

# Salzversorgung einer kombinierten Diaphragma-Amalgamzellen-Elektrolyse

Wolfgang Schade

Chemische Werke Hüls AG  
Lipperweg  
D-4370 Marl

## ZUSAMMENFASSUNG

Für die wirtschaftlich optimale Sicherung der Salzversorgung einer vorhandenen, großen Elektrolyse auf der Basis von Amalgamzellen wurde der Salzbezug in Form von Sole über Fernleitung aus einem Solungsgebiet gewählt. Die damit anstehende Natursole ermöglichte bei der Diskussion des zu wählenden, ökonomisch und ökologisch günstigsten Verfahrens für eine vorgesehene Erweiterung der Chlorerzeugungskapazität die Entscheidung für das in den letzten Jahren technisch wesentlich verbesserte Diaphragmaverfahren. Das Salz für die Amalgamelektrolyse wird im wesentlichen in einer Saline zur Erzeugung von Siedesalz sehr hoher Reinheit hergestellt. Die Sole wird in einem diskontinuierlichen Verfahren unter Fällung von Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxid gereinigt. Als Fällungsreagenz wird eine Sodälösung eingesetzt, die aus Zellenlauge durch Carbonisierung mit einem CO<sub>2</sub>-haltigen Abgas hergestellt wird und die noch einen Laugeüberschuß enthält. Das Sulfat bleibt auch nach der Reinigung in der Sole und wird in einem nachgeschalteten Prozellschritt entfernt. Das mit der Sole in der Diaphragma-Elektrolyse eingesetzte Salz wird etwa zur Hälfte durch Elektrolyse zerlegt. Das restliche Salz ist in der Zellenlauge gelöst. Es wird bei der Laugeeindampfung mit steigender NaOH-Konzentration abgeschieden, wobei in der verkaufsfähigen 50%igen Lauge ca. 1% Salz gelöst bleibt. Der Salzanfall aus der Laugeeindampfung deckt den Bedarf der Amalgam-Elektrolysen bei weitem nicht. Der Hauptanteil dieses Salzbedarfs wird durch Soleeindampfung in einer Mehrfach-Effekt-Saline gewonnen. Die Ausschleusung des Sulfats erfolgt in einer zusätzlichen Eindampfanlage. Das Sulfat wird bei hoher Temperatur wasserfrei abgeschieden.

## ALLGEMEINES

Die Chemische Werke Hüls AG erzeugt in großem Umfang Produkte, die Chlor enthalten oder zu deren Herstellung Chlor benötigt wird. Zu nennen sind vor allem PVC und Chlorkohlenwasserstoffe. Das für die Synthese dieser Stoffe benötigte Chlor wird in eigenen Elektrolysen erzeugt.

Bis Mitte 1977 wurde Chlor in Hüls in 2 Elektrolyse-Anlagen mit Amalgamzellen hergestellt. Als Rohstoff wurde Salz eingesetzt, das in Form von Stein- oder Siedesalz gekauft und mit Schiffen angeliefert wurde. Bei dieser Salzversorgung wurden 2 Nachteile in Kauf genommen:

1) teurer, lohnintensiver Transport und 2) witterungsbedingte Transportunsicherheit (Nebel, Vereisung der Kanäle).

Im Bemühen, eine sichere und gleichzeitig wirtschaftliche Salzversorgung zu erhalten, wurde ein geeignetes Abbaugbiet gesucht, wobei vor allem an die Salzgewinnung durch Solung gedacht war. Als günstigste Möglichkeit bot sich eine Kooperation mit der Deutschen Solvay Werke GmbH (DSW), die zur Gründung der Salzgewinnungsgesellschaft Westfalen (SGW) führte. Die SGW gewinnt nahe der niederländischen Grenze bei Ahaus Salz durch Solung. Muttergesellschaften der SGW sind heute die Deutschen Solvay Werke, Hüls und die Bayer AG.

Die Beteiligung an der SGW bot für Hülls die Möglichkeit, den Salzbezug zu ändern und in Zukunft Salz in Form einer annähernd gesättigten Sole über Fernleitung zu beziehen und damit die erwähnten Probleme zu beseitigen. Da in Amalgamelektrolysen aus technologischen Gründen Festsalz eingesetzt werden muß, um die Kreislaufsole der Elektrolysen nach der Verarmung im Zellenaal wieder aufzusättigen, war in jedem Fall eine Soleeindampfung zu bauen. Darüber hinaus stand eine Erhöhung der Chlorerzeugungskapazität an, für die 3 unterschiedliche Technologien zu prüfen waren: 1) Das bereits in 2 Anlagen in Hülls installierte Amalgamzellen-Verfahren, 2) das Diaphragma-Verfahren und 3) das Ionenaustauscher-Membran-Verfahren.

Das Membran-Verfahren war zum Zeitpunkt der Entscheidungsfindung, etwa 1974, noch zu wenig ausgereift, um eine großtechnische Anlage zu bauen. Außerdem liegt bei diesem Verfahren der Energieverbrauch mindestens dann sehr hoch, wenn 50 %ige Natronlauge erzeugt werden muß.

Das Amalgam-Verfahren wird im europäischen Raum überwiegend benutzt. Es hat den Vorteil, bei relativ geringem Energieverbrauch reine Produkte zu liefern. Von Nachteil ist, daß Sole als Rohstoff nicht unmittelbar eingesetzt werden kann, sondern daß durch Eindampfung zunächst Siedesalz erzeugt werden muß. In Hülls sprach für dieses Verfahren die vorliegende umfangreiche Erfahrung.

Das Diaphragma-Verfahren wurde und wird besonders in Nordamerika angewendet. Von Vorteil ist die Möglichkeit, eine Natursole nach vorhergehender chemischer Reinigung direkt einzusetzen, sowie die einfache betriebliche Handhabung. Der bis vor wenigen Jahren größte Nachteil, der gegenüber dem Amalgam-Verfahren zu hohe Gesamtenergieverbrauch, konnte durch die Entwicklung neuer Diaphragmen, der "modified diaphragms" aus Asbest und Kunststoffasern sowie durch einen völlig neuen Anodentyp beseitigt werden. Als Anoden werden heute in der Regel Metallanoden eingesetzt, die aus einem Titangerüst bestehen und ein elektrisch wirksames Coating aus Metalloxiden haben. Vergleicht man unter diesen Bedingungen die Energieverbräuche des Amalgam und des Diaphragmaverfahrens, so erhält man

#### 1. für das Quecksilberverfahren:

|  |  |
|--|--|
| el. Energie für Elektrolyse                                | 3 300 kWh/t $\text{Cl}_2$  |
| Dampf für Soleeindampfung 1,7 t NaCl für 1 t $\text{Cl}_2$ | 1 300 kg ND-Dampf/t $\text{Cl}_2$ entspr.<br>180 kWh/t $\text{Cl}_2$ |
| el. Energie für Soleeindampfung                            | 35 kWh/t $\text{Cl}_2$   |
| Summe:   | 3 515 kWh/t $\text{Cl}_2$  |

#### 2. für das Diaphragmaverfahren:

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| el. Energie für Elektrolyse      | 2 650 kWh/t $\text{Cl}_2$   |
| Dampf für Laugeeindampfung       | 1 700 kg HD-Dampf/t $\text{Cl}_2$<br>1 000 kg ND-Dampf/t $\text{Cl}_2$<br>500 kWh/t $\text{Cl}_2$ |
| el. Energie für Laugeeindampfung | 30 kWh/t $\text{Cl}_2$  |
| Summe:                           | 3 180 kWh/t $\text{Cl}_2$   |

Das Quecksilberverfahren hat also insgesamt den höheren Energieverbrauch, was im wesentlichen dadurch verursacht wird, daß beim Diaphragmaverfahren der Wasserstoff an der Kathode direkt freigesetzt wird, während beim Quecksilberverfahren zunächst Natrium als Amalgam abgeschieden wird, wozu eine höhere Zellenspannung erforderlich ist als für die  $\text{H}_2$ -Abscheidung.

Bei der Quecksilber-Elektrolyse ist zwar eine Energieeinsparung möglich, wenn Steinsalz an Stelle von Siedesalz eingesetzt wird und die Verunreinigungen des Salzes in einer Solereinigung entfernt werden. Die hohen Kosten für die Reinigung jedoch, bei der nicht nur Ca und Mg, sondern auch  $\text{SO}_4$  durch Fällung mit  $\text{BaCO}_3$  entfernt werden muß, sowie die höheren Transportkosten für Festsalz, lassen gegenüber den Kosten der Soleeindampfung keinen Vorteil zu. Die Deponie von großen Mengen an primär quecksilberhaltigen Fällungsrückständen, die bei der Lagerung Grundwasserschutz verlangen, verursacht weitere Kosten und ist aus ökologischen Gründen nicht erwünscht.

Neben dieser Betrachtungsweise gibt es zahlreiche Gesichtspunkte, die in Abhängigkeit vom Standort und den speziellen technischen Gegebenheiten die Entscheidung für das eine oder andere Elektrolyseverfahren beeinflussen. Im Fall Hülls wurde zugunsten des Diaphragmaverfahrens entschieden, da die Hauptvoraussetzung hierfür in Form einer gesicherten Bezugsmöglichkeit von Natursole erfüllt werden konnte. Daneben waren natürlich noch eine Reihe weiterer wirtschaftlicher, technischer und ökologischer Gründe für diese Entscheidung maßgebend.

Die Einzelanlagen, die in dieses Verfahrenskonzept eingebunden sind, hatten ein Investitionsvolumen von etwa 160 Mio DM.

### ERZEUGUNGSMETHODE

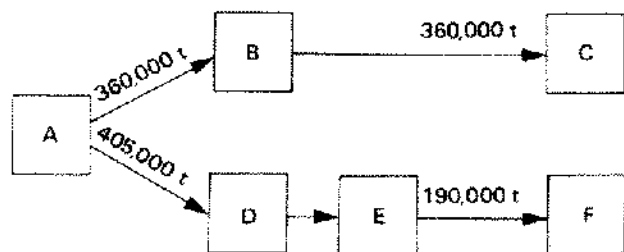
**Salzverbund Quecksilber—Diaphragmaelektrolyse—Saline.** Erzeugt man 125 000 t Chlor in einer Diaphragmaelektrolyse, so fallen als Nebenprodukt 140 000 t NaOH in Form einer 11 %igen Zellenlauge an, die jedoch außerdem noch 180 g NaCl pro l enthält. Diese Lauge ist, ausgenommen von wenigen Ausnahmen, wie der Sodapro-

duktion, für den weiteren Einsatz nicht geeignet und muß zu 50 %iger Lauge eingedampft werden. Hierbei wird der größte Teil des Salzes abgeschieden, lediglich 1% NaCl verbleibt in der Lauge. Die Hauptmenge an Salz, etwa 190 000 t/a bei Produktion von 125 000 t  $\text{Cl}_2$ /a, steht als festes Siedesalz für die Amalgamelektrolysen zur Verfügung.

Für die Erzeugung von ca. 320 000 t Chlor aus den existierenden Quecksilberelektrolysen werden etwa 550 000 t festes Salz benötigt. Bei einem Salzanfall von 190 000 t aus der Laugeindampfung der Diaphragmaelektrolyse müssen also noch etwa 360 000 t Salz aus einer Soleeindampfung beigestellt werden. Es bot sich daher folgende Konzeption zur Salzversorgung der drei Elektrolysen an (Fig. 1).

**Anlieferung der Natursole.** Der erste Teil des Projektes war eine Fernleitung. Ausgehend von der Hauptleitung von Wessum-Graes, dem Sitz der SGW, nach Borth war eine 35 km lange, im Boden verlegte Stichleitung von Rhode nach Hüls erforderlich, die in NW 400 aus Stahl mit einem Nenndruck von 25 bar ausgeführt wurde. Durch Streckenschieber ist die Leitung in 4 etwa gleich lange Abschnitte teilbar. Der Betrieb der Leitung erfolgt aus rechtlichen und praktischen Gründen von der Einspeisestation der SGW aus. Von Hüls ist zusätzlich eine Überwachung und für den Notfall ein Schließen des Einlaufschiebers an der Werksgrenze CWH möglich. Aus Sicherheitsgründen ist die Leitung mit zwei unabhängigen Lecküberwachungssystemen ausgerüstet, von denen das eine mit einer Mengenbilanzierung arbeitet und das andere mit einem Leckortungssystem über Druckwellen. Die Förderung in dieser Fernleitung erfolgt ausschließlich mit den bei der SGW installierten Pumpen ohne Zwischenpumpstation.

**Solereinigung.** Da die Sole mit einer Temperatur von 15°C im Jahresmittel eine beachtliche Kühlkapazität besitzt, wird sie zunächst als Kühlmittel in den Eindampfanlagen und in der Elektrolyse genutzt, wobei ihre Temperatur um 20°C ansteigt. Die angewärmte Sole wird dann in die Solereinigung gepumpt. Dies erfolgt nach einem Verfahren der Vereinigten Schweizerischen Rheinsalinen. Hierbei werden



Figur 1. A. Natursole 765,000 t NaCl. B. Saline. C. Salz für Amalgamelektrolyse. D. Diaphragmaelektrolyse. E. Laugeeindampfung. F. Salz für Amalgamelektrolyse.

Calcium, Magnesium und Eisen in einem Fällbehälter ausgefällt, wobei als Fällungsmittel eine SodaaLösung eingesetzt wird, die aus Zellenlauge durch Umsetzung mit einem stark  $\text{CO}_2$ -haltigen Abgas hergestellt wird und die noch einen Überschuß an freier NaOH enthält. Sie bewirkt die gesamte Fällung der genannten Kationen als Carbonate bzw. Hydroxide. Nach Absetzen der Niederschläge durch Sedimentation wird die klare Lösung aus dem Reaktor in den Reinsolebehälter abgezogen. Die Sole enthält im Reinsoletank noch etwa 10 ppm Ca als Trübe, die durch Filtration über Sandfilter auf ca. 3–4 ppm reduziert wird.

**Saline.** Die gereinigte Sole wird auf zwei getrennten Wegen aufgearbeitet. Der eine Teil, etwa die Hälfte, wird in einer Saline zu Siedesalz angedampft, der andere Teil in die Diaphragma-Elektrolyse gegeben.

Die Saline wurde ebenso wie die Solereinigung und die übrigen Eindampfanlagen von Escher-Wyss, Ravensburg gebaut. Die Soleeindampfung erfolgt in einer fünfstufigen Eindampfanlage, in der in die 5 Eindampfstufen parallel Sole eingespeist wird. Energieseitig wird die erste Stufe mit Frischdampf von 4 bar betrieben, die Brüden der ersten Stufe sind Heizdampf der 2. Stufe und so weiter. Der Druck in der 1. Stufe liegt im Ausdampfkörper bei etwa 1,4 bar und fällt bis zur 5. Stufe ab auf 0,1 bar. Die entsprechenden Temperaturen liegen in der Stufe 1 bei 120°C, an der Stufe 5 bei 50°C. Der Salzabzug aus den einzelnen Stufen erfolgt über Salzsäcke mit Solegegenspülung. Das gesamte Salz wird in einem Eindicker zusammengeführt und abzentrifugiert. Der Sulfatanteil in der Sole, der in der Solereinigung nicht entfernt wird, wird aus den Eindampfstufen in Form einer stark sulfatangereicherten Sole abgezogen und einer weiteren Aufarbeitung zugeführt.

**Diaphragma-Elektrolyse.** Der zweite Teil der Reinsole wird in der Diaphragma-Elektrolyse-Anlage verarbeitet. Es sind 112 Zellen vom Typ Diamond Shamrock MDC 55 installiert, die aus Gründen der Energieeinsparung nur relativ niedrig belastet werden. Die elektrisch mögliche Belastung liegt bei 110 kA, von den Zellen her wären bei höherem spezifischem Stromverbrauch 130 kA und mehr möglich.

Die Zellen arbeiten mit "modified diaphragms," d.h. mit Diaphragmen aus Asbest und speziellen Kunststofffasern. Das Diaphragma wird nach dem Anschwellen getrocknet und gesintert und ist weitgehend stabil gegen Aufquellungs- und Auflockerungserscheinungen, so daß expandierbare Metallanoden (DSA®) mit kleinen Spalten zwischen Anode und Kathode eingesetzt werden können. Der Einsatz von "modified diaphragms" und "expandable anodes" bewirkt eine so große Energieeinsparung, daß damit das Diaphragma-Verfahren gegenüber dem Amalgam-Verfahren bezüglich des Energieverbrauches günstiger wird, wie zuvor in den Verbrauchszahlen bereits dargelegt wurde.

Bei der Elektrolyse von ca. 150 m<sup>3</sup> Sole/h entstehen ca. 15 t Cl<sub>2</sub>/h Cl<sub>2</sub>, 4 700 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h und Zellenlauge mit einem NaOH-Gehalt von 17 t/h. Die Zellenlaugekonzentration beträgt 130 g NaOH/l und 170–180 g NaCl/l. Die Zellenlauge muß anschließend eingedampft werden.

**Aufarbeitung von Chlor und Wasserstoff.** Das in dieser Anlage produzierte Chlor wird total verflüssigt. Die Chloraufarbeitungsanlage, die ebenso wie das Engineering des Zellensaals von der Friedrich Uhde GmbH, Dortmund geliefert wurde, arbeitet nach dem 2-stufigen Kondensationsverfahren von Uhde-Linde-Hoechst. In der ersten Stufe werden bei 0 bis –5°C etwa 90% des Chlors verflüssigt, wobei der Wasserstoffgehalt im Chlor am Ausgang der 1. Stufe  $\leq 4\%$  ist und damit die Zündgrenzen nicht erreicht werden. In der 2. Stufe wird in entsprechend druckfesten Apparaten bei etwa –60°C im Explosionsbereich kondensiert. Eine Stickstoffeinspeisung ist vorgesehen für den Fall, daß der Wasserstoffgehalt im Chlor ansteigt und die Gefahr besteht, in der 2. Kondensationsstufe den Detonationsbereich zu erreichen. Das Chlor beider Kondensationsstufen wird in einer Vorlage gesammelt und in Lagerbehälter gepumpt. Das Lager ist als Kaltlager mit drei 150 m<sup>3</sup>-Behältern konzipiert, die von der Auslegung her auch einen Betrieb als Drucklager zulassen.

Der Wasserstoff wird im Bereich der Chlorfabrik gekühlt und auf Gasometerdruck verdichtet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in einem anderen Betrieb.

**Laugeeindampfung.** Die Zellenlauge wird in einer 3-stufigen Eindampfanlage von etwa 11% NaOH auf 50% NaOH eingedampft. Es wurde eine 3-stufige Anlage gewählt, weil sie einerseits hinsichtlich des Energiebedarfs relativ günstig liegt, andererseits aber noch nicht wie bei 4-stufigen Anlagen die hohen Temperaturen um 160°C in der energieseitig ersten Stufe erforderlich sind, die dann wegen der Chloratzersetzung die Korrosionsgefahr erhöhen. Von dem bei der Laugeeindampfung ausfallenden Salz

wird der sulfatarme erste Anteil aus der produktseitig 2. Stufe abgezogen, das sulfatreiche Salz wird aus der produktseitig 3. Stufe entfernt, in der die Lauge auf 45% aufkonzentriert wird. Die Resteindampfung auf 50% erfolgt in einer Flashstufe. Nach der Flashverdampfung wird auf 22°C abgekühlt und über Zentrifugeandekanter das Salz von der Lauge getrennt. Die Lauge läuft verkaufsfähig zum Lager ab, vom Salz wird in einem mehrstufigen Waschprozeß die Lauge und das Sulfat durch Waschen mit verdünnter Lauge und mit Kondensat abgetrennt. Das gewaschene Salz wird zum zentralen, der Saline nachgeschalteten Eindicker gefördert und danach abzentrifugiert.

**Sulfatabtrennung.** Als letzter Teil dieser kombinierten Anlage ist die Sulfataufarbeitung zu erwähnen. Nach einem von Escher-Wyss entwickelten Verfahren wird aus einer Lösung, die etwa 50 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neben 250 g NaCl pro Liter Lösung enthält, Natriumsulfat auskristallisiert. Hierbei wird die sehr unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Natriumsulfat und Natriumchlorid ausgenutzt. Während bei Natriumchlorid die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur gering ist –die Löslichkeit steigt mit steigender Temperatur leicht an–, liegt bei Natriumsulfat eine deutliche Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur vor. Bei dem Escher-Wyss-Verfahren wird zunächst bei einer Temperatur von etwa 45°C eingedampft und NaCl ausgeschieden bis an die Löslichkeitsgrenze des Sulfats bei dieser Temperatur. Danach wird die umlaufende Sole auf 100–120°C aufgeheizt und mit steigender Temperatur wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auskristallisiert. Es ist nach Trocknung verkaufsfähig und hat einen Gehalt an Natriumchlorid, der kleiner als 0,5% ist. Das in der ersten Stufe ausgeschiedene NaCl wird zurück in den zentralen NaCl-Eindicker gefördert und abzentrifugiert. Der gesamte NaCl-Anfall nach den Zentrifugen wird als Einsatzprodukt in den Amalgamelektrolysen gegeben.