

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 275 154 A3

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) C 01 C 3/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WPC 01 C / 310 438 B

(22) 15.12.87

(45) 17.01.90

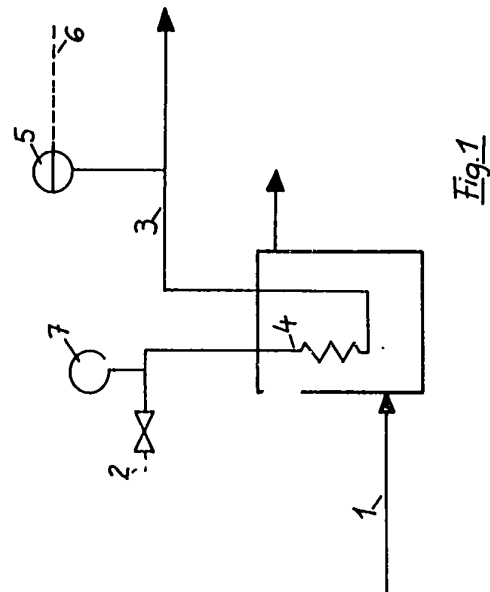
(71) VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt, Schwedt (Oder), 1330, DD

(72) Müller, Henner, Dipl.-Chem.; Pinhack, Hubert; Gulich, Richard; Löwe, Heinz; Spielmann, Walter, Dipl.-Ing.; Griap, Hans-Georg, Dipl.-Ing.; Wittkopf, Manfred, Dipl.-Ing.; Wittkopf, Egon, Dipl.-Ing.; Wichmann, Peter, Dipl.-Ing.; Heuer, Martin, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Regelung des Neutralisationsprozesses bei der Herstellung von Alkali- oder Erdalkalicyaniden

(55) Regelung, Alkalitätsgehalt, Blausäuregehalt, Membranmodul, Blausäure, Trägergasstrom, Blausäureanalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung des Alkalitätsgehaltes für den Neutralisationsprozeß bei der Herstellung von Alkali- und Erdalkalicyaniden. Es wurde gefunden, daß zwischen dem Alkalitätsgehalt und dem freien Blausäuregehalt des Reaktionsproduktes eine eindeutige Abhängigkeit besteht, sich dieser Blausäuregehalt in einfacher und störunanfälliger Weise messen und als Regelgröße zur Hydroxid- und/oder Blausäuredosierung verwenden läßt. Zur Durchführung des Verfahrens wird der freie Blausäuregehalt des Reaktionsproduktes gemessen, indem ein blausäuredurchlässiges Membranmodul im Reaktionsproduktstrom angeordnet wird, das von einer konstant dosierten Menge eines Trägergases oder einer Trägerflüssigkeit, die die Blausäure aufnimmt, durchströmt wird. Anschließend wird dieser Strom einer Blausäurebestimmung unterzogen. Das Verfahren erreicht eine Genauigkeit von  $\pm 0,1$  Massenanteile in % Alkaligehalt im Reaktionsprodukt. Fig. 1



**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Regelung des Neutralisationsprozesses bei der Herstellung von Alkali- oder Erdalkalicyaniden durch Umsetzung von Blausäure oder blausäurehaltigen Gasen oder Flüssigkeiten mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden, bei dem die Einstellung des für den Prozeß vorgegebenen Alkalitätssollwertes durch Verstellung der Mengendosierung einer der Reaktionskomponenten erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein blausäuredurchlässiges Membranmodul (4) in der zu regelnden NaCN-Reaktionslösung (1) angeordnet ist, das von einer konstanten Menge Trägergas oder Trägerflüssigkeit (2) durchflossen wird, die proportional zum freien Blausäuregehalt des Produktstromes durch das Membranmodul (4) durchtretende Blausäure aufnimmt und dieser beladene Trägerstrom (3) einem Blausäureanalysator (5) zugeführt wird, wobei der im Analysator (5) ermittelte Blausäuregehalt oder das dem Blausäuregehalt analoge Meßsignal (y) des Blausäureanalysators (5) das Maß für den Alkalitätsgehalt (x) des Produktstromes darstellt, dieser Zusammenhang in nachfolgender Beziehung ausgedrückt wird

$$\frac{1}{y} = ax + b,$$

die für eine konkrete Meßanordnung konstanten Größen a und b in einem Vortest ermittelt werden und über einen Regler entsprechend dem vorgegebenen Alkalitätssollwert für den Prozeß die entsprechende Mengendosierungskorrektur für eine der Reaktionskomponenten vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperaturabhängigkeit des freien Blausäuregehaltes der Reaktionslösung oder des den HCN-Gehalt analogen Meßsignals (y) im Temperaturbereich von 35–100°C durch die Beziehung

$$\lg y = -c \frac{1}{T} + d$$

gegeben ist, dabei T die Temperatur in K ist, die für eine konkrete Meßanordnung konstanten Größen c und d in einem Vortest ermittelt werden und die genannte Beziehung zur automatischen Temperaturkompensation genutzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die NaCN-Reaktionslösung (1) einen Feststoffanteil von 0,1–40 Masseanteile in % aufweist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regelung des Alkalitätsgehaltes für den Neutralisationsprozeß bei der Herstellung von Alkali- und Erdalkalicyaniden, insbesondere auch für Alkali- und Erdalkalicyanidherstellungsverfahren mit Mutterlaugenrückführung aus der nachgeschalteten Kristallisations- und Trennstufe in den Neutralisationsprozeß.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bei der Herstellung von Alkali- und Erdalkalicyaniden ist in der Neutralisationsstufe ein bestimmter Alkalitätsgehalt der Reaktion erforderlich, um die Polymerisation der Blausäure in der Reaktionslösung zu verhindern (Dunkelfärbung) und in der weiteren Verarbeitung die Verseifung der Cyanide in Formiat zurückzudrängen. Entsprechend der Technologie der Cyanidherstellung und der vorgegebenen Qualitäten des Endproduktes ist es vorteilhaft, den Alkalitätsgehalt in einem Bereich von 2–0,2%, definiert einstellen zu können. Für Verfahren mit Mutterlaugenrückführung aus der Kristallisations- und Trennstufe sind die üblichen physikalischen Methoden, wie Dichte, Viskositäts- oder Brechungsindexmessung (z. B. DE 1667785) durch wechselnde Gehalte an Reaktionsprodukt und Verunreinigungen nicht anwendbar. Für pH-Messungen sind beispielsweise Me/Metall-oxid-Elektroden nicht geeignet, da ein Alkalitätsbereich von 0,2–2% die Potentialdifferenz infolge der Pufferkapazität des Systems für technisch reproduzierbare Werte nicht ausreicht, Metallelektroden Querempfindlichkeiten zu Redoxsystemen besitzen und die Gasелеktroden eine ungenügende Dauerbeständigkeit im stark alkalischen Bereich aufweisen.

In der Regel erfolgt die Kontrolle weiterhin durch klassische Titrationsverfahren. Dem Einsatz von Analysenautomaten stehen die technischen Schwierigkeiten beim Fördern und Dosieren der hochkonzentrierten, heißen, zum Teil Kristalle enthaltenden Lösung entgegen. Den gleichen Nachteil weist die im DD-WP 248703 beschriebene Lösung mit einem Meßreaktor und der Dosierung wäßriger Blausäurelösung auf. Hinzukommt, daß durch die Taktzeiten kein stetiges Meßsignal zur Verfügung steht und der Umfang mit wäßriger Blausäure beim Betreiben und Warten der Vorrichtung erhöhte Anforderungen an die Sicherheitstechnik stellt.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe der Neutralisationsprozeß bei Einhaltung eines vorgegebenen Alkalitätsgehaltes durchgeführt werden kann.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem eine Meßgröße zur Anwendung kommt, die in eindeutigem Zusammenhang mit der Zielfunktion des Neutralisationsprozesses, dem Alkalitätsgehalt steht, unabhängig von Konzentrationsschwankungen der Reaktions- und Nebenprodukte sowie der Mutterlaugenrückführung ist, mit geringem Aufwand und in einfacher Weise zu messen ist und damit eine hohe Regelgüte des Neutralisationsprozesses ermöglicht. Es wurde nun gefunden, daß zwischen dem Alkalitätsgehalt und dem freien Blausäuregehalt des Reaktionsproduktes eine eindeutige Abhängigkeit besteht, sich dieser freie Blausäuregehalt in einfacher und störunanfälliger Weise messen und als Regelgröße zur Hydroxid- und/oder Blausäuredosierung verwenden läßt.

Das Verfahren entsprechend der erfindungsgemäßen Lösung erreicht eine Genauigkeit von  $\pm 0,1$  Massenanteil in % Alkalitätsgehalt im Reaktionsprodukt. Es kann sowohl für den diskontinuierlichen als auch für den kontinuierlichen Neutralisationsprozeß vorteilhaft eingesetzt werden.

Das Verfahren ist weiterhin sowohl für die Umsetzung reiner Hydroxidlösungen als auch für Mischungen aus Mutterlaugen und Frischlaugung sowie für die Nachneutralisation von Cyanidlösungen und -produkten mit zu hohen Alkalitätsgehalten geeignet, wobei diese auch kristallhaltig sein oder sogar Suspensioncharakter haben können.

Selbst bei einem Waschprozeß von NaCN-Kristallen, etwa beim Zentrifugier- oder Filtrierprozeß kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens über den Alkalitätsgehalt der anfallenden Mutterlaugung die Zugabe von verdünnter Blausäure zur Waschflüssigkeit geregelt werden und damit durch eine Nachneutralisation eine Qualitätsverbesserung des Endproduktes erreicht werden.

Zur Durchführung des Verfahrens wird der freie Blausäuregehalt des Reaktionsproduktes gemessen, indem ein blausäuredurchlässiges Membranmodul im Reaktionsprodukt angeordnet wird, das von einer konstant dosierten Menge eines Trägergases oder einer Trägerflüssigkeit, die die Blausäure aufnimmt, durchströmt wird. Anschließend wird dieser Strom einer Blausäurebestimmung unterzogen.

Als Trägergas können dabei z. B. trockener Stickstoff oder trockene Luft (z. B. Regelluft) zum Einsatz kommen.

Zur Trägerflüssigkeit sind u. a. verdünnte Laugen (Natronlaugung, Kalilaugung) geeignet.

Bei der praktischen Anwendung der erfindungsgemäßen Lösung ist es keineswegs notwendig, den Absolutwert des freien Blausäuregehaltes zu ermitteln, sondern das proportionale Meßsignal des Blausäureanalysators kann direkt als Maß für den Alkalitätsgehalt des Reaktionsproduktes und damit als Regelgröße für den Prozeß dienen.

Als Analysatoren sind z. B. polarographische Blausäuremeßzellen geeignet, die Erfindung ist jedoch nicht an dieses Analysatorsystem gebunden.

Der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an freier Blausäure im Reaktionsprodukt oder einem analogen Meßsignal ( $y$ ) und dem Alkalitätsgehalt ( $x$ ) wird bei NaCN-Lösungen in einem weiten Konzentrationsbereich hinreichend genau durch eine Funktion der Form

$$\frac{1}{y} = a \cdot x + b \quad \text{beschrieben.}$$

Für die konkreten Meßanordnungen ist eine experimentelle Ermittlung günstig.

Für Natriumcyanid wurde in einem Laborversuch und bei einer Temperatur der Reaktionslösung (NaCN) von 80°C folgende Meßreihe aufgenommen.

Alkalität (Massenanteile in %)	Meßwert ( $\mu\text{A}$ )	Farbe der Lösung
2	45	farblos
1	80	farblos
0,5	147	farblos
0,1	495	dunkelbraun

$$\frac{1}{y} = 0,01109x + 0,0095$$

Diese Meßreihe beweist, daß ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung in der zunehmenden Genauigkeit bzw. Sicherheit gegen ein Überfahren mit sinkender Sollwertvorgabe liegt, da die Empfindlichkeit bei geringen Alkalitätswerten stark ansteigt.

Der Temperatureinfluß auf den Meßwert kann durch Temperierung des Reaktionsproduktes auf einen konstanten Wert oder durch eine automatische Temperaturkompensation auf den Meßwert ausgeglichen werden.

Der Temperatureinfluß wird durch eine Funktion der Form

$$\lg y = -c \cdot \frac{1}{T} + d \quad (y = \text{Konz. der Blausäure od. analoges Meßsignal})$$

im interessierenden Temperaturbereich von 35°C–100°C beschrieben. Für eine Meßanordnung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit amperometrischem Blausäuredetektor wurde z. B. für NaCN im Bereich von 35–100°C folgende Beziehung ermittelt:

$$\lg y = -1372 \cdot \frac{1}{T} + 5,534$$

y = Meßsignal des Analysators  
T = Temperatur in K

#### Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in Figur 1 als Versuchsschema dargestellt. Es wurde sowohl im Labor als auch in technischen Reaktoren (kontinuierlich und diskontinuierlich) getestet, wie die folgenden Ausführungsbeispiele zeigen:

##### Beispiel 1

In einer 90°C warmen NaCN-Reaktionslösung 1 wurde ein Membranmodul 4 angeordnet. Ein konstanter Trägergasstrom (Stickstoff) 2, der durch die Mengenanzeige (7) kontrolliert wird, wird durch das Membranmodul 4 geleitet und nimmt dabei die proportional zum freien Blausäuregehalt der Reaktionslösung durch das Membranmodul 4 diffundierende Blausäure auf. Das Blausäure beladene Trägergas 3 wird im nachgeschalteten Blausäureanalysator 5 analysiert, der daraufhin das Ausgangssignal für die Mengendosierung 6 einer der beiden Reaktionskomponenten realisiert. Der Analysator 5 liefert eine folgende Meßreihe

Alkalität (Masseanteile in %)	0,2	0,4	0,6	1,2	2,0
Meßwert (Skt) $\triangleq$ Skalenteile	62	49	38	24	17
1/Meßwert $10^2$	1,62	2,04	2,60	4,15	5,90

##### Beispiel 2

Ein Membranmodul 4 wird in einer NaCN-Reaktionslösung 1 von 40°C angeordnet und von 0,5 l/h Trägerflüssigkeit (0,2 n Natronlauge) durchströmt, die der Blausäurebestimmung unterzogen wird:

Alkalität (Masseanteile in %)	0,4	1,2	1,6
Meßwert (Skt)	67	29	22
1/Meßwert $10^2$	1,49	3,45	4,54

##### Beispiel 3

In einem technischen Neutralisator wurden 592 kg/h wäßrige Natronlauge, 960 kg/h Mutterlauge aus der dem Kristallisationsprozeß nachgeschalteten Zentrifugenstufe und 155 kg/h Blausäure umgesetzt. Im abgehenden NaCN-Reaktionslösung 1 war ein Membranmodul 4 eingesetzt. Der durch das Membranmodul 4 fließende konstante Trägergasstrom (Stickstoff) 2 wurde dem Blausäureanalysator 5 zugeführt. Der Sollwert des zugehörigen Reglers, der die Blausäuredosierpumpe steuerte, wurde auf 5099 Skalenteile eingestellt, entsprechend einer Alkalität von 0,8 Masseanteile in %. Die NaCN-Reaktionslösung 1 wurde nach verschiedenen Zeiten auf Alkalität analysiert.

t (h)	1	2	3	5
Alkalität (Masseanteile in %)	0,82	0,85	0,75	0,88

Durchschnittswert: 0,82 Masseanteile in %

##### Beispiel 4

Durch ein Membranmodul 4 in der NaCN-Reaktionslösung 1 wird ein Trägergasstrom 2 von 15 l/h geleitet. Die NaCN-Reaktionslösung 1 hatte einen Cyanidgehalt von 42,5 Masseanteile in % und eine Alkalität von 0,3 Masseanteilen in %. Bei verschiedenen Temperaturen wurden folgende Werte erhalten:

T (°C)	19	40	60	80	90
Meßwert (Skt)	7	13	28	46	54

$$(1 \text{ g Meßwert} = -1372 \cdot \frac{1}{T} + 5,534)$$

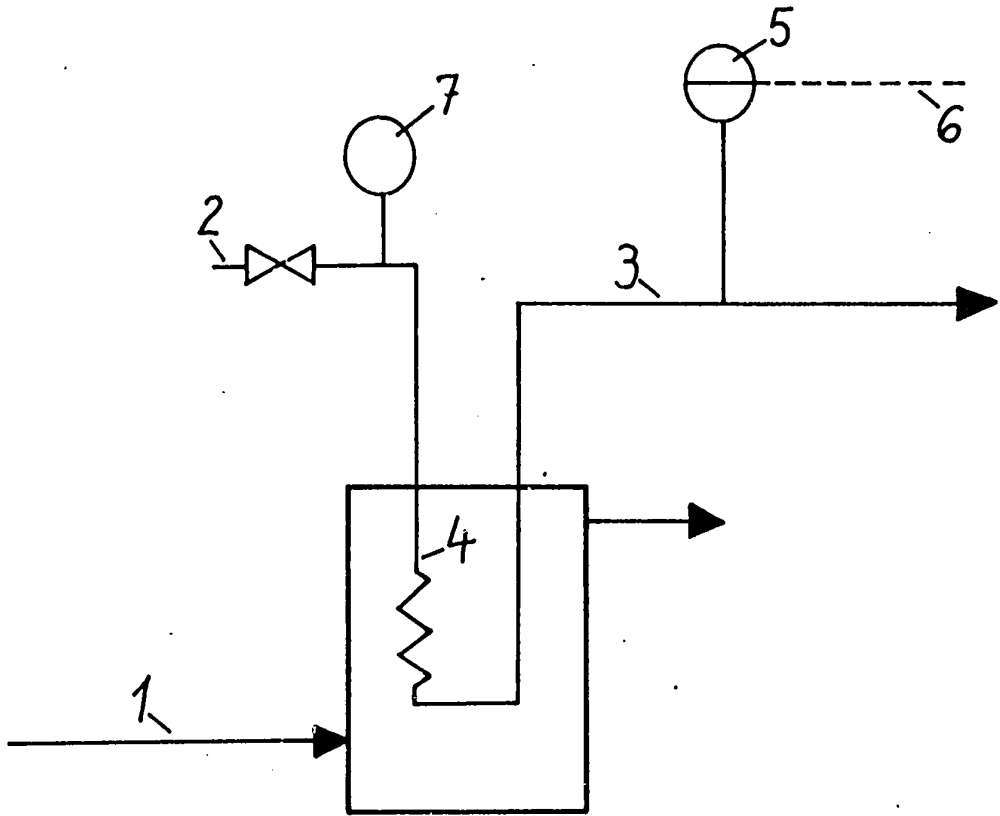


Fig.1