



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 873 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 05 D 1/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 05 D / 336 344 4	(22)	27.12.89	(44)	13.06.91
(71)	VEB Kombinat KALI, Schacht II, O - 5400 Sondershausen, DE				
(72)	Behme, Klaus, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Mohr, Martin, Dipl.-Min.; Steinert, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Hermann, Erika, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Kalibetrieb Südharz, O - 5400 Sondershausen, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Vermeidung von Sekundärschlämmen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze zu Kalidüngemitteln durch einen Heißlöseprozeß				

(55) Kalidüngemittel; Verfahren; Heißlöseprozeß; polymineralische Hartsalze; Sulfatgehalt; Sekundärschlamm; K₂O-Verhältnis

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Sekundärschlämmen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze zu Kalidüngemitteln durch einen Heißlöseprozeß. Die Erfindung bezieht sich auf ein Heißlöseverfahren für polymineralische Hartsalze mit hohen Sulfatgehalten aber niedrigen Carnallitgehalten zur Herstellung von Kalidüngemitteln. Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht in der lösetechnischen Verarbeitung polymineralischer Hartsalze, wobei Betriebsstörungen durch Sekundärschlamm Bildung auszuschließen sind. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß im zu verarbeitenden Rohsalz ein bestimmtes K₂O-Verhältnis von Kainit-K₂O zu Gesamt-K₂O eingestellt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Vermeidung von Sekundärschlämmen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze durch einen Heißlöseprozeß, **gekennzeichnet dadurch**, daß im zu verarbeitenden Rohsalz ein K_2O -Verhältnis n von Kainit- K_2O zu Gesamt- K_2O gemäß der Beziehung $n \leq 0,08/m$ eingestellt wird, wobei m den $MgSO_4$ -Gehalt des Rohsalzes in Prozent Masseanteil, ohne Berücksichtigung des $MgSO_4$ -Gehaltes des Polyhalitanteiles darstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch vorerkundete Abbaubemusterung und daraus resultierende Abbausteuerung sowie mittels analytischer Verfahren der K_2O - und Mineralbestimmung das K_2O -Verhältnis n im Rohsalz eingestellt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vermeidung von Sekundärschlämmen bei der Verarbeitung polymineralischer Hartsalze zu Kalidüngemitteln mittels KCl-Extraktion durch heiße Lösungen und KCl-Kristallisation aus diesen durch Abkühlung (Kali-Heißlöseprozeß). Das polymineralische Hartsalz als Rohstoff kann neben Sylvit (KCl), Halit (NaCl) und Anhydrit ($CaSO_4$) auch Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), Polyhalit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75H_2O$), Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) sowie unlösliche Bestandteile (Tone) enthalten. Im Verlaufe der Verarbeitung dieser polymineralischen Hartsalze durch den Heißlöseprozeß finden als Nebenreaktionen spontan ablaufende Kristallisationsvorgänge von sulfatischen Mineralsalzen (Sekundärschlamm-Bildung) statt, die Schwierigkeiten bei der Abtrennung feiner Löserückstände (Klärung der heißen Lösung und Schlamm-Filtration) aus den umlaufenden Prozeßlösungen einschließlich der verlustarmen Beseitigung der sicheren Deponierung dieser Heißlöseschlämme verursachen. Der Verarbeitungsprozeß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gestattet bei Begrenzung einer bestimmten Mineral-Komponente im Förderrohlsalz des Grubenbetriebes, des Kainits ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75H_2O$), die problemlose Verarbeitung dieser polymineralischen Hartsalze. Das Verfahren ist anwendbar zur Herstellung von Kalidüngemitteln mit sehr hohen Wertstoffgehalten von $\geq 60\% K_2O$.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Verarbeitung von Hartsalz relativ einfacher Zusammensetzung mit dem Mineralbestand Sylvit (KCl), Halit (NaCl), Anhydrit ($CaSO_4$) und geringen Anteilen von Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) verursacht beim üblichen Heißlöseverfahren keine Verarbeitungsprobleme.

Polyminerale Hartsalze dagegen, bei denen zum genannten relativ einfachen Mineralbestand weitere auflösbare Sulfatminerale hinzukommen, vor allem Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), Polyhalit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75H_2O$) und Glaserit ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) bereiten jedoch beträchtliche Schwierigkeiten hinsichtlich ihrer Verarbeitung zu Kalidüngemitteln mit $\geq 60\% K_2O$, da höhere Gehalte dieser letztgenannten Sulfatminerale zur Sekundärschlamm-Bildung führen, die im wesentlichen aus Polyhalit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) und Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) bestehen und Produktionsschwierigkeiten verursachen. Erfahrungsgemäß besteht bezüglich der Prozeßverträglichkeit ein Zusammenhang zwischen dem in Rohsalz zulässigen $MgSO_4$ -Gehalt in funktionaler Abhängigkeit von dessen $CaSO_4$ -Gehalt. Es wurde langjährig beobachtet, daß Verarbeitungsprobleme immer dann eintreten, wenn gleichzeitig die Gehalte an $CaSO_4$ und $MgSO_4$ relativ hoch sind. Unter diesen Bedingungen kristallisieren spontan die Mineralsalze Polyhalit und Syngenit, wenn $CaSO_4$ als Anhydrit und $MgSO_4$ als Kieserit in entsprechend aufgeschlossener Form feinstkörnig im Rohsalz vorhanden sind. Noch problematischer ist die Verarbeitbarkeit, wenn außer Kieserit und Anhydrit noch ein leichtlösliches Sulfatmineral wie Glaserit mit dem Rohsalz mitgefördert wird. Dadurch stellt sich eine so hohe $MgSO_4$ -Konzentration im Lösungskreislauf ein, so daß zusätzliche Sekundärschlamm-Bildung und damit verstärkte Verarbeitungsprobleme auftreten. Für die problemlose Verarbeitung kieseritreicher polymineralischer Hartsalze gibt es eine Reihe von Verfahrensvorschlägen. DD WP 116210 beinhaltet ein Heißlöseverfahren für kieseritisch-anhydritische Kalirohsalze, bei welchen durch Mitförderung von Carnallit ein $MgCl_2$ -Gehalt der heißen Lösung von 210 bis 260 g/l $MgCl_2$ eingestellt wird, in dem es erfahrungsgemäß auch bei gleichzeitig auftretenden hohen Kieserit- und Anhydritgehalten des Rohsalzes nicht zur gefürchteten Sekundärschlamm-Bildung kommt. Das Verfahren nach DD WP 116210 ist für Lagerstätten mit Mischsalzfacies aus Hartsalz und Carnallit besonders geeignet, jedoch nicht allgemein anwendbar.

DD WP 146820 betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von polymineralischen Hartsalzen, welche außer Kieserit noch weitere leicht lösliche Minerale wie Glaserit enthalten. Als Lösungsweg wird vorgeschlagen, die Verlösung bei hoher $MgCl_2$ -Konzentration durchzuführen und dadurch die Kieseritauflösung zu unterdrücken und durch einen Kristallisationsprozeß von Bittersalz ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) bei tiefen Temperaturen des $MgSO_4$ aus dem Lösungskreislauf auszuführen. Ein weiteres Verfahren, DD WP 32972 schlägt vor, Sulfat aus dem Lösungskreislauf als schwerlöslichen Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oder Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) mittels $CaCl_2$ -Lösung zu entfernen und die entsulfatisierte Löselaugung im Löseprozeß wiederzuverwenden. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und würde auch wegen der notwendigen Deponierung der Fällprodukte eine Umweltbelastung darstellen.

Ebenfalls bekannt ist ein Verarbeitungsverfahren nach DD WP 244746, welches die Sulfatanreicherung im Lösungskreislauf auf Konzentrationen, die zur Sekundärschlamm-Bildung führen, durch Ausfuhr in gelöster Form zu kompensieren. Durch Austausch sulfatreicher Mutterlaugung gegen sulfatarme Lösung aus einem Carnallitsolprozeß wird ein geringerer Gehalt an $MgSO_4$ im

Lösungskreislauf des Heißlöseprozesses eingestellt, so daß eine prozeßstörende Sekundärschlamm Bildung nicht erfolgt. Die Anwendbarkeit des Verfahrens nach DD WP 244 746 setzt benachbarte Standorte von Heißlöseprozeß und Solprozessen voraus. Der Stand der Technik ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß ein, weder die Kieseritauflösung beispielsweise durch hohen $MgCl_2$ -Gehalt im Lösungskreislauf (Carnallitmitförderung) vermindert wird, oder daß ständig Sulfat aus dem Lösungskreislauf durch Kristallisation, Fällung oder Lösungsaustausch entfernt wird. Nachteilig ist bei diesem Verfahren der hohe Aufwand. Oft sind diese Verfahren auch an besondere Bedingungen gebunden, welche standortabhängig sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Gewährleistung einer problemlosen Verarbeitung von polymineralischen Verarbeitungsverfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, die Verarbeitbarkeit von sulfathaltigen, polymineralischen Hartsalzen mittels Heißverlösung bei Verhinderung von prozeßstörender Polysulfatkristallisation zu gewährleisten, wobei rohsalzbedingt ein niedriger $MgCl_2$ -Gehalt ($< 100 \text{ g } MgCl_2 / \text{l Lösung}$) im Lösungskreislauf vorgegeben ist und andere Methoden der Sulfatauskreisung (zum Beispiel Fällung) auszuschließen sind. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Begrenzung des Verhältnisses von kainitischem K_2O zum Gesamt- K_2O im Kalirohsalz gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß in polymineralischen Rohsalzen neben Kieserit und Anhydrit weiterhin vorkommenden sulfathaltigen Doppelsalze hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf die Bildung von polysulfatischen Sekundärschlämmen bei der Heißverlösung und anschließendem Heißklären sehr starke Unterschiede aufweisen. Weiterhin wurde gefunden, daß die verursachten Schwierigkeiten im Verarbeitungsprozeß mit dem Zusammenwirken der Auflösung von Kieserit und dem im Rohsalz ebenfalls vorhandenen Mineralsalz Kainit zusammenhängen. Gemäß dem Erkenntnisstand spielen hierbei die Mineralsalze Polyhalit und Langbeinit eine untergeordnete Rolle. Glaserit kann in der Regel als Ursache ausgeschlossen werden, da polymineralische Hartsalze mit Ausnahme eines geringen Lagerstättenanteils des Staßfurt-Flözes glaseritfrei sind.

Zunächst wurde es als naheliegend angenommen, daß polyhalithaltige Sekundärschlämme ursächlich mit dem Vorhandensein von Polyhalit im polymineralischen Hartsalz zusammenhängen. Diese Annahme bestätigte sich jedoch nicht. Ebenfalls erwies sich das Vorkommen des rein sulfatischen Kaliminerals Langbeinit nicht als Ursache der Prozeßschwierigkeiten, obwohl dieses Mineral neben dem sehr hohen SO_4 -Gehalt (69,4%) ein ähnliches Löseverhalten wie Kieserit hat.

Die durchgeführten Untersuchungen ergaben überraschenderweise einen direkten Zusammenhang des Vorkommens des gemischt chloridisch-sulfatischen Kaliminerals Kalinit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2,75 H_2O$) neben Kieserit einerseits und Sekundärschlamm Bildung beim Heißlösen und Klärschwierigkeiten andererseits, obwohl die absoluten Kainitgehalte relativ gering waren und überdies der SO_4 -Gehalt des Kainits lediglich 39,2% beträgt. Ebenso stellte sich überraschend heraus, daß eine Reihe von Störeinflüssen, die dem Kieserit zugeschrieben worden sind und/oder mit besonders feinen und besonders aktiven Kieseritmodifikationen erklärt wurden in Wirklichkeit unerkanntem Vorkommen von Kainit zuzuordnen sind.

Das bisher durch Mineralanalyse schwer zugängliche und wenig beachtete Begleitmineral Kainit verschärft im Zusammenwirken mit Kieserit und Anhydrit die Verarbeitungsschwierigkeiten des zu verarbeitenden Förderrohsalzes beim KCl-Heißlöseprozeß des polymineralischen Hartsalzes, es muß und kann jedoch nicht völlig aus diesem ausgeschlossen werden. Es genügt vollauf, wenn ein bestimmtes, aber keinesfalls auch kurzfristig nicht zu überschreitendes K_2O -Verhältnis aus kainitischem K_2O zu Gesamt- K_2O eingehalten wird. Dieses für eine problemlose Verarbeitung zulässige K_2O -Verhältnis wurde für den Heißlöseprozeß zu $n \leq 0,04:1$ ermittelt und setzt übliche Gehalte an Kieserit voraus, letztere liegen beim Heißlöseprozeß in der Größenordnung von 2 bis 2,5% Kieserit. Größere Abweichungen vom normalen Kieseritanteil im Hartsalz können bei der Bemessung des zulässigen K_2O -Verhältnisses beim erfindungsgemäßen Verfahren dahingehend berücksichtigt werden, daß bei geringerem Kieseritanteil das K_2O -Verhältnis prozentual erhöht wird und umgekehrt. Allgemein läßt sich das einzuhaltende K_2O -Verhältnis n durch die Beziehung $n = 0,08/m$ ausdrücken.

Dieses beim erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahren einzuhaltende K_2O -Verhältnis n ist definiert als Verhältnis von t K_2O in Form des Minerals Kainit zu t Gesamt- K_2O in Form aller Kalium enthaltenden Mineralsalze (Sylvin + Langbeinit + Kainit + Polyhalit + Carnallit).

Der Wert m ist der Masseanteil in % an $MgSO_4$, repräsentiert durch die Minerale Kieserit, Kainit und Langbeinit im Gesamtrohsalz. Polyhalitisches $MgSO_4$ kann wegen der erwiesenen Unlöslichkeit des Polyhalits im Hartsalzlöseprozeß unberücksichtigt bleiben. Das beim erfindungsgemäßen Verfahren einzuhaltende K_2O -Verhältnis wird durch geeignete Verfahren der K_2O - und Mineralanalytik im Förderrohsalz laufend ermittelt und überwacht. Ebenso wird durch vorlaufende Abbaumusterung im Grubenbetrieb mit Bestimmung des Mineralbestandes unter besonderer Berücksichtigung des vorhandenen Kainit- K_2O -Anteils eine vorausschauende Planung dieses K_2O -Verhältnisses im Förderrohsalz durchgeführt und durch Abbausteuerung das resultierende K_2O -Verhältnis im Förderrohsalz so eingestellt, daß der zulässige Wert gemäß erfindungsgemäßen Verfahren nicht überschritten wird. Die Erfindung wird durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

In einem nach dem KCl-Heißlöseverfahren arbeitenden Kaliwerk sind täglich 10000 t polymineralisches Hartsalz bestehend aus Sylvinit, Halit, Kieserit, Anhydrit, Polyhalit, Langbeinit und Kainit sowie etwas Ton und Carnallit zu fördern sowie zu einem Kalidüngemittel mit 60,3% K_2O zu verarbeiten.

Die mittlere Rohsalz-Zusammensetzung im Förderrohsalz wird wie folgt eingehalten:

- Gesamt K_2O	12,5 bis 13,5 %
• davon Sylvinit- K_2O	12,0 bis 12,7 %
• davon Kainit- K_2O	0,2 bis 0,4 %
- $MgSO_4$ -Anteil m der Minerale Kieserit	
+ Kainit + Langbeinit:	2,1 bis 2,7 %
- Anhydrit ($CaSO_4$)	12,0 bis 13,8 %
- $MgCl_2$	ca. 0,5 %

Damit beträgt das K_2O -Verhältnis 0,015 bis 0,03 und liegt somit in der Größenordnung von $n \leq 0,08/m$.

Dieses Verhältnis wird durch kontinuierliche Probenahme und innerhalb einer Produktionsschicht von 8 Stunden durch Mineralanalyse des Rohsalzes überwacht. Das Grubenfeld wird vorausschauend bemustert und in den zum Verhieb vorgesehenen Abbaublöcken das Verhältnis der K_2O -Gehalte n und der $MgSO_4$ -Gehalt m bestimmt. Durch rechnergestützte, allgemein bekannte Verfahren der Steuerung der Fördermengen aus den einzelnen Abbaublöcken wird das Verhältnis von $n \leq 0,08/m$ für den Gesamtförderstrom als Schichtdurchschnitt eingehalten.

Die Verarbeitung des polymineralischen Hartsalzes durch Heißlösen erfolgt nach bekannten Verfahren bei 90 bis 95°C Lösetemperatur im dreistufigen Löseverfahren mittels Schneckenlösern bei einer $MgCl_2$ -Konzentration der heißen Lösung < 100 g/l $MgCl_2$, wodurch ein hochprozentiges KCl-Kristallisat aus der Vakuumkühlanlage erzeugt wird.