

Neues Verfahren für die Reinigung einer aus Steinsalz gewonnenen Sole

Robert Schöberle

*Solvay & Cie
33, Rue du Prince Albert
B-1050 Bruxelles*

ZUSAMMENFASSUNG

In der deutschen Offenlegungsschrift 2.127438 vom 16. 12. 1971 wird ein neues Verfahren für die Reinigung von Sole für die Elektrolyse von Salz mit Quecksilberzellen beschrieben. Eine Sole die durch Auflösen von Steinsalz bereitet wird, enthält normalerweise Mg, Ca und SO_4 -Ionen in zu hoher Konzentration, um als solche elektrolysiert zu werden. Das klassische Reinigungsverfahren besteht in der Fällung der Verunreinigungen auf chemischem Weg und in der Abtrennung der Niederschläge durch Dekantation und/oder Filtration. Die genannten Verunreinigungen liegen häufig in Form von Anhydrit (CaSO_4) und als Komplexsalz wie Polyhalit ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) im Salz vor. Durch Einstellen gewisser Konzentrationen von Ca und SO_4 in der zum Lösen des Steinsalzes benützten verdünnten Sole gelingt es nur leider Beilstrich, das NaCl und den Polyhalit zu lösen, nicht aber den Anhydrit. Somit sind beträchtliche Einsparungen an teuren Chemikalien möglich. Die restlichen Verunreinigungen müssen wie üblich gefällt werden. Die Sole kann dann in Quecksilberzellen elektrolysiert werden, und zwar mit den heute üblichen Belastungen ($10-12 \text{ kA/m}^2$) und mit Graphit- oder Titananoden. Dabei sind die Stromausbeuten normal, wenn gewisse Vorsorgen getroffen werden.

EINLEITUNG

Bei der Herstellung von Chlor und Natronlauge in Elektrolysen mit Quecksilberzellen werden pro Tonne Chlor 1,65 Tonnen NaCl benötigt. Auf diese Weise wurden 1976 in der Bundesrepublik etwa 4 Millionen t Salz verarbeitet, also eine recht erhebliche Menge. Ausgehend von Salz wird in den Elektrolysen eine Sole hergestellt, die bestimmten Anforderungen betreffend der Konzentration an NaCl, der Reinheit, Temperatur und pH-Wert genügen muß. Dazu wird die Sole im Kreislauf geführt, der im wesentlichen folgende Stufen hat: 1) eine Lösestation zum Aufsättigen des von den Zellen kommenden Elektrolyten, 2) die Solereinigung und 3) die eigentliche Elektrolyse.

Zum Aufsättigen der Sole benutzt man meistens Steinsalz, Salinensalz oder Meersalz. Da keine dieser Salzsorten 100% rein ist, muß der Solekreislauf in jedem Fall gereinigt werden, um zu verhindern, daß sich die im Salz vorhandenen Verunreinigungen im Solekreislauf anreichern können.

Von diesen Verunreinigungen interessieren uns hier vor allem Calcium, Magnesium und Sulfat. Zahlreiche andere Ionen, vor allem gewisse Schwermetalle, stören bei der Quecksilberelektrolyse ebenfalls und müssen entfernt werden. Auf dieses Problem wird jedoch im folgenden nicht weiter eingegangen.

Eine für die Elektrolyse brauchbare Sole hat folgende Zusammensetzung:

NaCl	255	g/kg
Ca	0,020	g/kg
Mg	0,001	g/kg
Fe	0,0002	g/kg
$\Sigma \text{V, Mo, Cr, Ni}$	0,000.002	g/kg
SO_4	2	g/kg

Der Aufbau einer Solereinigungsanlage hängt natürlich von der verwendeten Salzsorte ab. So muß zum Beispiel bei Einsatz von Meersalz, dessen Nebenbestandteile in verdünnter Sole leicht löslich sind, der gesamte Solekreislauf behandelt werden, um Ca als CaCO_3 , Mg und Fe als Hyd-

roxyde und SO_4 als BaSO_4 zu fällen. Die Niederschläge werden meistens durch Dekantieren, Filtrieren oder durch Kombination beider Verfahren abgeschieden.

Wird Salinensalz verwendet, das bereits weitgehend gereinigt ist, genügt es, einen Teilstrom des Solekreislaufes zu reinigen. Es werden hierbei nur 10 bis 25% des gesamten Kreislaufes durch die Solereinigungsanlage geführt.

Das Steinsalz aus dem zur Solvay-Gruppe gehörigen Bergwerk in Borth, das in mehreren großen Elektrolysen verwendet wird, stellt einen Spezialfall dar, denn dank gewisser Eigenheiten der in diesem Steinsalz vorhandenen Verunreinigungen können in den Elektrolysen recht verschiedene Solereinigungsverfahren angewendet werden. Daher kann jeweils ein Verfahren gewählt werden, das den örtlichen Verhältnissen am besten gerecht wird.

TYPISCHE EIGENHEITEN DES BORTHER STEINSALZES

Der NaCl-Gehalt des Borthers Steinsalzes liegt um 98%. Fast alle Verunreinigungen liegen als Anhydrit (CaSO_4) und Polyhalit vor. Letzteres hat die Formel $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eine typische chemische Analyse zeigt folgende Werte:

NaCl	984,37 g/kg
K	0,96 g/kg
Mg	0,30 g/kg
Ca	2,94 g/kg
SO_4	9,40 g/kg
Unlös. Rückstand	0,13 g/kg
Feuchtigkeit	1,90 g/kg

40 bis 60% des Sulfats liegt als Anhydrit vor, der Rest als Polyhalit. Es ist nun dem Anhydrit-Anteil zu verdanken, daß mehrere Reinigungsverfahren möglich sind:

Wenn man zum Beispiel das Borthers Steinsalz zum Auf-sättigen einer Sole mit den vorhin erwähnten niedrigen Gehalten an Ca von 0,002 g/kg und an SO_4 von 2 g/kg verwendet, dann werden NaCl, Anhydrit und Polyhalit restlos gelöst. Wenn man aber in der Sole höhere Ca- und SO_4 -Werte zulassen kann, löst sich der Anhydrit nur langsam oder gar nicht auf. Das bedeutet, daß im letzteren Fall in der Solereinigung erheblich weniger Chemikalien verbraucht werden. Dies ist wirtschaftlich und auch für die Umwelt von Bedeutung, da teure Chemikalien eingespart werden und weniger Schlämme entstehen, die ja irgendwo abgelagert werden müssen.

Nun bringen höhere Ca- und SO_4 -Gehalte der Sole für die Elektrolyse gewisse Probleme mit sich. Bevor wir uns jedoch diesen zuwenden, betrachten wir erst die Lösungseigenschaften des Anhydrits etwas näher.

LÖSLICHKEIT DES ANHYDRITS IN HEISSEN SOLELÖSUNGEN

Figur 1 zeigt die Löslichkeit von Anhydrit (CaSO_4) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), die uns hier am meisten interessieren. Die Löslichkeiten werden von der Temperatur beeinflusst (Ordinate) und vor allem von den Ionenkonzentrationen des Calciums und Sulfates (Abszisse). Es gilt das Löslichkeitsprodukt. Daher ist auf der Abszisse die Konzentration von Anhydrit und das Produkt der Ca- und SO_4 -Ionen angegeben. Ferner hat auch der NaCl-Gehalt der Lösung einen Einfluß auf die Löslichkeiten von Anhydrit und Gips: Die gestrichelten Kurven entsprechen einer Sole von 220 g NaCl/kg, also dem Einlauf in die Lösestation. Die voll ausgezogenen Kurven entsprechen der aufgesättigten Lösung (250 g NaCl/kg), die den Elektrolysezellen zugeführt wird.

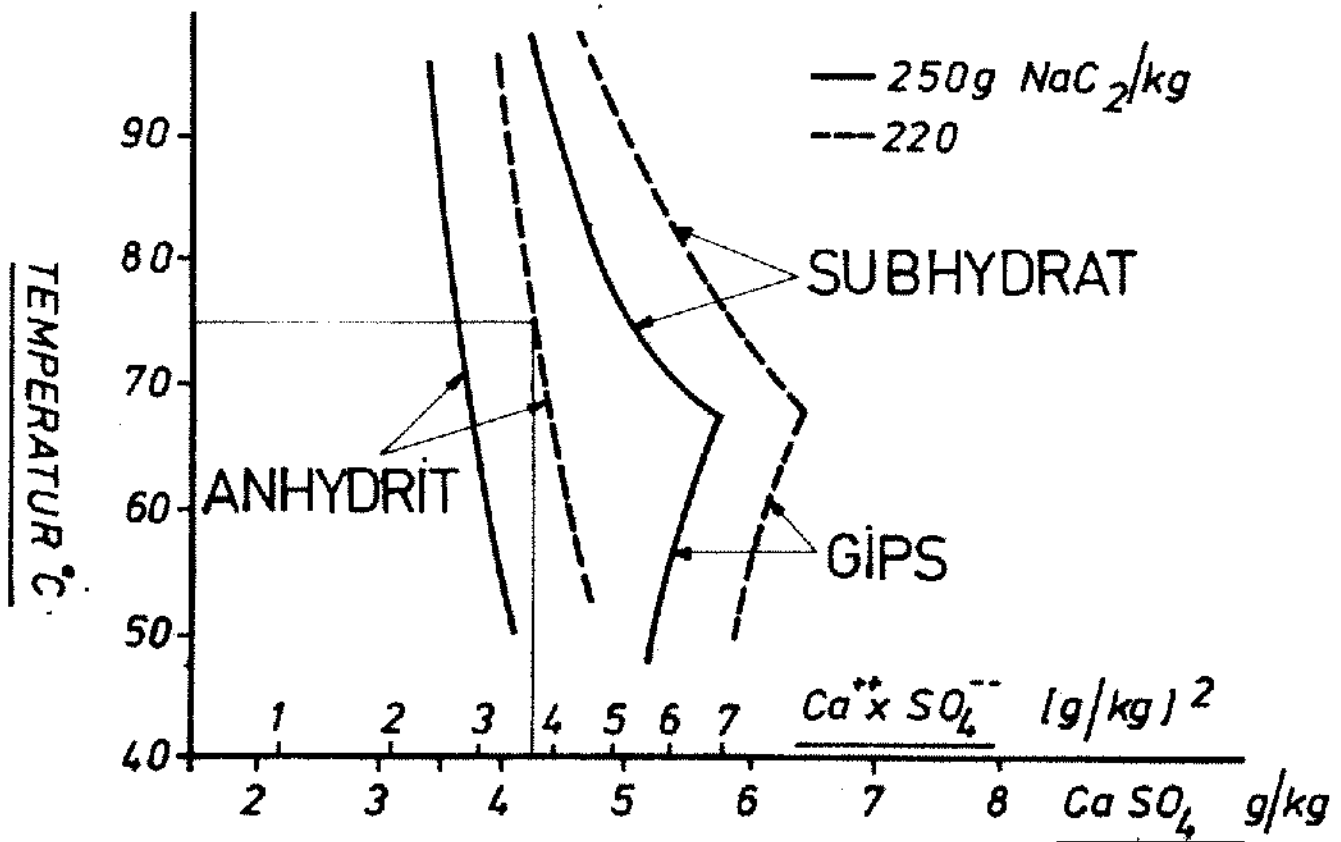
Betrachten wir eine Lösung von 220 g NaCl/kg mit einer Temperatur von 76°C. In diesem Fall bleibt der Anhydrit ungelöst, wenn der Gehalt an Anhydrit der Sole 4,30 g/kg beträgt oder das Produkt der Ca- und SO_4 -Ionenkonzentration 3,75 (g/kg)² ist. Beim Aufsättigen dieser Lösung steigen die Konzentrationen an NaCl, Ca und SO_4 an. Das bedeutet, daß zugleich die Löslichkeit des Anhydrits verringert wird. Man müßte also erwarten, daß Anhydrit ausfällt. Dies konnte aber von uns in keinem einzigen Fall beobachtet werden, und wir vermuten, daß ein stabiler Zustand der Übersättigung besteht.

Wenn allerdings die Löslichkeitsgrenze von Gips überschritten wird, entsteht ebenfalls zunächst eine übersättigte Lösung. Diese ist jedoch nicht beständig, so daß Gips zu jeder Zeit ausfallen kann.

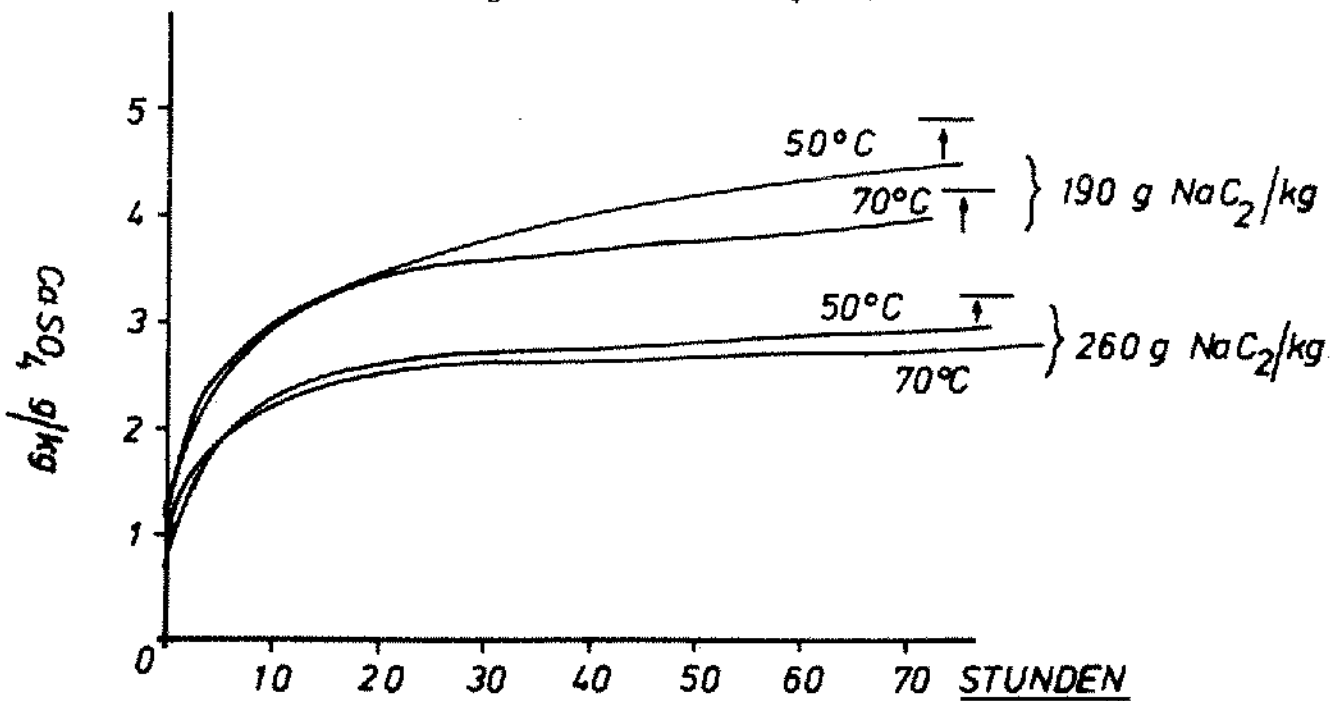
Die Lösungsgeschwindigkeit des Anhydrits in der Sole hängt im wesentlichen von der Korngröße, dem Sättigungsgrad der Sole an NaCl, den Ionenkonzentrationen von Ca und SO_4 sowie der Temperatur ab. Fig. 2 zeigt den Einfluß dieser Faktoren. Man sieht, daß das Auflösen des Anhydrits bereits stark verzögert ist, lange bevor die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Auch der NaCl-Gehalt ist von Einfluß. In verdünnten Solen löst sich der Anhydrit schneller. Die Temperatur spielt hierbei eine geringe Rolle.

Einsatz des Steinsalzes von Borth in der Quecksilberelektrolyse mit Ausnutzung der Unlöslichkeit des Anhydrits (Selektive Lösung des Steinsalzes). Bei der selektiven Lösung des Steinsalzes muß der Solekreislauf mit höheren Ca- und SO_4 -Werten als üblich gefahren werden. Dies kann in der Elektrolyse zu Problemen führen, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

SO_4 -Ionen beeinflussen die Anoden. Sind diese aus Graphit, dann kann der Anodenabbrand bei hohen SO_4 -Ionenkonzentrationen ansteigen. Nun ist aber der



Figur 1. Löslichkeit von CaSO_4 in Sole.



Figur 2. Lösungsgeschwindigkeit von CaSO_4 in Sole.

In Figuren 1 und 2, für NaCl_2/kg lese NaCl_2/kg (Redaktur).

Anodenabbbrand auch in starkem Maße von anderen Faktoren, wie pH-Wert und Temperatur der Sole, NaCl-Konzentration und Stromdichte, abhängig. Es ist sehr schwierig, den dem Sulfat zukommenden Anteil des Anodenabbbrandes zu messen. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, genaue Daten zu erarbeiten. Es kann aber gesagt werden, daß höhere Konzentrationen als 8 g SO_4/kg vermieden werden sollen, vor allem, wenn mit hohen Stromdichten gearbeitet wird. Auch bei Anwendung von Titananoden ist eine gewisse Vorsicht geboten. Es sollten höhere Sulfatkonzentrationen als 8 bis 10 g SO_4/kg vermieden werden, da sonst die aktive $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ Beschichtung schneller verbraucht werden könnte. Genauere Daten fehlen ebenfalls.

Calcium- und Magnesiumionen können sich an den Quecksilberkathoden auswirken. Bei höheren Konzentrationen beobachtet man einen Anstieg des Wasserstoffgehaltes des Chlors, was auf eine Verringerung der kathodischen Stromausbeute hinweist. Wir konnten jedoch feststellen, daß dieser Nachteil vermieden werden kann, wenn die drei folgenden Bedingungen eingehalten werden:

Erstens, der Magnesiumgehalt der Sole muß niedrig sein, und zwar kleiner als 0,001 g/kg. Technisch ist es nicht sehr schwierig, diesen Wert zu erreichen. Wenn nämlich die Fällung und die Filtration des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlages gut geführt werden, können Werte um 0,0005 g Mg/kg erreicht werden.

Zweitens, der Quecksilberumlauf in den Zellen muß so groß sein, daß die Amalgamkonzentration 3 g Na/kg nicht überschreitet. Diese Bedingung ist übrigens nicht außer-

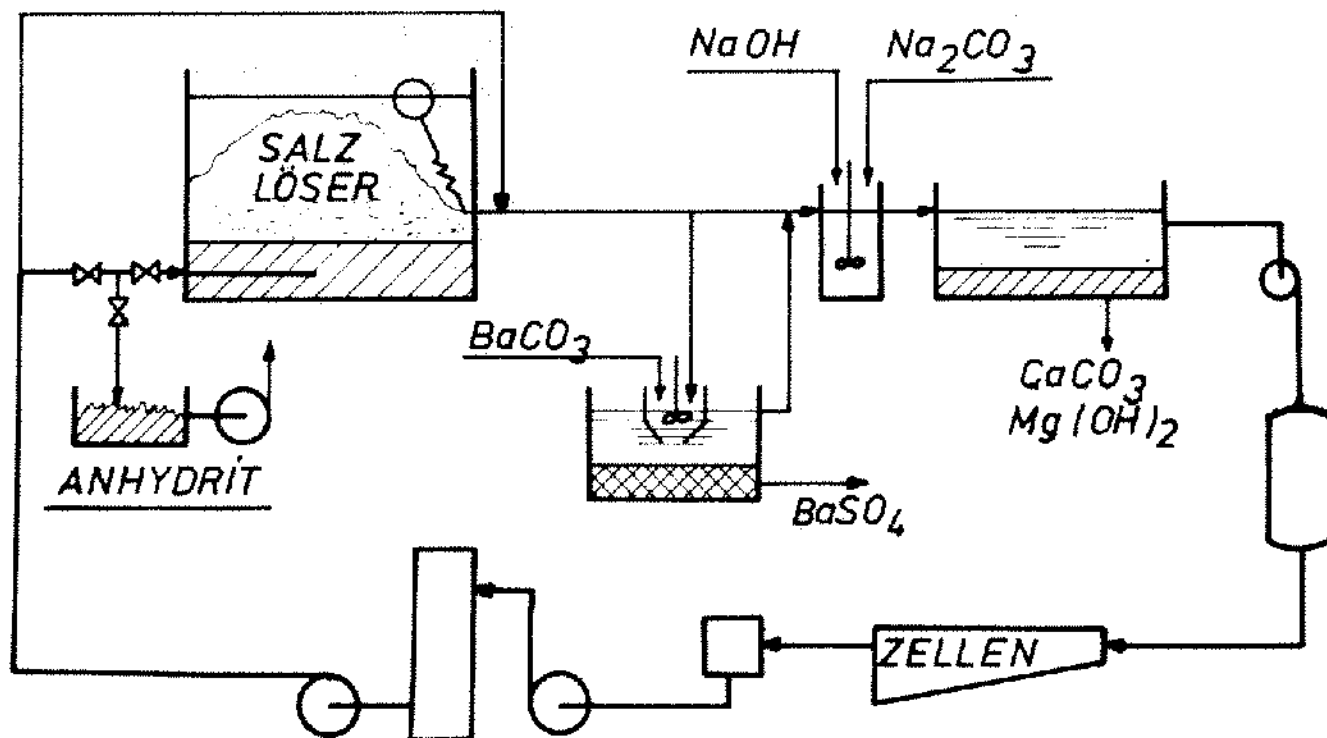
gewöhnlich, denn seit der spektakulären Erniedrigung des Quecksilberpreises vor einigen Jahren arbeiten die meisten Elektrolysen mit genügend hohen Quecksilberumläufen.

Drittens, die Calciumionenkonzentration muß niedriger als 0,8 g Ca/kg Sole liegen. Gegenüber den klassischen Werten um 0,02 g/kg mag obiger Wert hoch erscheinen. Man könnte erwarten, daß die Calciumionen ähnlich wie die Natriumionen an der Kathode abgeschieden werden. Bei der Zersetzung des Amalgams in den Amalgam-Zersetzern, müßte dann die Lauge durch Calcium verunreinigt werden. Wir haben jedoch feststellen können, daß dies nicht der Fall ist und praktisch kein Calciumamalgam entsteht. Daher ist auch der Calciumgehalt der Natronlauge durchaus normal, er liegt zwischen 2 bis 10 mg Ca/kg Lauge.

Aus dem Gesagten folgt, daß die höheren Konzentrationen an Ca und SO_4 der Sole so eingestellt werden können, daß einerseits beim Aufsättigen der Sole der Anhydrit nicht gelöst wird, andererseits aber die Zellen normal arbeiten. Soll zum Beispiel das Produkt der Ionenkonzentrationen von Ca und SO_4 gleich 3,75 (g/kg)² sein, dann kann die der Lösestation zugeführte Sole 0,6 g Ca/kg und 6,25 g SO_4/kg enthalten, ohne daß nachteilige Folgen entstehen.

PRAKTISCHE ANWENDUNG DES SELEKTIVEN LÖSUNGSVERFAHREN

In einer der größten Quecksilberelektrolysen der Solvay-Gruppe wird das selektive Lösungsverfahren des Borthers-Steinsalzes seit Jahren praktisch angewendet. Fig. 3 zeigt schematisch den Solekreislauf dieser Fabrik. Das Salz wird in großen zylindrischen Behältern gelagert.



Figur 3. Solekreislauf einer Electrolyse.

Dort wird auch die unten einströmende Sole aufgesättigt. Der Anhydrit bleibt ungelöst als Rückstand im unteren Teil der Behälter und wird von Zeit zu Zeit über Rohre ausgetragen. Die dabei mit ausfließende Sole wird in Absetzgruben getrennt und in den Kreislauf zurückgeführt. Das Absetzen des Anhydrits geht sehr rasch vor sich, da sich der Anhydrit wie Sand verhält. Die gesättigte Sole wird knapp unterhalb des Solespiegels durch ein an einem Schwimmer aufgehängtes Rohr abgezogen. Dabei wird etwas verdünnte Sole zugefügt, um Übersättigung zu vermeiden und um kleine Mengen von mitgerissenem Salz zu lösen.

Anschließend teilt sich der Solestrom: ein kleinerer Teil geht in die Sulfatfällung, wo das aus dem Polyhalit stammende Sulfat als Bariumsulfat gefällt und abgeschieden wird. Der gesamte Solestrom passiert dann die Magnesium- und Calciumfällung. Die hierbei anfallenden Niederschläge werden durch Dekantieren und Filtrieren abgetrennt. Es folgt eine pH-Wert-Regelung. Anschließend wird die Sole den Zellen zugeführt.

Die Sole verläßt die Zellen mit einem NaCl-Gehalt von etwa 220 g/kg, wird dann teilweise entchlort, auf den pH-Wert von 8 gebracht und anschließend wieder der Lösestation zugeführt.

Tabelle 1 zeigt eine vereinfachte Mengenbilanz, in der das klassische Lösungsverfahren, bei dem alle Verunreinigungen des Steinsalzes gelöst werden, mit dem selektiven Lösungsverfahren von Solvay verglichen wird. Ausgehend von der vorhin gezeigten Analyse des Steinsalzes, werden die jeweiligen Verbräuche an Chemikalien gegenüber gestellt. Dabei wurde nur die Stöchiometrie berücksichtigt. Aus der Tabelle geht hervor, daß bei der Bariumsulfatfällung

die größten Einsparungen erzielt werden: im Falle der vorhin besprochenen Anlage, deren Jahreskapazität bei 200.000 t Chlor liegt, werden jährlich 2,5 Millionen DM an Bariumchlorid eingespart.

Die Einsparung an Soda ist in Wirklichkeit wesentlich höher als der in der Tabelle angegebene, der Stöchiometrie entsprechende Wert. Bei dem klassischen Verfahren, das mit niedrigen Calciumwerten in der Sole arbeitet, muß nämlich mit Soda im Überschuß gearbeitet werden, wogegen beim Solvay-Verfahren, bei dem ja nur ein Teil des Calciums gefällt wird, der Soda-Verbrauch genau der Stöchiometrie entspricht. In der Praxis zeigt sich, daß die Einsparung an Soda etwa doppelt so hoch ist wie in der Tabelle angegeben.

Die in der Solereinigung anfallenden Mengen an Schlamm sind etwa 30% kleiner als beim klassischen Verfahren, so daß noch zusätzliche Einsparungen an Kosten für Schlammtransporte und -deponie erzielt werden.

VARIANTEN DES SOLVAY-VERFAHRENS

Zum Schluß möchte ich noch zwei Varianten der selektiven Salzlösung erwähnen.

Im Falle einer nahe am Meer gelegenen Elektrolyse wurde der Fabrik von den Behörden unter anderem verboten, Bariumverbindungen mit den Abwässern abzuführen. Man hat daraufhin die Bariumsulfatlösung aufgegeben und ist dazu übergegangen, den löslichen Sulfatanteil des Steinsalzes durch Abzweigen eines entsprechenden Anteils des Solekreislaufes mit den Abwässern abzuführen. Dies ist möglich, da die Abwässer direkt in einen ohnehin salzhaltigen Meeresarm einlaufen.

TABELLE 1
Reagenzienverbrauch und Schlammfall bei Integraler und Selektiver Salzlösung

Zusammensetzung des Steinsalzes:	NaCl	984,37 g/kg			
(Verbrauch für 1 t Chlor = 1,65 t NaCl)	K	0,96 g/kg			
	Mg	0,30 g/kg			
	Ca	2,94 g/kg (35% als Polyhalit)			
	SO ₄	9,40 g/kg (52% als Polyhalit)			
	unlöslich	0,13 g/kg			
Stöchiometrischer Verbrauch an Chemikalien					
Reagenz	Klassisches Verfahren (integrale Lösung)	Solvay-Verfahren (selektive Lösung)	Einsparungen		Jährliche Einsparungen bei 200.000 t Cl ₂ /Jahr DM/Jahr
	kg/t Cl ₂	kg/t Cl ₂	kg/t Cl ₂	%	
Na ₂ CO ₃	13 (+ Überschuß)	4	9	70	500.000
BaCl ₂ · H ₂ O	40	20	20	50	2.500.000
Schlamm aus der Solereinigung (trockene Feststoffe)					
	kg/t Cl ₂			%	t/Jahr
CaCO ₃	12	4			
CaSO ₄	—	11			
BaSO ₄	38	19			3.200
Mg(OH) ₂	1	1			
Summe	51	35	16	31	

Dieses Verfahren ist wesentlich einfacher als die Fällung, erfordert aber eine größere Anlage zum Abscheiden der geringen Quecksilbermengen, die sich in der Sole befinden. Außerdem treten Salzverluste auf, so daß kaum ökonomische Vorteile bestehen. Dagegen fällt viel weniger Schlamm an. Ferner ist die Solereinigung einfacher, so daß dieses Verfahren vor allem technische Vorteile bietet.

Einer anderen Variante des Solvay-Verfahrens liegt die starke Verzögerung der Lösegeschwindigkeit des Anhydrits zugrunde, die schon bei verhältnismäßig niedrigen Ca- und SO_4 -Ionenkonzentrationen der Sole auftritt. Wenn zum Beispiel das Produkt der Ionenkonzentration statt 3,75 um 1,5 ist, sind schon 5 bis 10 Stunden nötig, um den Anhydrit zu lösen. Diese Tatsache kann in einem besonderen Löse-

gefäß ausgenutzt werden, um den Anhydrit, der sich wegen seines hohen spezifischen Gewichtes im unteren Teil ansammelt, laufend auszutragen. Dabei wird das Salz von oben zugeführt, während die Sole das Lösegefäß von unten nach oben durchströmt. Dieses Verfahren wurde einige Jahre lang in einer Pilot-Anlage erprobt und arbeitete schon bei niedrigen Ca- und SO_4 - Gehalten der Sole zufriedenstellend.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das selektive Lösungsverfahren des Borthers Steinsalzes erhebliche wirtschaftliche Vorteile bietet. Da bei der technischen Anwendung mehrere Varianten möglich sind, kann das Verfahren den jeweiligen örtlichen Anforderungen weitgehend angepaßt werden.