



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 259 097 A3

4(51) C 01 F 11/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 01 F / 289 552 6	(22)	24.04.86	(45)	17.08.88
(71)	VEB Kombinat KALI, Schacht II, Sondershausen, 5400, DD				
(72)	Hoffmann, Franz-Rolf; Maurer, Bruno, Dipl.-Ing.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Trautwein, Detlef, Dipl.-Ing.; Schübl, Herbert, Dipl.-Ing.; Tober, Richard; Pfeiffer, Joachim, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung reiner Calciumchloridprodukte aus unteraceotroper magnesiumchloridhaltiger Salzsäure				

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung reiner Calciumchloridprodukte aus unteraceotroper magnesiumchloridhaltiger Abfallsalzsäure. Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht darin, sowohl aus $MgCl_2$ -verunreinigter unteraceotroper Salzsäure als auch aus magnesiumenthaltenden Kalkstein reine Calciumchloridprodukte herzustellen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Beseitigung des Magnesiums durch Hydroxidfällung mit einem Überschuß an festem Kalkhydrat bei einem pH-Wert von 10 bis 11,5 in der bei der Neutralisation der Salzsäure entstehenden $CaCl_2$ -Lösung vorgenommen und der entstandene Niederschlag durch eine Aufeinanderfolge weiterer Verfahrensschritte zum Endprodukt verarbeitet wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung reiner Calciumchloridprodukte aus unteraceotroper magnesiumchloridhaltiger Salzsäure durch Neutralisation dieser Säure mit reinem oder durch Magnesiumcarbonat verunreinigtem Kalkstein und Kalkhydrat, Fällung des Magnesiums als Hydroxid, Abtrennung des voluminösen Magnesiumhydroxides, Konzentrierung der Calciumchloridlösung von etwa 22 auf 48 Prozent und nachfolgende Weiterverarbeitung dieser Lösung zu festen Calciumchloridprodukten, insbesondere zu Calciumchlorid-Prills in Sprühfließbettapparaten, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hydroxidfällung mit einem Überschuß an Kalkhydrat bei pH-Werten von 10 bis 11,5 in der bei der Neutralisation der Säure entstehenden 22%igen Calciumchloridlösung vorgenommen wird, der ausgefallene Hydroxidniederschlag zusammen mit den unlöslichen Kalkbestandteilen und überschüssigem Kalkhydrat durch aufeinanderfolgende Anwendung von Schwerkraftklärern, Filterpressen und Kiesfilter von der Lösung getrennt und die bei der weiteren Verarbeitung dieser Lösung auftretenden Heizflächenverkrustungen durch eine Absenkung des pH-Wertes durch Säurezusatz vor der Eindampfung auf 6 bis 9 vermindert und HCl-Emissionen durch eine nachfolgende Wiederanhebung des pH-Wertes auf 6 bis 8,5 mittels Basenzusatz vor der Herstellung fester CaCl_2 -Produkte vermieden werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zur Verminderung der Heizflächenverkrustungen beim Eindampfen vorgenommene Absenkung des pH-Wertes vorzugsweise auf 7 bis 8 durch Zusatz von unteraceotroper 18%iger Salzsäure erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der zur Verhinderung der HCl-Emission beim Herstellungsprozeß fester Calciumchloridprodukte aus der nach dem Eindampfen resultierenden Lösung erforderliche Basenzusatz so erfolgt, daß vorzugsweise pH-Werte der Lösung von 7,5 bis 8 erreicht werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die nach der Fällung vorliegende Hydroxidsuspension zunächst in einem Schwerkraftklärer auf 25 bis 45 Prozent ihres Volumens eingedickt, der Klärerunterlauf in Filterpressen in einem abstoßfähigen Schlamm und das Filtrat getrennt und die gewonnene CaCl_2 -Lösung zur Feinreinigung einem Kiesfilter aufgegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung reiner Calciumchloridprodukte aus unteraceotroper magnesiumchloridhaltiger Abfallsalzsäure. Hohepure Calciumchloridlösung in einer Mindestkonzentration von 48 Prozent CaCl_2 wird zur Herstellung von festen Calciumchloridprodukten, insbesondere von Calciumchlorid-Prills hoher Reinheit verwendet. Der Ausgangsrohstoff ist eine unteraceotrope Salzsäure mit etwa 18 Prozent HCl, welche aus der thermischen Spaltung von Magnesiumchlorid resultiert und daher mit Magnesiumchlorid verunreinigt ist. Außerdem ist die Erfindung besonders geeignet, wenn magnesiumhaltige Kalke zum Einsatz kommen, die beim Neutralisieren von Salzsäure neben Calciumchlorid Magnesiumchlorid bilden.

Die Erfindung ist geeignet zur Herstellung eines besonders hochwertigen reinen Calciumchlorids mit Gehalten von <0,1 Prozent an wasserunlöslichen Bestandteilen und einem MgCl_2 -Gehalt von <0,05 Prozent aus unteraceotroper Abfallsäure, die wesentliche Mengen gelöstes Magnesiumchlorid als Verunreinigung enthält, welches ohne Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Endprodukt verunreinigen würde und weiterhin zu wesentlichen Prozeßstörungen führt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von Calciumchlorid aus unteraceotroper Salzsäure sind verschiedene Herstellungswege bekannt. Einmal besteht die Möglichkeit, die Säure nach US 235 7095 beziehungsweise GB 669 671 destillativ zu konzentrieren. Dabei wird eine reine konzentrierte Salzsäure erhalten, die nach bekannten Verfahren neutralisiert werden kann, wobei eine reine Calciumchloridlösung resultiert, da Verunreinigungen der unteraceotropen Salzsäure beim destillativen Reinigungs-/Konzentrierungsprozeß entfernt werden. Dieser Weg ist extrem energieaufwendig. Weiterhin besteht die Möglichkeit, nach DD WP 220 583 eine partielle Destillation durchzuführen, indem das destillativ gewonnene HCl-Gas in einem Teilstrom der unteraceotropen Salzsäure absorbiert wird. Danach verringern sich die Energiekosten, aber bei Verwendung verunreinigter unteraceotropen Salzsäure als Absorptionsmittel entsteht eine verunreinigte konzentrierte Salzsäure und damit bei deren Neutralisation eine dementsprechend verunreinigte Calciumchloridlösung. Schließlich ist es möglich, nach DD WP 223 429 die unteraceotrope Salzsäure zuerst zu neutralisieren, darauf die entstandene CaCl_2 -Lösung mittels Abwärme und/oder Abdampf zu konzentrieren und schließlich die so erhaltene konzentrierte Calciumchloridlösung zu festen Calciumchloridprodukten, vorzugsweise CaCl_2 -Prills, nach dem Verfahren der Granulation im Sprühfließbett, weiterzuverarbeiten. Auch bei diesem Verfahren führt üblicherweise eine verunreinigte unteraceotrope Salzsäure zu entsprechend verunreinigter Calciumchloridlösung und damit zu unreinen CaCl_2 -Produkten. Bei der Herstellungsweise nach DD WP 223 429 gelangt insbesondere das in der unteraceotropen Abfallsäure enthaltene Magnesiumchlorid als auch aus MgCO_3 -haltigem Kalkstein gebildetes MgCl_2 mit in die daraus durch Neutralisation hergestellte Calciumchloridlösung und verursacht bereits bei deren Konzentrierung, im besonderen Maße aber im Sprühfließbett dadurch Probleme, daß es anteilig hydrolytisch gespalten wird.

Dadurch bildet sich Salzsäure und es entstehen saure Abgase aber auch Magnesiumhydroxid, welches die Qualität der CaCl_2 -Prills beeinträchtigt und als wasserunlöslicher Rückstand in das Produkt gelangt. Auch nicht hydrolytisch zersetztes Magnesiumchlorid gelangt in die CaCl_2 -Prills und beeinträchtigt deren Verwendbarkeit für solche Verwendungszwecke, bei denen eine besonders hohe Reinheit gefordert wird. Nach bekannten Verfahren sind aus magnesiumchloridverunreinigter unteraceotroper Salzsäure und in verstärktem Maße bei Verwendung von magnesiumhaltigen Kalken zu deren Neutralisation bisher keine reine CaCl_2 -Lösung und damit keine reinen CaCl_2 -Produkte mit $<0,1$ Prozent Unlöslichem und $<0,05$ Prozent MgCl_2 -Gehalt herstellbar.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Verfahren zu schaffen, nach dem aus MgCl_2 -verunreinigter unteraceotroper Salzsäure und Kalkstein, der ebenfalls MgCO_3 -haltig sein kann, eine hochreine CaCl_2 -Lösung und hochreine feste CaCl_2 -Produkte hergestellt werden können, wodurch sowohl die Effektivität der CaCl_2 -Herstellung aus Salzsäure wesentlich verbessert, als auch die durch den MgCl_2 -Gehalt verursachten Prozeßstörungen vollständig vermieden werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unteraceotrope, mit Magnesiumchlorid verunreinigte Abfallsalzsäure mit Kalkstein, insbesondere MgCO_3 -haltigem Kalkstein zu neutralisieren und anschließend auf eine zur Herstellung fester CaCl_2 -Produkte, insbesondere CaCl_2 -Prills, geeignete Konzentration zu bringen und dabei das Magnesiumchlorid und andere störende feste oder gelöste Verunreinigungen aus der Lösung zu beseitigen, ohne daß dadurch Probleme in der Prozeßführung wie Verkrustung oder HCl -Bildung durch Hydrolyse auftreten können.

Es wurde überraschend gefunden, daß sich diese Zielstellung ohne Vorreinigung der Einsatzstoffe und bei Beibehaltung des Neutralisationsverfahrens allein dadurch erreichen läßt, daß der pH-Wert der bei der Neutralisation entstehenden CaCl_2 -Lösung in der erfindungsgemäßen, in der Folge näher beschriebenen Weise variiert wird. Die zu neutralisierende Abfallsäure wird zunächst in an sich bekannter Weise mittels stückigem Kalkstein in Neutralisationsbecken soweit neutralisiert, daß ein Restgehalt an freier Salzsäure von etwa 10 g/l resultiert. Es entsteht dabei eine dunkelgefärbte saure Calciumchloridlösung, die neben dem Magnesiumchlorid aus der Salzsäure und aus Magnesiumcarbonat noch die löslichen und unlöslichen Verunreinigungen des Kalksteines enthält.

Diese Lösung wird nun erfindungsgemäß mit einem solchen Überschuß an festem Kalkhydrat umgesetzt, daß nicht nur die restliche Säure neutralisiert wird, sondern daß auch das vorhandene Magnesiumchlorid zu Calciumchlorid und Magnesiumhydroxid umgewandelt wird. Die dabei entstandene Suspension enthält bis zu 40 Prozent ihres Volumens einen voluminösen Niederschlag aus unlöslichen Kalkbestandteilen und gefällten Hydroxiden und wird zuerst in Klärapparaten durch Schwerkraftklärung in einen klaren Überlauf und einen eingedickten Unterlauf getrennt, der mittels Filterpressen weiter entwässert wird. Der Überlauf des Klärapparates und das Filtrat der Filterpressen werden anschließend zwecks Feinreinigung über Kiesfilter gegeben. Es konnte ein Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der auf diese Weise hergestellte CaCl_2 -Lösung und dem MgCl_2 -Gehalt gefunden werden. Während neutrale oder alkalische Lösungen unterhalb pH 9 praktisch noch alles ursprünglich vorhandene Magnesiumchlorid gelöst enthalten ist, sind stärker alkalische Lösungen mit einem pH-Wert $> 10,5$ praktisch magnesiumfrei.

Experimentell wurde folgende Abhängigkeit des in der neutralisierten CaCl_2 -Lösung verbleibenden MgCl_2 -Restgehaltes gefunden:

pH-Wert	ppm MgCl_2
6	Ø 3 900
7	Ø 2 800
8	Ø 1 800
9	Ø 950
9,5	Ø 450
10	Ø 150
10,5	Ø 50
11	Ø 10

bei einer ursprünglichen Ausgangskonzentration der Lösung vor der Neutralisation von etwa 6000 ppm Magnesiumchlorid. Allerdings steigen auch die Schwierigkeiten der Stofftrennung durch das hohe Volumen der ausgeflockten Hydroxide.

In der erfindungsgemäßen Weise durch Anwendung von Schwerkraftklärrern, Filterpressen und Kiesfiltern gelingt es jedoch, aus diesen hochkonzentrierten Suspensionen eine klare Lösung zu gewinnen. Es ist also möglich, durch eine Anwendung eines ausreichenden Überschusses an Kalkhydraten, das Magnesium als Hydroxid zu fällen und erfindungsgemäß gemeinsam mit den Verunreinigungen des Kalksteines und Kalkhydraten abzutrennen.

Leider hat sich herausgestellt, daß auf diese Weise hergestellte CaCl_2 -Lösungen beim nachfolgenden Eindampfen sehr starke Verkrustungserscheinungen verursachen. Es konnte nun gefunden werden, daß diese Verkrustungserscheinungen stark pH-abhängig sind. Die Verkrustungen auf den Heizflächen der folgenden Eindampfstufe lassen sich weitgehend beseitigen, wenn durch nochmaligen Säurezusatz die Lösung auf einen pH-Wert von 6 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8, eingestellt wird. Daraus resultiert jedoch als neues Problem, daß beim Konzentrieren der CaCl_2 -Lösung von etwa 22 auf etwa 48%ige CaCl_2 -Konzentrationen eine Absenkung des pH-Wertes durch Hydrolyse auftritt, die etwa 2 bis 3 pH-Wert-Einheiten beträgt.

Dadurch entstehen wasserstoff- und chloridionenhaltige Lösungen, die im Sprüh-Fließbett zu sauren Abgasen führen.

Diese Schwierigkeiten können erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß eine erneute Änderung des pH-Wertes vorgenommen wird. Insgesamt ergibt sich zur Überwindung der auftretenden Schwierigkeiten folgendes erfindungsgemäße Verfahren.

Ausgehend von der üblicherweise hergestellten sauren Calciumchloridlösung, die aus der Neutralisation der unteraceotropen Salzsäure mit Kalkstein resultiert, wird durch Zusatz von festem Kalkhydrat die restliche Salzsäure neutralisiert, nach Erreichen des Neutralpunktes wird jedoch der Zusatz von Kalkhydrat fortgesetzt und unter Ausfällung des vorhandenen Magnesiums als Hydroxid eine alkalische Hydroxidsuspension mit einem pH-Wert von 10,5 bis 11,5 hergestellt. Diese alkalische Suspension wird nun erfindungsgemäß von festen Bestandteilen und ausgefallenen Hydroxiden nacheinander durch Klärapparate, Filterpressen und notwendigenfalls Kiesfilter unter Beibehaltung des hohen pH-Wertes getrennt. Danach wird durch Zusatz definierter Säuremengen der pH-Wert auf 6 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8, abgesenkt und die Lösung eingedampft. Es ist vorteilhaft, die im Prozeß selbst vorhandene unteraceotrope Salzsäure für diesen Zweck zu verwenden. Der Magnesiumchloridgehalt dieser Säure stört bei diesem Verwendungszweck nicht, da es infolge der relativ geringen Anwendungsmenge zu keiner Erhöhung des Mg-Gehaltes der CaCl_2 -Lösung in störendem Umfang führt. Es ist jedoch ebenso eine handelsübliche Salzsäure verwendbar. Bei der nachfolgenden Eindampfung der so behandelten CaCl_2 -Lösung tritt wegen der Konzentrationserhöhung eine erhebliche Hydrolyse auf, die zu deutlich sauren Lösungen führt. Die resultierende Lösung mit einem durch Hydrolyse erniedrigten pH-Wert von 5,0 bis 6,5 und etwa 48 Prozent CaCl_2 -Gehalt wird nun weiterhin erfindungsgemäß durch Basenzusatz, Alkalihydroxid oder Calciumhydroxid, vorzugsweise Natronlauge, auf einen pH-Wert von 6 bis 8,5 eingestellt. Diese Lösung verursacht nunmehr keine Emission von Salzsäure im Sprühfließbett.

Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet alle die Probleme, welche durch Magnesiumchlorid verursacht werden als auch die gravierenden Verkrustungs- und Emissionsprobleme bei der weiteren Eindampfung und Herstellung fester CaCl_2 -Produkte. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, eine sehr hohe Reinheit der CaCl_2 -Lösung und der daraus hergestellten CaCl_2 -Produkte zu gewährleisten. Andererseits treten weder extreme Verkrustungen noch HCl-Emissionen auf. Die Erfindung wird durch folgendes Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Ausführungsbeispiel

100t 18%ige Salzsäure mit 18,0 Prozent HCl, 0,6 Prozent MgCl_2 und 0,1 Prozent NaCl und KCl werden durch Reaktion mit etwa 25t stückigem Kalkstein, der etwa 2 Prozent MgCO_3 enthält, soweit neutralisiert, daß etwa noch 10g/l freie Salzsäure vorhanden sind. Die dunkel olivgrüne trübe Reaktionslösung wird nun mit 900kg Kalkhydrat neutralisiert und die restliche Säure zu Calciumchlorid umgesetzt. Nun wird soviel festes überschüssiges Kalkhydrat zugegeben, bis der pH-Wert auf mindestens 10,5 gestiegen ist. Dazu ist je nach Qualität des verwendeten Kalkhydrates insgesamt eine Menge von etwa 750kg notwendig. Die Temperatur soll zwischen 40 und 60°C liegen. Nunmehr wird die entstandene Suspension aus etwa 22,5%iger CaCl_2 -Lösung, gefällten voluminösen Hydroxiden und festen Kalkverunreinigungen sowie etwaigem nicht umgesetztem Kalkhydrat durch einen Klärprozeß in einem Horizontalklärapparat voreingedickt und etwa 55 bis 75 Prozent der Menge in geklärter Form erhalten. Die eingedickte Suspension aus dem Unterlauf des Horizontalklärapparates wird in einer Filterpresse entwässert, die ein praktisch klares Filtrat aus CaCl_2 -Lösung und einem Schlamm liefert, der den Prozeß verläßt.

Die Filtratlösung und der Überlauf des Klärers werden vereinigt und einem Kiesfilter zugeführt, auf dem die Feinreinigung der Lösung zur Entfernung von restlichen Schwebstoffen erfolgt. Ist die Lösung ausreichend klar, kann die Feinreinigung entfallen. Es wird eine 22,5%ige CaCl_2 -Lösung gewonnen, deren pH-Wert etwa 11,0 beträgt und die nur noch höchstens 50 ppm MgCl_2 enthält. Die CaCl_2 -Lösung wird nun durch Zusatz von soviel 18%iger Salzsäure soweit angesäuert, daß der pH-Wert 7,2 bis 7,8 beträgt, und einer zweistufigen Eindampfung wie in DD WP 223429 beschrieben zugeführt und auf 48 Prozent CaCl_2 -Gehalt konzentriert. Die eingedampfte Lösung hat einen pH-Wert von 5,2 bis 5,4 und würde beim nachfolgenden Eindüsen in das Sprüh-Fließbett zu einer HCl-Emission führen. Vor dem Eindüsen wird durch Zusatz einer berechneten Menge 10%iger Natronlauge der pH-Wert auf etwa 7,5 angehoben. Nach diesem Verfahren entstehen reine CaCl_2 -Prills ohne Qualitätsbeeinträchtigung durch MgO und ohne störende HCl-Emission beim Prillvorgang.

Außerdem ist die Verkrustung der Eindampfapparate durch Krustenbildner praktisch vollständig beseitigt.

Der CaCl_2 -Gehalt der aus der CaCl_2 -Lösung hergestellten CaCl_2 -Prills beträgt bis 97,8 Prozent, bei weniger als 0,1 Prozent Unlöslichem und 0,04 Prozent MgCl_2 .