



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **256 502 A1**4(51) **C 01 B 7/01****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 298 812 0

(22) 30.12.86

(44) 11.05.88

(71) VEB Kombinat KALI, Sondershausen, 5400, DD

(72) Schübl, Herbert, Dipl.-Ing.; Tanneberger, Holger, Dipl.-Ing.; Zeuner, Günter; Scheithauer, Günter, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Gewinnung reiner konzentrierter Salzsäure aus verunreinigter Anfallsalzsäure

(55) Salzsäure, Herstellung reiner konzentrierter Salzsäure, Verwendung von Anfallsäure, Extraktivakuumdestillation mit $MgCl_2$ - bzw. $CaCl_2$ -Sole

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung reiner konzentrierter Salzsäure aus verunreinigter Anfallsäure der thermischen Spaltung von Magnesiumchlorid. Es besteht das Ziel, den bekannten Aufarbeitungsprozeß bestehend aus einer Extraktivdestillation der Säure im Gemisch mit einer konzentrierten Salzlösung, Absorption des abgetriebenen und gereinigten Kopfproduktes mit aufbereitetem Wasser zu reiner konzentrierter Salzsäure sowie erneute Aufkonzentrierung des wasserangereicherten Sumpfproduktes betriebssicherer und ökonomischer zu gestalten. Die Aufgabe, eine geeignete verfahrenstechnische Lösung zu finden, wird dadurch gelöst, daß die störanfällige Zwangsumlaufverdampfung der Sumpfheizung der Extraktivdestillation vorteilhaft durch stabilen Naturumlauf mit Einleitung geringer Mengen an trockenem Wasserdampf in feinverteilter Form vorzugsweise unterhalb des Wärmeübertragers, ersetzt wird, wodurch gleichzeitig ein verbessertes Austreiben des Chlorwasserstoffes aus der Sumpflösung wirksam wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Gewinnung reiner konzentrierter Salzsäure aus verunreinigter Anfallsalzsäure durch Extraktivvakuumdestillation im Gemisch mit $MgCl_2$ - oder $CaCl_2$ -Sole, im weiteren Sole genannt, in einer Gegenstromabtriebskolonne, partielle Kondensation des Kopfproduktes zwecks Reinigung, anteiliges Ausschleusen des zwangsgefördert über Außenheizkörper umlaufenden Sumpfproduktes als salzsäurehaltige, wasserangereicherte Sole und Einleiten des verbliebenen, HCl-angereicherten Kopfproduktes unter Zugabe von aufbereitetem Wasser in eine isotherme Absorption, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Abtreibung des Chlorwasserstoffes durch zusätzliches Ausblasen in der Gegenstromabtriebskolonne verstärkt wird und die Ausblasemedien dabei von außen so in den Sumpfkreislauf geleitet werden, daß dessen Betrieb vorteilhaft von Zwangsumlauf auf stabilen Naturumlauf umgestellt werden kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ausblasemedien vorzugsweise unterhalb, aber gegebenenfalls auch oberhalb des oder der Sumpfheizkörper in feinverteilter Form in die umlaufende Sole geleitet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß ausschließlich oder im Gemisch mit Inertgasen trockener Wasserdampf als Ausblasemedium verwendet wird, welcher anteilig oder vollständig als Absorptionwasser in die Gewinnung reiner konzentrierter Salzsäure eingeht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Salzsäure, die durch anorganische Stoffe, insbesondere durch Alkali- und Erdalkalichloride, verunreinigt und in dieser Form nur begrenzt verwertbar ist, zu reiner konzentrierter Salzsäure der Sorte B nach TGL 6842.

Die Erfindung kann zur Aufarbeitung von verunreinigter Salzsäure, die durch Absorption des Chlorwasserstoffes aus den Abgasen der thermischen Magnesiumchloridspaltung zur Herstellung von Magnesiumoxid entsteht, angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von reiner konzentrierter Salzsäure aus verunreinigter Anfallsäure durch deren Extraktivdestillation mit hochkonzentrierter Magnesiumchlorid- oder Calciumchloridlösung und durch Reinigung, Entwässerung und Absorption des Kopfproduktes ist allgemein bekannt (DD-WP 61 793, 88522, 143069, 220583, 238604).

Nach diesen Verfahren soll die aufzuarbeitende Säure im Gemisch mit der konzentrierten Salzlösung einer Destillationskolonne aufgegeben, das abgetriebene chlorwasserstoffreiche Kopfprodukt durch Teilkondensation entwässert, gereinigt und anschließend mit entsalztem Wasser oder mit verdünnter reiner Säure absorbiert oder getrocknet werden. Die im Kolonnensumpf anfallende verdünnte Salzlösung mit einem möglichst geringen Anteil an gelöstem Chlorwasserstoff soll außerhalb der Kolonne auf die erforderliche Einsatzkonzentration für die Destillation eingedampft werden, wodurch ein geschlossener Lösungskreislauf entsteht.

Bei der Herstellung von Magnesiumoxid nach einem Verfahren der thermischen Magnesiumchloridspaltung wird die Aufarbeitung des Koppelproduktes Chlorwasserstoff, das zunächst aus dem Abgas des Spaltprozesses durch adiabatische Absorption unter Anfall von verunreinigter unterazeotroper Säure entfernt wird, zu reiner Salzsäure mit 30% HCl als Sorte B nach TGL 6842 und zu $CaCl_2$ -Produkten vorgenommen („Neue Bergbautechnik“ 15 [1985], H. 8, S. 291–294). Die reine konzentrierte Salzsäure wird durch Extraktivvakuumdestillation der verunreinigten Säure in einer Abtriebskolonne und durch Reinigung, Entwässerung und anschließende isotherme Absorption des abgetriebenen HCl-Gases in vollentsalztem Wasser hergestellt. Auf die Kolonne wird gemeinsam mit der Säure eine hochkonzentrierte $CaCl_2$ -Lösung aufgegeben. Die Lösung, die am Kolonnensumpf in verdünnter Form und mit einem Anteil von ca. 0,4% gelöstem HCl abläuft, wird in einer Tauchbrennerverdampferanlage mit nachgeschalteter mehrstufiger Abgasreinigung regeneriert und erneut zur Destillation eingesetzt, so daß ein geschlossener Lösungskreislauf entsteht. Die Anreicherung von Verunreinigungen ($CaSO_4$, $MgCl_2$) wird durch kontinuierliche Abschlämzung einer Teilmenge verhindert.

Die erforderliche Wärmezufuhr für die Destillation erfolgt über die Sumpfheizung, wobei der Kolonnensumpf üblicherweise als Ausdampfkörper dient. Der Lösungsumlauf wird durch eine säurefeste Propellerpumpe aufrecht erhalten, als Heizkörper dient ein dampfbeheizter Rohrbündelwärmeübertrager in ebenfalls säurefester Ausführung.

Die Ökonomie des Verfahrens wird durch die Umlaufpumpe in mehrfacher Hinsicht negativ beeinflusst. Auf Grund häufiger Betriebsstörungen wird die Verfügbarkeit der gesamten Destillationsanlage stark beeinträchtigt und es treten erhöhte HCl-Verluste, hervorgerufen durch auftretende Minderkonzentrationen der Sumpflösung, sowie zusätzliche Wärmeverluste auf. Neben der Zwangsumlaufverdampfung läßt sich die Sumpfheizung prinzipiell auch durch Heizschlangen und -register, die allerdings zu Effektivitätseinbußen infolge größerer Übertragungsflächen und höherer Aufwendungen bei der Instandhaltung der innenliegenden Heizflächen führen, und durch Anwendung des Naturumlaufprinzips realisieren. Beim Naturumlauf müssen seitens der Lösung bestimmte Voraussetzungen wie niedrige Zähigkeiten und ein geringer Gehalt an Krustenbildnern erfüllt sein, die insbesondere den letzten Punkt betreffend beim dargestellten Problem nicht gegeben sind.

Bekannt ist auch das direkte Ausblasen von Chlorwasserstoff mittels Wasserdampf oder Luft, das im vorliegenden Fall wegen des daraus resultierenden erhöhten Wasser- und somit HCl-Gehaltes der ablaufenden Sumpflösung nicht in Betracht gezogen werden kann.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, bei der Gewinnung reiner konzentrierter Salzsäure aus Anfallsäure der thermischen Spaltung von Magnesiumchlorid durch Extraktivdestillation eine stabile Prozeßführung und ökonomische Verbesserungen zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, die Sumpfheizung der Extraktivvakuumdestillation nach dem Prinzip eines Umlaufverdampfers so zu gestalten, daß ein niedriger HCl-Gehalt des Sumpfproduktes unter weitgehender Verhinderung von Verkrustungen des Heizkörpers erreicht wird. Es besteht einerseits die Aufgabe, die zur Wärmeübertragung bei Zwangsumlauf erforderliche Heizfläche nicht zu vergrößern und andererseits einen instabilen Betrieb durch die Bildung von CaSO_4 -Ansätzen in den Heizrohren infolge beispielsweise hoher Heizflächenbelastungen und verstärktes Blasensieden zu vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Extraktivvakuumdestillation von Chlorwasserstoff durch direktes Einleiten von Wasserdampf oder eines Inertgas-Wasserdampf-Gemisches in den Umwälzkreislauf verstärkt und das Einleiten des Gases so vorgenommen wird, daß anstelle der Zwangsführung der Lösung ein Naturumlauf für die Sumpfheizung vorteilhaft ermöglicht wird.

Zunächst bestand die Aufgabe, eine Weiterverarbeitung der Anfallsäure der thermischen MgCl_2 -Spaltung auch bei Ausfall des Zwangsumlaufes zu sichern, was durch den Übergang zum Naturumlauf unter gleichzeitiger Senkung des Füllstandes im Kolonnensumpf und durch Erhöhung des Heizdampfdruckes erreicht werden konnte. Nach längerer Betriebszeit zeigte sich ein Leistungsabfall der Anlage durch Heizflächenverkrustungen, insbesondere durch CaSO_4 -Ansätze in den Heizrohren und im Umlaufsystem. Eine daraufhin vorgenommene Erhöhung der Abschlammung an Sumpflösung in eine Neutralisationsanlage bei gleichzeitiger Ergänzung der Lösungsverluste brachte nicht den gewünschten Erfolg und führte zu einer verminderten Effektivität. Überraschenderweise konnte das Problem durch direktes Einleiten einer relativ geringen Menge an Wasserdampf in den Umwälzkreislauf der Sumpfheizung gelöst werden. Der Wasserdampf wurde vor dem Heizkörper über eine Düse mit hoher Geschwindigkeit in die umlaufende Lösung eingeblasen, wodurch eine gute Verteilung erreicht wurde. Erwartungsgemäß zeigte sich zunächst eine Verbesserung des Wärmedurchganges durch die Turbulenzerhöhung in den Heizrohren, die sich in einer Leistungssteigerung der Sumpfheizung bemerkbar machte, weshalb der Heizdampfdruck wieder etwas gesenkt werden konnte. Durch das direkte Einleiten von Wasserdampf kam es außerdem zu einer Verringerung des HCl-Gehaltes des Sumpfproduktes als Folge des zusätzlichen HCl-Ausblasens. Nach längerer Betriebszeit zeigte sich überraschend kein Leistungsabfall der Anlage durch Heizflächenverkrustungen, so daß durch die Dampfeinleitung gleichzeitig verschiedene Effekte erzielt und die gestellte Aufgabe erfüllt werden konnte.

Die eingedüste Dampfmenge war im Vergleich zur ausgedampften HCl/ H_2O -Menge gering, weshalb sich keine nennenswerten Auswirkungen auf die nachgeschalteten Verfahrensstufen der Kopfproduktkühlung und -reinigung und der isothermen Absorption des abgetriebenen HCl mit vollentsalztem Wasser bemerkbar machten.

Ausführungsbeispiel

Eine Menge von 13,8t/h verunreinigter Salzsäure mit 18% HCl, die bei der adiabatischen Absorption des HCl aus den Abgasen der thermischen Magnesiumchloridsplattung anfällt, ist zu 30%iger Säure gemäß TGL 6842, Sorte B, aufzuarbeiten.

Die Säure wird zunächst mit 50,2t/h Lösung mit 52% CaCl_2 und einer Temperatur von 105°C vermischt und anschließend einer Gegenstromabtriebskolonne zugeführt, auf die gleichzeitig der Ablauf der Kühlung und Reinigung des Kopfproduktes, eine 25%ige verunreinigte Salzsäure in einer Menge von 3,5t/h, aufgegeben wird. Die aufzuarbeitende Säure enthält an Verunreinigungen ca. 1 600 ppm MgCl_2 , 1 000 ppm $\text{NaCl} + \text{KCl}$ sowie 700 ppm CaSO_4 .

Die Destillation erfolgt unter einem Druck von 35 kPa mit Wärmezufuhr an die im Naturumlauf über einen außenliegenden Rohrbündelwärmeübertrager zirkulierende Sumpflösung. Zur Beheizung des Wärmeübertragers werden 6,1t/h Heizdampf mit einem Druck von 300 kPa eingesetzt. Außerdem erfolgt die Eindüsung von 110 kg/h Wasserdampf in die Umlaufleitung vor dem Heizkörper.

Aus dem Kolonnensumpf laufen 60,1t/h saure Lösung mit 42% CaCl_2 und 0,3% HCl ab, von der ca. 0,6t/h zur Vermeidung von Anreicherungen an Verunreinigungen im CaCl_2 -Lösungskreislauf in eine Neutralisationsanlage abgeschlammmt werden. Die Regenerierung der Lösung erfolgt in einer Tauchbrennerverdampferanlage. Die Abschlammverluste werden durch die Zuführung von 1,1t/h Lösung mit 23% CaCl_2 , die durch ca. 200 ppm MgCl_2 , 800 ppm NaCl und KCl sowie 700 ppm CaSO_4 verunreinigt ist, ergänzt.