



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHEIN

(19) DD (11) 220 583 A1

4(51) C 01 B 7/03

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 259 044 7

(22) 30.12.83

(44) 03.04.85

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

(72) Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Maurer, Bruno, Dipl.-Ing.; Staufenbiel, Werner, Dipl.-Ing.; Tober, Richard; Hesse, Dieter, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von reiner konzentrierter Salzsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reiner Salzsäure mit mindestens 30 % HCl Gehalt aus vorzugsweise unterazeotroper wäßriger Salzsäure, die bei der MgO-Herstellung durch thermische $MgCl_2$ -Spaltung anfällt. Das Ziel ist die Veredlung dieser verdünnten Säure bei niedrigem Energieverbrauch und geringer Umweltbelastung. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Teil der verdünnten Säure mit festem $CaCl_2$ oder Kalziumchloridhydrat oder -schmelze gemischt und destilliert wird und das entstehende HCl-Glas mit dem verbleibenden Teil an Dünnsäure absorbiert wird. Das Sumpf wird neutralisiert und durch Wasserentzug das Kalziumchlorid regeneriert. Die Erfindung kann bei der MgO-Herstellung zur Verwertung der anfallenden verdünnten HCl-Säure angewendet werden.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von reiner konzentrierter Salzsäure

5 Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reiner konzentrierter Salzsäure aus verdünnter unterazeotroper Salzsäure. Hauptanwendungsgebiet der vorliegenden Erfindung ist die Verwertung und Veredlung der
10 bei der Magnesiumoxidherstellung durch thermische Magnesiumchloridsplaltung als Nebenprodukt anfallenden verdünnten Salzsäure.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

15 Die Herstellung von reiner, mindestens 30-prozentiger Salzsäure hoher Reinheit erfolgt in der chemischen Industrie bisher ausschließlich durch Verbrennung von Chlor und Wasserstoff sowie anschließende Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffgases im möglichst reinem Wasser zu
20 einer konzentrierten reinen Salzsäure.

(Matthes/Wehner, Anorganisch-technische Verfahren, Leipzig 1964)

Dieses Verfahren ist an eine Chlorverbrennung gebunden und eignet sich nicht zur Konzentrierung einer verdünnten
25 Salzsäure, wie sie bei der thermischen Magnesiumchloridsplaltung als Nebenprodukt anfällt. Die durch adiabatische Absorption aus dem HCl-haltigen Spaltgas herstellbare

verdünnte, etwa 18-prozentige unterazeotrope Salzsäure
läßt sich in dieser verdünnten Form nicht allgemein ver-
wenden und muß aufkonzentriert werden. Wegen der Existenz
des azeotropen Punktes ist das durch einfache Destilla-
tion nicht möglich.

Es ist ein Verfahren bekannt, bei dem durch Zwischenschal-
tung eines mit Magnesiumchloridlösung beaufschlagten
Waschturmes eine merkliche Reduzierung des H_2O -Gehaltes
im Spaltgas erfolgt, so daß bei der anschließenden iso-
thermen Absorption eine überazeotrope Salzsäure und unter
Verwendung eines genügend kalten Kühlwassers sogar eine
konzentrierte Salzsäure gewonnen werden kann. Diese Salz-
säure genügt jedoch wegen ihres Salzgehaltes nicht den
Qualitätsanforderungen und ist einer "Verbrennungssalz-
säure" nicht gleichwertig.

Es ist weiterhin bekannt, verdünnte Salzsäure durch
Destillation in Gegenwart von konzentrierter Magnesium-
chloridlösung zu HCl -Gas und entsprechend verwässerter
Magnesiumchloridlösung destillativ aufzuarbeiten. Auch
ein Verfahren, bei dem anstelle von Magnesiumchloridlösung
Kalziumchloridlösung zum Einsatz kommt, ist bekannt.
Beide Verfahren beruhen auf einer Verschiebung des Azeo-
trops HCl/H_2O in Gegenwart von leichtlöslichen Salzen.
Dabei muß der gesamte in der zu konzentrierenden Säure
enthaltene Chlorwasserstoff als Gas ausgetrieben werden,
bei entsprechender Verwässerung der eingesetzten Salzlö-
sung. Es gibt Vorschläge, diese verwässerten Lösungen durch
Verdampfen zu konzentrieren und erneut zu verwenden, dar-
aus resultiert jedoch ein Prozeß, bei dem die gesamte HCl -
Säure und das gesamte Wasser letztendlich verdampft werden
müssen und der außerdem durch einen Zwangsanfall von
sauren beziehungsweise sauren und salzhaltigen Abwässern
und durch erhebliche HCl -Verluste belastet wird.

35 Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Nachteile der bisherigen

Verfahren zur Aufarbeitung verdünnter unterazeotroper Salzsäure zu beseitigen und die insbesondere bei der Magnesiumchloridspaltung anfallende verdünnte Salzsäure durch Veredlung zu einer der nach dem Verbrennungsverfahren von Wasserstoff und Chlor hergestellten Salzsäure in Qualität gleichkommenden reinen konzentrierten Säure zu verwerten. Damit werden sowohl die Ökonomie des Herstellungsverfahrens verbessert als auch der Energieverbrauch und die Umweltbelastung reduziert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges, energiesparendes und nicht durch zwangsweisen Anfall saurer oder salzhaltiger Abwässer belastetes Herstellungsverfahren für eine konzentrierte Salzsäure aus verdünnter Salzsäure zu finden, das geeignet ist, die durch adiabatische HCl-Absorption bei der Magnesiumoxidherstellung durch thermische Magnesiumchloridspaltung als Nebenprodukt anfallende nicht marktfähige Salzsäure zu veredeln.

Es wurde gefunden, daß es möglich ist, nur eine Teilmenge der anfallenden verdünnten Salzsäure destillativ aufzuarbeiten, während der Restanteil ohne Energieaufwand durch Absorption des bei der Destillation anfallenden HCl-Gases in die konzentrierte Form überführt werden kann. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe also dadurch gelöst, daß die zu konzentrierende verdünnte Salzsäure in zwei Anteile aufgeteilt wird, ein Teilstrom einer Destillation mit Kalziumchlorid, Kalziumchloridhydrat oder Kalziumchloridhydratschmelze unterzogen wird und das dabei gebildete HCl-Gas mit dem anderen Teilstrom und Wasser in einem Absorber zu reiner konzentrierter Salzsäure absorbiert wird, während die bei dieser Arbeitsweise anfallende nur schwach HCl-haltige Kalziumchloridlösung, die aus dem Wasseranteil der Salzsäure

und dem zugesetzten Kalziumchlorid besteht, neutralisiert und ohne Anfall zu neutralisierender saurer Kondensate wieder zu festen oder geschmolzenem Kalziumchlorid regeneriert wird.

- 5 Es wurde auch gefunden, daß der Anfall von Kondensaten mit hohem Gehalt an Salzsäure und mitgerissenen gelösten Salzen vermieden werden kann, wenn man vom vorzugsweise empfohlenen Magnesiumchlorid oder auch von den bisher verwendeten Kalziumchloridlösungen als Hilfsstoff auf
- 10 hochkonzentriertes festes oder geschmolzenes Kalziumchlorid übergeht und eine CaCl_2 -Konzentration der aus dem Kolonnensumpf austretenden Lösung von mehr als 40 Prozent aufrechterhält, was im Gegensatz zur Verwendung von MgCl_2 - oder CaCl_2 -Lösungen bei Verwendung möglichst
- 15 wasserarmer Salzzusätze möglich ist. Unter diesen erfindungsgemäßen Bedingungen ist sowohl die Menge als auch die HCl -Konzentration des Kolonnensumpfes so gering, daß die Neutralisation desselben vor der Wiederaufkonzentrierung leicht möglich ist und beim anschließenden Wasser-
- 20 entzug der nunmehr neutralen oder leicht basischen CaCl_2 -Lösung keine Kondensate oder Abwässer anfallen, die infolge ihres Säurecharakters Probleme verursachen. Der auftretende HCl -Verlust kann praktisch vernachlässigt werden.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren besteht aus folgenden Verfahrensschritten:
1. Vermischung des zu konzentrierenden Anteils der verdünnten Salzsäure vor oder in einer Destillationskolonne mit festem Kalziumchlorid, Kalziumchlorid-
 - 30 hydrat oder -hydratschmelze
 2. Destillative Trennung des entstehenden Gemisches in HCl -Gas und mindestens 40 Prozent CaCl_2 enthaltende flüssige Phase
 3. Absorption des HCl -Gases mit der zweiten Teilmenge der
 - 35 verdünnten Säure und geringen Wassermengen in einem Absorber

4. Regenerierung des festen oder geschmolzenen Kalziumchlorids oder -hydrats aus der durch Zusatz von Kalziumhydroxid oder Kalziumoxid neutralisierten CaCl_2 -Lösung durch Verdampfung des Wassers in geeigneten Apparaten.

Derartige geeignete Apparate sind entweder drucklose einstufige Eindampfapparate, Tauchbrenner oder Sprühbeziehungsweise Wirbelbettrockner.

- 10 Dabei ist es möglich, die durch Eindampfung erzeugte Hydratschmelze durch Einsatz einer Kühlwalze zu verfestigen und in Form von CaCl_2 -Schuppen mit etwa 70 Prozent CaCl_2 -Gehalt dem Destillationsprozeß zuzuführen, oder durch die Verdüsung der neutralisierten Lösung in
15 Sprüh- oder Wirbelbettrocknern 90 bis 95-prozentiges festes Kalziumchlorid zu erzeugen.

- Es ist aber ebenso möglich, die flüssige Hydratschmelze, deren Wassergehalt möglichst gering sein soll, ohne Verfestigung in den Prozeß der HCl -Destillation zurückzuführen. In diesem Fall werden unter 70 Prozent CaCl_2
20 liegende Konzentrationen bevorzugt.

- Ein wesentlicher Vorteil jeder dieser Ausführungsformen der Erfindung ist die vergleichsweise zu bekannten Verfahren geringe Wasserverdampfung, da bis zu 50 Prozent
25 der zu konzentrierenden verdünnten Salzsäure direkt in der Absorption eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiele:

- Die Erfindung soll nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.
30

Ausführungsbeispiel 1

- 7,5 t 18-prozentige Salzsäure werden mit 6 t 90 prozentigem CaCl_2 -Pulver vermischt und in eine Vakuumdestillationskolonne eingeleitet. In dieser entsteht 95-prozentiges HCl -Gas.
35

Den Sumpf verläßt eine Lösung, bestehend aus 5400 kg CaCl_2 , 5 kg HCl , 6680 kg H_2O . Das HCl -Gas wird mit 6800 kg 18-prozentiger Salzsäure und 300 kg Wasser, das vorher im Restgaswäscher zur Niederschlagung der HCl -haltigen Restgase aus dem Absorptionsprozeß verwendet wurde, absorbiert, wobei 8515 kg 30-prozentige Salzsäure gewonnen werden. Durch Zusatz von Kalziumhydroxid zum Sumpfprodukt wird die freie Salzsäure neutralisiert und durch Verdampfung von 6080 kg Wasser in einem Wirbelbettrockner das enthaltene CaCl_2 zu festem 90-prozentigem Kalziumchlorid regeneriert.

Ausführungsbeispiel 2

7,5 t 18-prozentige Salzsäure werden mit 8,5 t CaCl_2 -Schuppen mit 70 Prozent CaCl_2 -Gehalt in analoger Weise wie bei Beispiel 1 destilliert. Dabei werden 88-prozentiges HCl -Gas und eine Sumpflösung, bestehend aus 5950 kg CaCl_2 , 8517 kg H_2O und 10 kg HCl , gewonnen. Das HCl -Gas wird mit 300 kg Wasser und 6600 kg 18-prozentiger Salzsäure absorbiert, wobei 8423 kg 30-prozentige Salzsäure entstehen. Die Sumpflösung wird in einer drucklos arbeitenden Eindampfanlage nach erfolgter Neutralisation mit 8 kg CaO bei Eindampftemperaturen von 165 °C eingedampft und einer Kühlwalze aufgegeben, wobei 8,5 t CaCl_2 -Schuppen regeneriert werden. Die aus der HCl -Neutralisation resultierende CaCl_2 -Menge dient der Verlustdeckung.

Ausführungsbeispiel 3

7,5 t 18-prozentige Salzsäure wird mit 10 t CaCl_2 -Schmelze (64 Prozent CaCl_2) destilliert und auf diese Weise ein 86-prozentiges HCl -Gas erzeugt. Der aus 6400 kg CaCl_2 , 9532 kg H_2O und 12 kg HCl bestehende Sumpf wird durch Zusatz von 10 kg CaO neutralisiert und in einem gasbeheizten Tauchbrenner auf etwa 54 Prozent CaCl_2 und in einem anschließenden drucklosen Verdampfer bei einer Eindampfungstemperatur von 150 °C auf 64 Prozent CaCl_2 kon-

zentriert und in dieser Form in den Destillationsprozeß zurückgeführt. Das HCl-Gas wird mit 300 kg H₂O und 6496 kg 18-prozentiger Säure zu 8352 kg 30-prozentiger Salzsäure absorbiert.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von reiner konzentrierter Salzsäure mit mindestens 30 Prozent HCl-Gehalt aus verdünnter Salzsäure, vorzugsweise einer unter-azeotropen 18-prozentigen Säure aus einer thermischen Magnesiumchloridspaltung gekennzeichnet dadurch, daß eine Teilmenge der aufzukonzentrierenden Säure mit festem Kalziumchlorid oder Kalziumchloridhydrat oder Kalziumchloridhydratschmelze vermischt und die Mischung einer Trennkolonne aufgegeben wird, während die verbleibende Teilmenge mit geringen Wasseranteilen zur Absorption des im Trennprozeß entstehenden HCl-Gases dient und das für den Destillationsprozeß erforderliche Kalziumchlorid aus der bei diesem Prozeß gebildeten sauren Kalziumchloridlösung durch Neutralisation und anschließender Wasserverdampfung regeneriert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß der Wasserentzug durch Sprühverdampfung im Wirbelbett oder Sprühtrocknern erfolgt und das anfallende granuliert oder pulverförmige feste Kalziumchlorid in den Prozeß zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß der Wasserentzug in drucklos betriebenen Eindampfanlagen erfolgt und aus der erzeugten CaCl_2 -Hydratschmelze mittels einer Kühlwalze feste CaCl_2 -Schuppen hergestellt werden, die in den Prozeß zurückgeführt werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß der Wasserentzug in Tauchbrennerapparaten oder/und drucklos betriebenen Eindampfanlagen erfolgt und die gebildete Hydratschmelze direkt in den Prozeß zurückgeführt wird.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 5 gekennzeichnet dadurch, daß der Zusatz der CaCl_2 -Komponente in den Destillationsprozeß in einer Menge erfolgt, daß eine mindestens 40-prozentige CaCl_2 -Lösung den Kolonnensumpf verläßt.