



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 063 346 A1** 2009.07.02

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 063 346.9**

(22) Anmeldetag: **28.12.2007**

(43) Offenlegungstag: **02.07.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C25B 1/34** (2006.01)

(71) Anmelder:

Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE

(72) Erfinder:

Pohl, Werner, 45149 Essen, DE; Stegemann, Christoph, 59423 Unna, DE; Steinmetz, Thomas, 44139 Dortmund, DE; Pelkonen, Sami, Dr., 44139 Dortmund, DE

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

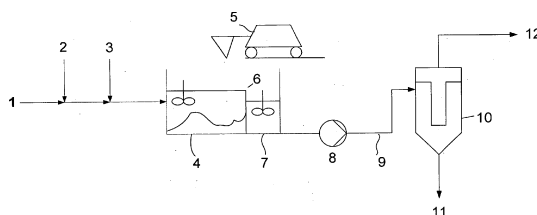
DE	28 16 772	A1
FR	26 22 212	A1
US	42 74 929	A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Siliziumentfernung aus Salzsole**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Entfernen von Siliziumverbindungen aus wässriger NaCl-Sole, wobei zunächst in einer Dünnsöle mit Salzsäure ein pH-Wert von unterhalb 3 eingestellt wird, dieser angesäuerten Dünnsöle Eisen-III-Chlorid oder andere 3-wertige Eisenionen zugefügt wird, die so vorbereitete Dünnsöle kontinuierlich in einen gerührten Auflösebehälter geleitet wird, in dem sich außer Salzsole unaufgelöstes Salz befindet, dem Auflösebehälter chargenweise und diskontinuierlich frisches Salz zugegeben wird, die gebildete Dicksole in einen gerührten Pufferbehälter geleitet wird, dieser Pufferbehälter auf einem pH-Wert zwischen 5 und 8 gehalten wird, aus dem Pufferbehälter kontinuierlich ein Dicksolestrom abgezogen und filtriert wird, und das Filtrat, welches das zugeführte Eisen und Silizium enthält, ausgeschleust wird, sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, enthaltend einen Auflösebehälter für Salz, eine Rührereinrichtung im Auflösebehälter, eine Zugabeeinrichtung für die chargenweise Zugabe von Salz in den Auflösebehälter, eine Zugabestelle für Dünnsöle in den Auflösebehälter, Zugabestellen für Salzsäure und für Eisen-III-Chlorid in die Dünnsölezuleitung, einen Pufferbehälter für Dicksole, eine Rührereinrichtung im Pufferbehälter, eine strömungsmäßige Verbindung zwischen Auflösebehälter und Pufferbehälter, ein Filter mit einem Auslass für Dicksole und einer Abzugsvorrichtung für Filtrat, einen Abzug und eine Fördervorrichtung für Dicksole aus dem Pufferbehälter in den Filter.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie die dazu passende Vorrichtung zum Entfernen von Siliziumverbindungen aus Salzsole, die zur Elektrolyse bestimmt ist. Silizium ist als Begleitelement im Steinsalz bzw. Natriumchlorid, wie es in Salzlagerstätten vorliegt oder aus Meersalz gewonnen werden kann, üblicherweise in Form von Kieselsäure mitgehalten. In Salzlösung liegt es als monomere oder amorphe Form oder als Polykieselsäure, auch in Agglomeraten vor und stört den Elektrolyseprozess.

[0002] Nach dem herkömmlichen Stand der Technik, wie er beispielsweise in der US 4,274,929 beschrieben wird, entfernt man das Silizium, indem man Magnesiumchlorid zuführt und den pH-Wert erhöht. Mittels eines sehr zeitaufwändigen Mixer-Settler-Verfahrens kann man dann das ausgefällte Silizium abscheiden und aus der Salzsole entfernen. Nachteilig daran ist, dass auf diese Weise ein weiterer Stoff in die Salzsole eingebracht wird, der ebenfalls die Elektrolyse stört und danach ebenfalls noch entfernt werden muss.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein schnell arbeitendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches keine Stoffe in die Salzsole einbringt, die anschließend wieder entfernt werden müssen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung bereitzustellen, die sich ohne großen Aufwand in bestehende Anlagen der Chlor-Alkali-Elektrolyse integrieren lässt.

[0004] Die Erfindung löst die Aufgabe durch ein Verfahren zum Entfernen von Siliziumverbindungen aus wässriger NaCl-Sole, wobei

- zunächst in einer Dünnssole mit Salzsäure ein pH-Wert von unterhalb 3 eingestellt wird,
- dieser angesäuerten Dünnssole Eisen-III-Chlorid oder andere 3-wertige Eisenionen zugefügt wird,
- die so vorbereitete Dünnssole kontinuierlich in einen gerührten Auflösebehälter geleitet wird, in dem sich außer Salzsole unaufgelöstes Salz befindet,
- dem Auflösebehälter chargenweise und diskontinuierlich frisches Salz zugegeben wird,
- die gebildete Dicksole in einen gerührten Pufferbehälter geleitet wird,
- dieser Pufferbehälter auf einem pH-Wert zwischen 5 und 8 gehalten wird,
- aus dem Pufferbehälter kontinuierlich ein Dicksolestrom abgezogen und filtriert wird, und
- das Filtrat, welches das zugeführte Eisen und Silizium enthält, ausgeschleust wird.

[0005] In einer Ausgestaltung des Verfahrens wird die mit Eisen-III-Chlorid versetzte Dünnssole mit einem pH-Wert zwischen 1 und 2 in den Auflösebehälter geleitet. Weiterhin kann auch der Auflösebehälter

noch eine weitere Zugabestelle für Eisen-III-Chlorid oder andere 3-wertige Eisenionen aufweisen. Beispielsweise kann man zuerst 0,3 ppm Eisenionen in die Dünnssole und danach 1 weiteres ppm Eisenionen in den Auflösebehälter hineindosieren.

[0006] In weiteren Ausgestaltungen des Verfahrens kann vorgesehen werden, dass Auflösebehälter oder Pufferbehälter oder beide mit Air-Jets zum Rühren ausgestattet werden.

[0007] In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens kann vorgesehen werden, dass das ausgeschleuste Filtrat, welches das zugeführte Eisen und Silizium enthält, in einer Filterpresse von Sole befreit wird, wobei die Sole in den Prozess zurückgeführt wird.

[0008] Die Erfindung löst die weitere Aufgabe durch eine Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens, enthaltend

- einen Auflösebehälter für Salz,
- eine Rührereinrichtung im Auflösebehälter,
- eine Zugabeeinrichtung für die chargenweise Zugabe von Salz in den Auflösebehälter,
- eine Zugabestelle für Dünnssole in den Auflösebehälter,
- Zugabestellen für Salzsäure und für Eisen-III-Chlorid in die Dünnssolezuleitung,
- einen Pufferbehälter für Dicksole,
- eine Rührereinrichtung im Pufferbehälter,
- eine strömungsmäßige Verbindung zwischen Auflösebehälter und Pufferbehälter,
- ein Filter mit einem Auslass für Dicksole und einer Abzugsvorrichtung für Filtrat,
- einen Abzug und eine Fördervorrichtung für Dicksole aus dem Pufferbehälter in den Filter.

[0009] In Ausgestaltungen des Verfahrens wird vorgesehen, dass Auflösebehälter und Pufferbehälter eine bauliche Einheit bilden, die durch einen Überlauf voneinander getrennt sind. Die bauliche Einheit von Auflösebehälter und Pufferbehälter ist bevorzugt als Wanne ausgebildet. Die Zuführung der Dünnssole in den Auflösebehälter erfolgt zweckmäßig durch am Boden des Auflösebehälters angeordnete Leitungen, die nach oben gerichtete Öffnungen in Form von Bohrungen oder Düsen aufweisen. Hierdurch wird das Auflösevermögen der Vorrichtung beschleunigt. Weiterhin sollte im Auflösebehälter ein Air-Jet derart angeordnet und ausgerichtet sein, dass eine Zirkulationsströmung um eine vertikale Achse erzeugt werden kann.

[0010] Die Wirkungsweise der Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. **Fig. 1** zeigt eine Prinzipskizze des Verfahrens mit Auflöse- und Pufferbehälter, den Zugabeeinrichtungen, sowie der anschließenden Filterung der Dicksole.

[0011] Dünnsöle **1** mit einer Salzkonzentration von 220 kg/m^3 wird mit Salzsäure **2** auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend werden, je nach der Siliziumkonzentration im Frischsalz, wenige ppm Eisen-III-Chlorid **3** in die angesäuerte Dünnsöle hinzudosiert. Hierbei ist wichtig, dass der pH-Wert ausreichend niedrig ist, da Eisen-III-Chlorid nur unterhalb eines pH-Wertes von 4 stabil ist. Sofern die angelieferte Dünnsöle bereits einen pH-Wert unterhalb von 4 aufweist, könnte die weitere Ansäuerung auch nach der Eisen-III-Chlorid-Zugabe erfolgen.

[0012] Die angesäuerte und mit Eisen-III-Chlorid versehene Dünnsöle wird in den Auflösebehälter **4** geleitet, in dem sich üblicherweise stets ein Bodensatz aus nicht aufgelöstem Salz befindet. In Abständen von ca. 20 Minuten wird eine Ladung Frischsalz durch die Zugabevorrichtung **5**, das kann ein Schaufellader sein, in den Auflösebehälter **4** geschüttet. Wichtig hierbei ist, dass diese Zugabe innerhalb kurzer Zeit stattfindet, also beispielsweise ein Schaufel voll auf einmal.

[0013] In diesem Frischsalz befinden sich neben Natriumchlorid als Hauptbestandteil auch typische Beimengungen, etwa das erwähnte Silizium, aber auch Magnesiumverbindungen und Natriumkarbonat sowie Natriumhydroxid, die stark basisch wirken. Innerhalb von wenigen Minuten Zeit nach der Zugabe des Frischsalzes ändert sich daher der pH-Wert der Dünnsöle im Auflösebehälter **4** während des Lösevorgangs schnell von 2 auf 11, woraufhin er in den folgenden Minuten wieder auf den UrsprungspH-Wert von 2 zurücksinkt.

[0014] Sobald der pH-Wert 4 erreicht ist, beginnt das Eisen-III-Chlorid zu zerfallen und reagiert zu Eisenhydroxid, welches aus der Lösung ausfällt. Rein optisch macht sich dieser Wandel von gelöstem und grünlich-transparentem Eisen-III-Chlorid zu Eisenhydroxid dadurch bemerkbar, dass sich die Sole leicht braun färbt. Das ausfallende Eisenhydroxid bindet die Kieselsäure und die übrigen Siliziumverbindungen an sich. Hierbei wird vermutet, dass es sich um einen Vorgang der Adsorption handeln könnte, wobei die Erfindung aber nicht an die Richtigkeit dieser Vermutung gebunden ist.

[0015] Wegen der Fällungsreaktion des Eisenhydroxides ist es wichtig, dass die Zugabe des Salzes schnell erfolgt, da sich die mit Eisen-III-Chlorid versetzte Dünnsöle nur kurze Zeit hat, sich im Auflösebehälter **4** gleichmäßig zu verteilen und nur wenn eine gleichmäßige Verteilung erreicht worden ist, kann über das ganze Volumen des Auflösebehälters **4** das vorhandene Silizium aufgenommen werden. Aus diesem Grund kann es auch sinnvoll sein, die schnelle Verteilung der einströmenden Dünnsöle mit einem wirksamen Rührsystem zu unterstützen.

[0016] Aus dem Auflösebehälter **4** läuft die Dicksole mit einem Salzgehalt von ca. 300 kg/m^3 über den Überlauf **6** in den Pufferbehälter **7**, der so dimensioniert ist, dass ein pH-Wert, bei dem sich Eisenhydroxid wieder in Eisen-III-Chlorid zurückreagieren könnte, sicher vermieden wird. Praktisch hat sich ein pH-Bereich von 5 bis 8 bewährt, oberhalb eines pH-Wertes von 9 wurde beobachtet, dass das mitabgeschiedene Silizium wieder in Lösung ging. Auch der Pufferbehälter **7** sollte gerührt werden, da während einiger Zeitabschnitte des Auflösevorgangs aus dem Auflösebehälter **4** Dicksole mit einem pH-Wert unterhalb von 4 in den Pufferbehälter **7** überläuft. Während dieser Zeitabschnitte findet die Fällungsreaktion des Eisens und die gleichzeitige Einbindung des Siliziums im Pufferbehälter **7** statt und die räumliche Gleichverteilung muss auch im Pufferbehälter **7** sichergestellt sein.

[0017] Aus dem Pufferbehälter **7** wird mittels der Solepumpe **8** die Dicksole **9** abgezogen und im Filter **10** gefiltert. Der Filtrerrückstand **11** besteht überwiegend aus Eisenhydroxid und Kieselsäure. Diese Filtrerrückstand **11** kann in einer Filterpresse (nicht gezeigt) ausgepresst werden und die dort zurückgewonnene Dicksole kann in den Pufferbehälter zurückgeführt werden. Die gereinigte Dicksole **12** ist weitgehend frei von Eisen- und Siliziumverbindungen und kann, ggf. nach weiteren Aufbereitungsschritten, für die NaCl-Elektrolyse verwendet werden.

[0018] Der Aufbau der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird im folgenden anhand von [Fig. 2](#) erläutert, welche einen Auflöse- und Pufferbehälter mit Einrichtungen zeigt. Auflösebehälter **4** und Pufferbehälter **7** sind in einer Wanne zusammengefasst, die die beiden Behälter durch den Überlauf **6** voneinander trennt. Die Wanne ist nach oben hin offen.

[0019] Für die Dünnsöle **1** ist eine Zuleitung, an die auch die Zugaben für Salzsäure **2** und Eisen-III-Chlorid angeschlossen ist, vorgesehen, die in einen auf dem Boden des Auflösebehälters oder knapp darüber aufliegenden Dünnsöleverteiler **15** führt. Der Dünnsöleverteiler **15** besteht aus am Ende verschlossenen Rohren, in die Bohrungen **16** eingelassen sind. Die Bohrungen **16** zeigen vertikal nach oben, können aber auch so ausgerichtet werden, dass sie eine Zirkulationsströmung im Auflösebehälter **4** unterstützen. Der Auflösebehälter **4** besitzt als Rührereinrichtung einen Air-Jet **13**, der an ein Gebläse oder eine andere Druckerhöhungsvorrichtung angeschlossen ist und über eine Düse verfügt, aus der Luft unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit hoher Geschwindigkeit austreten kann. Auch der Pufferbehälter **7** verfügt über einen solchen Air-Jet **14**. Er besitzt außerdem einen Dicksoleabzug **17**, der an die Solepumpe **8** angeschlossen ist, die die Dicksole **9** zum Filter **10** führt, welcher einen Abzug für gereinigte Dicksole **12** und einen Abzug für Filtrerrückstand **11**

aufweist.

Bezugszeichenliste

- 1 Dünnssole
- 2 Salzsäure
- 3 Eisen-III-Chlorid
- 4 Auflösebehälter
- 5 Zugabevorrichtung
- 6 Überlauf
- 7 Pufferbehälter
- 8 Solepumpe
- 9 Dicksole
- 10 Filter
- 11 Filterrückstand
- 12 gereinigte Dicksole
- 13 Auflösebehälter-Air-Jet
- 14 Pufferbehälter-Air-Jet
- 15 Dünnssole-Verteiler
- 16 Bohrungen
- 17 Dicksoleabzug

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4274929 [\[0002\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Siliziumverbindungen aus wässriger NaCl-Sole, wobei

- zunächst in einer Dünnsöle mit Salzsäure ein pH-Wert von unterhalb 3 eingestellt wird,
- dieser angesäuerten Dünnsöle Eisen-III-Chlorid oder andere 3-wertige Eisenionen zugefügt werden,
- die so vorbereitete Dünnsöle kontinuierlich in einen gerührten Auflösebehälter geleitet wird, in dem sich außer Salzsole unaufgelöstes Salz befindet,
- dem Auflösebehälter chargenweise und diskontinuierlich frisches Salz zugegeben wird,
- die gebildete Dicksole in einen gerührten Pufferbehälter geleitet wird,
- dieser Pufferbehälter auf einem pH-Wert zwischen 5 und 8 gehalten wird,
- aus dem Pufferbehälter kontinuierlich ein Dicksolestrom abgezogen und filtriert wird, und
- das Filtrat, welches das zugeführte Eisen und Silizium enthält, ausgeschleust wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Eisen-III-Chlorid oder anderen 3-wertige Eisenionen versetzte Dünnsöle mit einem pH-Wert zwischen 1 und 2 in den Lösebehälter geleitet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Eisen-III-Chlorid oder anderen 3-wertige Eisenionen auch in den Auflösebehälter gegeben werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Auflösebehälter mittels Air-Jet gerührt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Pufferbehälter mittels Air-Jet gerührt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das ausgeschleuste Filtrat, welches das zugeführte Eisen und Silizium enthält, in einer Filterpresse von Sole befreit wird.

7. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß Anspruch 1, enthaltend

- einen Auflösebehälter für Salz,
- eine Rührereinrichtung im Auflösebehälter,
- eine Zugabeeinrichtung für die chargenweise Zugabe von Salz in den Auflösebehälter,
- eine Zugabestelle für Dünnsöle in den Auflösebehälter,
- Zugabestellen für Salzsäure und für Eisen-III-Chlorid oder andere 3-wertige Eisenionen in die Dünnsölezuleitung,
- einen Pufferbehälter für Dicksole,
- eine Rührereinrichtung im Pufferbehälter,
- eine strömungsmäßige Verbindung zwischen Auflö-

sebehälter und Pufferbehälter,

- ein Filter mit einem Auslass für Dicksole und einer Abzugsvorrichtung für Filtrat,
- einen Abzug und eine Fördervorrichtung für Dicksole aus dem Pufferbehälter in den Filter.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Auflösebehälter und Pufferbehälter eine bauliche Einheit bilden, die durch einen Überlauf voneinander getrennt sind.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die bauliche Einheit von Auflösebehälter und Pufferbehälter als Wanne ausgebildet ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführung der Dünnsöle in den Auflösebehälter durch am Boden des Auflösebehälters angeordnete Leitungen erfolgt, die nach oben gerichtete Öffnungen in Form von Bohrungen oder Düsen aufweisen.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass im Auflösebehälter ein Air-Jet derart angeordnet und ausgerichtet ist, dass eine Zirkulationsströmung um eine vertikale Achse erzeugt werden kann.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

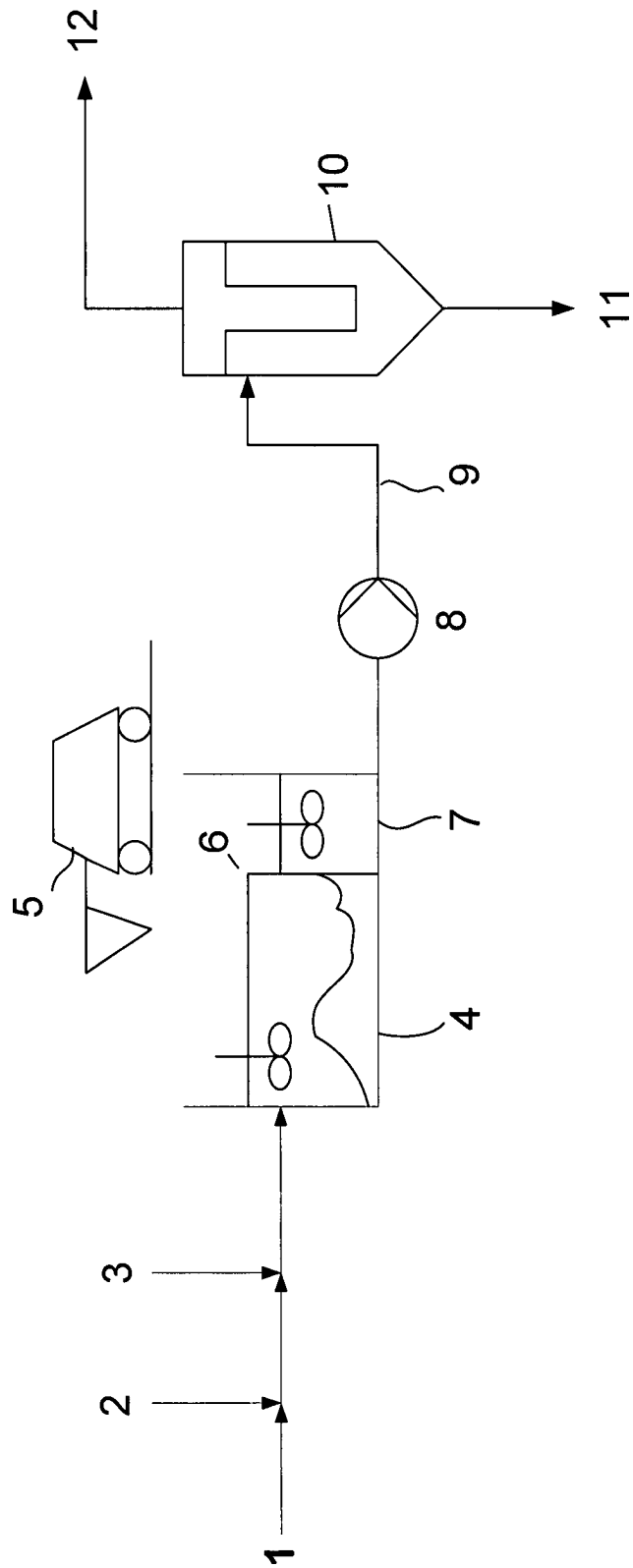


Fig. 2

