



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 244 965 A1

4(51) C 01 D 5/00
C 01 D 3/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) - WP C 01 D / 285 157 2

(22) 23.12.85

(44) 22.04.87

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

(72) Hoßfeld, Horst, Dipl.-Chem.; Baumgardt, Siegfried, Dr. Dipl.-Ing.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Weißenborn, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Degner, Jürgen, Dipl.-Ing.; Behme, Klaus, Dipl.-Chem.; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök.; Busch, Hermann, Dipl.-Chem.; Ziesemann, Lothar, Dipl.-Chem.; Georgi, Heinrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Kaliumsulfat und -chlorid durch Heißverlösung. Ziel ist die Beseitigung nachteiliger ökonomischer Folgen, die durch Bildung von störenden Sulfatschlämmen bedingt sind. Die Erfindung muß die Aufgabe lösen, die Ausbildung stark MgSO_4 -übersättigter Lösungen im Lösungskreislauf eines Heißlöseprozesses trotz Einfuhr von gelöstem Sulfat zu vermeiden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß für die Synthetisierung der Löselösung außer Mutterlauge und sulfathaltigen Decklaugen eine aus der Rohsalzverarbeitung carnallitreicher Salze stammende Abstoßlösung mit einem MgCl_2 - MgSO_4 -Verhältnis $> 7:1$ oder/und eine aus einem anderen Prozeß stammende Lösung mit den Komponenten KCl , MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl und H_2O mit geeignetem MgCl_2 : MgSO_4 -Verhältnis mitverwendet wird. Die Erfindung kann bei der Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid zur Vermeidung von unzulässigen MgSO_4 -Anreicherungen im Lösungskreislauf der KCl -Herstellung angewendet werden.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **244 965 A1**

4(51) C 01 D 5/00
C 01 D 3/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D / 285 157 2 (22) 23.12.85 (44) 22.04.87

(71) VEB Kombinat KALI, 5400 Sondershausen, Schacht II, DD
(72) Hoßfeld, Horst, Dipl.-Chem.; Baumgardt, Siegfried, Dr. Dipl.-Ing.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Weißenborn, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Degner, Jürgen, Dipl.-Ing.; Behme, Klaus, Dipl.-Chem.; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök.; Busch, Hermann, Dipl.-Chem.; Ziesemann, Lothar, Dipl.-Chem.; Georgi, Heinrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Kaliumsulfat und -chlorid durch Heißverlösung. Ziel ist die Beseitigung nachteiliger ökonomischer Folgen, die durch Bildung von störenden Sulfatschlamm bedingt sind. Die Erfindung muß die Aufgabe lösen, die Ausbildung stark MgSO_4 -übersättigter Lösungen im Lösungskreislauf eines Heißlöseprozesses trotz Einfuhr von gelöstem Sulfat zu vermeiden. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß für die Synthetisierung der Löselösung außer Mutterlauge und sulfathaltigen Decklaugen eine aus der Rohsalzverarbeitung carnallitreicher Salze stammende Abstoßlösung mit einem MgCl_2 - MgSO_4 -Verhältnis $> 7:1$ oder/und eine aus einem anderen Prozeß stammende Lösung mit den Komponenten KCl , MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl und H_2O mit geeignetem MgCl_2 : MgSO_4 -Verhältnis mitverwendet wird. Die Erfindung kann bei der Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid zur Vermeidung von unzulässigen MgSO_4 -Anreicherungen im Lösungskreislauf der KCl -Herstellung angewendet werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 244 965

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid durch Heißverlösung von Kalirohsalz unter Einbeziehung der sulfathaltigen Überschußlösungen des Kaliumsulfatherstellungsprozesses in die Kaliumchloridherstellung, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Synthetisierung der Löselaug e außer im Kreislauf geführter Mutterlaug e und sulfathaltigen Decklaug en eine aus der Kalirohsalzverarbeitung carnallitreicher Rohsalze stammende Abstoßlösung mit einem $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4$ -Verhältnis $>7:1$, vorzugsweise $>10:1$ oder/und eine aus einem anderen geeigneten Prozeß stammende Lösung mit den Komponenten KCl , MgCl_2 , MgSO_4 , NaCl und H_2O mit einem geeigneten $\text{MgCl}_2\text{:MgSO}_4$ -Verhältnis mitverwendet wird, wobei die resultierende MgSO_4 -Konzentration im Lösungskreislauf der Kaliumchloridherstellung in einem Bereich zwischen der Langbeinitsättigung und maximal 100% Langbeinitübersättigung eingestellt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die überschüssigen Mengen an Mutterlaug e aus dem Lösungskreislauf abgestoßen und einer Wertstoffrückgewinnung nach an sich bekannten Verfahren zugeführt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid durch Heißverlösung von Kalirohsalzen, mit Gewinnung eines Kaliumchloridkristallisates als Zwischenprodukt, und unter Einbeziehung der sulfathaltigen Überschußlösung des Kaliumsulfatprozesses in den Kaliumchloridherstellungsprozeß. Die Erfindung ist geeignet zur Vermeidung von unzulässigen MgSO_4 -Anreicherungen im Lösungskreislauf der KCl -Herstellung, welche zur Ausscheidung sulfatischer Doppelsalze, insbesondere Langbeinit, führen würden und Prozeßschwierigkeiten durch Sulfatschlamm bildung verursachen können. Durch die Erfindung wird das Problem der uneingeschränkten Integration sulfathaltiger Überschußlösungen des Kaliumsulfatprozesses und das damit verbundene Problem der Limitierung der Höhe des Kaliumsulfatproduktionsanteiles durch die üblicherweise beschränkte Einfuhrmöglichkeit sulfathaltiger Prozeßlösungen des Kaliumsulfatherstellungsprozesses in den Kaliumchloridherstellungsprozeß gelöst.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Erfahrung bei der Verarbeitung von Kalirohsalzen zu Kaliumsulfat und Kaliumchlorid hat gezeigt, daß bei der Überschreitung bestimmter Produktionsanteile von Kaliumsulfat an der Gesamtproduktion es zur Bildung von an MgSO_4 -hochübersättigten Prozeßlösungen kommt, da bei hohen Kaliumsulfatproduktionsanteilen entsprechend große Mengen gelöstes Magnesiumsulfat mit den überschüssigen Lösungen des Sulfatprozesses in den Laugenkreislauf des Kaliumchloridprozesses gelangen, die dessen Verträglichkeit an MgSO_4 überschreiten. In diesem Falle kristallisieren sulfatische Doppelsalze, insbesondere Langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$), aber auch unter Umständen Polyhalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aus der heißen Lösung aus. Diese Auskristallisation von Doppelsulfaten durch Aufhebung von MgSO_4 -Übersättigungen führt zu sehr feinteiligen und voluminösen Niederschlägen in den Prozeßlösungen, die Klär- und Sedimentationsprozesse stören und zu Verkrustungen fast aller Hauptaggregate führen können. Die Folge sind Störungen in fast allen Anlagenteilen, vermehrter Spülwasserbedarf und damit vermehrte Kaliverluste, Qualitätsverschlechterung der Produkte und anderweitig erschwerte Prozeßführung. Die MgSO_4 -Anreicherung resultiert aus der laufenden Einführung der sulfathaltigen Überschußlösungen des Kaliumsulfatprozesses in den Kaliumchloridprozeß. Das geschieht üblicherweise dadurch, daß die bei der Kaliumsulfatherstellung aus Schö nit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) entstehende kaliumchloridreiche sogenannte Sulfatlaug e zum Decken des Kaliumchloridkristallisates eingesetzt wird, wo sich eine sulfathaltige Decklaug e bildet, die in den Lösungskreislauf des Heißlöseprozesses eingeführt wird. Die bei der Herstellung des Schö nits anfallende, ebenfalls bis 80 g/l MgSO_4 enthaltende Schö nitmutterlaug e wird ebenfalls üblicherweise in diesen Lösungskreislauf eingespeist. Im Gegensatz zu ähnlichen Erscheinungen, die aus löslichen Sulfatanteilen des Rohsalzes entstehenden MgSO_4 -Übersättigungen resultieren, führt bei Einführung von gelöstem MgSO_4 durch MgSO_4 -haltige Prozeßlösungen nur eine Limitierung der unterzubringenden Lösungsmengen entsprechend der Verträglichkeitsgrenze zum Ziel. Die Höhe des Produktionsanteiles an Kaliumsulfat muß so gewählt werden, daß in den Lösungskreislauf der Kaliverlöseanlage insgesamt nur soviel gelöstes MgSO_4 eingeführt wird, wie durch MgSO_4 -Verluste mit den festen oder flüssigen Verarbeitungsrückständen wieder ausgeführt wird. Anderenfalls erreicht der MgSO_4 -Spiegel eine solche Höhe, daß sich die MgSO_4 -Übersättigung durch Doppelsulfatausscheidung in Form von schlammartigen Niederschlägen mit den dargestellten negativen Folgen aufhebt. Dadurch ist die Höhe der Kaliumsulfatproduktion, die mit einem Kaliumchloridprozeß verkoppelt ist, limitiert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, sulfathaltige Prozeßlösungen einzudampfen und zu hochkonzentrierten MgCl_2 -Lösungen aufzuarbeiten, wozu erhebliche apparative und energetische Aufwendungen erforderlich sind. Ein solches Verfahren ist in DE-PS 251 3947 beschrieben.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die bei der Herstellung von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat entstehenden nachteiligen ökonomischen Folgen, die entweder durch die Bildung störender Sulfatschlämme, oder die Begrenzung der Produktionshöhe von Kaliumsulfat infolge begrenzter Einfuhrmöglichkeiten sulfathaltiger Umsetzungslösungen aus der Kaliumsulfatherstellung in den Heißlöseprozeß bedingt sind, aufzuheben, ohne daß dazu Eindampfanlagen erforderlich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung muß die Aufgabe lösen, die Ausbildung stark MgSO_4 -übersättigter Lösungen in den Prozeßlösungen des Lösungskreislaufes eines Heißlöseprozesses für Kalirohsalze mit nachfolgender Bildung störender sulfatischer Schlämme trotz der Einfuhr von gelöstem Sulfat aus in den Lösungskreislauf einzuführenden stark SO_4 -haltigen Umsetzungslösungen des Kaliumsulfatprozesses zu vermeiden.

Weiterhin muß durch die Erfindung die Aufgabe gelöst werden, daß der Produktionsanteil von Kaliumsulfat nicht durch die begrenzte Einfuhrmöglichkeit der aus der Kaliumsulfatherstellung resultierenden Umsetzungslösungen limitiert wird. Es wurde gefunden, daß sich die hohen MgSO_4 -Konzentrationen im Lösungskreislauf eines Heißlöseprozesses, welche für die Bildung störender Sulfatschlämme verantwortlich sind, sicher vermeiden lassen, wenn nicht wie üblich eine geschlossene Kreislaufführung der Prozeßlösungen des Kaliumchloridprozesses angewendet wird, sondern wenn die für die Heißverlösung des Rohsalzes benötigte Löselauge unter Verwendung von Abstoßlösungen einer benachbarten Kalifabrik, welche ein carnallitreiches Rohsalz verarbeitet, synthetisiert wird. Auf diese Weise gelingt es, die unzulässigen Sulfatanreicherungen im Lösungskreislauf zu vermeiden und der Bildung sulfatischer Schlämme auf diese Weise die Basis zu entziehen. Der erfindungsgemäße Weg ist die Synthetisierung der Löselauge für die Heißverlösung der Kalirohsalze im Kaliumchloridprozeß aus Abstoßlösungen einer benachbarten Verarbeitungsanlage für carnallitreiche Rohsalze, Teilmengen der Mutterlauge nach der Kristallisatabtrennung und sulfathaltigen Umsetzungs- beziehungsweise daraus hervorgehenden Decklaugen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß zur Vermeidung von in unzulässigem Maße an MgSO_4 übersättigten Prozeßlösungen im Lösungskreislauf einer Heißlöseanlage ein Mengenanteil von weniger als 10% Abstoßlösung notwendig ist.

Durch die Einfuhr einer solchen Abstoßlösung, deren MgCl_2 : MgSO_4 -Verhältnis $> 7:1$, möglichst $> 10:1$, sein soll, ergeben sich nicht nur Wirkungen auf die Verminderung der SO_4 -Übersättigung in den Prozeßlösungen auf ein ungefährliches Maß, sondern durch den MgCl_2 -Gehalt wird auch die Höhe der metastabilen Kieseritlöslichkeit reduziert. Zugeführte Abstoßlösung hat also hinsichtlich der Vermeidung der Bildung sulfatischer Schlämme eine Doppelwirkung. Es ist auch möglich, daß außer Abstoßlösungen einer benachbarten Kaliverarbeitungsanlage mit hohem Carnallitanteil im Rohsalz andere Lösungen mit den Komponenten MgCl_2 , MgSO_4 , KCl , NaCl und H_2O verwendet oder mitverwendet werden können, wenn ihr MgCl_2 : MgSO_4 -Verhältnis nahekommt, wie beispielsweise die nach DD WP 156255 zum Zwecke der Wertstoffgewinnung durch Tiefkühlung anfallenden Mutterlaugen eines Tiefkühlprozesses.

Die Erfindung führt zu einer kontrollierten Höhe der MgSO_4 -Übersättigung im Lösungskreislauf in einem zulässigen Bereich und damit zu einer Vermeidung der Bildung störender Sulfatschlämme auch unter Bedingungen einer Einfuhr von SO_4 -Ionen in den Lösungskreislauf durch die Einführung großer Mengen SO_4 -haltiger Umsetzungs- beziehungsweise Decklösungen.

Zu ihrer Ausführung bedarf die Erfindung keiner zusätzlichen Ausrüstungen. Die Löselaugensynthetisierung erfolgt in den Stapeltanks, die üblicherweise der Stapelung der Mutterlaugen vor ihrer Wiederverwendung als Löselauge dienen.

Entscheidend ist eine möglichst gleichmäßige Dosierung der zuzuführenden Abstoßlösung oder Tiefkühllösung und/oder eine gute Durchmischung mit den übrigen Komponenten, die die Löselauge bilden.

Durch die erfindungsgemäße Lösungseinfuhr von Abstoßlösungen eines benachbarten Kaliwerkes in den Lösungskreislauf eines Heißlöseprozesses erhöht sich die Menge der überschüssigen, aus dem Kreislauf der Prozeßlösungen abzustößenden Mutterlösungen. Diese Mutterlösungen enthalten noch wesentliche Mengen an gelösten Wertstoffen, die nach bekannten Verfahren gewinnbar sind.

Bei der Synthetisierung wurde weiterhin überraschenderweise gefunden, daß die MgSO_4 -Konzentration im Lösungskreislauf der Kaliumchloridherstellung durchaus einen Betrag annehmen kann, der bis zu 100% über der Gleichgewichtslöslichkeit des Bodenkörpers Langbeinit liegen kann, ohne daß Prozeßlösungen die Folge sind, weil keine rasche Gleichgewichtseinstellung erfolgt. Es ist also nicht erforderlich, die MgSO_4 -Übersättigung völlig zu vermeiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

100t eines Kalirohsalzes mit 12,5% Sylvinit, 2% Kainit, 9,5% Carnallit, 7,5% Kieserit, je 1% Anhydrit und Polyhalit und 66,5% Halit werden mit 190 m³ einer Löselauge der Zusammensetzung 82 g/l KCl , 172 g/l MgCl_2 , 47 g/l MgSO_4 , 88 g/l NaCl , 840 g/l H_2O bei 92°C heiß verlost. Die Synthetisierung der Löselauge erfolgt auf 120 m³ Mutterlauge der Zusammensetzung 75 g/l KCl , 218 g/l MgCl_2 , 56 g/l MgSO_4 , 65 g/l NaCl , 873 g/l H_2O , 48 m³ sulfathaltiger Decklauge mit 131 g/l KCl , 35 g/l MgCl_2 , 40 g/l MgSO_4 , 175 g/l NaCl , 862 g/l H_2O sowie 16 m³ Abstoßlösung einer benachbarten Kaliverarbeitungsanlage der Zusammensetzung 41 g/l KCl , 308 g/l MgCl_2 , 21 g/l MgSO_4 , 32 g/l NaCl , 876 g/l H_2O . Die Zuführung der Abstoßlösung erfolgt in einem Stapeltank gemeinsam mit der Mutterlauge im kontinuierlichen Strom. Aus dem Stapeltank wird die für die Löselauge erforderliche Lösungsmenge kontinuierlich entnommen. Der Zusatz der Decklauge erfolgt zu dieser Lösungsmischung ebenfalls kontinuierlich. Die heiße Lösung der Zusammensetzung 153 g/l KCl , 178 g/l MgCl_2 , 49 g/l MgSO_4 , 95 g/l NaCl , 810 g/l H_2O wird nach bekanntem Verfahren geklärt und gekühlt und dabei ein Kristallinat erhalten, dessen Kaliumchloridanteil in ebenfalls bekannter Weise zu Kaliumsulfat weiterverarbeitet wird. Dabei entsteht Kaliumsulfatumsetzungslösung, deren Zusammensetzung etwa 180 bis 190 g/l KCl , 70 bis 75 g/l MgCl_2 , 65 bis 70 g/l MgSO_4 , 10 bis 20 g/l NaCl und 880 bis 890 g/l H_2O beträgt, die wegen ihres erheblichen Wertstoffgehaltes zum Decken des Kristallisates verwendet werden muß, wobei die sulfathaltige Decklauge der genannten Zusammensetzung resultiert, deren Sulfatgehalt in den Lösungskreislauf des Heißlöseprozesses gelangt und ohne die erfindungsgemäße Zuführung der Abstoßlauge zu SO_4 -Übersättigungen im unzulässigen Bereich führen würde. Durch die erfindungsgemäße Zuführung der Abstoßlösung wird die SO_4 -Anreicherung verhindert. Bei der Kristallisation der heißen Lösung entsteht Mutterlauge der genannten Zusammensetzung. Der überschüssige Anteil, der nicht zur Löselaugensynthetisierung verwendet wird, wird aus dem Prozeß abgestoßen und einer Wertstoffrückgewinnung nach bekanntem Verfahren zugeführt.

Ausführungsbeispiel 2

Die Heißverlösung des Kalirohsalzes gemäß Beispiel 1 erfolgt nach bekanntem Verfahren mit 188 m³ Löselauge der Zusammensetzung 78 g/l KCl, 166 g/l MgCl₂, 44 g/l MgSO₄, 89 g/l NaCl, 846 g/l H₂O. Diese Löselauge wird aus den Komponenten 106 m³ Mutterlauge der Zusammensetzung 70 g/l KCl, 215 g/l MgCl₂, 51 g/l MgSO₄, 65 g/l NaCl, 876 g/l H₂O, 48 m³ Decklauge der in Beispiel 1 genannten Zusammensetzung sowie 28 m³ gemäß WP 156255 entstehenden Tiefkühlmutterlauge, deren Zusammensetzung nach dem Tiefkühlen und Wiedererwärmen 46 g/l KCl, 238 g/l MgCl₂, 36 g/l MgSO₄, 49 g/l NaCl, 896 g/l H₂O beträgt, synthetisiert.

Die weitere Prozeßführung erfolgt wie in Beispiel 1.