bevorzugt Sulfat- und/oder Chloridanionen, werden wegen des entstandenen lokalen Defizits an Kationen aus den Kathodenräumen durch die Anionenaustauschermembran in den Anodenraum transportiert. Dort werden die Anionen mit den in der Anodenreaktion erzeugten Wasserstoffionen zu den korrespondierenden Säuren umgesetzt. In einer Ausführungsform wird die Säure abgetrennt.

[0044] In einer Ausführungsform wird die elektrolytisch behandelte Lösung mit gasförmigem Kohlendioxid kontaktiert, Dabei bilden sich aus noch in der Lösung vorhandenen Erdalkalimetallen schwerlösliche Carbonate. In einer Ausführungsform werden Carbonate von Magnesium, Strontium und/oder Calcium gebildet. Die schwerlöslichen Carbonate fallen aus und können als Feststoffe abgetrennt werden.

[0045] In einer Ausführungsform wird die Elektrolyse und ggf. die Kontaktierung mit CO_2 ein- bis mehrmals wiederholt.

[0046] In einer Ausführungsform wird eventuell in der Ausgangslösung enthaltenes Lithium als Lithiumcarbo-

nat ausgefällt.

[0047] In einer Ausführungsform weist die so erhaltene vorbehandelte Lösung einen Gesamtgehalt an Erdalkalisalzen von $< 100 \text{ mg/l}$, bevorzugt $< 50 \text{ mg/l}$ auf. Handelt es sich bei den Erdalkalisalzen hauptsächlich um Calcium und/oder Bariumsalze, weist die vorbehandelte Lösung einen Gesamtgehalt an Erdalkalisalzen von bevorzugt $< 10 \text{ mg/l}$ auf.

[0048] In einer Ausführungsform weist die so erhaltene vorbehandelte Lösung einen pH-Wert von 6 bis 8 auf.

[0049] In einer Ausführungsform, wenn die Ausgangslösung Alkalisulfate enthält, werden diese elektrolytisch zu Sulfiden reduziert. Dies geschieht bevorzugt während der Elektrolyse der Ausgangslösung durch Reaktion der Sulfate mit Eisenionen zu Eisensulfid. In einer Ausführungsform wird das Eisensulfid an der Kathode, beispielsweise aus Pyrit, abgeschieden und immobilisiert. In einer Ausführungsform werden der Ausgangslösung zusätzlich Eisenionen zugegeben. In einer Ausführungsform erfolgt die Abscheidung an Kathoden aus technischem Eisen oder aus Pyrit oder aus NiS.

[0050] In einer Ausführungsform, wenn die Ausgangslösung Alkalisulfate enthält, werden die in der vorbehandelten Lösung noch enthaltenen Sulfate elektrolytisch zu Sulfiden reduziert.

[0051] Erfindungsgemäß erfolgt im nächsten Schritt die elektrodialytische Umsetzung der Alkalisalze in der vorbehandelten Lösung zu Alkalihydroxiden mittels bipolarer Elektrodialyse, zum Erhalt einer Konzentratlösung, enthaltend Alkalihydroxide.

[0052] Die Elektrodialyse ist eine dem Fachmann bekannte Methode zur Entfernung ionischer Komponenten aus wässrigen Lösungen über deren Transport durch Ionenaustauschermembranen (KAM = Kationenaustauschermembran, AAM = Anionenaustauschermembran). Diese Ionenaustauschermembranen befinden sich in einer Elektrodialysezelle, auch Membranstack genannt. Der Transport der Ionen erfolgt unter der Triebkraft eines elektrischen Feldes.

[0053] Der Aufbau eines im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise eingesetzten Membranstacks und die in ihm ablaufenden Prozesse bei einer Ausgangslösung, enthaltend NaCl als Alkalisalz, erfolgen wie in Fig. 1 schematisch dargestellt.

[0054] Unter dem Einfluss der angelegten Zellspannung wandern die Ionen durch die Membranen, sodass sie auf diese Weise in den Diluatströmen (2, 5) abgereichert und in den Konzentratströmen (1, 4) angereichert werden. Auf diese Weise ist eine weitgehende Entsalzung der Diluatströme möglich.

[0055] In einer Ausführungsform sind KAM und AAM selektiv für einwertige Ionen. Somit werden einwertige Ionen bevorzugt durch die Membranen transportiert.

[0056] An der Oberfläche der bipolaren Membran (BPM), findet eine katalytische Spaltung von Wasser in H^+ - und OH^- -Ionen statt. Damit erfolgt eine Salzspaltung in die korrespondierende Säure bzw. Lauge und ermöglicht deren Gewinnung.

[0057] In den Diluatströmen (2, 5) wird die vorbehandelte Lösung geführt. Im Konzentratstrom (1) wird bevorzugt eine neutrale, salzhaltige Lösung, beispielsweise eine 1M NaCl und/oder NaSO₄-Lösung geführt.

[0058] In einer Ausführungsform beträgt die Stromdichte während der Elektrodialyse 5 bis 100 mA/cm².

[0059] Während der Elektrodialyse erfolgt eine Konzentrierung der Alkali-Ionen (beispielsweise Natriumionen) in den Konzentratströmen (1,4) durch Ionenmigration vom Diluat- zum Konzentratstrom.

[0060] Damit werden die Alkaliionen (beispielsweise Na-Ionen) in den Diluatströmen (2, 5) abgereichert.

[0061] In dem zwischen BPM und KAM geführten Konzentratstrom (4) reichern sich Alkaliionen an und reagieren mit den dort gebildeten Hydroxidionen zu dem entsprechenden Alkalihydroxid, zum Erhalt einer Konzentratlösung, enthaltend Alkalihydroxide, auch Lauge genannt.

[0062] In einer Ausführungsform beträgt die Konzentration der Alkalihydroxide in der Konzentratlösung im Konzentratstrom (4), auch Lauge genannt, 0,5 bis 7 mol/l, bevorzugt 1 bis 3 mol/l.

[0063] In einer Ausführungsform beträgt die Reinheit der Lauge >90%, bevorzugt >95%.

[0064] Im Konzentratstrom (1) reichern sich ebenfalls Alkaliionen in wässriger Lösung an.

[0065] In einer Ausführungsform wird die wässrige Lösung aus dem Konzentratstrom (1) als vorbehandelte Lösung einer erneuten Elektrodialyse zugeführt, um die Lösung erneut an Alkaliionen abzureichern.

[0066] In einer Ausführungsform beträgt die Alkaliionen-Konzentration nach Beendigung der Elektrodialyse in den Konzentratströmen (1, 4) und/oder in der Konzentratlösung 0,5 bis 7 mol/l, bevorzugt 1 bis 3 mol/l.

[0067] In dem zwischen BPM und AAM geführten Diluatstrom (3) entsteht die korrespondierende Säure aus Chloridanionen und Protonen.

[0068] In einer Ausführungsform beträgt die Konzentration der Säure 0,5 bis 5 mol/l, bevorzugt 1 bis 3 mol/l.

[0069] In einer Ausführungsform beträgt die Reinheit der Säure >90%, bevorzugt >95%.

[0070] In einer Ausführungsform liegt die Alkaliionen-Restkonzentration nach Beendigung der Elektrodialyse in den Diluatströmen (2, 5) bei 0,01 mol/l, bevorzugt 0,1 mol/l.

[0071] Für Elektroden und Elektrolyt, Pumpen und Behälter werden Materialien eingesetzt, die aus dem Stand der Technik und insbesondere dem Fachmann bekannt sind.

[0072] Erfindungsgemäß erfolgt in einem nächsten Schritt die Carbonatisierung der Alkalihydroxide in der Konzentratlösung, zum Erhalt einer Produktlösung enthaltend Alkalihydrogencarbonate und/oder Alkalicarbonate.

[0073] Verfahren zur Carbonatisierung von Alkalihydroxiden sind dem Fachmann bekannt

[0074] In einer Ausführungsform wird die Alkalihydroxidhaltige Lösung mit CO₂ kontaktiert.

[0075] In einer Ausführungsform werden die Alkalihydroxide zunächst zu Alkalihydrogencarbonat umgesetzt.

[0076] In einer Ausführungsform werden die Alkalihydrogencarbonate beispielsweise durch Kristallisation in ihre Carbonate umgewandelt. Dem Fachmann sind solche Methoden bekannt.

[0077] In einer Ausführungsform enthält das Alkalihydrogencarbonat verschiedene Alkaliionen. In einer Ausführungsform werden die verschiedenen Alkalihydrogencarbonate beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation ihrer Carbonate voneinander getrennt.

[0078] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Behandlung von Abwasser bzw. Abwässern und/oder zur Gewinnung von Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat aus Abwasser bzw. Abwässern.

[0079] In einer Ausführungsform ist das Abwasser ausgewählt aus Abwasser des Bergbaus, insbesondere des Kohle-, Erz-, Kali- oder Salzbergbaus.

[0080] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Abwasser bzw. Abwässern des Bergbaus zur Herstellung von Alkalicarbonat und/oder -Alkalihydrogencarbonat.

[0081] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei Schritt c) entfällt, also die Carbonatisierung der Konzentratlösung nicht erfolgt, zur Herstellung bzw. Gewinnung von Alkalihydroxiden. Dabei werden nur die Schritte a) und b) des Verfahrens durchgeführt und die erhaltene Konzentratlösung, enthaltend Alkalihydroxide, so aufgearbeitet, dass die Alkalihydroxide gewonnen werden. Dies kann beispielsweise durch Einengen der Lösung erfolgen.

[0082] Für die Realisierung der Erfindung ist es auch zweckmäßig, die vorbeschriebenen Ausführungsformen und Merkmale der Ansprüche zu kombinieren. Die Erfindung ist nicht auf die dargestellten und beschriebenen Ausführungsformen beschränkt, sondern umfasst auch alle im Sinne der Erfindung gleich wirkenden Ausführungsformen. Ferner ist die Erfindung auch nicht auf die speziell beschriebenen Merkmalskombinationen beschränkt, sondern kann auch durch jede beliebige andere Kombination von bestimmten Merkmalen aller insgesamt offenbarten Einzelmerkmale definiert sein, sofern sich die Einzelmerkmale nicht gegenseitig ausschließen, oder eine spezifische Kombination von Einzelmerkmalen nicht explizit ausgeschlossen ist.

[0083] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dass diese jedoch beschränkend wirken.

Ausführungsbeispiel 1 - Referenzbeispiel

[0084] Eine NaCl-Sole der Konzentration 60 g/l wird in einen bipolaren ED-stack mit einer Membrankonfiguration gemäß Fig.1 geleitet. Elektroden und Membranen weisen jeweils eine Fläche von 500 cm² auf. Die NaCl-Sole wird dabei in den Diluatströmen (2, 5) geführt und

bei $i=4$ mA/cm² und einem Durchfluss von 0,5 l/h (anodischer und kathodischer Spülstrom je 6 l/h) einer ED unterzogen. Dabei wird die eingeleitete NaCl-Lösung bis auf einen Restgehalt von 5 g/l entsalzt. Hierbei entstehen in den an die bipolare Membran unmittelbar angrenzenden Kompartimenten (3, 4) die korrespondierende Säure/Lauge in Form von 1,8 M NaOH (Konzentratstrom 4) und 1,5 M HCl (Strom 3) in jeweils 95 %iger Reinheit. Die Dünnsol mit 5 g/l NaCl wird nachfolgend einer weiteren elektrodialytischen Entsalzung zugeführt und bis auf einen Restgehalt von 0,5 g/l NaCl entsalzt. Das Konzentrat aus Konzentratstrom (1) mit einer Konzentration von 50 g/l NaCl wird in den Prozess zurückgeführt. Die NaOH wird nachfolgend durch Einleiten von CO₂ zu NaHCO₃ umgesetzt.

Ausführungsbeispiel 2

[0085] Ein industrielles Abwasser mit einem Gehalt von 25 g/l NaCl, 23 g/l CaCl₂, 0,4 g/l MgSO₄ und 0,2 g/l SrSO₄ wird zunächst in den Kathodenraum einer Elektrolysezelle eingeleitet und bei $i=50$ mA/cm² elektrolysiert bis ein pH-Wert von 10 bis 11 im Ablauf des Kathodenraums erreicht ist.

[0086] Die Elektrolysezelle enthält dabei zwei Kathoden in den Abmessungen jeweils 10 cm breit und 13 cm lang aus 1 mm dickem Nickelblech, das oberflächlich mit einer 2 Mikrometer dünnen Legierungsschicht bestehend aus 70% Silber und 30% Palladium beschichtet ist. Außerdem sind vorhanden zwei Anionenaustauschermembranen gleichen Fabrikats, die die Kathodenräume von dem sich mittig dazwischen befindlichen Anodenraum trennen.

[0087] Die Anode besteht aus einem Streckmetall aus Niob in einer Größe von 6 cm * 8 cm mit einer geometrischen Elektrodenoberfläche von 14,2 cm², das oberflächlich in einer Schichtdicke von 1 Mikrometer mit synthetischem, mit Bor dotierten Diamant beschichtet ist.

[0088] Der Abstand zwischen den Kathoden und den Anionenaustauschermembranen beträgt jeweils 2,1 mm und derjenige zwischen der Anode und den Membranen 4,2 mm. Zur Fixierung der Abstände kommen Abstandshalter aus 2,1 mm starkem Polyestergewebe mit einem offenen Flächenanteil (Apertur) von 70% in ein- oder zwei (Anodenraum) Lagen zum Einsatz, die die Membranen beidseitig über die ganze Flächenausdehnung bedecken.

[0089] Durch den Anodenraum der Zelle zirkuliert eine Lösung aus 0,05 bis 1,5 M Schwefelsäure zu Beginn der Behandlung der Ausgangslösung.

[0090] Nachfolgend wird diese Lösung in Begasungssäulen mit zentral angeordnetem porösem Begasungsrohr aus mikroporösem PE oder einer mikroporösen Keramik mit technischem CO₂ kontaktiert, wobei die schwerlöslichen Carbonate ausfallen und am Boden der Säule sedimentieren, von wo sie von Zeit zu Zeit abgezogen werden. Nachfolgend wird der so behandelte Elektrolyt erneut elektrolysiert und nochmals wie beschrieben

mit CO₂ kontaktiert, um weitere Carbonate auszufällen. Anschließend wird der nun weitestgehend (Konzentration <50 mg/l) Erdalkali-freie und nahezu pH-neutrale Katholyt wie in Beispiel 1 beschrieben zu NaOH und HCl aufgearbeitet. Das in der Anodenreaktion anfallende Chlor wird in einer Chlor-Knallgaszelle unter Rückgewinnung eines Teils der zu seiner Bildung aufgewendeten Energie zu HCl umgesetzt. Die gebildete NaOH der Konzentration 2,5 Mol/l wird wie zuvor beschrieben durch kontaktieren mit CO₂ zu NaHCO₃ umgesetzt.

Ausführungsbeispiel 3

[0091] Anstelle des in Beispiel 2 genannten Industrieabwassers wird ein Abwasser von einer Abraumhalde des Kalibergbaus mit folgender Zusammensetzung behandelt: NaCl 62 g/l, KCl 1,5 g/l, MgSO₄ 4 g/l, LiCl 0,5 g/l. Die Behandlung erfolgt nach demselben Schema wie in Beispiel 2 beschrieben, allerdings wird in der Elektrolysevorstufe bis pH>12 elektrolysiert und das Mg als Mg(OH)₂ ausgefällt. Nachfolgend wird der Katholyt zur Fällung des Li als Li₂CO₃ wie beschrieben mit CO₂ kontaktiert. Die erhaltene neutrale Lösung wird in eine Elektrolysezelle mit Schüttbettkathode überführt, in der an Kathoden aus technischem Eisen oder aus Pyrit oder aus NiS das Sulfat bei $i=5$ mA/cm² zu Sulfid reduziert wird. Als Anode dient ein Stahlblech. Das so vorbehandelte Wasser wird nachfolgend wie beschrieben der bipolaren Elektrodialyse unterzogen und die gebildete Mischlauge aus NaOH und KOH zu den entsprechenden Hydrogencarbonaten umgesetzt. Diese können dann durch z.B. fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden.

Ausführungsbeispiel 4

[0092] Ein sulfathaltiges Abwasser mit einem Gehalt von 6,5 g/l Sulfat, 0,8 g/l Chlorid, 1,55 g/l Natrium, 0,5 g/l Ca, 0,2 g/l Mg und 0,05 g/l Sr sowie einem pH-Wert von 2,9 wird analog Beispiel 2 behandelt, wobei zunächst die Erdalkalimetalle als Carbonate im Zuge der Elektrolyse abgetrennt werden. In dieser Stufe entsteht eine chloridhaltige Schwefelsäure der Konzentration 0,35 Mol/l bzgl. H₂SO₄.

[0093] Diese Schwefelsäure wird mit Ammoniakwasser zu Ammoniumsulfatlösung umgesetzt, das als Düngemittel dienen kann, sofern der Chloridgehalt <1g/kg des erzeugten Sulfats ist (bezogen auf die Trockenmasse).

[0094] Andernfalls wird die Lösung eingedampft und der NH₄Cl-haltige Feststoff auf 340°C erhitzt, um NH₄Cl durch Sublimation zu entfernen. Das Sublimat wird kondensiert oder in einer Vorlage aus Wasser aufgenommen, woraus durch bipolare ED Ammoniakwasser zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden kann. Die von den Erdalkalien befreite Lösung wird nachfolgend wie beschrieben einer bipolaren Elektrodialyse zur Gewinnung von NaOH und HCl unterzogen, wobei

eine 1,8 M NaOH und eine 1,3 M HCl erhalten werden.

[0095] Die NaOH wird nachfolgend mit CO₂ zur Bildung von NaHCO₃ kontaktiert. Die weitere Aufkonzentrierung erfolgt durch dem Fachmann bekannte Prozesse. Die erzeugte HCl kann ebenso aufkonzentriert werden. Vorliegend wurde sie unter Energierückgewinnung zur Herstellung von AlCl₃ und FeC₃-Lösungen verwendet, die ihrerseits in bekannter Weise als Fällungsreagenz in der Abwasserbehandlung Einsatz finden können. Zur Herstellung wurden jeweils 250 cm² große und 10 mm dicke Bleche aus Al oder Stahl in einen Behälter mit der HCl getaucht und elektrisch leitend mit einem zweiten Blech aus Edelstahl gleicher Größe verbunden, das als Kathode diente. Die Auflösung der unedleren Metalle (Stahl, Aluminium) läuft unter den Versuchsbedingungen spontan ab. An den Klemmen der Elektroden wurde eine Spannung von 0,4 bzw. von 1,8 V gemessen.

Zitierte Nichtpatentliteratur:

[0096] Pan, Xi-Jiu; Dou, Zhi-He; Meng, De-Liang; Han, Xiu-Xiu; Zhang, Ting-An; Titel: "Electrochemical separation of magnesium from solutions of magnesium and lithium chloride", Hydrometallurgy, Vol. 191, 2020, 105166.

[0097] Ghanbari Maharloo, Ali Darvishi, Razieh Davand, Majid Saidi, Mohammad Reza Rahimpour mit dem Titel: "Process intensification and environmental consideration of sodium bicarbonate production in an industrial soda ash bubble column reactor by CO₂ recycling", Journal of CO₂ Utilization, Vol. 20, 2017, 318-327.

[0098] Friedrich, H. - J.: Wasser-behandlung im Bergbau mittels Membranelektrolyseverfahren, Wissym 2015, Bad Schlemma, Proceedings, Seiten 169 ff.).

[0099] Electrosynthesis Inc., USA "Electrochemical Salt Splitting", Autor D. Genders, Watts New 1995, Vol 1; No 1.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalihydrogencarbonaten und/oder Alkalicarbonaten aus einer wässrigen Ausgangslösung, enthaltend Alkalisalze und Erdalkalisalze, mit den Schritten
 - a) Fällung der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung durch Elektrolyse, zum Erhalt einer vorbehandelten Lösung, enthaltend Alkalisalze,
 - b) Elektrodialytische Umsetzung der Alkalisalze in der vorbehandelten Lösung zu Alkalihydroxiden, mittels bipolarer Elektrodialyse, zum Erhalt einer Konzentratlösung, enthaltend Alkalihydroxide,
 - c) Carbonatisierung der Alkalihydroxide in der Konzentratlösung, zum Erhalt einer Produktlösung enthaltend Alkalihydrogencarbonate und/oder Alkalicarbonate,

wobei die Alkalisalze in der Ausgangslösung ausgewählt sind aus Alkalisulfaten und/oder Alkalichloriden, wobei die Gesamtkonzentration der Alkalisalze in der Ausgangslösung 2 bis 5 mol/l beträgt, wobei die Erdalkalisalze in der Ausgangslösung ausgewählt sind aus Erdalkalisulfaten und /oder Erdalkalichloriden, wobei die Gesamtkonzentration der Erdalkalisalze in der Ausgangslösung 0,001 bis 0,5 mol/l beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in der Ausgangslösung enthaltenes Lithium als Lithiumcarbonat ausgefällt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Stromdichte zur Elektrolyse bei 10 bis 50 mA/cm² und/oder die Stromdichte während der Elektrodialyse bei 5 bis 100 mA/cm² liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die wässrige Ausgangslösung ausgewählt ist aus Abwasser des Bergbaus, insbesondere des Kohle-, Erz-, Kali- oder Salzbergbaus.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, wobei die Elektrolyse der Ausgangslösung in einer konventionellen Elektrolysezelle oder in einer dreigeteilten Elektrolysezelle, umfassend zwei Kathodenräume, einen Anodenraum und eine zwischen Kathoden- und Anodenraum angeordneten Anionenaustauschermembran, erfolgt.
6. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Behandlung von Abwasser und/oder zur Gewinnung von Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat aus Abwasser
7. Verwendung von Abwasser des Bergbaus zur Herstellung von Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Alkalihydroxiden, wobei Schritt c) entfällt.

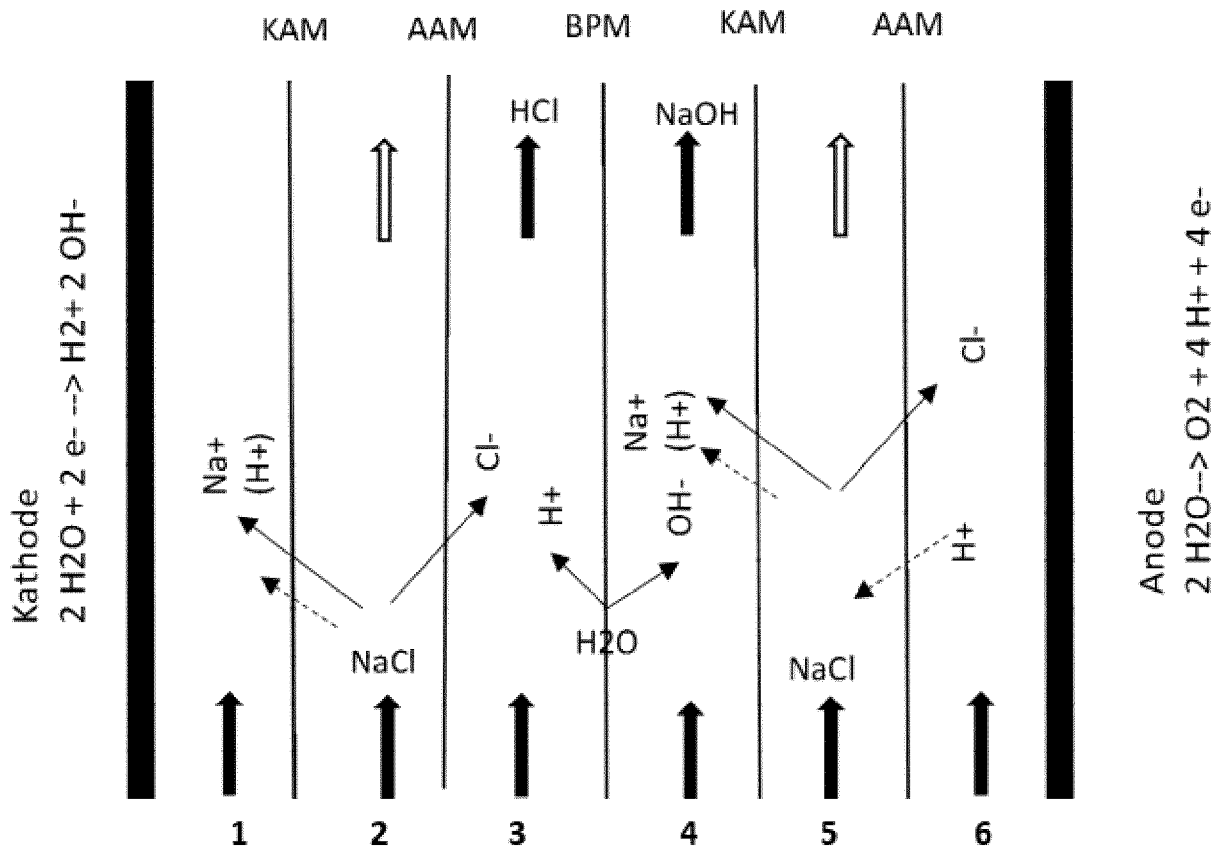


Fig. 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 17 6403

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	RU 2 157 338 C2 (EHKOSTAR NAUTEK AOZT) 10. Oktober 2000 (2000-10-10)	1-8	INV. C25B1/14
Y	* Absatz [0050] - Absatz [0053]; Ansprüche 1-2; Abbildungen 1-3; Beispiele 1, 6 * -----	1,8	C25B1/16 C25B1/18 C25B1/50
Y	CN 108 660 476 B (QINGHAI SALT LAKE INDUSTRY CO LTD) 2. April 2019 (2019-04-02) * das ganze Dokument *	1,8	C25B9/19 C25B9/75 C25B15/08
Y	PAN XI-JUAN ET AL: "Electrochemical separation of magnesium from solutions of magnesium and lithium chloride", HYDROMETALLURGY., Bd. 191, 1. Januar 2020 (2020-01-01), Seiten 1-7, XP055932977, NL ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105166 * Seite 2; Abbildung 1 * -----	1	
X,D	CN 107 298 450 A (JIANGSU LITHITECH LITHIUM ENERGY TECH CO LTD) 27. Oktober 2017 (2017-10-27) * Absatz [0100] - Absatz [0101]; Anspruch 1; Tabellen 1-3 * -----	1,2,5,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlussdatum der Recherche 30. November 2022	Prüfer Teppo, Kirsi-Marja
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 22 17 6403

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
 Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-11-2022

10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
RU 2157338 C2	10-10-2000	KEINE	
CN 108660476 B	02-04-2019	KEINE	
CN 107298450 A	27-10-2017	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20120298522 A1 [0007]
- EP 1600426 B1 [0011]
- CN 107298450 B [0014]
- DE 102015203395 A1 [0016]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **PAN, XI-JIU ; DOU, ZHI-HE ; MENG, DE-LIANG ; HAN, XIU-XIU ; ZHANG, TING-AN.** Electrochemical separation of magnesium from solutions of magnesium and lithium chloride. *Hydrometallurgy*, 2020, vol. 191, 105166 [0096]
- **GHANBARI MAHARLOO ; ALI DARVISHI ; RAZIEH DAVAND ; MAJID SAIDI ; MOHAMMAD REZA RAHIMPOUR.** Process intensification and environmental consideration of sodium bicarbonate production in an industrial soda ash bubble column reactor by CO₂ recycling. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, vol. 20, 318-327 [0097]
- **FRIEDRICH, H. - J.** Wasser-behandlung im Bergbau mittels Membranelektrolyseverfahren, Wissym. *Bad Schlema, Proceedings*, 2015, 169 [0098]
- **D. GENDERS ; WATTS NEW.** *Electrochemical Salt Splitting*, 1995, vol. 1 (1 [0099]