



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 248 106 A1

4(51) C 01 D 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 D / 289 204 1	(22)	16.04.86	(44)	29.07.87
(71)	VEB Kombinat KALI, 5400 Sondershausen, Schacht II, DD				
(72)	Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Röser, Hubert, Dr. Dipl.-Chem.; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök.; May, Wilhelm, Dipl.-Ing.; Fuhrmann, Klaus, Dipl.-Ing.; Fitz, Ingomar, Doz. Dr. sc., DD				
(54)	Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsolen				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von durch Aussolung von Carnallitlagerstätten gewonnenen Carnallitsolen. Die Erfindung hat das Ziel, die Verarbeitung genannter Carnallitsolen zu KCl und einer verwertbaren oder deponiefähigen mindestens 300 g/l $MgCl_2$ enthaltenden Lösung auf möglichst einfache und billige Weise mit einer minimalen Anzahl von Prozeßstufen durchzuführen. Die Aufgabe ist die Erzielung der direkten Kaliumchloridkristallisation bei der Vakuumkühlung und die Vermeidung der Bildung von Carnallit während der Kühlung. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die durch Heißsolung gewonnene höher konzentrierte Carnallitsole mit durch Kaltsolung gewonnener niedrigkonzentrierter Carnallitsole vermischt und gemeinsam so abgekühlt wird, daß der $MgCl_2$ -Gehalt der Lösung in allen Kühlstufen unter 320 g/l liegt und ein Kalium- und Natriumchloridkristallat gebildet wird. Die Erfindung kann zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsolen, die durch Aussolen von Carnallitlagerstätten gewonnen werden, angewendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsolen, deren Gewinnung im Solverfahren durch Aussolung einer Carnallitlagerstätte mittels MgCl_2 -haltiger Lösemittel sowie Wasser erfolgen kann, **gekennzeichnet dadurch**, daß magnesiumchloridreiche heiße und magnesiumchloridärmere durch Kaltsolung gewonnene Carnallitsole miteinander vermischt und unter Wasserverdampfung gemeinsam so abgekühlt wird, daß der MgCl_2 -Gehalt der Lösung in allen Kühlstufen unter 320 g/l liegt und ein nur aus festem Alkalichlorid bestehendes Kristallisat und eine in Carnallitlagerstätten deponiefähige Lösung erhalten wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zumischung der an Magnesiumchlorid niedrigkonzentrierten Kaltsole zur magnesiumchloridreicheren heißen Carnallitsole ständig in einem solchen Mengenverhältnis erfolgt, daß aus der letzten Kühlstufe eine Suspension austritt, die aus festem Kalium- und Natriumchlorid und einer Mutterlösung mit 280 bis 320 g/l MgCl_2 , vorzugsweise 300 bis 310 g/l MgCl_2 , besteht.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die niedrigkonzentrierte Lösung vor dem Zusatz zur Heißsole erwärmt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zusatz der niedrigkonzentrierten Lösung zur Heißsole vor Kristallisationsbeginn erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zusatz der niedrigkonzentrierten Lösung zur Heißsole nach dem Kristallisationsbeginn kurz vor Erreichen der Carnallitsättigung der Lösung erfolgt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsolen zu Kaliumchlorid und einer für die Verwertung oder eine Deponie in untertägigen Grubenbauen geeigneten Magnesiumchloridlösung. Das erhaltene KCl-Kristallisat wird nach bekannten Verfahren zu Kalidüngemitteln weiterverarbeitet. Die MgCl_2 -Lösung kann neben ihrer Verwendung als Lösemittel zur Aussolung von Carnallit zum Verahren von Grubenhöhlräumen dienen oder als Auftaumittel verwendet werden. Außerdem lassen sich aus dieser Magnesiumchloridlösung höherkonzentrierte verwendungsfähige Magnesiumchloridsolen nach bekannten Verfahren gewinnen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Aussolung von Carnallitlagerstätten sind eine Reihe von Verfahren bekannt. Carnallitlagerstätten bestehen aus dem Nutzmineral Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und damit vergesellschafteten Nebenmineralien, insbesondere Halit (NaCl), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Anhydrit (CaSO_4). Die soltechnische Gewinnung kann entweder selektiv erfolgen, indem nur Carnallit aufgelöst wird und alle übrigen Minerale gänzlich oder größtenteils ungelöst in der Solkaverne verbleiben, oder unselektiv durch Auflösen sämtlicher wasserlöslicher Mineralbestandteile der Lagerstätte.

Im ersten Falle wird die Solung heiß und mit einem MgCl_2 -reichen Lösemittel, im zweiten Falle kalt und mit Wasser oder geringkonzentrierten Lösungen ausgeführt. Die unselektive Kaltsolung ist ein notwendiger Teil auch der selektiven Heißsolung, da die für die Heißsolung erforderlichen Anfangshohlräume durch Totalaussolung in der sogenannten Breitsolphase ausgesolt werden müssen. Demzufolge fällt beim Carnallitsolprozeß immer sowohl MgCl_2 -reiche Heißsole als auch MgCl_2 -ärmere Kaltsole an, die durch ein geeignetes Solerarbeitungsverfahren weiterverarbeitet werden müssen, wobei ein für Düngezwecke geeignetes Kaliumchlorid und eine deponie- oder verwendungsfähige Magnesiumchloridlösung mit mindestens 300 g/l MgCl_2 -Gehalt anfallen müssen.

Es ist ein Verfahren bekannt, nach welchem die Heißsole in Anlehnung an die Technologie des Heißlösens von Kalirohsalzen ohne weitere Vorbehandlung abgekühlt wird und man dabei ein im wesentlichen aus künstlichem Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bestehendes Kristallisat gewinnt, welches mit Wasser zersetzt wird, wobei Kaliumchlorid anfällt (DD WP 53054). Ein weiteres Verfahren verwendet die heiße Carnallitsole im Prozeß der Heißverlösung von bergmännisch gewonnenen carnallithaltigen Kalirohsalzen. Kaltsole kann in diesen Verfahren nicht mitverwendet werden und muß, wenn sie unvermeidbar anfällt, entweder abgestoßen oder eingedampft werden.

Ein weiteres Verfahren sieht die Verwendung von im Breitsolprozeß oder aus Gründen besserer Lagerstättennutzung zusätzlich gewonnener Kaltsole zur Zersetzung von aus Heißsole auskristallisiertem Carnallitkristallisat vor, wobei ein Gemisch aus Kalium- und Natriumchlorid anfällt, welches von der etwa 300 bis 320 g/l MgCl_2 enthaltenden Zersetzungslösung abgetrennt und auf bekannte Weise zu Kalidüngemitteln weiterverarbeitet werden kann (DD WP 159423). Die Menge an Kaltsole und die Kaliausbeute können erhöht werden, wenn während der Kühlung der Heißsole noch Wasser in maximalem Umfang aus der zu kühlenden Sole ausgedampft werden kann. Ein derartiges Verfahren geht von einer 55 bis 60°C heißen Carnallitsole aus, die auf möglichst hohe Temperaturen aufgeheizt und anschließend durch Entspannungskühlung im Vakuum auf möglichst tiefe Kühlendtemperatur abgekühlt wird.

Dabei verdampft ein Teil des in der ursprünglichen Sole enthaltenen Wassers, wodurch die Kristallisationsmenge und die Magnesiumchloridkonzentration der gekühlten Endlösung ansteigen. Bei diesem Verfahren kristallisiert der KCl-Anteil der Sole als Carnallit aus, der von der Endlösung durch Klären und Filtrieren getrennt und anschließend mit der Kaltsole zu einem KCl-NaCl-Gemisch zersetzt werden muß. Aus der Kalium-Natriumchlorid-Mischung läßt sich Kalidüngemittel in hoher Qualität gewinnen. Die Magnesiumchloridlösung aus der Carnallitkristallisation und der Carnallitzersetzung dient größtenteils zur Bereitung der Löselösung für die Heißsolung, der Rest hat eine für die Weiterverwendung oder Deponie geeignete Magnesiumchloridkonzentration zwischen 300 und 400 g/l MgCl_2 je nach Eindampfungsgrad der Heißsole während der Kühlungskristallisation.

Bei diesem Verfahren ist es erforderlich, zunächst den auskristallisierten Carnallit abzuklären und durch Filtration von der Lösung zu trennen und anschließend noch einmal das Alkalichlorid nach der Zersetzung. Wegen der hohen spezifischen Kristallisationsmenge bei der Carnallitkristallisation ($1 \text{ t K}_2\text{O} = 5,9 t_{\text{eff}}$) und der ungünstigen Sedimentationsgeschwindigkeiten bei niedriger Temperatur, hoher Lösungs- und niedriger Mineraldichte, ist ein beachtlicher apparativer Aufwand für die zweimalige Stofftrennung erforderlich.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Verarbeitung von durch Aussolung gewonnenen Carnallitsolen zu Kaliumchlorid und einer verwertbaren oder deponiefähigen Magnesiumchloridlösung mit mindestens 300 g/l MgCl_2 -Gehalt im größtmöglichem Umfang zu vereinfachen und insbesondere die üblicherweise erforderliche Kristallisation und Abtrennung von Carnallit und dessen anschließende Zersetzung zu umgehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung muß die Aufgabe lösen, die durch Aussolung anfallende MgCl_2 -reiche Heißsole und die zwangsweise mit anfallende MgCl_2 -ärmere Kaltsole zu verarbeiten und den Prozeß der Solekühlung und Kristallisation so zu führen, daß eine Kristallisation und Abtrennung von Carnallitkristallit vermieden wird und direkt festes Alkalichlorid in der Vakuumkühlanlage gebildet wird.

Die Erfindung löst die Aufgabe dadurch, daß die Kaltsole nach Erwärmung mit der Heißsole vermischt wird und beide Solen gemeinsam unter Wasserverdampfung so gekühlt werden, daß der Magnesiumchloridgehalt in allen Kühlstufen der Vakuumkühlanlage unter 320 g/l MgCl_2 bleibt und am Ende des Kühlprozesses eine etwa 300 bis 310 g/l MgCl_2 enthaltende Lösung und ein nur aus festem Kalium- und Natriumchlorid bestehendes Kristallit anfallen. Es konnte überraschend gefunden werden, daß durch die Mischung bei Regulierung der Mengenströme von Heiß- und Kaltsole unter Berücksichtigung der jeweils schwankenden Konzentration sowie der Wasserausdampfung und Spülwässer die Doppelsalzkristallisation ganz vermieden werden kann und anstelle des Doppelsalzes Carnallit direkt festes Kalium- und Natriumchlorid als Zwischenprodukt anfällt, welches von der Lösung abgetrennt und zersetzt werden muß. Dadurch unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren von den bekanntgewordenen Verfahrensvorschlägen.

Weiter konnte überraschenderweise gefunden werden, daß die Konzentration der austretenden Mutterlösung an Magnesiumchlorid trotz der Prozeßführung außerhalb des Existenzgebietes von Carnallit so dicht an der Koexistenzlinie von KCl und Carnallit gefahren werden kann, daß die Überschußlösung in Carnallitlagerstätten deponierfähig ist.

Die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens richtet sich danach, ob der Zusatz der Kaltsole zur Heißsole vor oder während der Kühlungskristallisation erfolgt. Zur Erwärmung wird die Kaltsole zunächst unmittelbar oder mittelbar als Kühlmittel für die Vakuumkühlanlage verwendet, wobei ein Temperaturanstieg auf eine ähnliche Temperatur erfolgt, wie sie die vom Solfeld kommende Heißsole aufweist.

Diese erwärmte Kaltsole oder eine andere niedrigkonzentrierte Lösung wird der Heißsole vor dem Eintritt in die Verarbeitungsanlage zugemischt, bei weitgehender Wasserverdampfung wird die Mischung in einem Entspannungskühlungsprozeß abgekühlt, wobei die freiwerdende Wärme zur Vorwärmung weitgehend ausgenutzt wird. Die Kühlung im Vakuum erfolgt bis auf eine möglichst tiefe Kühlendtemperatur unter weiterer Selbstverdampfung von Wasser. Während der gesamten Kristallisation bildet sich nur Kalium- und Natriumchlorid, welches nach der Vakuumkühlanlage von der Mutterlauge abgetrennt wird. Die Mengenverhältnisse zwischen Heißsole und Kaltsole sind so einzustellen, daß unter Berücksichtigung der Konzentrationsschwankungen beider Solen, etwa eingeführter Spülwässer und der Wasserverdampfung die Zusammensetzung der entstehenden Mutterlösung am Ausgang des Kristallisationsprozesses ständig gerade noch im Existenzgebiet des Kaliumchlorids liegt, was bei etwa 300 bis 310 g/l MgCl_2 -Gehalt der Fall ist. Die Mutterlösung dient nach der Abtrennung im erforderlichen Umfang als Lösemittel für den Solprozeß, nachdem es in den Kondensatoren der Vakuumkühlanlage erwärmt und gegebenenfalls durch kondensierenden Brüden verdünnt wurde. Der Lösungsüberschuß wird weiterverwendet oder deponiert.

Es wurde gefunden, daß durch diese Vermischung von magnesiumchloridreicher Heißsole mit erwärmten niedrigkonzentrierten magnesiumchloridhaltigen Lösungen, vorzugsweise der als Nebenprodukt der Solung gewonnenen Kaltsole während der gesamten polythermen Kristallisation und trotz der aus Ausbeutegründen anzustrebenden maximalen Wasserverdampfung die kristallisierende Sole in jedem Punkt des Verarbeitungsprozesses mit Sicherheit außerhalb des Existenzgebietes des Doppelsalzes Carnallit gehalten werden kann, ohne daß eine weitere Korrektur erforderlich ist.

Bei Zusatz der niedrigkonzentrierten Lösung zur Heißsole vor Prozeßbeginn erfolgt die KCl/NaCl-Kristallisation in vollem Umfang aus der Mischung durch Eindampfung und Kühlung, wird die niedrigkonzentrierte Lösung dagegen erst nach dem Durchlaufen der ersten Vakuumkühlstufen zugesetzt, so bildet sich zunächst nur aus der Heißsole ein Kristallit. Es wurde gefunden, daß sich der Prozeß so gestalten läßt, daß dabei in den ersten Kühlstufen auch ohne Zusatz von niedrigkonzentrierter Lösung nur Alkalichlorid abscheidet und der Zusatz erst in dem Punkt des Prozesses erfolgen muß, wenn als Folge von Wasserverdampfung und Abkühlung die Lösung eine direkt unter der Koexistenzlinie von KCl und Carnallit liegende Zusammensetzung erreicht hat.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen in einer wesentlichen apparativen Vereinfachung des Prozesses der Verarbeitung von Carnallitsolen. Gegenüber einem mit künstlichem Carnallit als Zwischenprodukt arbeitenden Verfahren entfällt die aufwendige Eindickung und Filtration des Doppelsalzes sowie dessen nachträgliche Zersetzung zu festem Kaliumchlorid.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand nachfolgender Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

(Hierzu Figuren 1 und 2)

Die erfindungsgemäße Prozeßführung ist in Figur 1 im Blockschaltbild sowie in Figur 2 im polythermen Löslichkeitsdiagramm des Systems $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die Heißsole und die Kaltsole sind durch die Punkte p_1 und p_2 charakterisiert. Die Mischung erfolgt vor Kristallisationsbeginn und die Zusammensetzung p_3 erreicht durch Wasserentzug die Zusammensetzung von p_4 und unter weiterem Wasserentzug und Kristallisation von KCl und NaCl die Zusammensetzung von Punkt p_5 . Die entstandene Suspension wird getrennt. Die Lösung wird durch Verwendung als Kühlmittel unter Aufnahme von kondensierendem Wasserdampf auf die Zusammensetzung p_6 gebracht und findet als Lösemittel für den Heißsolprozeß Verwendung, wobei wieder Heißsole der Zusammensetzung p_1 entsteht.

Es werden zum Beispiel 200 m^3 Heißsole 1 der Zusammensetzung 74 g/l KCl , 303 g/l MgCl_2 , 37 g/l NaCl , 20 g/l MgSO_4 , $854\text{ g/l H}_2\text{O}$ von 56°C und 71 m^3 auf 55°C erwärmte Kaltsole 2 der Zusammensetzung 87 g/l KCl , 122 g/l MgCl_2 , 17 g/l MgSO_4 , 140 g/l NaCl , $872\text{ g/l H}_2\text{O}$ vermischt und auf Siedetemperatur erwärmt.

Durch isotherme und polytherme Eindampfung 3 werden $41,5\text{ t}$ Wasser entzogen. Durch Vakuumkühlung 4 auf 20°C kristallisiert ein Gemisch 6 von $12,1\text{ t KCl}$ und $11,6\text{ t NaCl}$, das durch Sedimentation und Filtration 5 von der Mutterlösung ($223,5\text{ m}^3$ mit 40 g/l KCl , 310 g/l MgCl_2 , 23 g/l MgSO_4 , 26 g/l NaCl , $883\text{ g/l H}_2\text{O}$) abgetrennt und nach bekannten Verfahren zu Kalidüngemitteln weiterverarbeitet werden. Diese Mutterlösung wird wie folgt aufgeteilt: 5 m^3 bilden die Haftlösung am Kristallat, 180 m^3 werden zur Lösemittelherstellung für den Heißsolprozeß 8 verwendet und daraus durch Wasseraufnahme 200 m^3 Lösemittel mit 78°C gebildet. Die restliche Mutterlösung 7 verläßt den Prozeß.

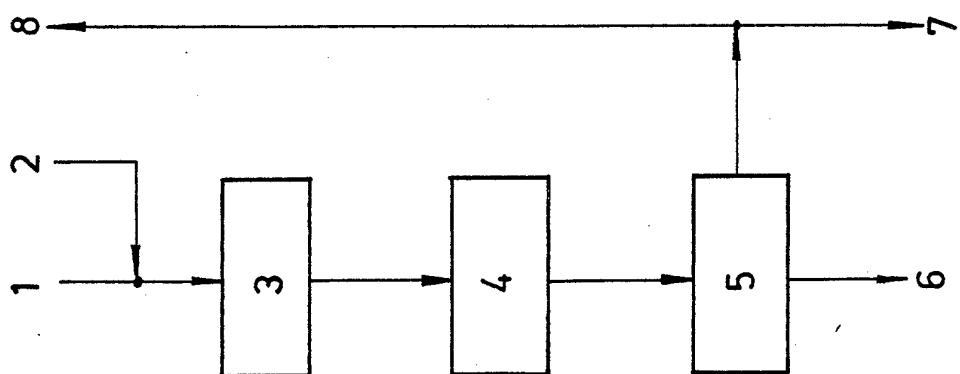
Ausführungsbeispiel 2

(Hierzu Figuren 3 und 4)

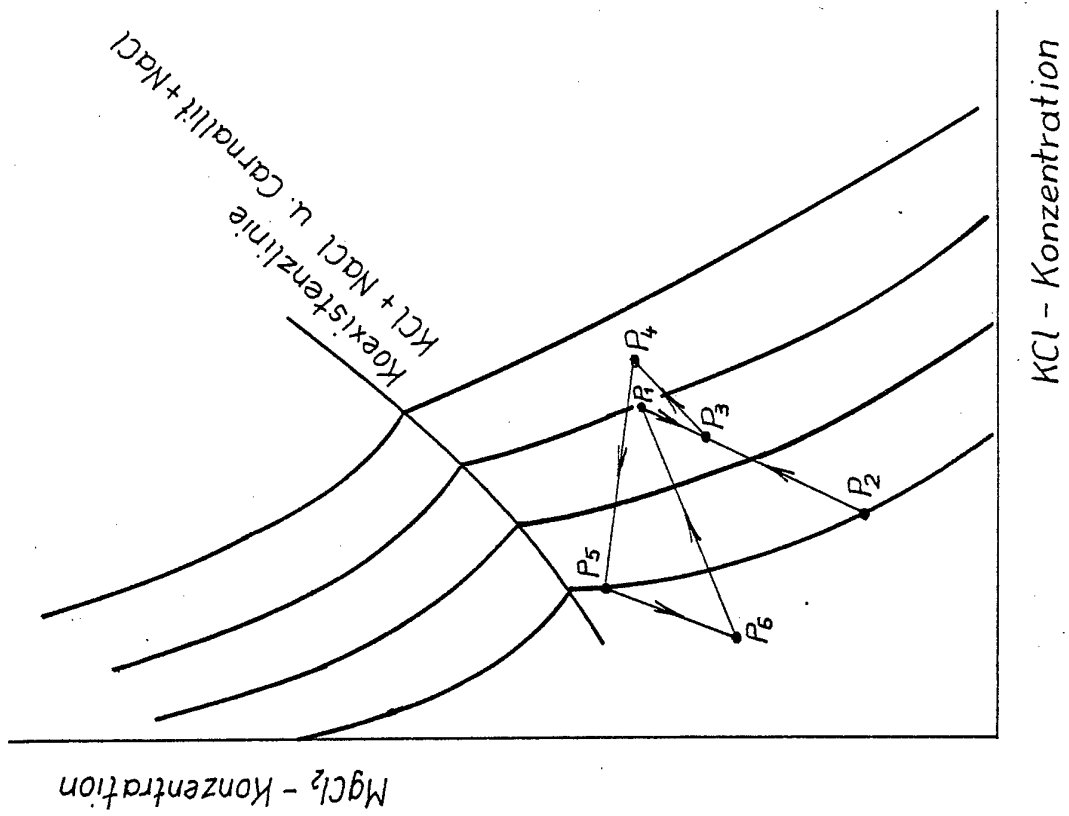
Die in Figur 4 dargestellte weitere Ausführung der erfindungsgemäßen Prozeßführung geht wiederum von Heißsole p_1 und Kaltsole p_2 aus. Die Heißsole nimmt durch Wasserverdampfung und Kühlkristallisation unter Abscheidung von KCl und NaCl die Zusammensetzung p_3 an. Diese verändert sich durch Vermischen mit erwärmter Kaltsole zu Punkt 4 und durch weiteren Wasserentzug und Kühlungskristallisation von KCl und NaCl zu p_5 . Daraufhin wird ebenfalls aus der Lösung p_5 durch Wasseraufnahme eine für die Heißsolung als Lösemittel verwendbare Lösungszusammensetzung p_6 erzielt.

In der Eindampfung 3 werden je 100 m^3 Heißsole 1 der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung $3,0\text{ t}$ Wasser ausgedampft. Die Lösung wird unter Entzug weiterer $7,4\text{ t}$ Wasser in der Vakuumkühlanlage 4a auf 58°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Zusatz von $21,5\text{ m}^3$ auf 58°C erwärmter Kaltsole 2 der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1.

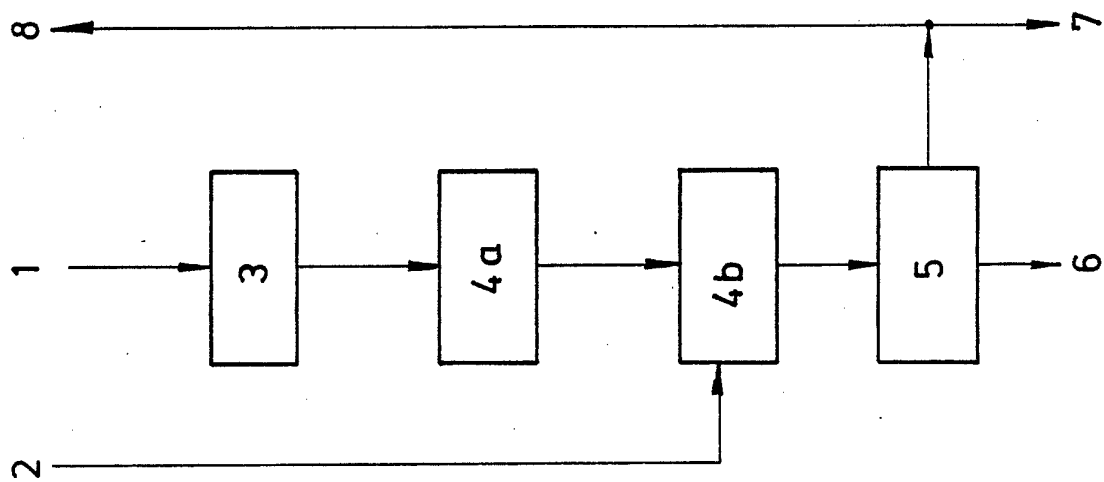
Die weitere Abkühlung 4b erfolgt ohne Wasserentzug bis auf die gleiche aus Beispiel 1 ersichtliche Lösungszusammensetzung. Es kristallisiert ein Gemisch 6 von $5,02\text{ t KCl}$ + $3,95\text{ t NaCl}$. Dieses wird von den entstehenden 106 m^3 Mutterlösung getrennt und zu Kalidüngemitteln weiterverarbeitet. Die Mutterlösung teilt sich in gleicher Relation 7, 8 auf wie in Beispiel 1.



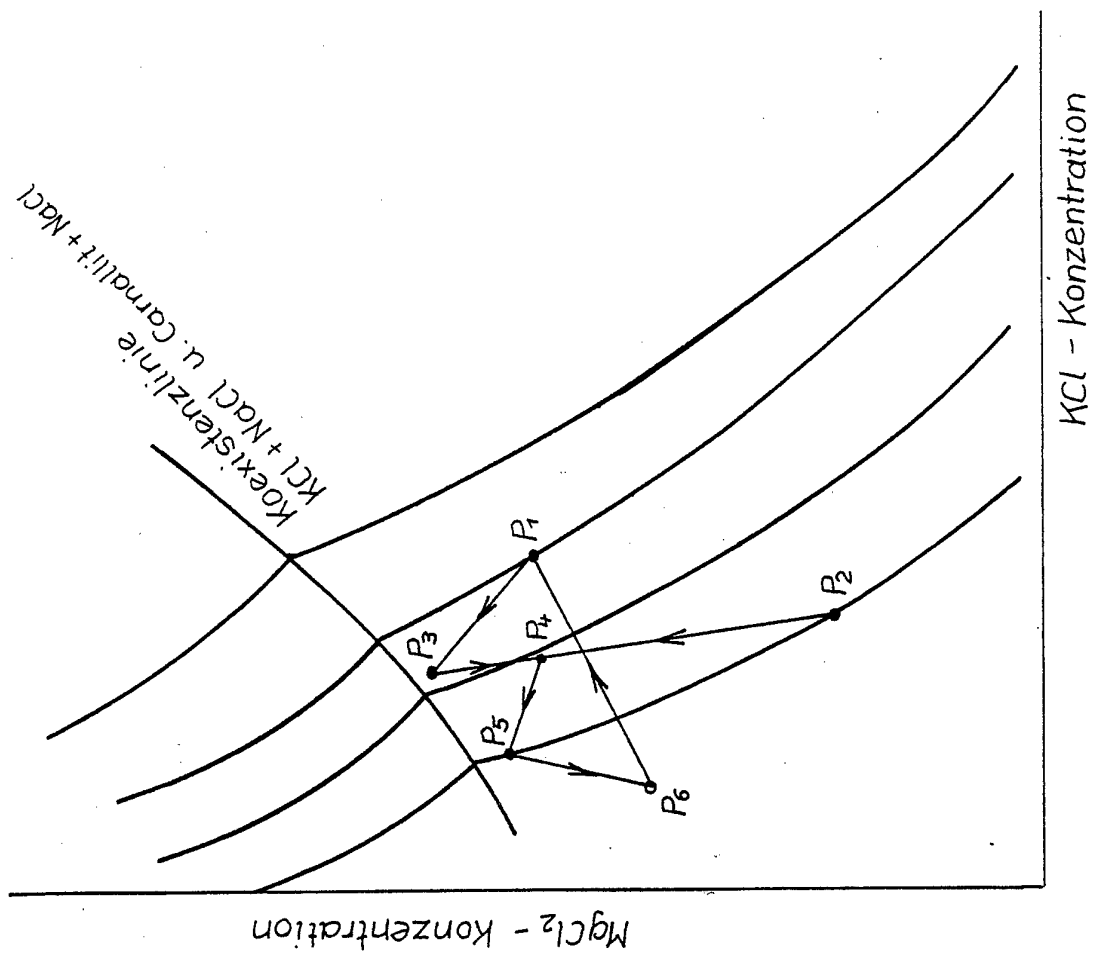
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4