



PATENTSCHRIFT 141 298

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 141 298 (44) 23.04.80 3(51) C 01 B 33/10
(21) WP C 01 B / 210 727 (22) 31.01.79

(71) siehe (72)

(72) Kerscher, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Kölling, Wolfgang, Dipl.-Chem.;
Marotz, Günther, Dipl.-Ing.; Schultheis, Walter; Wolf from,
Walter, Obering., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiewerk Coswig, BfN, 4522 Coswig

(54) Verfahren zur Verbesserung des Abscheidegrades bei der
Absorption SiF_4 -haltiger Abgase

(57) Der Abscheidegrad SiF_4 -haltiger Abgase bei der
Absorption in wäßriger Hexafluorokieselsäure in einer
Schlitzbodenkolonne nach DD-PS 67 408 läßt sich erheblich
verbessern, wenn die Verteilung der Umlaufsäure im oberen Teil
der Schlitzbodenkolonne unterhalb des Bereiches der
Gaseinschnürung erfolgt, wobei ein Mitreißen von Säuretröpfchen in
das Abgas weitgehend verhindert wird und die zur Aufrechterhaltung
der Hexafluorokieselsäurekonzentration benötigte Frischwassermenge
in der Abgasleitung versprüht und zusammen mit den Resttröpfchen
mit Hilfe eines Naßzyklons abgeschieden und der Umlaufsäure
zugeführt wird. - Fig.1 -



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Abscheidegrades bei der Absorption SiF_4 -haltiger Abgase.

Bei der Herstellung von Phosphatdüngemitteln durch schwefelsauren Aufschluß von Rohphosphaten (Fluorapatiten) fallen große Mengen an SiF_4 -haltigen Abgasen an, die wegen ihrer toxischen Eigenschaften aus lufthygienischen Gründen möglichst vollständig vom Fluoranteil befreit werden müssen. Andererseits stellt das in den Abgasen enthaltene Fluor einen wertvollen Rohstoff für die Gewinnung von Hexafluorokieselsäure, einem wichtigen Ausgangsstoff für die Herstellung technisch wertvoller Fluorverbindungen dar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach DD-PS 67 408 ist es bekannt, siliziumtetrafluoridhaltige Abgase aus der Phosphatdüngemittelindustrie in wäßriger Hexafluorokieselsäurelösung in Schlitzbodenkolonnen zu absorbieren, wobei der Absorptionsvorgang in Sprudelschichten über Schlitzböden mit ungewöhnlich hohen freien Flächen unter gleichzeitigem Umpumpen großer Mengen an Absorptionslösung erfolgt.

Bei der industriellen Durchführung dieses Verfahrens hat sich gezeigt, daß der kontinuierliche Absorptionsprozeß für die in den Abgasen enthaltenen Fluorverbindungen zwar störungsfrei ohne Anbackungen von Kieselsäure auf den Schlitzböden durchgeführt werden kann, der F-Gehalt der so gereinigten Abgase mit einem Gehalt von 70 - 100 mg SiF_4/m^3

noch relativ hoch ist. Solche Fluorwerte entsprechen nicht mehr den zunehmend strengeren Anforderungen des Umweltschutzes an die Phosphatdüngemittelindustrie. Nach Empfehlungen der UN-Organisation für industrielle Entwicklung UNIDO soll der Gehalt derartiger Abgase an Fluor den Wert von max. 15 mg/m^3 nicht überschritten werden.

Der Nachteil der Absorptionsweise nach DD-PS 67 408 liegt darin, daß selbst bei einer optimalen Prozeßführung der Restgehalt der Abgase an Fluor nicht geringer sein kann, als der Dampfdruck der als Umlaufsäure verwendeten Hexafluorokieselsäurelösung dies zuläßt. Deshalb wurde bereits vorgeschlagen, den Absorptionsprozeß in mehreren hintereinander geschalteten Absorptionskolonnen durchzuführen, wobei zur Senkung des Dampfdruckes eine Kühlung der Abgase erfolgen soll (DD-PS 88 078). Dabei erfolgt in den nachgeschalteten Kolonnen eine Nachabsorption von Siliziumtetrafluorid, welches auf Grund des hohen Dampfdruckes in der vorhergehenden Kolonne nicht absorbiert wurde. Die nachgeschalteten Absorber werden dabei wiederum im Umlauf mit einer hexafluorokieselsäurehaltigen Absorptionssuspension beaufschlagt, deren Konzentration an H_2SiF_6 sich aus der Durchbruchkonzentration der vorhergehenden Stufe ergibt. Der in der letzten Kolonne eines derartigen Systems durch Zugabe von Wasser in die Pumpenvorlage erzeugte Überlauf an Hexafluorokieselsäurelösung wird jeweils über die Pumpenvorlagen den vorhergehenden Absorptionsstufen zugeführt, so daß zwischen den einzelnen Absorptionstürmen eine Anreicherung der Hexafluorokieselsäurelösungen an H_2SiF_6 erfolgt. Die Anzahl der Türme, die für eine praktisch vollständige Absorption der SiF_4 -haltigen Abgase notwendig sind, ergibt sich aus der gewünschten Hexafluorokieselsäurekonzentration im obersten Turm und dem Konzentrationsgradienten zum jeweils nachfolgenden Turm. In der Praxis hängt dieser Gradient zwischen den sich in den einzelnen Türmen einstellenden Hexafluorokieselsäurekonzentrationen nicht nur von thermodynamisch bedingten Durchbruchkonzentration an SiF_4 ab, sondern wird darüber hinaus wesentlich auch durch das Mitreißen von Säuretröpfchen von einem Absorptionsturm in den anderen bestimmt, so daß die Effektivität eines solchen Systems durch einen unerwünschten Konzentrationsausgleich zwischen den einzelnen separaten Kreisläufen verringert wird. Um diesen Konzentrationsausgleich zwischen mehreren hintereinander geschalteten Absorptionstürmen bei der Absorption SiF_4 -haltiger Abgase zu vermeiden, wurde bereits vorgeschlagen, bei diesem Prozeß

zwei Absorptionsstufen in eine Kolonne zu verlegen, wobei jede der beiden Absorptionslösungen mit einer Umlaufsuspension berieselt wird. Dabei wird ein Mitreißen von Tröpfchen von einem Kolonnenteil in den anderen durch ein System abgedeckter Berieselungspfeifen weitgehend verhindert (DD-PS 128 694).

Unter diesen Bedingungen ist jedoch der Aufbau sehr hoher Kolonnen mit mehr als 8 Kolonnenböden notwendig, um die SiF_4 -haltigen Abgase auf einen maximalen F-Gehalt von 15 mg/m^3 , wie er von der UNIDO als oberer Richtwert gefordert wird, zu reinigen.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, in einem einstufigen Absorptionsverfahren unter Verwendung einer Schlitzbodenkolonne nach DD-PS 67 408 den Abscheidegrad des SiF_4 unter gleichzeitiger Gewinnung einer technisch verwertbaren Hexafluorokieselsäure auf einen Wert von max. 15 mg F/m^3 zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß zur Unterdrückung des Mitreißens von Tröpfchen aus den oberen Sprudelschichten in die Abgasleitung die Verteilung der Umlaufsäure unterhalb des Bereiches der Gaseinschnürung erfolgt und die zur Einhaltung der Hexafluorokieselsäurekonzentration benötigte Menge an Verdünnungswasser nicht wie in der Patentbeschreibung der DD-PS 67 408 angegeben in den Turmsumpf eingespeist wird, sondern in der Abgasleitung vor einem nachgeschalteten Naßzyklon, der zur Beseitigung der letzten Reste an mitgerissenen Tröpfchen dient, versprüht und mit den Resttröpfchen zusammen im Naßzyklon abgeschieden und der Umlaufsäure zugeführt wird. Die erfindungsgemäße Verteilung der Umlaufsäure unterhalb des Bereiches der Gaseinschnürung steht dabei im Gegensatz zu der Anordnung der Säureverteilung, wie sie der Patentbeschreibung (Figur) der DD-PS 67 408 zu entnehmen ist, nicht unmittelbar unterhalb der Abgasleitung, sondern unterhalb des Bereiches der Gaseinschnürung, dessen Mindestentfernung h vom Gasaustritt durch folgende Beziehung gegeben ist.

$$h = \frac{D_K + D_L}{2 \tan}$$

Dabei ist h = Mindestentfernung vom Gasaustritt bis zum Säureverteilungsboden

D_K = Durchmesser der Absorptionskolonne

D_L = Durchmesser der Abgasleitung

α = Ablöswinkel der Säuretröpfchen

Der Ablöswinkel α ist wiederum abhängig von der Gasgeschwindigkeit im Turm und wurde für verschiedene Gasgeschwindigkeiten experimentell bestimmt. Hierbei ergibt sich zwischen der Gasgeschwindigkeit im Turm und dem Ablöswinkel für die Tröpfchen folgender Zusammenhang.

$W_K = 3 \text{ m/s}$	$\alpha = 25^\circ$	$\tan \alpha = 0,465$
$W_K = 2,5 \text{ m/s}$	$\alpha = 30^\circ$	$\tan \alpha = 0,576$
$W_K = 1,5 \text{ m/s}$	$\alpha = 45^\circ$	$\tan \alpha = 1,000$

Diese erfindungsgemäße Beziehung zur Kennzeichnung des Bereiches der Gaseinschnürung ist dabei für die Bereiche des Verhältnisses von Kolonnenquerschnitt zum Querschnitt der Abgasleitung von 4 : 1 bis 6 : 1 gültig.

In der Figur 1 ist der Bereich der Gaseinschnürung, in dem die unerwünschte Tröpfchenablösung erfolgt, sowie der Ablöswinkel der Tröpfchen dargestellt.

Unter den erfindungsgemäßen Bedingungen der Anordnung der Flüssigkeitsverteilung unterhalb der Höhe h , die den Bereich der Gaseinschnürung kennzeichnet, beträgt der mitgerissene Tröpfchenanteil weniger als 1 % der Umlaufsäure, während bei der Anordnung der Flüssigkeitsverteilung innerhalb des Gaseinschnürungsbereiches, wie dies z. B. bei dem in der DD-PS 67 408 dargestellten Absorber der Fall ist, bis zu 10 % der Tröpfchen in die Abgasleitung mitgerissen werden. Bei einer zweistufigen Verfahrensweise führt dieses unerwünschte Tröpfchenmitreißen dann zu einem weitgehenden Konzentrationsausgleich zwischen den hintereinander geschalteten Absorptionskolonnen und damit zu einer wesentlichen Verringerung des Abscheidegrades. Erfindungsgemäß wird der von der UNIDO postulierte maximale Gehalt F-haltiger Abgase der Düngemittelindustrie unter gleichzeitiger Gewinnung einer technisch

verwertbaren Hexafluorokieselsäure bereits bei einstufiger Verfahrungsweise erreicht, wenn man die Säureverteilung erfindungsgemäß unterhalb der Gaseinschnürung vornimmt und die so mögliche Minimierung des Tröpfchenausstrages mit einer Versprühung des Prozeßwassers in der Abgasleitung koppelt, anschließend die Abscheidung der Resttröpfchen mit dem versprühten Prozeßwasser in einem der Absorption nachgeschalteten Naßzyklon vornimmt und die abgeschiedene Flüssigkeit der Umlaufsäure zuführt.

Auf diese Weise ist es möglich, in einer einstufigen Schlitzbodenkolonne nach DD-PS 67 408 ein SiF_4 -haltiges Abgas aus der Superphosphatherstellung auf einen Restfluorgehalt unter 10 mg/m^3 zu reinigen und gleichzeitig eine technische Hexafluorokieselsäure mit einem H_2SiF_6 -Gehalt von mindestens 10 % zu gewinnen.

Die Erfindung soll nunmehr anhand eines Ausführungsbeispiels in Zusammenhang mit der Figur 1 erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

$10\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ SiF_4 -haltiges Abgas aus der Superphosphatproduktion mit einem Gehalt von 10 g F/m^3 treten bei 1 in die als Absorptionsvorrichtung dienende Schlitzbodenkolonne A ein und werden nacheinander durch 4 Schlitzböden (nach DD-PS 67 408) geleitet und treten durch den Gasaustritt 2 aus, dessen Querschnitt sich zum Querschnitt der Kolonne wie 1 : 5 verhält. Hexafluorokieselsäure mit einer Konzentration von 10 % H_2SiF_6 gelangt aus dem Turmsumpf C in einer Menge von $50 \text{ m}^3/\text{h}$ mittels Kreiselpumpe D bei 3 in den oberen Kolonnenteil und fließt über die Verteilerplatte E nacheinander über die Schlitzböden ab. Die Säureverteilerplatte E befindet sich unterhalb des Bereiches der Gaseinschnürung. Diese Gaseinschnürung beginnt in einer Höhe von 0,6 m unterhalb des Ausaustrittes entsprechend einem Ablösewinkel der Säuretröpfchen von 30° . Die behandelten Gase treten bei 2 aus der Schlitzbodenkolonne aus und gelangen über die Abgasleitung F in den Naßzyklon G und von dort in den Abgaskamin. Das zur Aufrechterhaltung der H_2SiF_6 -Konzentration in der Umlaufsäure benötigte Frischwasser in einer Menge von $1,3 \text{ m}^3/\text{h}$ wird bei 4 in die Abgasleitung geleitet, versprüht und zusammen mit den mitgerissenen Resttröpfchen aus dem Absorber abgeschieden sowie über die Abflußleitung H in den Turmsumpf C

zurückgeführt. Die aus dem Naßabscheider G austretenden Gase besitzen einen F-Gehalt von 7 mg/m^3 . Über den Überlauf I fließt kontinuierlich eine 10 %ige Hexafluorokieselsäurelösung als Produktions-säure ab.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Verbesserung des Abscheidegrades bei der Absorption SiF_4 -haltiger Abgase in einer stabilen Sprudelschicht aus wäßriger Hexafluorokieselsäure in einer Vorrichtung, bestehend aus einer Schlitzbodenkolonne und einem nachgeschalteten Naßzyklon, dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilung der Hexafluorokieselsäurelösung im oberen Teil der Schlitzbodenkolonne unterhalb des Bereiches der Gaseinschnürung erfolgt und die zur Aufrechterhaltung der Hexafluorkieselsäurekonzentration benötigte Menge an Verdünnungswasser in der Abgasleitung versprüht, zusammen mit etwa mitgerissenen Hexafluorokieselsäuretröpfchen in einem nachgeschalteten Naßzyklon abgeschieden und der Absorptionssäure zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite . Zeichnung .

210 727

