



Wirtschaftspatent

Ertönt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2000 203

Int.Cl.³

3(51) C 05 D 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 D/ 2313 292

(22) 01.07.81

(44) 09.03.83

(71) siehe (72)

(72) SCHERZBERG, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FITZ, INGOMAR, DR. DIPL.-CHEM.;
KUERSCHNER, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.; ULRICH, WOLFGANG, DIPL.-OEC.; DD;
ROESER, HUBERT, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTERLING, RAINER, DIPL.-ING.; BACH, JUERGEN, DIPL.-PHYS.; DD;

(73) siehe (72)

(74) SEEMANN, FRITZ VEB KOMBINAT KALI 5400 SONDRERSHAUSEN SCHACHT II

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KALIDÜNGEMITTELN AUS CARNALLITSOLE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole. Die Erfindung hat das Ziel und die technische Aufgabe, ein Verarbeitungsverfahren für Carnallitsole zu hochprozentigen Kalidüngemitteln anzugeben, bei dem die bisherigen Nachteile, insbesondere der hohe Verbrauch an Wärmeenergie, die hohe Soltemperatur und die große Soleumlaufmenge, beseitigt sind. Es wurde gefunden, daß sich überraschend geringe Solumlaufmengen und ein sehr günstiger Wärmeverbrauch des Gesamtverfahrens der Solverarbeitung erzielen lassen, wenn man die Soltemperatur unter oder um 60°C hält und die Konzentrationsdifferenz durch eine maximale Selbstverdampfung der Sole während des Kühlprozesses erhöht.

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2000 203

Int.Cl.³

3(51) C 05 D 1/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 D/ 2313 292

(22) 01.07.81

(44) 09.03.83

(71) siehe (72)

(72) SCHERZBERG, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FITZ, INGOMAR, DR. DIPL.-CHEM.;
KUERSCHNER, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.; ULRICH, WOLFGANG, DIPL.-OEC.; DD;
ROESER, HUBERT, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTERLING, RAINER, DIPL.-ING.; BACH, JUERGEN, DIPL.-PHYS.; DD;

(73) siehe (72)

(74) SEEMANN, FRITZ VEB KOMBINAT KALI 5400 SONDRERSHAUSEN SCHACHT II

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KALIDUENGEMITTELN AUS CARNALLITSOLE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole. Die Erfindung hat das Ziel und die technische Aufgabe, ein Verarbeitungsverfahren für Carnallitsole zu hochprozentigen Kalidüngemitteln anzugeben, bei dem die bisherigen Nachteile, insbesondere der hohe Verbrauch an Wärmeenergie, die hohe Soltemperatur und die große Soleumlaufmenge, beseitigt sind. Es wurde gefunden, daß sich überraschend geringe Solumlaufmengen und ein sehr günstiger Wärmeverbrauch des Gesamtverfahrens der Solverarbeitung erzielen lassen, wenn man die Soltemperatur unter oder um 60°C hält und die Konzentrationsdifferenz durch eine maximale Selbstverdampfung der Sole während des Kühlprozesses erhöht.

Zur PS Nr. 231987
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Patent (beschränkt) aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

Zur PS Nr. 200020
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Patent (beschränkt) aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

a) Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Aussolung von Carnallit über Tage aus über Bohrungen für das in Form mächtigem Carnallitgestein, bei welchem es Rohsalztyps, wie gewöhnlich mit hohem Gehalt an Magnesiumchlorid, geringe Festigkeit, sich bei der Aussolung als heisse Carnallitsole an, die auf hochprozentige Kalidüngemittel

Es ist ein Verfahren bekannt, nach dem die Auslaugung mit einem heißen Lösungsmittel, die Zusammensetzung möglichst carnallitgesättigte Sole durch Kühlung, wobei künstlicher Carnallit anfallen. Das Carnallit wird mit Wasser zu Kaliumchlorid zersetzt, wobei die Mutterlösung nach Erwärmen auf möglichst hohe Temperaturen wieder als Lösungsmittel eingesetzt. Die Erfindung ist die Übertragung

des seit langem bekannten Verarbeitungsverfahrens für bergmännisch gefördertes Carnallitrohsalz auf die Belange eines Aussolprozesses. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist jedoch wegen der sehr geringen erreichbaren Wärmeökonomie verbunden mit der extrem hohen Solmenge je produzierte Einheit Kaliumchlorid stark reduziert.

Die bei dieser Arbeitsweise erzielbaren Konzentrationsdifferenzen zwischen heißer Sole einerseits und der Mutterlösung nach der Kühlung andererseits sind relativ gering und die spezifische Solemenge demzufolge hoch. Eine Ursache dieser Erscheinung sind die hohen Wärmeverluste in der Solkammer, die eine wesentlich höhere Temperaturdifferenz zwischen heißem Lösungsmittel und heißer Lösung bedingen als beim klassischen Heißlöseprozeß. Hinzu kommen beträchtliche Wärmeverluste durch das Transportsystem, so daß insgesamt wesentlich geringere Eintrittstemperaturen der Sole in die Kristallisationsanlage resultieren, als das bei lösetechnischer Verarbeitung von bergmännisch geförderten Rohsalz möglich ist. Weiterhin ist die stark eingeschränkte Abkühlungsfähigkeit der Lösung in einer Vakuunkühlanlage mit lösungs- und wassergekühlten Kühlstufen infolge der hohen Siedepunktserhöhung von $MgCl_2$ -Lösungen eine weitere Hauptursache dafür, daß sich $MgCl_2$ -reiche Solen nur mit geringer Effektivität zur Kristallisation bringen lassen und wegen der geringen erreichbaren Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen hohe spezifische Solemengen und hoher spezifischer Wärmeverbrauch erforderlich sind. Eine weitere Ursache für das unbefriedigende technologische und insbesondere energetische Niveau bisheriger Vorschläge des Verfahrens zur Carnallitsoleverarbeitung ist die Tatsache, daß die hohe Siedepunktverschiebung nicht nur die Abkühlung der Sole sondern umgekehrt auch die Wiedererwärmung des Lösemittels einschränkt, wodurch der wärmewirtschaftlich ausschlaggebende Wärmerückgewinnungsgrad der Vakuunkühlanlage sehr gering wird. Es wurde nun vorgeschlagen, durch Anwendung sehr hoher Lösemitteltemperaturen von $120^{\circ}C$

und mehr eine möglichst hohe Soleaustrittstemperatur und damit eine bessere Rückgewinnung der Wärme in der Vakuumkühlanlage zu erreichen und damit zu besseren Ergebnissen zu kommen. Die Anwendung extrem hoher Lösemitteltemperaturen als auch eine zusätzliche Verdunstungskühlung weisen eine Reihe von Nachteilen auf und haben zusätzliche Risiken sowie werkstoffseitige Probleme zur Folge. Darüber hinaus steigen die Wärmeverluste progressiv mit steigender Soltemperatur an.

d) Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel und die technische Aufgabe, ein Verarbeitungsverfahren für Carnallitsole zu hochprozentigen Kalidüngemitteln anzugeben, bei dem die bisherigen Hauptnachteile, insbesondere der hohe Verbrauch an Wärmeenergie, hohe Soltemperatur, hohe spezifische Soleumlaufrmenge, beseitigt sind.

e) Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß sich überraschend geringe Soleumlaufrmengen und ein sehr günstiger Wärmeverbrauch des Gesamtverfahrens der Solverarbeitung erzielen läßt, wenn man die Soltemperatur unter oder um 60°C hält und die Konzentrationsdifferenz durch eine maximale Selbstverdampfung der Sole während des Kühlprozesses erhöht.

Erfindungsgemäß wird diese Selbstverdampfung der Sole dadurch erreicht, daß die vom Solfeld kommende 50 bis 60°C warme Sole zunächst auf eine maximale Temperatur aufgeheizt und diese überhitzte Sole in einer vielstufigen Entspannungskühlanlage auf möglichst niedrige Kühlendtemperatur abgekühlt wird.

Erfindungsgemäß wird die bei der Entspannungskühlung freigesetzte Brüdenwärme im solegekühlten Teil zum Vorwärmen der Sole und im unteren Temperaturgebiet im lösemittelgekühlten Teil zum Vorwärmen des Lösemittels genutzt. Ein weiteres

wichtiges Merkmal der Erfindung ist der Ersatz der üblichen wassergekühlten Stufen der Vakuunkühlanlage gegen flächenlos arbeitende mit $MgCl_2$ -reichen Lösungsmittel gekühlten Kühlstufen und die Nachkühlung der Kristallsuspension mit einem Kälteträger aus einem Kältesatz.

Durch die niedrige Soltemperatur von 50 bis 60°C bleiben die Wärmeverluste im Solprozeß, die durch Ableitung ins Gebirge und die Verlustwärme der Löserückstände bedingt sind und im Transportsystem auftretende Wärmeverluste relativ gering. Durch die erfindungsgemäße Aufheizung der Sole in Verbindung mit der Entspannungs- und Nachkühlung bis auf eine um oder unter der Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur wird ein hoher Wärmerückgewinnungsgrad der Vakuunkühlanlage erreicht. Die hohe Siedepunktverschiebung zwischen hochkonzentrierter Magnesiumchloridlösung und Wasser wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in allen Kühlstufen dadurch ausgeschaltet, daß als Kühlmittel in keiner Kühlstufe Wasser verwendet wird, sondern ein flächenloser Wärmeaustausch mit hochkonzentrierter Mutterlösung angewendet wird, wodurch die Siedepunktverschiebung bis auf geringe Restbeträge aufgehoben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist einen überraschenden Effekt auf, indem der spezifische Wärmeenergieverbrauch bezogen auf eine Tonne produzierten Wertstoff gegenüber dem bisherigen Stand der Technik von 10 - 12 GJ/tK₂O auf unter 50 Prozent dieses Wertes reduziert werden kann, der spezifische Solebedarf ebenfalls um 40 bis 50 Prozent sinkt und die Soltemperatur bis auf unter 60°C abgesenkt werden kann. Weiter ist überraschend, daß der Bedarf an Elektroenergie trotz Anwendung einer Kälteerzeugung zur Gewährleistung einer Kühlendtemperatur um oder unter Umgebungstemperatur insgesamt nicht ansteigt, dadurch die Reduzierung des Solebedarfes und damit gleichbedeutend der umlaufenden Lösungsmengen, die vom und zum Solfeld gepumpt werden müssen, ein Rückgang des Elektroenergiebedarfes für den Sole- und Lösemitteltransport eintritt, so daß im wesentlichen eine Kompensation erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine prinzipielle Abkehr von den im Heißlöseprozeß bisher üblichen Grundoperationen und Entwicklungstrends wie die Erhöhung der Lösetemperatur, der vorzugsweisen Anwendung von Oberflächenkondensatoren oder der Anwendung wassergekühlter Kühlstufen.

Die Erfindung wird nachstehend in Ausführungsbeispielen und an Hand des polythermen Löslichkeitsdiagramms des Systems K, Na, Mg, Cl/H₂O herangezogen (Figur 1). In einer vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung hat die eintretende Sole vom Solfeld eine Temperatur von vorzugsweise 50 bis 60°C und eine KCl und MgCl₂-Konzentration, die durch die Lage des Punktes A charakterisiert ist, also in der Nähe des Grenzbereiches von KCl-Feld und Carnallitfeld liegt. Diese Sole wird stufenweise auf eine möglichst hohe Temperatur, vorzugsweise auf 120 bis 130°C aufgewärmt, ohne daß sich die Konzentration ändert. Zur Aufwärmung werden im möglichen Umfang kondensierende Brüden und nur in den höchsten Temperaturstufen Frischdampf angewendet. Die heiße Sole wird in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfung unter Wasserausdampfung abgekühlt. Der Brüden kondensiert in Oberflächenkondensatoren und wärmt die Sole vor. Die Sole hat durch Wasserentzug und Abkühlung eine durch Punkt B gekennzeichnete Konzentration und eine um 90°C liegende Austrittstemperatur. Die weitere Lösungskühlung erfolgt in einer vielstufigen Vakuumkühlanlage auf Temperaturen um 30°C. Die Kondensation des ausdampfenden Brüdens erfolgt flächenlos in mit magnesiumchloridreicher Mutterlösung beaufschlagten Mischkondensatoren. Die Sole hat am Austritt die durch Punkt C charakterisierte Konzentration, die durch weitere Wasserausdampfung und Kristallisation der Kalikomponente in Form von Carnallit zustande kommt.

Die Abkühlung der Kristallisatsuspension auf eine um 15°C liegende Kühlendtemperatur erfolgt in einer weiteren Kühlanlage, in welcher die Kristallisatsuspension im Wärmeaustausch mit einem flüssigen Kälte Träger erfolgt, welcher in einer Kältemaschine die aufgenommene Wärme wieder abgibt.

Nach der Abtrennung des Kristallisates wird die Mutterlösung, deren Zusammensetzung durch den Punkt D charakterisiert ist, als Kühlmittel im lösemittelgekühlten Teil der Vakuunkühlung verwendet, wo sie durch Vermischung mit dem hineinkondensierten Brüden eine Temperatur von 75 bis 80°C und eine durch den Punkt E charakterisierte Konzentration erhält, die für eine erneute Verwendung als Lösemittel für die Herstellung von Sole geeignet sind, wodurch der Kreisprozeß geschlossen ist.

Die durch die Kristallisatabtrennung bedingten Lösungsverluste aus dem Lösungskreislauf werden ausgeglichen durch Zusatz von Wasser und/oder geeigneten KCl/MgCl₂ haltigen Lösungen, insbesondere dieses Teiles, der bei der Kristallisatbehandlung anfallenden Zersetzungslösung. Das Kristallisat, welches aus Carnallit, Natriumchlorid und Haftlösung besteht, wird durch Behandeln mit vorzugsweise KCl und MgCl₂-haltigen Lösungen niedriger MgCl₂-Konzentration in ein KCl-NaCl-Gemisch umgewandelt. Dabei wird der Carnallit zersetzt, und es entsteht ein Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumchlorid, welches nach bekannten Verfahren durch heißes Umkristallisieren zu hochprozentigen Kalidüngemitteln mit den erforderlichen chemischen und physikalischen Qualitätseigenschaften weiter verarbeitet werden kann, sowie eine durch den Punkt F charakterisierte Zersetzungslösung, die abgestoßen bzw. zur Ergänzung des Lösemittelkreislaufes Verwendung findet. In Figur 1 ist weiter der Punkt G eingetragen, der die charakteristische Zusammensetzung der abgekühlten Sole wiedergibt, die entstehen würde, wenn die bei 55°C gesättigte Sole in einer herkömmlichen Vakuunkühlanlage mit wassergekühlten Endstufen, wie sie in allen Heißlösewerken im Einsatz sind, gekühlt wurde. Die Differenz in den KCl-Konzentrationen zwischen A und G ist mehrfach kleiner als zwischen A und D. Demzufolge wäre der spezifische Wärmebedarf um ein vielfaches höher, wodurch der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichte Fortschritt überzeugend augenfällig wird.

Wesentlich für den Wärmeverbrauch des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die durchgängige Anwendung von flächenlosem Wärmeaustausch in lösemittelgekühlten Stufen und eine Nachkühlung der Kristallisations suspension, wobei die hohe Siedepunktverschiebung zwischen Wasser und $MgCl_2$ -Sole praktisch ausgeschaltet wird und eine sehr hohe Wiedergewinnung der aufgewandten Wärme erfolgt. Diese durchgängige Anwendung von mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung gekühlten Mischkondensatoren ist nur möglich, wenn die dafür erforderliche zusätzliche Wasserfreiheit durch zusätzliche Ausdampfung von Wasser aus dem Lösungskreislauf realisiert werden kann. Dieser Schritt ist unverzichtbar für den Enderfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens, läßt jedoch in seiner Ausführungsform eine Modifizierung zu. In der vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung wird diese Wasserausdampfung erreicht, indem, wie bereits beschrieben, die Sole zunächst mit Brüden und anschließend mit Frischdampf auf eine möglichst hohe Temperatur von 120 bis 130°C vorgeheizt und durch Entspannungsverdampfung bis auf etwa 90°C abgekühlt wird, wobei der ausdampfende Brüden die Sole in Oberflächenkondensatoren vorwärmt. Eine weitere Ausführungsform sieht eine Wasserausdampfung durch Entspannungsverdampfung nur im Temperaturbereich von 105 bis etwa 90°C vor. Demzufolge erwärmt sie die eintretende etwa 55°C warme Sole in den brüdenbeheizten Oberflächenkondensatoren nur auf etwa 70°C. Es kann jedoch bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Aufwärmung der Sole bis auf die erforderliche Temperatur von 105°C vollständig mit Brüden geschehen, indem ein Teil der 105°C heißen Sole in einer einstufigen frischdampfbeheizten Verdampfanlage eingedampft wird, wobei mit dem ausgedampften Brüden die Soleaufwärmung auf 105°C realisiert wird. Kennzeichnend für beide beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung ist, daß die gesamte Wärmeenergie zur Gewährleistung der erforderlichen Temperatur des Lösungsmittels für den Solprozeß soleseitig aufgewendet wird, und sich das Lösemittel durch flächenlosen Wärmeaustausch mit der auf diese Weise

überhitzten Sole aufwärmt, während in den analogen Heißlöseverfahren für Rohsalze die Aufheizung des Lösemittels mittels Dampf erfolgt.

Eine Modifizierung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann jedoch auch mit einer ganzen oder teilweisen Wärmeübertragung an das Lösemittel arbeiten, wesentlich ist dabei für den Gesamterfolg, daß wiederum zur Erzielung der erforderlichen Wasserausdampfung der eingesetzte Frischdampf nicht direkt sondern zur Ausdampfung von Wasser aus einem Teilstrom des Solekreislaufes eingesetzt wird, und mit diesem ausgedampften Wasser die Aufheizung des Lösemittels bis auf die Endtemperatur erfolgt, die der Solprozeß erfordert.

Schließlich können die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung miteinander kombiniert werden. Die vorzugsweisen Ausführungsformen der Erfindung werden im folgenden durch drei Ausführungsbeispiele näher erläutert.

f) Ausführungsbeispiel 1 (Hierzu Figur 2)

1180 m³ vom Solfeld kommende Sole der Zusammensetzung 59 g/l KCl, 343 g/l MgCl₂, 24 g/l NaCl, 20 g/l MgSO₄ und 840 g/l H₂O mit einer Temperatur von 55°C werden in den Oberflächenkondensatoren einer fünfstufigen Entspannungsverdampfungsanlage von 55 auf 95°C vorgewärmt und anschließend mit Frischdampf in Rohrbündelwärmeübertragern auf 130°C erhitzt. Die 130°C heiße überhitzte Sole wird ohne Kristallisation in der fünfstufigen Entspannungsverdampfungsanlage auf 90°C abgekühlt, dabei dampfen ca. 60 t Brüden aus, die in den bereits genannten Oberflächenkondensatoren kondensiert werden und ihren Wärmeinhalt an die eintretende Sole abgeben. Die nach der Entspannungsabkühlung anfallende etwa 90°C heiße Sole wird nun in einer zehnstufigen Vakuumkühlanlage unter Wasserentzug auf ca. 30°C abgekühlt. Es dampfen 115 t Brüden aus, die in den Mischkondensatoren niedergeschlagen werden. Dabei kristal-

lisieren Natriumchlorid und Carnallit aus. Die ausdampfenden Brüden kondensieren in Mischkondensatoren an aufzuwärmende Magnesiumchloridmutterlösung, die als Lösemittel verwendet wird. Von der Austrittstemperatur der Vakuumkühlanlage bis auf die Kühlendtemperatur von 15°C wird die Suspension im Wärmetausch mit einem Kälte Träger in einer Nachkühlanlage gekühlt. Der Kälte Träger, z.B. Sole oder Wasser, wird in einem Kältesatz auf etwa $+ 5^{\circ}\text{C}$ gekühlt und zirkuliert ständig zwischen Nachkühlanlage und Kältesatz. Die aus der Nachkühlanlage austretende Kristallisatsuspension, bestehend aus 233 t Carnallit und 21 t Natriumchlorid und 830 m^3 Magnesiumchloridmutterlösung mit 9 g/l KCl, 390 g/l MgCl_2 , 9 g/l NaCl, 28 g/l MgSO_4 und 889 g/l H_2O , wird durch Eindicken und Filtrieren in Eindickern und kontinuierlich arbeitenden Dreh-Filtern weitgehend in Kristallisat und Mutterlösung getrennt. Das Kristallisat wird mit 286 m^3 einer kalten magnesiumchloridarmen Lösung der Zusammensetzung 87 g/l KCl, 122 g/l MgCl_2 , 140 g/l NaCl, 20 g/l MgSO_4 und 872 g/l H_2O in einer aus Rührbehältern, Eindickern, Drehfiltern bestehenden Kristallisatbehandlung behandelt, wobei sich eine Suspension von 71 t KCl, 48 t NaCl und 434 m^3 Zersetzungslösung der Zusammensetzung 40 g/l KCl, 311 g/l MgCl_2 , 30 g/l NaCl, 17 g/l MgSO_4 , 888 g/l H_2O bildet, die nach Eindickung und Filtration 149,5 t feuchtes KCl-Kristallisat mit 47,9 % KCl, 5 % MgCl_2 , 32,5 % NaCl, 0,3 % MgSO_4 und 14,2 % H_2O ergibt, aus welchem nach bekannten Verfahren durch heißes Umkristallisieren 72 t Kalidüngemittel mit 60 % K_2O gewonnen werden können. Aus den 779 m^3 nach der Filtration anfallenden Magnesiumchloridmutterlösung, 241 m^3 Zersetzungslösung, 25 t Wasser und 115 t kondensierenden Brüden bilden sich 1185 m^3 heißes Lösemittel mit ca. 78°C , welches zum Solfeld zurückgepumpt wird. Die überschüssige Zersetzungslösung wird abgestoßen.

Ausführungsbeispiel 2 (Hierzu Figur 3)

1180 m^3 Sole der im Beispiel 1 genannten Zusammensetzung

werden in einer zweistufigen Entspannungsverdampfungsanlage beim Durchgang durch die Oberflächenkondensatoren auf 70°C aufgewärmt. Die erwärmte Sole wird in brüdenbeheizten Rohrbündelübertragern auf ca. 100°C erwärmt. 230 m^3 dieser Sole durchlaufen einen aus einer frischdampfbeheizten Heizkammer und dem Ausdampfkörper bestehenden Umlaufverdampfer, wo ihr bei einer Siedetemperatur von ca. 130°C 40 t Brüden entzogen werden, die in den Rohrbündelübertragern kondensieren. 190 m^3 130°C heiße Sole werden aus dem Verdampfer ausgeschleust, mit dem Salzhauptstrom vermischt und in der zweistufigen Entspannungsverdampfungsanlage auf 90°C abgekühlt, wobei etwa 20 t Wasser ausdampfen. Der weitere Verfahrensweg entspricht dem im Beispiel 1 genannten Verfahrensgang.

Ausführungsbeispiel 3 (Hierzu Figur 4)

1000 m^3 Sole mit 24 g/l KCl, 352 g/l MgCl_2 , 25 g/l NaCl, 25 g/l MgSO_4 und 848 g/l H_2O mit einer Temperatur von 40°C werden in einer 8-stufigen Vakuumkühlanlage auf 28°C abgekühlt. Dabei werden unter Berücksichtigung von Spülwasser der Lösung 37 t Wasser entzogen. Durch Nachkühlung auf 15°C in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise werden 175 t Carnallit, 11 t NaCl und 832 m^3 Magnesiumchloridmutterlösung mit 21 g/l KCl, 352 g/l MgCl_2 , 15 g/l NaCl, 22 g/l MgSO_4 und 890 g/l H_2O erhalten, die in 233 t Kristallisat (20 % KCl, 30,9 % MgCl_2 , 4,7 % NaCl, 44,3 % H_2O) und 795 m^3 Magnesiumchloridmutterlösung getrennt werden. Durch Behandeln des Kristallisates mit 207 m^3 kalter Lösung der im Beispiel 1 genannten Zusammensetzung und anschließendes Eindicken und Filtrieren werden 106 t KCl-Kristallisat mit 50,6 % KCl, 4,9 % MgCl_2 , 30,2 % NaCl, 14,3 % H_2O und 30 m^3 Zersetzungslösung mit 37 g/l KCl, 305 g/l MgCl_2 , 27 g/l NaCl, 16 g/l MgSO_4 und 892 g/l H_2O gewonnen, von denen 164 m^3 zusammen mit der Magnesiumchloridmutterlösung als Kühlmittel durch die Mischkondensatoren der Solekühlanlage geleitet werden, wo sie 58 t

Wasser aufnehmen. Die austretende etwa 48°C warme Lösung wird nun in einer nachgeschalteten dampfbeheizten Verdampfungsanlage durch Frischdampf auf die für den Solprozeß erforderliche Temperatur (84°C) und Konzentration gebracht, wofür 36 t Wasser ausgedampft werden müssen. 1008 m³ dieser 84°C warmen Lösung werden als Lösemittel zum Solfeld gepumpt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole, dadurch gekennzeichnet, daß die vom Solfeld kommende warme Sole durch Brüden und/oder Frischdampf aufgeheizt und durch Selbstabkühlung im Vakuum mit anschließender Nachkühlung auf eine um oder unter Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur gekühlt, das Kristallisat von der magnesiumchloridreichen Mutterlösung abgetrennt und auf Kalidüngemittel verarbeitet wird, während die kalte konzentrierte Mutterlösung von ihrer Verwendung als Lösemittel als Kühlmittel im flächenlosen Wärmeaustausch mit der zu kühlenden Sole verwendet und in heißem Zustand als Lösemittel zum Solprozeß wieder eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach Punkt 1 dadurch gekennzeichnet, daß in den Lösungskreislauf Magnesiumchloridlösungen und/oder Wasser eingeführt werden, das Kristallisat mit KCl-haltigen, magnesiumchloridarmen Lösungen behandelt und durch Umkristallisieren reines Kaliumchlorid hergestellt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach Punkt 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheizung der Sole von vorzugsweise 50 bis 60°C auf vorzugsweise 90 bis 110°C im indirekten Wärmeaustausch mit ausgedampftem Brüden erfolgt, und nur die weitere Aufheizung mit Frischdampf geschieht.
4. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach Punkt 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Nachkühlung der Kristallisatsuspension auf eine um oder unter Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur im Wärmeaustausch mit einem Kälteträger erfolgt, der in Kältesätzen rückgekühlt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach Punkt 1, 2, 3 und 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Ausdampfung des Wassers aus der Sole durch eine Kombination einer Entspannungsverdampfungsanlage mit einer einstufigen Umlaufverdampfungsanlage erfolgt, wobei das aus dem Lösungskreislauf auszudampfende Wasser dem Lösemittel entzogen wird.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

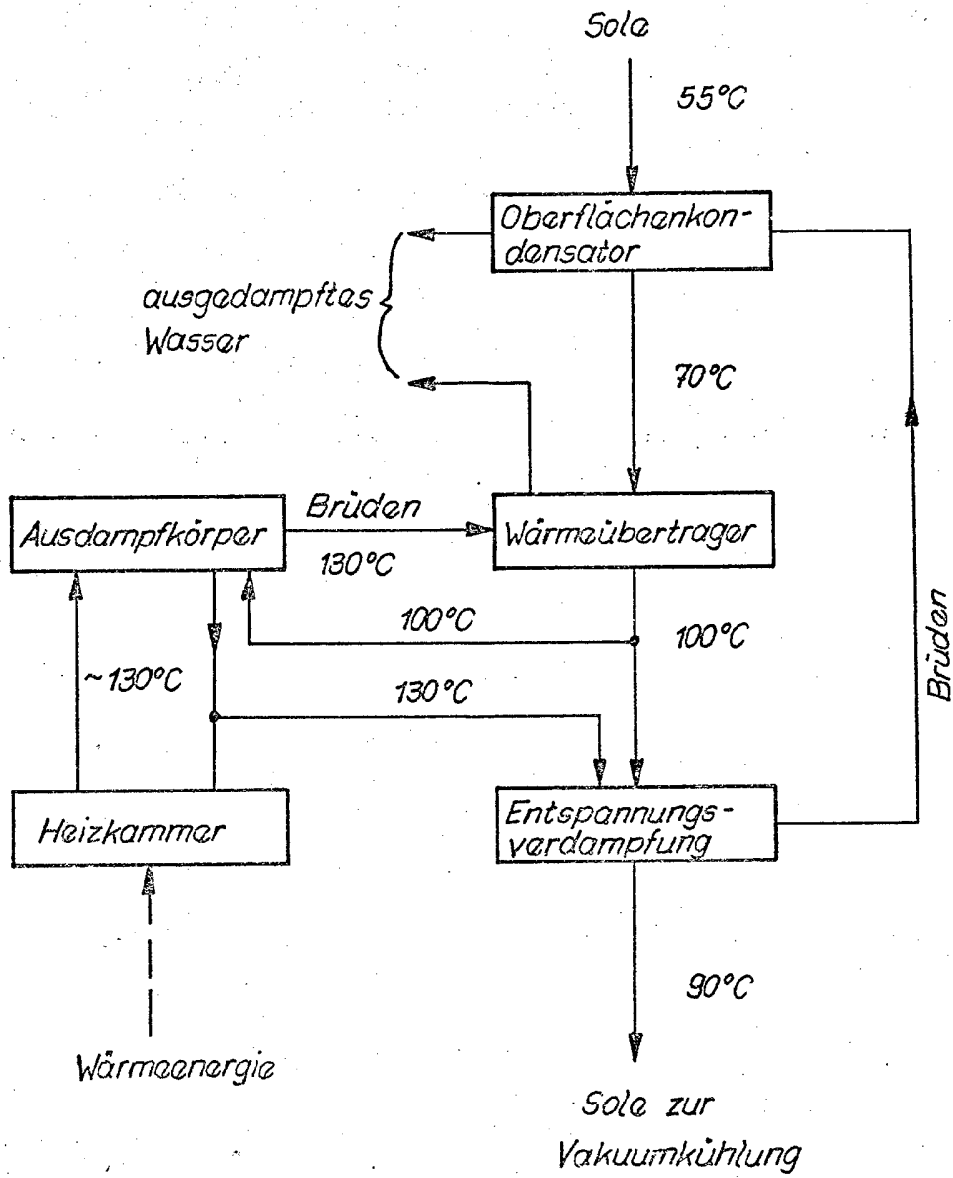


Fig. 3

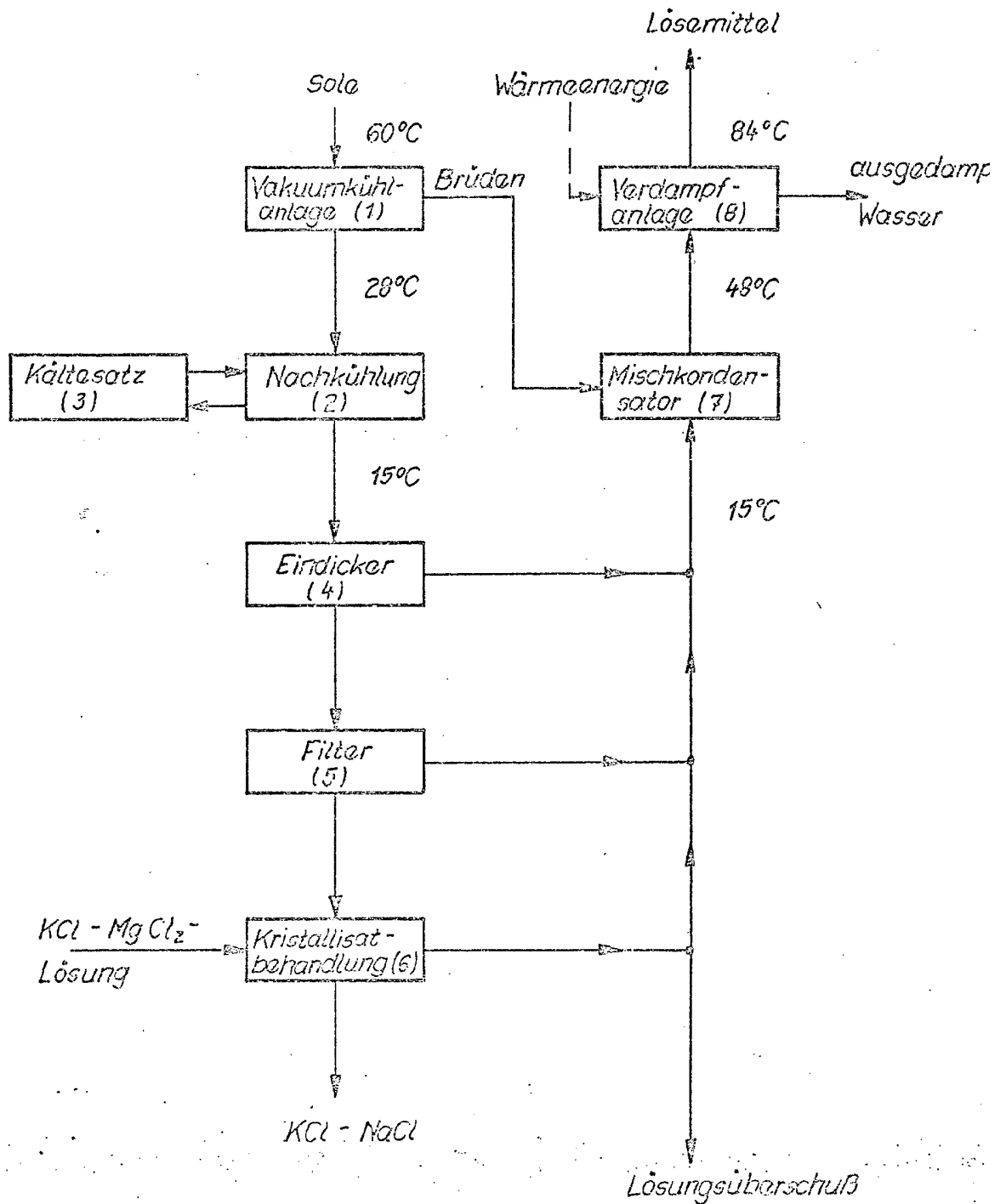


Fig. 4