



PATENTSCHRIFT 141 014

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	141 014	(44)	09.04.80	Int. Cl. ³ 3 (51)	C 01 D 3/08 C 01 F 5/30
(21)	WP C 01 D / 206 273	(22)	26.06.78		

(71) siehe (72)

(72) Burmeister, Rolf, Dr.-Ing.; Herzog, Rainer, Dipl.-Chem.;
Luther, Reinhard, Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) Friedrich Seemann, VEB Kombinat KALI, 54 Sondershausen

(54) Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Senkung thermodynamischer Nichtumkehrbarkeiten zum Lösen von Kali-Rohsalzen, insbesondere Mischsalzen mit hohem und stark wechselndem Magnesiumchloridgehalt. Das Ziel der Erfindung ist die Senkung des Energiebedarfes durch Abstellung der aufgezeigten Mängel im Wärmerückgewinnungsgrad aus der Lösung und dem Lösungsrückstand. Durch bessere Einbeziehung des Rohsalzes und des Rückstandes in den Wärmerückgewinnungsprozeß und durch volle Nutzung des Siedezustandes der Löselösung wird der Wärmeinhalt der Lösung und der festen Löserückstände stärker für die Aufwärmung der Löselösung genutzt. Die Erfindung findet Anwendung in Kali-Rohsalz verarbeitenden Fabriken, die nach dem Heißlöseverfahren arbeiten.

Titel der Erfindung

Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Senkung thermodynamischer Nichtumkehrbarkeiten beim Lösen von Kali-Rohsalzen, insbesondere Mischsalzen mit hohem und stark wechselnden Magnesiumchloridgehalt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei dem bekannten kontinuierlichen Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen wird das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der im Rohsalz enthaltenen Mineralien ausgenutzt, um in einer geeigneten Apparatur aus einer heißen KCl-ungesättigten Löselösung durch Aufnahme von KCl eine annähernde Gleichgewichtslösung zu erzeugen, die nach Kühlung in einer Entspannungsanlage ein möglichst KCl-reiches Kristallisat liefert.

Die nichtgelösten Bestandteile des Rohsalzes werden als Rückstand aus dem Prozeß ausgeführt. Die vom Kristallisat befreite gekühlte Lösung wird unter abschnittsweiser Vorwärmung erneut als Löselösung eingesetzt.

Vom Standpunkt der Erzielung eines wertstoffarmen Rückstandes und einer hohen KCl-Sättigung der Lösung ist es notwendig, den Löseprozeß auf mehrere Löseapparate zu verteilen. Die Verteilung der Löselösung auf die einzelnen Löseapparate erfolgt dabei so, daß beispielsweise im ersten Apparat, dem sogenannten Hauptlöser, durch ein Überangebot an Kaliumchlorid hohe Sättigungswerte an KCl in der ablaufenden Lösung erzielt werden.

Das gilt besonders auch für die Mischsalzverarbeitung, da durch die rasche Zersetzung des Carnallitmoleküls nach der Zusammenführung des Rohsalzes mit der Löselösung sofort eine größere Menge feinkörniges Zersetzungs-KCl zur Auflösung zur Verfügung gestellt wird.

Im nachfolgenden Apparat liegt dagegen im allgemeinen ein Überangebot an Lösekapazität vor, so daß darüber eine gute Rückstandsauflösung erreichbar ist. Nachteilig ist, daß in bestimmten Teilen der Löseapparatur, in denen das KCl-Angebot nicht zur Aufsättigung der Lösung ausreicht, verstärkt aus dem Rohsalz zum Beispiel NaCl aufgelöst werden. Dadurch erhöht sich unter Umständen die Menge des mit der Lösung aus der Apparatur ausgetragenen Löseschlammes, welcher nicht zur Wärmerückgewinnung in der Entspannungsverdampfungsanlage eingesetzt werden kann. Zur Reduzierung dieses Verlustgliedes wird teilweise KCl-reicher Löseschlamm aus der Lösung in die Löseapparatur zurückgeführt. Der letzte Löseapparat innerhalb einer solchen Kette leistet dann nur noch einen geringen Anteil an der KCl-Auflösung. Seine Bedeutung ist in der Verdrängung der KCl-reicheren Haftlösung von Löserückstand und in der Abkühlung des Löserückstandes zu suchen. Entsprechend dieser Aufgabe ist die Temperatur der zur Verdrängung eingesetzten Löselösung in den meisten Fällen niedriger als in den ersten Löseapparaten.

Der Wärmebedarf des Verfahrens ist stark abhängig von der Höhe der Lösetemperatur, von der Zusammensetzung des Rohsalzes, der Salzkonzentration in der Löselösung und vom Ergebnis der Wärmerückgewinnung aus der Lösung und aus den Löserückständen.

Thermodynamische Nichtumkehrbarkeiten treten in der Löseapparatur durch die erforderliche Mischung zwischen dem kalten Rohsalz und der vorgewärmten Löselösung sowie zwischen heißem Rückstand und der Kühllösung des letzten Apparates auf. Ein praktisches Verfahren zur getrennten Rohsalzanwärmung wurde bisher noch nicht gefunden.

Der gesamte Wärmebedarf des Löseprozesses muß demzufolge über die zugeführte Löselösung gedeckt werden. Die Temperatur der Löselösung vor Eintritt in die Löseapparatur liegt dann wesentlich über der eigentlichen Lösetemperatur. Dadurch steigen die Forderungen an die Heizdampfparameter in der Vorwärmstation für Löselösung und Änderungen der Stoffströme bezüglich Masse und Zusammensetzung wirken sich unter der Voraussetzung einer konstanten Lösetemperatur unmittelbar auf den erforderlichen Heizdampfzustand, Heizdampfbedarf und die benötigte Wärmeübertragungsfläche aus.

Eine große Bedeutung kommt der KCl-Aufnahmefähigkeit der Löselösung zu, da darüber das Verhältnis aus Masse des Wertstoffanteils im Rohsalz und Masse der zugeführten Löselösung bestimmt wird.

Eine geringe Masse an erforderlicher Löselösung bedingt zur Erreichung einer bestimmten Lösetemperatur eine hohe Löselösungsvorwärmung, die oft auf Grund der Siedezustände der Löselösung in Abhängigkeit von dem Löselösungsdruck in der Rohrleitung nicht abgesichert werden kann.

Bekannt sind aus diesem Grunde Verfahren zur Dampfeinblasung in den Löseapparat, zur teilweisen Nacherwärmung der von Apparat zu Apparat überlaufenden Löselösung oder zur Anordnung von zusätzlichen Heizflächen in den Löseapparaten. Trotz dieser Hilfsmittel gelingt es noch nicht, eine stabile hohe Lösetemperatur bei gleichzeitiger weitgehender Kühlung des Löserückstandes zu erzielen. Andererseits steigen im Interesse der Erhöhung der Effektivität die Anforderungen eine hohe Lösetemperatur.

Bekannt ist weiterhin ein Verfahren zum Lösen, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohsalz bereits vor dem Vorwärmprozeß mit der kalten Löselösung vermischt wird und gemeinsam durch die Brüden der Entspannungsverdampfer mit und ohne Zwischenerwärmung zwischen den einzelnen Kondensationsstufen durch geringwertige Abdämpfe und Restheizung innerhalb und außerhalb des Löseapparates auf Betriebstemperatur aufgeheizt wird, wobei gleichzeitig der Lösevorgang beginnt.

Dieses Verfahren ist jedoch wegen der apparativen Probleme und aus Gründen der Lösekinetik nicht zur Anwendung gekommen.

Im allgemeinen wird also der Löseprozeß so geführt, daß die Löse-
lösung nach der Vorwärmung in den Kondensatoren der Entspannungs-
verdampfungsanlage mit einer Temperatur zwischen 70 und 85 K zur
Nacherwärmung in eine dampfbeheizte Vorwärmstation gelangt, wo sie
je nach Siedezustand auf 120 - 130 K vorgewärmt werden kann. Dieser
Vorwärmprozeß wird je nach Massendurchsatz im Ein- oder Zweistraßen-
betrieb realisiert.

Mit der Austrittstemperatur der Vorwärmanlage wird nunmehr die Löse-
lösung in einem verfahrenstechnisch vorgegebenen Verhältnis auf den
Hauptlöseapparat und die Nachlöseapparate aufgeteilt.

Auf Grund der unterschiedlichen Mischungsbedingungen stellen sich
daher insbesondere im ersten Nachlöseapparat im allgemeinen Mischungs-
temperaturen ein, die wesentlich über der geforderten Lösetempera-
tur liegen und verfahrenstechnisch nicht unbedingt erwünscht sind.
Zum Ausgleich dieses Temperaturniveaus werden ein oder mehrere nach-
geschaltete Apparate mit kalter oder teilweise vorgewärmter Löselö-
sung betrieben.

Die Einhaltung thermodynamisch günstiger Wasserwertverhältnisse
und Eingangstemperaturen bei der Rückstandskühlung und Schlamm-Auf-
bereitung stößt dabei auf Schwierigkeiten, da über das Temperatur-
niveau des letzten Löseapparates im praktischen Betrieb bei kon-
stanter Löselösungsendtemperatur in der Vorwärmstation die Einhal-
tung einer bestimmten Lösetemperatur im Hauptlöser gestützt wird.

Durch die zwangsläufig eintretende Erhöhung der Rückstandstempla-
tur beim Durchtritt des Rückstandes vom ersten Löseapparat über
die Nachlöseapparate in den letzten Löseapparat wird nicht nur der
Wärmeverlust der Apparatur erhöht, sondern es treten insbesondere
bei der Mischsalzverarbeitung unerwünschte Sekundärschlammbildungen
auf. Letztere drücken unter Umständen wiederum das erreichbare Pro-
zeßausbringen.

Weitere Mängel treten bei dem bekannten Verfahren dadurch auf, daß durch die Einführung KCl-reicher Decklösung in die Löselösung während des Vorwärmprozesses die Siedetemperatur der Löselösung herabgesetzt und der KCl-Gehalt in den Haftlösungen des Löserückstandes ansteigt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Senkung des Energiebedarfes durch vollständige oder teilweise Abstellung der aufgezeigten Mängel im Wärmerückgewinnungsgrad aus der Lösung und dem Löserückstand sowie die Erhöhung der KCl-Ausbeute durch gezielte Beeinflussung der Mischungsverluste bei der Zusammenführung des Rohsalzes und des Rückstandes mit der Löselösung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch bessere Einbeziehung des Rohsalzes und des Rückstandes in den Wärmerückgewinnungsprozeß und durch volle Nutzung des Siedezustandes der Löselösung den Wärmeinhalt der Lösung und der festen Löserückstände noch stärker für die Aufwärmung der Löselösung auszunutzen.

Gleichzeitig soll durch Abbau der Temperaturunterschiede zwischen der festen und flüssigen Phase in den Löseapparaten das gesamte Temperaturniveau besser der verfahrenstechnisch zu lösenden Aufgabe angepaßt und die Voraussetzung zur Einstellung optimaler Lösetemperaturen verbessert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die kalte Löselösung während des Vorwärmprozesses nicht mehr mit der KCl-reichen und $MgCl_2$ -armen Decklösung vermischt, sondern getrennt bis auf die erforderliche Mischungstemperatur aufgewärmt.

Nach Durchlauf der Löselösung durch die Kondensatoren der Entspannungsverdampfungsanlage erfolgt vor dem Eintritt in die dampfbeheizte Vorwärmstation eine Vermischung der Löselösung mit dem kalten Rohsalz. Dabei stellt sich unter Temperaturerhöhung des

Rohsalzes zunächst eine Mischtemperatur ein, die die Löselösung anschließenderneut für den Einsatz zur Wärmerückgewinnung in einer oder mehreren Stufen der Entspannungsverdampfungsanlage geeignet macht.

Nach Temperatúrausgleich beim Mischvorgang wird die Löselösung deshalb vom Rohsalz wieder abgetrennt und über einzelne Stufen der Entspannungsverdampfungsanlage und über die dampfbeheizte Vorwärmstation auf die erforderliche Vorwärmtemperatur zur Sicherung der gewünschten Lösetemperatur aufgeheizt.

Zur Vermeidung einer Temperaturerhöhung über Lösetemperatur in den Nachlöseapparaten wird der gleiche Vorgang auch hier wiederholt. Mit einer vorgegebenen Zulauftemperatur der Löselösung erfolgt die Vermischung zwischen Löselösung und Löserückstand. Danach werden zum Beispiel am Ende des ersten Nachlöseapparates die beiden Stoffströme wieder weitgehend getrennt und die flüssige Phase gelangt zur erneuten Temperaturerhöhung auf das Niveau, welches zur Einstellung einer bestimmten Lösetemperatur im Hauptlöseapparat benötigt wird.

Durch diese abschnittsweise Realisierung des Vorwärmprozesses mit Zwischenschaltung entsprechender Mischungs- und Lösevorgänge sinken die Anforderungen an Heizdampfzustand und Heizdampfparameter und der gewünschte Effekt zur Senkung der Wärmeverluste stellt sich ein.

Nachteilig ist die Erschwernis einer weitgehenden Trennung der festen und flüssigen Phase nach jedem Mischvorgang. Die erhöhten apparativen Aufwendungen liegen jedoch unter den energetischen und verfahrenstechnischen Vorteilen.

In gleicher Weise wird der Gesamtwärmerückgewinnungsgrad dadurch gesteigert, daß MgCl_2 -reiche Löselösung vor Eintritt in den ersten Kondensator der Entspannungsverdampfungsanlage ganz oder teilweise zur Kühlung des Löserückstandes und zur Haftlösungsverdrängung zum Einsatz kommt bzw. der Löselösungsteilstrom für

die Rückstandskühlung und die Schlamm-Wäsche vorher in den Entspannungsverdampfungsstufen vorgewärmt wurde.

Bei den lösungsseitig mitgeführten feinen Suspensionsanteilen nach der fest/flüssig-Trennung handelt es sich vorwiegend um KCl- und NaCl-Kristalle, welche gleichzeitig mit dem weiteren Vorwärmvorgang infolge der zunehmenden Aufnahmefähigkeit der Löselösung für diese Komponenten in Lösung gehen.

Dadurch wird in geringem Umfang das Wasserwertverhältnis bei der Entspannungsverdampfung verbessert und die Sekundärschlamm Bildung verringert. Der gleiche Effekt kann auch durch gezielte Zuführung von feinem NaCl-Schlamm zur Löselösung vorder Vorwärmstation genutzt werden.

Die Erfindung wird durch folgendes Ausführungsbeispiel näher erläutert und durch zwei Zeichnungen bzw. Fließbilder ergänzt.

Ausführungsbeispiel

Bei der bisherigen Schaltung, zum Beispiel einer dreistufigen Löseapparat, werden 1000 t Rohsalz mit 11,2 % K_2O und 11,9 % $MgCl_2$ mit 1650 m³ Löselösung, bestehend aus 430 m³ Decklösung mit 51 g $MgCl_2$ /l und 1185 m³ kalter Löselösung mit 286 g $MgCl_2$ /l verlost. Die Löselösung wird dabei in der Entspannungsverdampfungsanlage auf ca. 73 - 75 K durch Wärmerückgewinnung vorgewärmt. Von der Löselösung werden 1400 m³ nach weiterer Vorwärmung in der dampf-beheizten Vorwärmstation mit einheitlich 130 K im Verhältnis 1/3 zu 2/3 auf die Löseapparate 1 und 2 aufgeteilt. 250 m³ werden zum Löseapparat 3 mit Austrittstemperatur der Entspannungsverdampfungsanlage oder auch kalt aufgegeben. Dabei stellt sich im Löseapparat 1 eine Temperatur von 100 K, im Löseapparat 2 eine solche von 111 K und schließlich im Löseapparat 3 eine Temperatur von 85 K ein. Der Rückstand des Löseapparates 1 wird also vor der Kühlung zunächst von 100 K auf 111 K aufgewärmt, ohne daß bezüglich des Auslösegrades für KCl dafür ein objektives Erfordernis besteht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im ersten Beispiel die Löselösung nicht mehr einheitlich auf 130 K vorgewärmt, sondern

lediglich der Teilstrom für Löseapparat 1. Der Teilstrom für Löseapparat 2 wird nur auf 115 K aufgewärmt. Die Mischtemperatur im Löseapparat 2 sinkt dabei auf ca. 95 K. Daraus ergibt sich das Erfordernis einer Nacherwärmung des Lösungsüberlaufes vom Apparat 2 nach Apparat 1. Durch die niedrige Eintrittstemperatur des Rückstandes in den 3. Apparat wird der Wärmeverlust der Löseanlage je nach Menge und Temperatur der eingesetzten Kühllösung um ca. 1 Gcal verringert. Die Dampfparameter für die Nacherwärmung des Löselösungsteilstromes können niedriger angesetzt werden.

Im zweiten Beispiel wird zunächst die gesamte Löselösung mit 75 - 80 K mit dem Rohsalz vermischt. Dadurch erfolgt eine Rückkühlung auf 60 - 70 K, so daß nach Abtrennung die Löselösung erneut einzelnen Entspannungsverdampfungsstufen zugeführt werden kann. Erst danach erfolgt die weitere Vorwärmung in dampfbeheizten Vorwärmern zur Sicherung einer Lösetemperatur von 100 K oder darüber. Die vom Löseapparat 3 überlaufende Löselösung wird ebenfalls einer Nacherwärmung unterzogen. Durch Reduzierung der Wärmeverluste über die flüssigen und festen Löserückstände sinken die Energieaufwendungen für das Löseverfahren um weitere 1 Gcal.

Patentansprüche

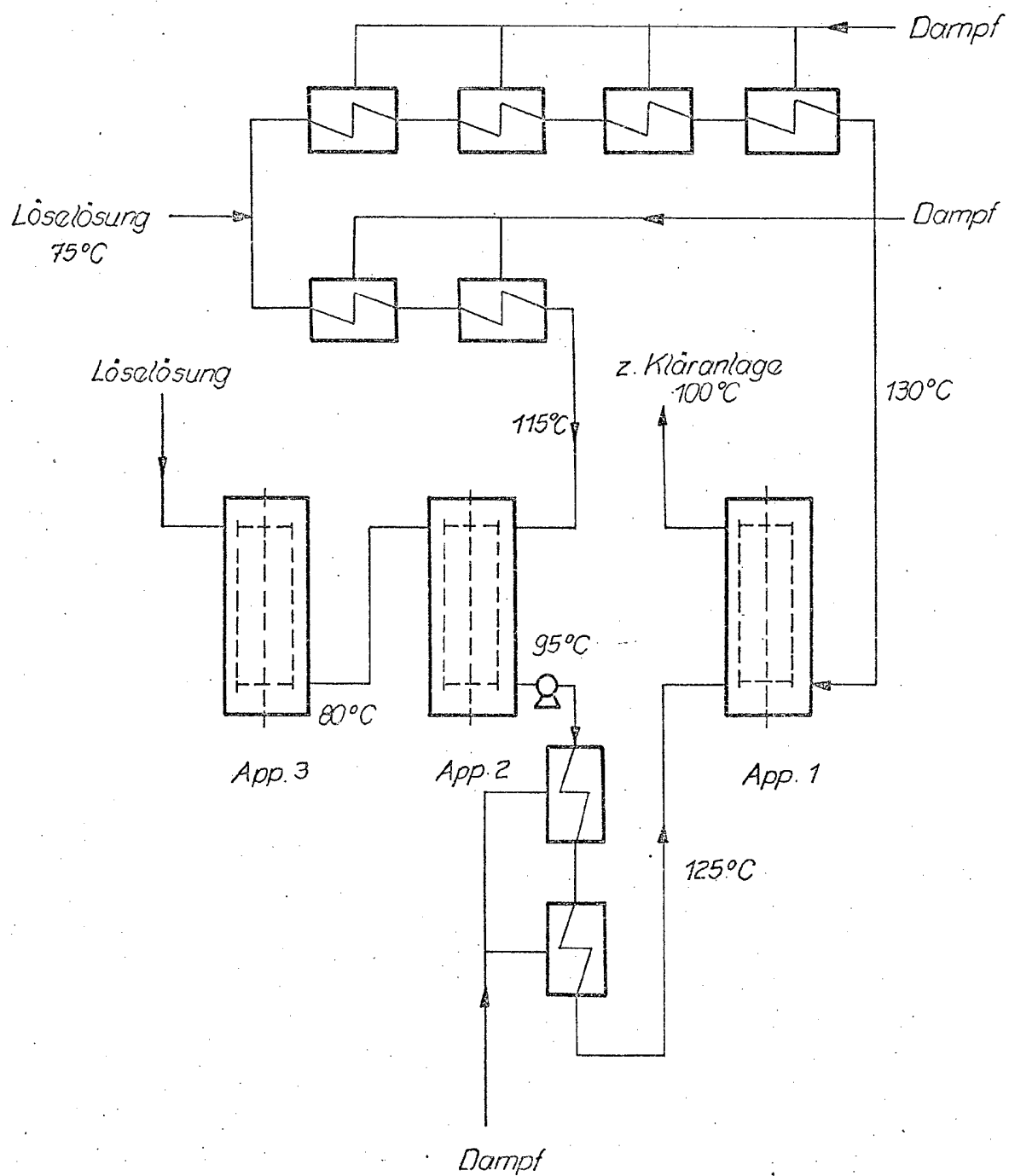
1. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen, insbesondere Mischsalzen mit hohem und stark schwankenden Magnesiumchloridgehalt, dadurch gekennzeichnet, daß zur Reduzierung thermodynamischer Nichtumkehrbarkeiten und zur Erhöhung der Prozeßausbeute das kalte oder vorgewärmte Rohsalz in den Löseapparaten so mit der Löselösung vermischt wird, daß zwischen Hauptlöser und letzten Nachlöser ein kontinuierlicher Temperaturabbau des Rückstandes bei gleichmäßig ansteigender Löselösungstemperatur erreicht wird.
2. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß dazu die Löselösungsmenge für den letzten Nachlöser nach Einsatz zur Wärmerückgewinnung in der Entspannungsverdampfungsanlage erhöht wird und die Eintrittstemperaturen der Löselösung in die Löseapparate durch Einstellung unterschiedlicher Vorwärmtemperaturen dem erforderlichen Temperaturniveau angepaßt werden.
3. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zwischen den Löseapparaten überlaufenden Löselösungsmengen einer gezielten Nacherwärmung zugeführt werden.
4. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Rückstandskühlung eingesetzte Löselösungsanteil vorher ganz oder teilweise zur Lösungsverdrängung in der Schlamm-Wäsche eingesetzt wurde.
5. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Löselösungsmenge für die Rückstandskühlung in Abhängigkeit von der Grädigkeit des Löseapparates, dem Wärmerückgewinnungsgrad aus Lösung und Löseschlamm sowie dem Auslösegrad der Rohsalzbestandteile einer Mengenoptimierung zugeführt wird.

6. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Löserückstand nach Austritt aus dem letzten Löseapparat zur Haftlösungsverdrängung und weiterer Kühlung einer Verdrängungsmaische oder einer Lösungsaufschlachten Waschlösung zugeführt wird.
7. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Lösestation zurückgeführte $MgCl_2$ -arme Decklösung in der Entspannungsverdampfungsanlage und in der dampfbeheizten Vorwärmstation getrennt von der übrigen Löselösung auf die erforderlichen Mischtemperaturen des ersten oder zweiten Nachlöseapparates aufgewärmt wird.
8. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die NaCl-Aufnahmefähigkeit der Löselösung zur Vermeidung von NaCl-Auflösung aus dem Rohsalz bereits während des Vorwärm- und Wärmerückgewinnungsprozesses in den Kondensatoren der Entspannungsverdampfungsanlage und den dampfbeheizten Vorwärmern durch Zuführung von NaCl-reichem, von der anhaftenden KCl-reichen Haftlösung weitgehend befreitem Löseschlamm reduziert wird.
9. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Kondensatoren der Entspannungsverdampfungsanlage vorgewärmte Löselösung vor weiterer Vorwärmung in dampfbeheizten Vorwärmern mit dem kalten Rohsalz vermischt wird, das Rohsalz dadurch anwärmt und anschließend nach Abtrennung vom Rohsalz unter erneutem Einsatz in ausgewählten Stufen der Entspannungsverdampfungsanlage und in der Vorwärmanlage weiter vorgewärmt wird.
10. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgesättigte Lösung vor Abklärung des Löseschlammes zum Zwecke der Temperaturerhöhung der Löselösung und zur Reduzierung des NaCl-Gehaltes im Kristallinat einer Entspannungsverdampfungsstufe oder einem indirekten Wärmeübertrager zugeführt wird.

11. Verfahren zum Lösen von Kali-Rohsalzen nach Punkt 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte anfallende kalte Löselösung von Einführung in die Kondensatoren der Entspannungsverdampfungsanlage unter geringfähriger Temperaturerhöhung in einem geeigneten Apparat zur Rückstandskühlung eingesetzt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Fig. 1



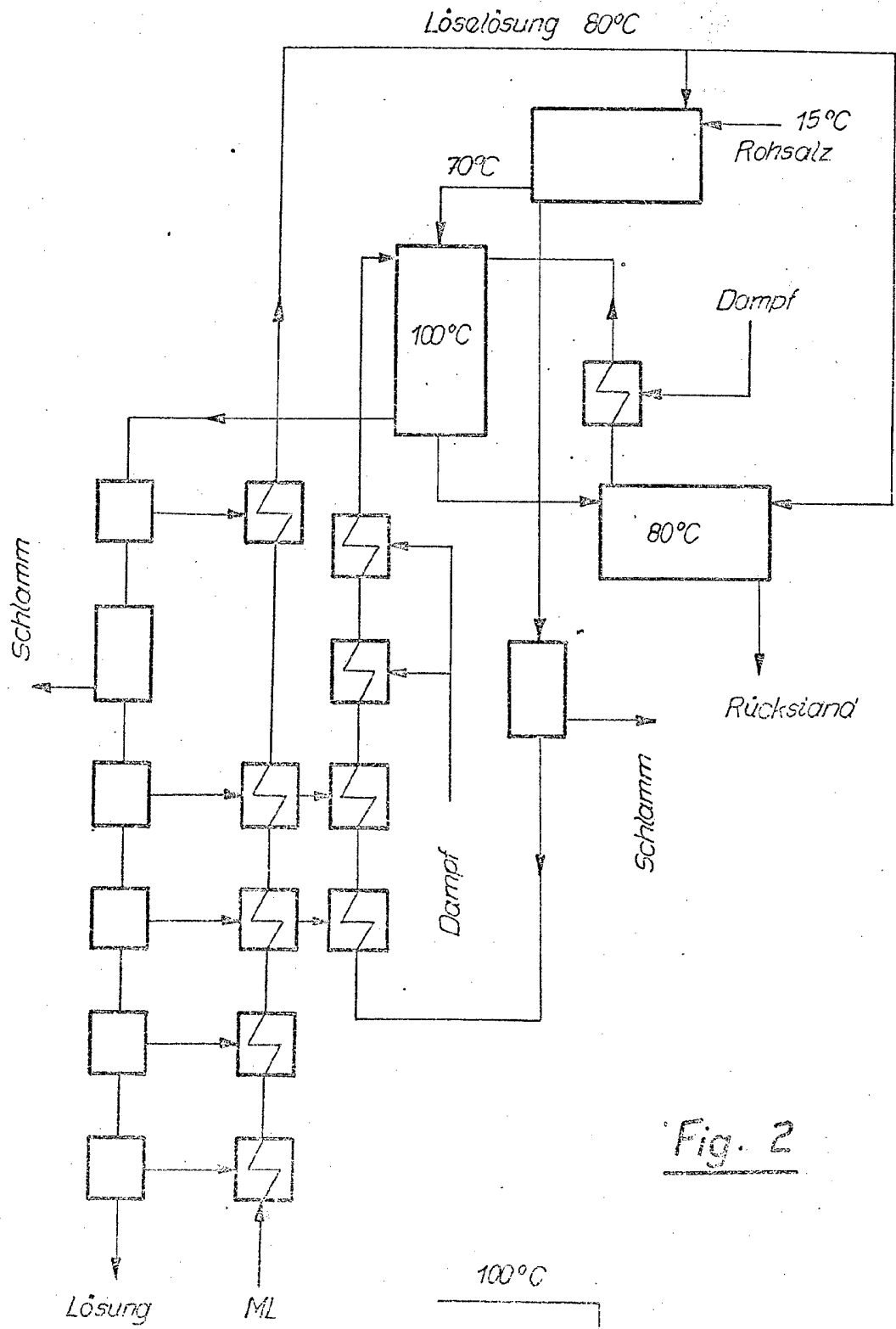


Fig. 2

