

(12) Ausschließungspatent



Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz der DDR vom 27.10.1983 in Übereinstimmung mit den entsprechenden Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 01 D 7/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 D / 328 248 4
(31) P3816061.7

(22) 04.05.89
(32) 06.05.88

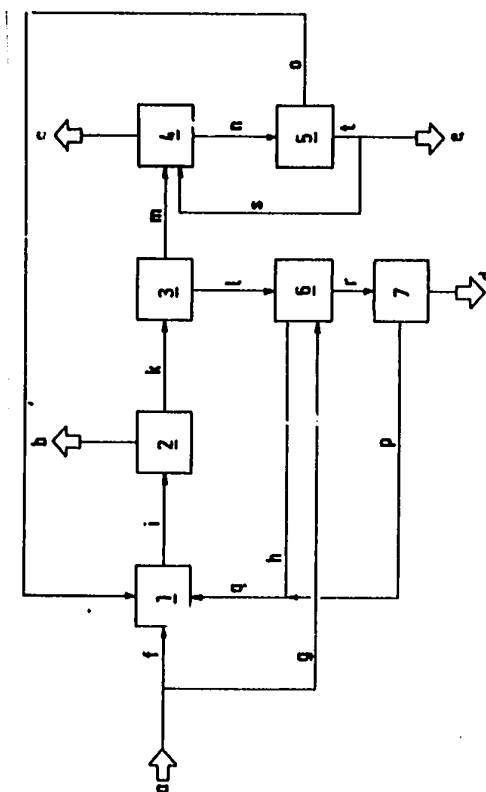
(44) 24.10.90
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) Schmitz, Reiner, Dipl.-Ing., DE
(73) Mannesmann Aktiengesellschaft, Düsseldorf, DE
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Kaliumkarbonat

(55) Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat; Kristallisation aus Natriumionen enthaltenden K_2CO_3 -Lösung; Mutterlauge; Teilstrom abtrennen, eindampfen; hohe Temperatur; Doppelsalz; Kaliumnatriumkarbonat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat durch Kristallisation aus einer Lösung und Abtrennung des Kristallisates von der Mutterlauge, wobei ein Teilstrom der Mutterlauge zur Vermeidung einer Übersättigung an Natriumkarbonat aus dem Prozeß herausgeführt wird und der Reststrom der Mutterlauge in die Kaliumkarbonatkristallisationsstufe zurückgeführt wird. Erfindungsgemäß wird der aus dem Prozeß herausgeführte Teilstrom der Mutterlauge einer Eindampfung bei einer gegenüber der Kaliumkarbonatkristallisationsstufe deutlich höheren Temperatur, insbesondere einer Temperatur zwischen 363 und 423 K unterworfen und nach Abtrennung des dabei auskristallisierten Doppelsalzes Kaliumnatriumkarbonat die verbleibende Mutterlauge ebenfalls in die Kaliumkarbonatkristallisationsstufe zurückgeführt. Figur



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat durch Kristallisation aus einer Natriumionen enthaltenden K_2CO_3 Lösung und Abtrennung des Kristallisates von der Mutterlauge, wobei ein Teilstrom der Mutterlauge zur Vermeidung einer Übersättigung an Natriumkarbonat aus dem Prozeß herausgeführt wird und der Reststrom der Mutterlauge in die Kaliumkarbonatkristallisationsstufe zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem Prozeß herausgeführte Teilstrom der Mutterlauge einer Eindampfung bei einer gegenüber der Kaliumkarbonatkristallisationsstufe deutlich höheren Temperatur, insbesondere einer Temperatur zwischen 363 und 423 K, unterworfen, das Doppelsalz Kaliumnatriumkarbonat auskristallisiert und die verbleibende Mutterlauge ebenfalls in die Kaliumkarbonatkristallisationsstufe zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat bei Temperaturen zwischen 293 K und 333 K kristallisiert wird, wobei die Natriumkarbonatkonzentration in der Mutterlauge der Kaliumkarbonatkristallisation deutlich unterhalb der jeweiligen Sättigungsgrenze gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallisation des Doppelsalzes im Vakuum durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffkonzentration in der Doppelsalzkristallisation durch Rückführung eines Teils des abgetrennten Doppelsalzes auf 10–30 Gewichts-% angehoben wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kaliumkarbonat-1,5-Hydratkristalle durch Waschen mit konzentrierter Kaliumkarbonatlösung von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden, und daß diese verdrängte Mutterlauge in die Kaliumkarbonatkristallisation zurückgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelsalzkristallisation kontinuierlich durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat durch Kristallisation aus einer Natriumionen enthaltenden K_2CO_3 -Lösung und Abtrennung des Kristallisates von der Mutterlauge, wobei ein Teilstrom der Mutterlauge zur Vermeidung einer Übersättigung an Natriumkarbonat aus dem Prozeß herausgeführt wird und der Reststrom der Mutterlauge in die Kaliumkristallisationsstufe zurückgeführt wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, durch Umsetzen von CO_2 -haltigen Gasen mit Kalilauge eine Kaliumkarbonatlösung herzustellen. Das feste Kaliumkarbonat wird dann durch Verdampfungskristallisation unter Vakuum und Kühlung gewonnen und anschließend noch zum wasserfreien Produkt kalzinert. Bei der Herstellung von K_2CO_3 aus Kalilauge und CO_2 nach dem Fließbettverfahren in einem Wirbelschichtreaktor wird ein qualitativ schlechteres Produkt als bei der Kristallisation erzeugt, weil keine Austragsmöglichkeit für die Verunreinigungen existiert und diese in das Produkt eingebunden werden.

Verwendet man ein reines Kaliumchlorid zur Herstellung der Kalilauge, so erhält man später auch ein entsprechend reines Kaliumkarbonatprodukt. Bei der Kristallisation konzentrieren sich alle Verunreinigungen in der Mutterlauge auf. Will man ein möglichst reines Produkt erzeugen, darf die Löslichkeitsgrenze für die Verunreinigungen nicht überschritten werden. Das bedeutet, daß eine Mutterlauge mit hoher Kaliumkarbonatkonzentration als Abstoß aus dem Prozeß laufend entnommen werden muß. Das darin enthaltene Kaliumkarbonat geht verloren und vermindert die Ausbeute und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Außerdem besteht dabei der Nachteil, daß ein hochreines Kaliumchlorid für die Kalilaugenherstellung verwendet werden muß.

Hinsichtlich der Herstellung von Kaliumkarbonat-Hydrat, wobei CO_2 in Kaliumhydroxidlösungen absorbiert wird, sei auf die DE-AS 2025610 und DE-AS 1233373 verwiesen.

Kaliumchlorid und auch Kalilauge enthalten regelmäßig Natriumionen als Verunreinigungen. Beim Aufkonzentrieren und Kristallisieren des Kaliumkarbonat-1,5-Hydrates konzentriert sich daher auch das Natriumkarbonat auf. Die Löslichkeit von Na_2CO_3 in gesättigten Kaliumkarbonatlösungen liegt relativ niedrig. Sobald diese Sättigungsgrenze überschritten wird, kristallisiert neben dem Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat auch das Doppelsalz Kaliumnatriumkarbonat ($K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$) aus und erhöht damit sprunghaft den Natriumgehalt des Produktes.

Wegen seiner mit zunehmender Temperatur sinkenden Löslichkeit scheidet sich dieses Kaliumnatriumkarbonat an den wärmsten Stellen der Anlage, das sind die Wärmeübertragenden Flächen, ab und führt neben einer Verschlechterung des Wärmeübergangs auch noch zu der Notwendigkeit aufwendiger periodischer Reinigungsarbeiten in der Anlage. Zur Vermeidung dieser Nachteile muß deshalb ein Teilstrom der Mutterlauge ausgeschleust werden. So liegt bei 40°C die Löslichkeit für das

beschriebene ternäre System K_2CO_3 - Na_2CO_3 - H_2O bei 50,7% K_2CO_3 und 3,8% Na_2CO_3 und bei 50°C bei 52,3% K_2CO_3 und 3,3% Na_2CO_3 . Zur Vermeidung der beschriebenen Betriebsstörungen muß man unterhalb der angegebenen Na_2CO_3 -Sättigung bleiben. Bei einer Arbeitstemperatur von 50°C werden damit pro Gewichtsteil Na_2CO_3 mehr als 15,8 Gewichtsteile K_2CO_3 ausgetragen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren der gattungsgemäßen Art so zu verbessern, daß diese beschriebenen Nachteile nicht auftreten. Es soll insbesondere ein möglichst reines, d. h. natriumfreies Kaliumkarbonat geliefert werden, wobei die Ausbeute möglichst hoch liegen soll.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Kombination von mehreren Verfahrensstufen bei verschiedenen Temperaturen Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat gezielt zu kristallisieren.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat durch Kristallisation aus einer Natriumionen enthaltenden K_2CO_3 -Lösung und Abtrennung des Kristallises von der Mutterlauge, wobei ein Teilstrom der Mutterlauge zur Vermeidung einer Übersättigung an Natriumkarbonat aus dem Prozeß herausgeführt wird und der Reststrom der Mutterlauge in die Kaliumkarbonatkristallisationsstufe zurückgeführt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der aus dem Prozeß herausgeführte Teilstrom der Mutterlauge einer Eindampfung, bei einer gegenüber der Kaliumkarbonatkristallisationsstufe deutlich höheren Temperatur, insbesondere einer Temperatur zwischen 363 und 423 K, unterworfen, das Doppelsalz Kaliumnatriumkarbonat auskristallisiert und die verbliebene Mutterlauge ebenfalls in die Kaliumkarbonatkristallisationsstufe zurückgeführt wird.

Insbesondere wird das Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat bei Temperaturen zwischen 293 K und 333 K kristallisiert, wobei die Natriumkarbonatkonzentration in der Mutterlauge der Kaliumkarbonatkonzentration deutlich unterhalb der jeweiligen Sättigungsgrenze gehalten wird.

Die Kristallisation des Doppelsalzes wird im Vakuum durchgeführt.

Erfindungsgemäß wird die Feststoffkonzentration in der Doppelsalzkonzentration durch Rückführung eines Teils des abgetrennten Doppelsalzes auf 10–30 Gewichts-% angehoben.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäß die Kaliumkarbonat-1,5-Hydratkristalle durch Waschen mit konzentrierter Kaliumkarbonatlösung von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Diese verdrängte Mutterlauge wird in die Kaliumkarbonatkristallisation zurückgeführt.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß die Doppelsalzkristallisation kontinuierlich durchgeführt.

Überraschenderweise ergaben Untersuchungen des Löslichkeitssystems, daß bei hohen Temperaturen die Löslichkeit des Natriumkarbonats stark abnimmt und umgekehrt die Löslichkeit von Kaliumkarbonat deutlich zunimmt. Durch Kombination von mehreren Prozeßstufen bei verschiedenen Temperaturen läßt sich damit eine Trennung der Karbonate durch eine gezielte Kristallisation und Abtrennung des Doppelsalzes Kaliumnatriumkarbonat bewirken.

Anhand des exemplarischen Anlagenschemas wird die Erfindung im folgenden näher erläutert.

Eine konzentrierte Kaliumkarbonatlösung a aus der Umsetzung von Kalilauge mit Kohlendioxid gelangt mit einem Teilstrom f in einen Behälter 1, der als Mischgefäß ausgebildet ist. Von dort wird ein Lösungsstrom i in einen Verdampfer 2 geführt, der gleichzeitig auch als Kristallisor fungiert. Der Strom des bei der Eindampfung der Lösung entzogenen Wassers ist mit b bezeichnet. Die Löslichkeit des Natriumkarbonats in der Mutterlauge bleibt während dieser Eindampfung stets gewährleistet; zweckmäßigerweise wird dessen Konzentration in einem sicheren Abstand unterhalb der Sättigungsgrenze gehalten. Es empfiehlt sich, dabei im Vakuum zu arbeiten bei Siedetemperaturen im Bereich 30–60°C.

Die im Kristallisor 2 gebildete Suspension k, bestehend aus Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat-Kristallen und Mutterlauge, wird in einer Abtrenneinrichtung 3 in eine kristallfreie Mutterlauge m und eine Suspension l mit einem Verhältnis Kristall/Flüssigkeit von l oder größer aufgetrennt.

Dabei kann mit Hydrozyklonen, Eindickern, Filtern oder anderen Trennapparaten gearbeitet werden. Die Kristallsuspension l wird zweckmäßig in der Wascheinrichtung 6 im Gegenstrom mit einem Teilstrom g der Frischlösung a zur Verdrängung der an dem Kristallat haftenden Mutterlauge gewaschen. Dabei wird die Waschlösung fortlaufend als Strom h in den Behälter l zurückgeführt. Das Verhältnis von Waschlösung zur Kristallmasse liegt typischerweise in dem Bereich 0,1–2,0. Die Wascheinrichtung 6 zum Waschen der Kristalle kann ein Eindicker mit Waschlösungszufuhr im Gegenstrom zur Bewegungsrichtung der Kristalle sein. Aber auch eine Hintereinanderschaltung von mehreren Trenneinrichtungen wie beispielsweise Hydrozyklone können dazu verwendet werden. Auch eine Kristallwaschung auf der Trenneinrichtung 7 ist möglich. Die aus der Wascheinrichtung 6 entnommene Suspension r wird schließlich mit der Trenneinrichtung 7, welche als Zentrifuge oder als Filter ausgebildet sein kann, in Flüssigkeit p und Kristallmasse d getrennt. Der Flüssigkeitsstrom p wird in gleicher Weise wie die Waschlösung h in den Behälter l zurückgeführt (vereinigter Lösungsstrom q).

Ein Teilstrom, der eine Na_2CO_3 -Konzentration unterhalb der Sättigung aufweisenden Mutterlauge wird in einem Verdampfungsapparat 4 bei einer deutlich höheren Temperatur (z. B. 90–150°C) als im Verdampfer 2 soweit eingedampft, daß eine Kristallisation von Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat nicht stattfindet. Der Wasserdampfstrom c wird abgeführt. Bei 100°C liegt die Gleichgewichtskonzentration für die Existenz des Doppelsalzes Kaliumnatriumkarbonat neben dem Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat bei 59,3% K_2CO_3 und 1,9% Na_2CO_3 . Als Folge der sinkenden Löslichkeit von Na_2CO_3 kristallisiert das Doppelsalz aus. Diese Kristallisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden; bei großen Mengen Mutterlauge m empfiehlt sich ein kontinuierlicher Betrieb. Die entstehende Suspension n wird in einer Trenneinrichtung 5, die als Filter oder als Zentrifuge ausgebildet sein kann, in den Lösungsstrom (Mutterlauge), o, der in den Behälter l zurückgeführt wird, und das Doppelsalz t aufgetrennt.

Zur Anhebung der Feststoffkonzentration für eine gezielte Kristallisation wird vorteilhaft eine Menge s des abgetrennten Doppelsalzes t in den Kristallisor 4 zurückgeführt. Der restliche Teil e des Doppelsalzes t wird fortlaufend aus dem Prozeß ausgeschleust.

Diese Verfahrensweise stellt sicher, daß alles Natriumkarbonat als Doppelsalz $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ ausgetragen wird. Pro Gewichtseinheit Na_2CO_3 werden nur noch 1,3 Gewichtsteile K_2CO_3 ausgetragen. Damit wird der Verlust an Kaliumkarbonat auf weniger als $1/12$ des Wertes erniedrigt, der ohne diese Doppelsalzkristallisation erreichbar wäre. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist darin zu sehen, daß auch billige Rohprodukte zum Einsatz kommen können, die einen höheren Natriumgehalt aufweisen. Darüber hinaus gewährleistet dieses Verfahren, daß eine ausgezeichnete Kaliumkarbonatqualität erzeugt wird, weil bei der Kristallisation ein genügender Sicherheitsabstand bis zur Ausfällung des Doppelsalzes eingehalten werden kann. In der Eindampfung 2 wird eine so niedrige Na_2CO_3 -Konzentration eingestellt, daß mit Sicherheit keine $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ -Kristallisation das Produkt verschlechtern oder zu Verkrustungen führen kann. Der Umstand, daß eine größere Lösungsmenge im Kreislauf gefahren wird, verschlechtert die Ausbeute in keiner Weise. Durch die Kristallwäsche mit Frischlösung, d. h. mit der am wenigsten verunreinigten Lösung wird ein zusätzlicher Reinigungseffekt erzielt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

Beispiel

140 kg einer Lösung, die 76 kg Kaliumkarbonat, 2,66 kg Natriumkarbonat und 62,34 kg Wasser enthält, wurden bei 326 K im Vakuum eingedampft. Die entstandene Suspension wurde mit einer Zentrifuge getrennt und 36,2 kg feuchtes Produkt erhalten. Die chemische Analyse ergab eine Zusammensetzung von 82,3% K_2CO_3 , 0,18% Na_2CO_3 und 17,52% H_2O . Nach Waschung des Produktes mit 10 kg der Frischlösung auf der Zentrifuge ergab die Analyse 82,5% K_2CO_3 , 0,07% Na_2CO_3 und 17,43% H_2O . Durch Anmischen mit einer gesättigten, reinen K_2CO_3 -Lösung in einem Massenverhältnis von 1 konnte sogar ein Produkt von 0,04% Na_2CO_3 erzeugt werden.

10 kg der bei der Abtrennung des Kaliumkarbonat-1,5-Hydrates erhaltenen Mutterlauge wurden im Vakuum bei 376 K eingedampft. Es wurden 1,1 kg Wasser verdampft und 8,9 kg Suspension erhalten. Nach Abtrennung des Kristallises von der Mutterlauge ergab die chemische Analyse des feuchten Kristallises 56% K_2CO_3 , 41,5% Na_2CO_3 und 2,5% H_2O . Die Zusammensetzung der Mutterlauge war 58,8% K_2CO_3 , 1,8% Na_2CO_3 und 39,4% H_2O . Die Mutterlauge ist damit zur weiteren Kaliumkarbonat-1,5-Hydrat-Kristallisation geeignet. Der Verlust an K_2CO_3 betrug damit 1,35 kg je kg Na_2CO_3 .

