



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **244 965 B1**

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

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 01 D / 285 157 2	(22)	23.12.85	(45)	02.03.88
				(44)	22.04.87

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

Patentansprüche:

- 1 Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat und Kaliumchlorid durch Heißverlosung von Kalirohsalzen unter Einbeziehung der sulfathaltigen Überschüßlosungen des Kaliumsulfatherstellungsprozesses in die Kaliumchloridherstellung, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Synthetisierung der Loselauge außer im Kreislauf geführter Mutterlauge und sulfathaltigen Decklaugen eine Abstoßlosung aus der Verarbeitung carnallitreicher Rohsalze mit einem MgCl_2 -/ MgSO_4 -Verhältnis $> 7:1$ oder/und andere Losungen mit einem geeigneten MgCl_2 -/ MgSO_4 -Verhältnis in einer Menge mitverwendet werden, so daß sich im Losungskreislauf der Kaliumchloridherstellung eine MgSO_4 -Konzentration einstellt, die zwischen der Sättigungskonzentration und 100 % über der Gleichgewichtskonzentration des Langbeinits liegt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das MgCl_2 -/ MgSO_4 -Verhältnis der mitverwendeten Losungen vorzugsweise $> 10:1$ beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Losungen

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 Prozeßlosungen kommt, da bei hohen Kaliumsulfatproduktionsanteilen entsprechend große Mengen gelöstes Magnesiumsulfat mit den überschüssigen Losungen 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 Losung aus. Diese Auskristallisation von Doppelsulfaten durch Aufhebung von MgSO_4 -Übersättigungen führt zu sehr feinteiligen und voluminösen Niederschlägen in den Prozeßlosungen, die Klar- und Sedimentationsprozesse stören und zu Verkrustungen fast aller Hauptaggregate führen können. Die Folge sind Störungen in fast allen Anlagenteilen, vermehrter Spulwasserbedarf und damit vermehrte Kaliverluste, Qualitätsverschlechterung der Produkte und anderweitig erschwerte Prozeßführung. Die MgSO_4 Anreicherung resultiert aus der laufenden Einfuhrung der sulfathaltigen Überschüßlosungen des Kaliumsulfatprozesses in den Kaliumchloridprozeß. Das geschieht üblicherweise dadurch, daß die bei der Kaliumsulfatherstellung aus Schonit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) entstehende kaliumchloridreiche sogenannte Sulfatlauge zum Decken des Kaliumchloridkristallisates eingesetzt wird, wo sich eine sulfathaltige Decklauge bildet, die in den Losungskreislauf des Heißloseprozesses eingeführt wird. Die bei der Herstellung des Schonits anfallende, ebenfalls bis 80 g/l MgSO_4 enthaltende Schonitmutterlauge wird ebenfalls üblicherweise in diesen Losungskreislauf eingespeist. Im Gegensatz zu ähnlichen Erscheinungen, die aus löslichen Sulfatanteilen des Rohsalzes entstehenden MgSO_4 Übersättigungen resultieren, führt bei Einfuhrung von gelostem MgSO_4 durch MgSO_4 haltige Prozeßlosungen nur eine Limitierung der unterzubringenden Losungsmengen entsprechend der Verträglichkeitsgrenze zum Ziel. Die Höhe des Produktionsanteiles an Kaliumsulfat muß so gewählt werden, daß in den Losungskreislauf der Kaliverloseanlage 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 Prozeßlosungen einzudampfen und zu hochkonzentrierten MgCl_2 Losungen 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 storender Sulfatschlammte, oder die Begrenzung der Produktionshöhe von Kaliumsulfat infolge begrenzter Einfuhrmöglichkeiten sulfathaltiger Umsetzungslosungen aus der Kaliumsulfatherstellung in den Heißloseprozeß 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 Heißloseprozesses für Kalirohsalze mit nachfolgender Bildung storender sulfatischer Schlammte trotz der Einfuhr von gelöstem Sulfat aus in den Lösungskreislauf einzuführenden stark SO_4 -haltigen Umsetzungslosungen 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 Umsetzungslosungen limitiert wird. Es wurde gefunden, daß sich die hohen MgSO_4 -Konzentrationen im Lösungskreislauf eines Heißloseprozesses, welche für die Bildung storender Sulfatschlammte verantwortlich sind, sicher vermeiden lassen, wenn nicht wie üblich eine geschlossene Kreislaufführung der Prozeßlösungen des Kaliumchloridprozesses angewendet wird, sondern wenn die für die Heißverlosung des Rohsalzes benötigte Loselauge 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 Schlammte auf diese Weise die Basis zu entziehen. Der erfindungsgemäße Weg ist die Synthetisierung der Loselauge für die Heißverlosung der Kalirohsalze im Kaliumchloridprozeß aus Abstoßlösungen einer benachbarten Verarbeitungsanlage für carnallitreiche Rohsalze, Teilmengen der Mutterlauge nach der Kristallsabtrennung 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 Heißloseanlage 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 Schlammte 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 storender Sulfatschlammte auch unter Bedingungen einer Einfuhr von SO_4 -Ionen in den Lösungskreislauf durch die Einfuhr großer Mengen SO_4 -haltiger Umsetzungs- beziehungsweise Decklösungen. Zu ihrer Ausführung bedarf die Erfindung keiner zusätzlichen Ausrüstungen. Die Loselagensynthetisierung erfolgt in den Stapeltanks, die üblicherweise der Stapelung der Mutterlaugen vor ihrer Wiederverwendung als Loselauge dienen. Entscheidend ist eine möglichst gleichmäßige Dosierung der zuzuführenden Abstoßlösung oder Tiefkühllosung und/oder eine gute Durchmischung mit den übrigen Komponenten, die die Loselauge bilden.

Durch die erfindungsgemäße Lösungseinfuhr von Abstoßlösungen eines benachbarten Kaliwerkes in den Lösungskreislauf eines Heißloseprozesses 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

100 t eines Kalirohsalzes mit 12,5% Sylvit, 2% Kainit, 9,5% Carnallit, 7,5% Kiesert, je 1% Anhydrit und Polyhalit und 66,5% Halit werden mit 190 m³ einer Loselauge 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 Loselauge 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 Loselauge 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 Kristallisat erhalten, dessen Kaliumchloridanteil in ebenfalls bekannter Weise zu Kaliumsulfat weiterverarbeitet wird. Dabei entsteht Kaliumsulfatumsatzlösung, 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 Heißloseprozesses gelangt und ohne die erfindungsgemäße Zuführung der Abstoßlösung 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 Loselagensynthetisierung 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.