



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

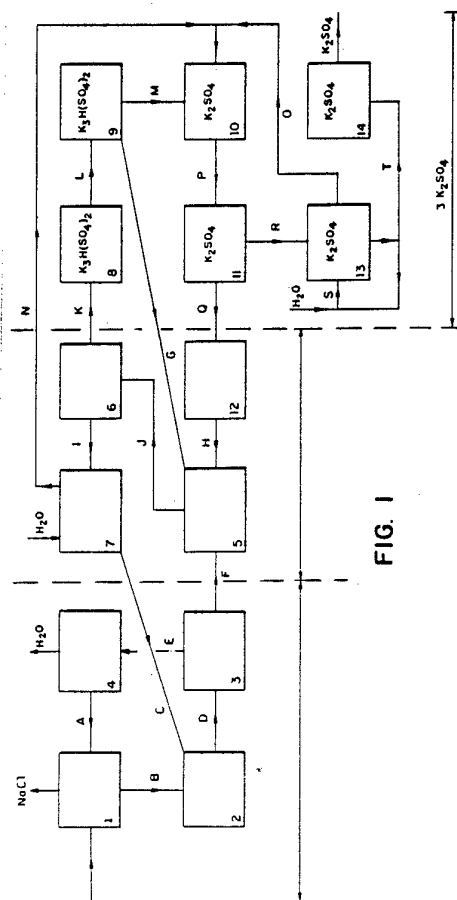
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 01 D / 267 606 7	(22)	25.09.84	(44)	29.01.86
(31)	536,378	(32)	27.09.83	(33)	US
	536,379		27.09.83		
	544,733		24.10.83		

(71) siehe (73)
(72) Worthington, Ralph E., GB; Magdics, Alex, US; Stain, Donald B., GB
(73) PRODECO, INC., P. O. Box 765, Mulberry, Florida 33860, US

(54) Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat

(57) Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 aus Kaliumchloridsalzen, Calciumsulfatsalzen und einer anderen Sulfatquelle, bei dem Syngenit gebildet und dann zerlegt wird. Bei einer Ausführungsform wird Syngenit zerlegt, um kristallines $K_3H(SO_4)_2$ herzustellen. Die $K_3H(SO_4)_2$ -Kristalle werden zur Herstellung von K_2SO_4 -Kristallen umkristallisiert. Bei einer anderen Ausführungsform wird Syngenit zerlegt, um in Lösung befindliches KNO_3 und festes $CaSO_4$ herzustellen. Die Lösung, die das KNO_3 enthält, wird von dem $CaSO_4$ -Niederschlag abgetrennt und einem Kristallisationsschritt unterzogen, worauf das feste, kristalline KNO_3 gewonnen wird. Fig. 1



Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 , **dadurch gekennzeichnet**, daß man Syngenit mit einer Säure zerlegt, die aus den Säuren, die eine Dissoziationskonstante von mindestens $1,2 \times 10^{-2}$ haben, ausgewählt ist, bei einer Temperatur und für eine Zeit, die dazu ausreichen, daß das Syngenit zu $CaSO_4$ oder dem Pentasalz und zu $KHSO_4$ zerlegt wird, woraufhin man die viel ergebende Lösung behandelt, um K_2SO_4 zurückzugewinnen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure eine Mineralsäure ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralsäure H_2SO_4 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mineralsäure Salpetersäure ist und daß während der Zerlegung des Syngenits KNO_3 gebildet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in dem Bereich von 60 bis $100^\circ C$ liegt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es durch die Gleichung:
$$CaCO_3 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CaCO_3 + 2KHSO_4 + H_2O$$
wiedergegeben wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es durch die Gleichung:
$$4H_2SO_4 + 5(CaCO_3 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O) \rightarrow 5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O + 8KHSO_4 + 4H_2O$$
wiedergegeben wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, ferner, **gekennzeichnet durch** den Schritt der Abtrennung des $KHSO_4$ von dem $CaSO_4$ oder dem Pentasalz $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ und der Zurückführung des gewonnenen $CaSO_4$ oder $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ in den Kreislauf.
9. Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlung der resultierenden Lösung zwecks Rückgewinnung von K_2SO_4 folgende Schritte umfaßt:
 - a) die $KHSO_4$ -Lösung wird kristallisiert, um Kristalle des Doppelsalzes $K_3H(SO_4)_2$ zu bilden,
 - b) das $K_3H(SO_4)_2$ aus (a) wird umkristallisiert, um kristallines K_2SO_4 zu bilden, und
 - c) die K_2SO_4 -Kristalle werden gewonnen.
10. Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Zerlegung des Syngenits der Syngenit gebildet wird, indem ein Calciumsulfatsalz mit einem wasserlöslichen Sulfat und einem Kaliumchloridsalz in einer wäßrigen Lösung umgesetzt wird.
11. Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kaliumchloridsalz Kaliumchlorid ist.
12. Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kaliumchloridsalz Sylvinit ist.
13. Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kaliumchlorid in wäßriger Lösung hergestellt wird, indem Sylvinit bei einer höheren Temperatur mit einer bei einer niedrigeren Temperatur mit NaCl und KCl gesättigten Lösung ausgelaugt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 .

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist seit vielen Jahren bekannt, daß Kaliumchlorid die Hauptform, in der Kalium in Düngemitteln verwendet wird, im Vergleich zu bestimmten anderen Kaliumsalzen Nachteile für die Landwirtschaft hat. Folglich werden das Sulfat und das Nitrat gegenwärtig in weitem Umfang für Feldfrüchte wie z. B. Tabak, Tomaten und Kartoffeln, insbesondere für die bei der Herstellung von Kartoffelchips (gerösteten Kartoffelscheiben) zu verwendenden Kartoffeln eingesetzt.

Chloridionen sind für die meisten Pflanzenarten toxisch, wenn zugelassen wird, daß sie sich zu ausreichend hohen Konzentrationen anreichern und ihre Beseitigung ein Ziel, das in der Düngemittelindustrie angestrebt wird. In trockenen Gebieten, die hinsichtlich ihres Wassers vollständig auf Bewässerung angewiesen sind, kann die Anreicherung von Chloridionen im Erdboden beispielsweise ein Hauptgrund für die Erzielung eines verminderten Ernteertrages werden. Zu solchen Zeiten sind größere Wassermengen erforderlich, um das Chlorid auszuwaschen. Durch ein solches Auswaschen werden nicht nur große Mengen wertvollen Wassers verschwendet, sondern gleichzeitig notwendige Düngemittelbestandteile, die sich in dem Erdboden befinden, ausgewaschen.

Der Hauptgrund, wenn nicht der einzige Grund, der den fortgesetzten Einsatz von Kaliumchlorid unter diesen Umständen veranlaßt hat, sich die leichte Verfügbarkeit und der daraus folgende niedrige Preis des Chlorids im Vergleich zu anderen Kaliumsalzen.

Der gebräuchlichste Ersatz für Kaliumchlorid ist Kaliumsulfat. Dieses Salz ist in verschiedenen Mineralformen an einer Anzahl von Stellen vorhanden, jedoch ist seine Abtrennung, üblicherweise durch Kristallisationsverfahren, komplizierter und teurer als die Abtrennung des Chlorids. Kaliumsulfat wird im Westen der USA unmittelbar in Form eines sulfatischen Doppelsalzes zusammen mit Magnesiumsulfat hergestellt, jedoch hat ein solches Material, obwohl es an sich nicht teuer ist, eine niedrige Kaliumkonzentration, und folglich sind sein Transport und seine Lagerung kostspieliger.

Seit vielen Jahren ist das Chloridsalz des Kaliums durch Hochtemperaturreaktion mit Schwefelsäure in das Sulfat umgewandelt worden, und auf diese Weise sind insbesondere in Belgien beträchtliche Mengen hergestellt worden. Aus der US-PS 4342737 ist ein solches Verfahren bekannt. Es gibt drei Hauptgründe, die eine weitere Herstellung durch dieses Verfahren einschränken:

1. den hohen Energiebedarf;
2. die stark korrosive Beschaffenheit der Reaktionsteilnehmer und des als Nebenprodukt erhaltenen Chlorwasserstoff und
3. die Notwendigkeit einer örtlichen Nachfrage nach dem hergestellten Chlorwasserstoff, da er sonst mit erheblichen Kosten neutralisiert werden muß, bevor er als Abfall beseitigt werden kann.

Seit vielen Jahren sind verschiedene Wege zur Umwandlung des Chlorids unter Einsatz von Calciumsulfat oder Natriumsulfat beschrieben worden, jedoch ist bis jetzt keiner davon kommerziell angewandt worden.

Bei vielen der vorgeschlagenen Wege wird als Zwischenprodukt Glaserit, ein Doppelsalz von Kalium- und Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, hergestellt und dann mit überschüssigem Kaliumchlorid umgesetzt, um das Natriumsulfat in Kaliumsulfat umzuwandeln. Das Produkt kann beispielsweise durch Verdampfen und Umkristallisieren gewonnen werden. Die US-PS 4215100 betrifft ein solches Verfahren. Bei anderen Wegen wird als Zwischenprodukt das Calciumdoppelsalz Syngenit, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hergestellt. Dieses kann durch Wasser bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck zerlegt werden, wie es aus der GB-PS 435772 bekannt ist, oder durch konzentriertes Ammoniak bei niedriger Temperatur zerlegt werden, wie es aus der FR-PS 787713 bekannt ist. Gemäß der GB-PS 2068918 werden Sylvinit, ein Doppelsalz von Kalium- und Natriumchlorid mit veränderlicher Zusammensetzung, und Calciumsulfat mit wäßrigem Ammoniak umgesetzt, um das Kaliumsulfat/Natriumsulfat-Doppelsalz herzustellen, und das Doppelsalz wird mit Sylvinit oder zusätzlichem Sylvinit in wäßrigem Ammoniak umgesetzt, um Kaliumsulfatkristalle herzustellen.

Alle derartigen Wege sind kompliziert, kostspielig und mit einem höheren Energieverbrauch verbunden und können einen Betrieb unter unerwünschten Bedingungen erfordern. Infolgedessen besteht weiterhin ein Verlangen nach einem Verfahren zur Herstellung von K_2SO_4 unter Einsatz von leicht verfügbaren Rohmaterialien mit niedrigen Kosten, das relativ unkompliziert ist, einen hohen energetischen Wirkungsgrad hat und keine beträchtlichen Anschaffungskosten für die Ausrüstung benötigt.

Ziel der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine für die Landwirtschaft akzeptable Form von Kalium zur Verfügung zu stellen.

Dabei soll durch die Erfindung Kalium in Form von Kaliumsulfat hergestellt werden.

Des weiteren soll durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat zur Verfügung gestellt werden, das relativ unkompliziert ist und mit einem hohen energetischen Wirkungsgrad durchgeführt werden kann.

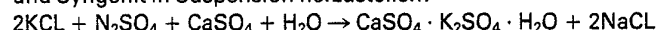
Durch die Erfindung soll auch ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Syngenit zur Verfügung gestellt werden.

Ferner soll erfindungsgemäß Kaliumsulfat unter Anwendung eines Verfahrens hergestellt werden, bei dem verschiedene Nebenprodukte des Verfahrens in den Herstellungskreislauf zurückgeführt werden.

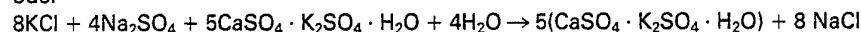
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein einfaches Verfahren gelöst, bei dem Syngenit hergestellt und dann zerlegt wird, um Kaliumsulfat zu erhalten.

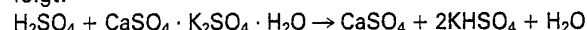
In der Reaktionsstufe 1 werden Kaliumchlorid und ein Sulfat mit einer Calciumsulfat- oder Pentasalz-Suspension, die aus einer nachfolgenden Zerlegungsstufe 2 zurückgeführt worden sein kann, gerührt, um gemäß der folgenden Gleichung Natriumchlorid und Syngenit in Suspension herzustellen:



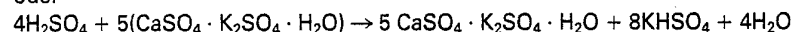
oder



Der Syngenit wird nach der Abtrennung der Reaktionsstufe 2 zugeführt, wo er mit einer geeigneten säurehaltigen Lösung, beispielsweise mit einer heißen, schwefelsäurehaltigen Lösung, umgesetzt und dadurch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen in Calciumsulfat oder Pentasalz und Kaliumhydrogensulfat zerlegt wird. Die Stöchiometrie ist wie folgt:



oder



Die so hergestellte Suspension wird bei der Reaktionstemperatur getrennt, und das entfernte Calciumsulfat oder Pentasalz kann für eine weitere Syngenitsynthese zur Stufe 1 zurückgeführt werden. Die erhaltene heiße Lösung, die Kalium-, Sulfat- und Hydrogensulfationen in geeigneten Konzentrationen enthält, wird gekühlt, um $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, ein Doppelsalz von Kaliumsulfat und -hydrogensulfat, auszukristallisieren. Dieses wird durch Filtrieren oder andere geeignete Maßnahmen entfernt, und die gewonnene Mutterlauge kann erneut erwärmt und zur Stufe 2 zurückgeführt werden, um weiteren Syngenit zu zerlegen. Die Kristallisation einer wäßrigen Lösung des Doppelsalzes $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ liefert Kristalle des gewünschten Produkts Kaliumsulfat und eine Kaliumhydrogensulfat und freie Schwefelsäure enthaltende Mutterlauge, die abgetrennt und zur Stufe 2 zurückgeführt werden kann, um weiteren Syngenit zu zerlegen.

Die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung wird nachstehend beschrieben.

Ein großer Anteil des in der Welt abgebauten Kaliumchlorids ist in Form von Sylvinit, einem Doppelsalz von Natrium- und Kaliumchlorid mit veränderlicher Zusammensetzung, vorhanden. Das Verfahren, das zur Herstellung von Syngenit aus Kaliumchlorid angewandt wird, kann ohne Schwierigkeiten für den Einsatz von Sylvinit als Ausgangsmaterial abgewandelt werden. Tatsächlich ist der Einsatz von Sylvinit in der Hinsicht vorteilhaft, daß das Natriumchlorid, das durch die Syngenitsynthese erzeugt wird, ohne separate Absonderung oder Verdampfung zusammen mit dem Natriumchlorid, das in dem Sylvinit vorhanden ist, als Abfall beseitigt werden kann.

Die durch Hill, A. E., J. Am. Chem. Soc. **56**, 1071-8 (1934) und a. a. O. 59, 2242-4 (1937) und Bodaleva, N. V. und Lepeshkov, I. N., Zh. Neorgan. Khim. **1**, 995-1007 (1956), vorgelegten Angaben zeigen, daß die Stabilität von Syngenit abnimmt, während die Temperatur von 40°C auf 100°C ansteigt. Dies zeigt, daß Syngenit am besten bei niedrigeren Temperaturen synthetisiert und bei höheren Temperaturen in Calcium- und Kaliumsulfat zerlegt wird.

Dieselben Angaben zeigen ferner, daß die Konzentration des Kaliumsulfats in der Lösung etwa 4% (Gew./Gew.) bei 40°C überschreiten und auf etwa 11% (Gew./Gew.) bei 100°C ansteigen muß, um stabilen Syngenit herzustellen.

Jedes Verfahren, bei dem Syngenit aus Kaliumsulfatlösungen synthetisiert wird, muß folglich innerhalb dieser Parameter arbeiten. Es wurde dargelegt, daß es mit festem Calciumsulfat möglich ist, Syngenit aus Lösungen zu erhalten, die in Form von Kaliumchlorid zugegebene Kaliumionen und in Form von Natriumsulfat, Ammoniumsulfat oder anderen löslichen Sulfaten zugegebene Sulfationen in Konzentrationen enthalten, die das Löslichkeitsprodukt für Syngenit bei der Reaktionstemperatur erfüllen.

Ferner wurde auf der Grundlage der Angaben von Cornec, E. und Krombach, H., Compt. Rend. **194**, 714-6 (1932) gezeigt, daß hinreichende Konzentrationen von Kaliumchlorid unmittelbar aus Sylvinit erhalten werden können, indem die gegenseitigen Löslichkeiten von Natrium- und Kaliumchlorid ausgenutzt werden.

Die Zusammensetzungen von Lösungen, die bei verschiedenen Temperaturen mit sowohl Natrium- als auch Kaliumchlorid im Gleichgewicht sind, können anhand der Angaben von Cornec u. a. diagrammatisch dargestellt werden. Wenn eine Lösung, die bei 20°C im Gleichgewicht ist, auf 80°C erwärmt und zum Auslaugen von Sylvinit eingesetzt wird, löst sie demgemäß Kaliumchlorid und scheidet festes Natriumchlorid aus, bis sie sowohl mit Natrium- als auch mit Kaliumchlorid Gleichgewicht erreicht.

Wenn eine solche Lösung nun bei 80°C mit der geeigneten Menge Calciumsulfat in Berührung gebracht und zu der Lösung eine Natriumsulfatmenge gegeben wird, die dem Calciumsulfat äquivalent ist, und die Lösung auf 20°C abkühlen gelassen wird, wird Syngenit gebildet.

Durch die Wahl der geeigneten Mengen von Calcium- und Natriumsulfat kann die Konzentration des Kaliumchlorids auf den Wert dieser Konzentration in dem invarianten oder Gleichgewichtspunkt bei 20°C vermindert werden. Das Natriumchlorid, das durch die Reaktion $\text{CaSO}_4 + 2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erzeugt wird, ist bezüglich des Natriumchlorids in der Lösung in dem invarianten Punkt bei 20°C im Überschuß vorhanden, so daß der Überschuß zusammen mit dem Syngenit ausfällt, während der Rest in dem invarianten oder Gleichgewichtspunkt bei 20°C in Lösung bleibt. Nach der Abtrennung der ausgefallenen Feststoffe kann die Lösung auf 80°C erwärmt und in den Kreislauf zurückgeführt werden, um Sylvinit auszulaugen und frisches Kaliumchlorid zu lösen, während der Rest des durch den Syngenit-Syntheseschritt erzeugten Natriumchlorids verworfen wird. Dieses Natriumchlorid wird dann zusammen mit dem Natriumchlorid, das nach dem Herauslösen des Kaliumchlorids aus dem Sylvinit zurückbleibt, als Abfall beseitigt. Alternativ kann Kaliumchlorid allein zu der bei 80°C befindlichen Lösung gegeben werden, worin es sich löst, bis Gleichgewicht erreicht ist, und Natriumchlorid wird ausgefällt und kann entfernt werden.

Phasenüberlegungen schränken auch die Bedingungen für die Zerlegung des Syngenits und für die Abtrennung des so hergestellten Kaliumsulfats ein. Das Phasendiagramm für $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ in Wasser kann anhand der Angaben von D'Ans, J. Z., Anorg. Chem. **63**, 225-9 (1909), Stortenbecker, W., Rec. Trav. Chem. **21**, 407 (1909), und Babaewa, A. W., Trans. Inst. Pure Chem. Reagents (Moskau) 111 114 (1931) diagrammatisch dargestellt werden.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß Syngenit in Gegenwart von Wasserstoffionen bei erhöhter Temperatur (>60°C) in Abhängigkeit von den Bedingungen entweder in Calciumsulfat oder in Pentasalz ($5\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) zerlegt wird. Es scheint, daß der Mechanismus durch die Umwandlung von in Lösung befindlichen Sulfationen in Hydrogensulfationen und die daraus folgende Herauslösung von K_2SO_4 aus dem Syngenit, bei der die Wiederherstellung der Sulfatkonzentration in der Lösung angestrebt wird, bedingt ist.

Wenn genügend Wasserstoffionen in Form von Schwefelsäure oder einer anderen Säure mit einer Dissoziationskonstante, die größer ist als die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure, $1,2 \times 10^{-2}$, vorhanden sind, wird der Syngenit vollständig in festes CaSO_4 und in Lösung befindliche Kalium- und Hydrogensulfationen zerlegt.

Um die Zerlegung unter Einsatz von Schwefelsäure aufs Höchstmaß zu bringen, muß der Schwefelsäuregehalt in der Lösung folglich ausreichen, um das ganze Kaliumsulfat, sowohl das ursprünglich in Lösung befindliche als auch das aus dem Syngenit freigesetzte Kaliumsulfat, in Kaliumhydrogensulfatlösungen umzuwandeln.

Lösungen, die nach der Syngenit-Zerlegung eine Zusammensetzung mit einem $\text{K}:\text{SO}_4$ (Sulfat)-Molverhältnis, das größer als 1:1 ist, haben und im Vergleich zu einer Lösung von Kaliumhydrogensulfat überschüssiges Kaliumsulfat enthalten, sind technisch anwendbar, jedoch wirtschaftlich unbefriedigend, da die Menge des aus dem Syngenit freigesetzten Kaliumsulfats der Menge in der Zerlegungslösung verfügbaren freien Schwefelsäure direkt äquivalent ist, weil es die Wasserstoffionen sind, die Sulfat- in Hydrogensulfationen umwandeln.

Die Angaben von D'Ans, Stortenbecker und Babaewa zeigen, daß es selbst Lösungen, die freie Schwefelsäure im Überschuß über die für die Bildung von Hydrogensulfat erforderliche Menge enthalten, beim Abkühlen unter geeigneten Bedingungen Kristalle liefern, und zwar keine Kaliumhydrogensulfatkristalle, sondern Kristalle des Doppelsalzes $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Bei niedrigen Ausgangstemperaturen (>30°C) liefern Lösungen mit der Zusammensetzung des Hydrogensulfats jedoch beim Abkühlen tatsächlich Kaliumsulfat. Die Mutterlauge enthält freie Säure und kann zur Zerlegung von frischem Syngenit in den Kreislauf zurückgeführt werden.

Die Angaben von D'Ans, Stortenbecker und Babaewa zeigen auch, daß bei irgendeiner gegebenen Temperatur mit Schwefelsäurekonzentrationen, die niedriger sind als die Schwefelsäurekonzentration in dem invarianten Punkt (d. h. in dem Punkt, wo das feste Doppelsalz $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ zusammen mit festem Kaliumsulfat mit der Lösung im Gleichgewicht ist), die im Gleichgewicht befindliche feste Phase Kaliumsulfat ist. So führt beispielsweise bei 30°C die Zugabe des Doppelsalzes zu Lösungen, die weniger als 20 g H_2SO_4 pro 100 g Wasser enthalten, zum Auskristallisieren von Kaliumsulfat, bis derartige Zugaben die Schwefelsäurekonzentration in der Mutterlauge auf 20 g pro 100 g Wasser bringen. Nach der Abtrennung des festen Kaliumsulfats kann eine solche Mutterlauge nach einer geeigneten Einengung durch Verdampfen zu der Syngenit-Zerlegung zurückgeführt werden. Bei höheren Temperaturen bis zum Siedepunkt der Lösung wird ein ähnliches Ergebnis erhalten, wobei jedoch Lösungen mit höherer Konzentration in den Kreislauf zurückgeführt werden. Dies vermindert das Ausmaß der erforderlichen Verdampfung. Obwohl ein solches isothermes Auskristallisieren von Kaliumsulfat bevorzugt wird, kann das Doppelsalz $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ in heißes Wasser gelöst werden. Eine solche Lösung liefert beim Abkühlen Kaliumsulfat als feste Phase, und die säurereiche Mutterlauge kann zu der Syngenit-Zerlegung zurückgeführt werden.

Die bevorzugte Temperatur für diesen Lösungsschritt liegt im Siedepunkt oder in dessen Nähe. Eine Lösung, die bei 95°C 46,5% (Gew./Gew.) $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (87,5 g $\text{K}_3(\text{SO}_4)_2$ /100 g Wasser) enthält, führt, wenn sie auf 0°C abgekühlt wird, typischerweise zur Ausfällung von K_2SO_4 -Kristallen (68,5 g K_2SO_4 pro 187,5 g Ausgangslösung).

Um das Verfahren in seiner finanziell wirtschaftlichsten Weise durchzuführen, ist es erwünscht, die Größe der Betriebsausrüstung auf ein Minimum herabzusetzen, was bedeutet, daß das Verfahren unter Bedingungen durchgeführt wird, die für eine gegebene Größe der Einheit den maximalen Durchsatz ergeben.

Aus diesem Grund ist es zweifellos am besten, den Sylvinit bei der höchsten Temperatur, die anwendbar ist, bei etwa 100°C, auszulaugen, wodurch die maximale Menge an Kaliumchlorid extrahiert und die invariante Lösung mit der höchsten Konzentration erhalten wird. Unter der Annahme, daß gewünscht wird, die Kaliumchloridkonzentration nach der Synthese bei mehr als 3,5% zu halten, wird dadurch die KCl-Menge, die umgesetzt werden kann, und folglich die hergestellte NaCl-Menge festgelegt. Es ist ersichtlich, daß die Temperatur in diesem Teil der Löslichkeitskurve unwichtig ist.

Die niedrigste Kaliumkonzentration, die vorstehend angegeben wurde, wurde von einer Überprüfung der vorstehend diskutierten Angaben, die durch Hill und Bodaleva u. a. vorgelegt wurden, abgeleitet. Diese Angaben definieren die niedrigsten K_2SO_4 -Konzentration, die bei 40°C mit Syngenit im Gleichgewicht ist, als etwa 4g pro 100g Lösung, was einer Kaliumkonzentration von 3,5g KCl pro 100g Lösung äquivalent ist. Tatsächlich haben wir gezeigt, daß bei 20°C KCl-Konzentrationen bis herab zu 2,9g pro 100g hinreichend sind. Die durch Hill und Bodaleva u. a. vorgelegten Angaben zeigen auch, daß der Stabilitätsbereich des Syngenits bei niedrigeren Temperaturen größer ist, wodurch festgelegt wird, daß der geeignetste Synthesetemperaturbereich unterhalb von 60°C und wahrscheinlich unterhalb von 40°C liegt, was durch Versuche tatsächlich bestätigt worden ist.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen die Angaben von D'Ans, Stortenbecker und Babaewa, daß die wirksamsten Bedingungen für die Zerlegung von Syngenit Bedingungen sind, die dazu führen, daß die Zusammensetzung der Lösung nach der Zerlegung einem $K:SO_4$ -Molverhältnis von 1:1 entspricht. Diese Zusammensetzungen sollten ferner beim Abkühlen das Doppelsalz $K_3H(SO_4)_2$ liefern, und die Lösung mit der höchsten Konzentration, die diesen Kriterien genügt, ist die Lösung mit einer Konzentration von etwa 31,6g K_2SO_4 und 17,8g H_2SO_4 pro 100g Lösung, die beim Abkühlen auf 0°C eine Lösung mit einer Konzentration von etwa 12g K_2SO_4 und 18,5g H_2O_4 pro 100g Lösung liefert. Beim Abkühlen kristallisiert folglich ein Doppelsalz aus, das pro 100g der Ausgangslösung das Äquivalent von 22,86g K_2SO_4 zusammen mit 4,3g H_2SO_4 enthält. Keine andere Zusammensetzung der Lösung zeigt eine derartig vorteilhafte K_2SO_4 -Ausbeute mit einem so guten K_2SO_4/H_2SO_4 -Verhältnis. Die Erfindung kann am besten unter Bezugnahme auf Fig. 1 beschrieben werden. Ein Kaliumchloridsalz wie z. B. Sylvinit oder KCl und eine Rückföhrlösung A, die nachstehend beschrieben wird, werden in einem Auslaugungssystem 1 in Beröhrung gebracht, worin Kaliumchlorid gelöst und festes Natriumchlorid ausgefällt wird. Das Natriumchlorid wird verworfen. Die bevorzugten Temperaturen für diesen Schritt liegen in dem Bereich zwischen etwa Umgebungstemperatur und dem Siedepunkt der Lösung. Der am meisten bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 80°C und dem Siedepunkt.

Die Auslaugungslösung B wird nun der Syngenit-Herstellungseinheit 2 zugeföhrt, worin sie abkühlen gelassen wird, während sie mit einem Calciumsulfatsalz und zusätzlichem Sulfat umgesetzt wird. Geeignete Quellen für zusätzliches Sulfat schließen $(NH_4)_2SO_4$ und Alkalimetallsulfate ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Geeignete Calciumsulfatsalze schließen $CaSO_4$ und das Pentasalz $5CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Mindestens ein Teil dieser Zugabe kann von der Nebenproduktgewinnung bei der nachfolgenden Syngenit-Zerlegung herkommen. In der Einheit 3 wird die so hergestellte Syngenit-Aufschlammung D beispielsweise durch Filtrieren getrennt und gewaschen, um Natriumchlorid zu entfernen. Die Mutterlauge und die Waschflüssigkeiten E können zur Entfernung des Waschwassers in der Einengvorrichtung 4 eingengt und als Konzentrat A zu der Auslaugungsstufe zurückgeföhrt werden.

Fester Syngenit F wird zusammen mit einer Mineralsäure dem Syngenit-Zerlegungsbehälter 5, der bei erhöhter Temperatur gehalten wird, zugeföhrt. Die Mineralsäure kann in den aus späteren Stufen in dem Verfahren zurückgeföhrten Flüssigkeiten G und H zugeföhrt werden. Eine „Gips“-Aufschlammung J wird durch Filtrieren in der Trenneinheit 6 getrennt, und der feste „Gips“ I wird in 7 mit Wasser gewaschen. Dieser „Gips“ kann als C zu der Syngenit-Herstellung 2 zurückgeföhrt werden. Geeignete Temperaturen für die saure Zerlegung von Syngenit liegen in dem Bereich von Umgebungstemperatur bis zum Siedepunkt, wobei Temperaturen, die höher als etwa 70°C sind, bevorzugt werden. Die am meisten bevorzugten Temperaturen liegen bei 80°C oder darüber. Die Reaktion läuft bei Atmosphärendruck bis zur Beendigung ab, wobei im allgemeinen eine Zeit von etwa 30 min bis 2 h erforderlich ist. Geeignete Konzentrationen für den Übergang zum nächsten Schritt sind 31,6% (Gew./Gew.) K_2SO_4 und 17,8% (Gew./Gew.) H_2SO_4 .

Die $KHSO_4$ enthaltende Mutterlauge K aus 6 wird in der Kristallisiervorrichtung 8 auf 0°C abgeköhlt, um eine Aufschlammung L von $K_3H(SO_4)_2$ -Kristallen auszufällen, die in 9 beispielsweise durch Filtrieren getrennt wird. Es wird bevorzugt, daß die $KHSO_4$ enthaltende Lösung auf eine Temperatur in dem Bereich von etwa 0°C bis 45°C und vorzugsweise in dem Bereich von etwa 0°C bis 30°C abgeköhlt wird. Der am meisten bevorzugte Bereich beträgt etwa 0°C bis 20°C. Die Mutterlauge G kann zu der Syngenit-Zerlegung 5 zurückgeföhrt werden.

Das aus dem vorstehend erwähnten Abkühlungsschritt erhaltene Doppelsalz $K_3H(SO_4)_2$ wird bei 100°C in der Kristallisiervorrichtung 10 in den Waschflüssigkeiten N und O aufgeschlümmt. Die Waschflüssigkeit N wird aus der Gips-Wäsche 7 zurückgeföhrt, während die Waschflüssigkeit O aus einer nachfolgenden Kaliumsulfat-Wäsche zurückgeföhrt wird.

Die so hergestellten Kaliumsulfatkristalle P werden in 11 abgetrennt, und die Mutterlauge Q wird nach der Einengung in dem Verdampfer 12 zu der Syngenit-Zerlegung 5 zurückgeföhrt. Die rohen Kaliumsulfatkristalle R werden in 13 mit gesättigter Kaliumsulfatlösung S gewaschen, bevor sie als feuchtes Kaliumsulfat T zu dem Trockner 14 befördert werden, aus dem das Produkt K_2SO_4 erhalten wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt, daß Kaliumchlorid und Natriumsulfat zur Herstellung von Syngenit eingesetzt werden können. Durch Auflösen von 859g Kaliumchlorid in 2500g Wasser bei 23°C wurde eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorid hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 115g Kaliumchlorid, 216,5g Natriumsulfat und 186g kristallwasserfreies Calciumsulfat gegeben. Diese Mischung wurde 2 h lang bei 23°C zur Reaktion gebracht. Die Aufschlammung wurde filtriert, und das Produkt wurde gewaschen und getrocknet. Das Produkt enthielt 22,3% Kalium und 60,43% Sulfat. Die 414,2g des getrockneten Produkts bedeuten eine auf das Calciumsulfat bezogene Ausbeute von 92,3%.

Beispiel 2

Dieses Beispiel zeigt, daß Ammoniumsulfat zur Herstellung von Syngenit durch Umsetzung mit Kaliumchlorid und Calciumsulfat eingesetzt werden kann.

Eine Calciumsulfat-Aufschlammung wurde hergestellt, indem 77g Calciumhydroxid zu 730g Wasser gegeben wurden und diese Mischung mit 101,6g konzentrierter (97%iger) Schwefelsäure umgesetzt und auf 10°C abgeköhlt wurde.

Aus der vorstehend erwähnten Mischung wurde durch Zugabe von 149,1g Kaliumchlorid, 132g Ammoniumsulfat und 520g zusätzlichem Wasser Syngenit hergestellt. Diese Mischung wurde 1 h lang bei 10°C geröhrt und filtriert, und das Produkt wurde mit etwa 600g Wasser gewaschen.

Das gewaschene Produkt wog nach dem Trocknen 266,9g (Ausbeute: 81%) und hatte einen Gehalt an Kalium-, Sulfat-, Calcium-, Ammonium- (als Stickstoff) und Chloridionen von 18,46%, 62,65%, 14,17%, 0,0% bzw. 0,07%. Dies bedeutet eine auf Kalium bezogene Umwandlung von 100%, wenn das Kaliumsulfat berücksichtigt wird, das im Gleichgewicht mit dem Syngenit in der

Beispiel 3

Dieses Beispiel erläutert, daß Syngenit aus einer Sylvinit-Auslaugungsflüssigkeit hergestellt werden kann, die mit Kalium- und Natriumchlorid gemeinsam gesättigt ist und Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Wasser in einer Menge von 20%, 17,5% bzw. 62,5% enthält.

1 kg der vorstehend erwähnten, klaren Lösung mit einer Temperatur von 80°C wurde in einen Reaktionsbehälter gefüllt, und dazu wurden der Reihe nach 71 g Natriumsulfat und 68 g Calciumsulfat gegeben. Die Mischung wurde bei 80°C 30 min lang zur Reaktion gebracht und dann auf 23°C abgekühlt. Die Gesamtdauer der Reaktion betrug etwa 2 h. Die Reaktionsaufschlammung wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt, 140,7 g, enthielt 22,3% Kalium-, 59,1% Sulfat- und 0% Chloridionen. Die 140,7 g des Produkts bedeuten eine auf das Calciumsulfat bezogene Ausbeute von 96%.

Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt, daß Syngenit wirksam mit Schwefelsäure zerlegt werden kann.

476 g einer Filtratlösung aus einer vorhergehenden Zerlegung, die 29,2% Kaliumsulfat und 14,7% Schwefelsäure enthielt, wurde 2 h lang bei 100°C mit 47,9 g 97 %iger Schwefelsäure und 140 g Syngenit umgesetzt, und die erhaltene Aufschlammung wurde heiß (bei 90°C) filtriert. Der Rückstand wurde gewaschen und getrocknet, wobei 43,2 g Calciumsulfat-Feststoffe, die 2,6% Kalium-, 64,2% Sulfat und 0% Chlorid enthielten, erhalten wurden. Der Wirkungsgrad der Zerlegung betrug etwa 100%, wenn 5,9 g Kaliumsulfat berücksichtigt wurden, die in der Lösung, die durch den feuchten Gipsrückstand vor dem Trocknen festgehalten, wurde, enthalten waren.

Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß auch Salpetersäure Syngenit zerlegt. 241 g Syngenit wurden 2 h lang bei 60°C mit 500 g einer sauren, 1,51-molaren HNO_3 -Lösung, die 48,3 g HNO_3 enthielt, umgesetzt.

Die erhaltene Aufschlammung wurde filtriert, und die feuchten Feststoffe (166 g) wurden gewaschen und getrocknet. Die trockenen Feststoffe (166,8 g) enthielten 9,5% Kalium und 63,9% Sulfat. Der auf das Kalium, das in den Rückständen der Zerlegung zurückgeblieben war, bezogene Wirkungsgrad der Zerlegung zu Calciumsulfat betrug unter diesen Bedingungen 81%, und der Wirkungsgrad der Zerlegung zu dem Pentasalz betrug 95%.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt das Auskristallisieren des Doppelsalzes $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ aus Lösungen mit einem Schwefelsäure:Kaliumsulfat-Molverhältnis von 1:1, das Kaliumhydrogensulfat äquivalent ist. 300 g Kaliumsulfat und 180,9 g 94 %ige Schwefelsäure wurden bei 50°C in 519,1 g Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt, und die Feststoffe, die auskristallisierten, wurden durch Filtrieren entfernt, wobei 283,6 g feuchte Feststoffe erhalten wurden, die, als sie getrocknet wurden, 260,8 g trockene Kristalle des Doppelsalzes lieferten, bei deren Analyse 40,1% K und 61,8% SO_4 gefunden wurden. ($\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ entspricht 37,7% K und 61,9% SO_4). Die auf Kaliumsulfat bezogene Ausbeute betrug 77,8%.

Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert das isotherme Auskristallisieren von K_2SO_4 aus einer $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung bei 30°C. 250 g $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ wurden zu 200 g Wasser mit einer Temperatur von 30°C gegeben, und die so hergestellte Aufschlammung wurde 2 h lang gerührt. Am Ende dieser Zeit wurden die Feststoffe durch Filtrieren entfernt und getrocknet und lieferten nach dem Waschen mit Wasser 148,9 g trockene Feststoffe, bei deren Analyse 44,4% K und 54,7% SO_4 gefunden wurden. (K_2SO_4 entspricht 44,8% und 55,2% SO_4). Die Mutterlauge enthielt 8,4% K und 19,9% SO_4 , was 26,2 g $\text{K}_2\text{SO}_4/100\text{ g H}_2\text{O}$ und 13,7 g $\text{H}_2\text{SO}_4/100\text{ g H}_2\text{O}$ entspricht.

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt die Abtrennung von Kaliumsulfatkristallen von Lösungen des Doppelsalzes $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. 225 g des in Beispiel 6 hergestellten Doppelsalzes wurden bei etwa 100°C in 250 g Wasser gelöst. Als die Lösung auf 0°C abgekühlt wurde, lieferte sie 152,4 g feuchte Kaliumsulfatkristalle, die nach dem Trocknen 144,3 g eines Materials ergaben, bei dessen Analyse 44,9% K und 54,9% SO_4 gefunden wurden, (K_2SO_4 entspricht 44,8% K und 55,2% SO_4). Die auf Kaliumsulfat bezogene Ausbeute betrug 72,0%.

Beispiel 9

Dieses Beispiel zeigt, daß eine Lösung aus einer vorausgehenden Syngenit-Herstellung durch Auslaugung eines zusammengesetzten Erzes vom Sylvinittyp vor der Wiederverwendung regeneriert werden kann.

845,6 g einer Lösung, die 6% Kalium, 0,91% Sulfat und 17,2% Chlorid oder etwa 11,5% KCl und 20% NaCl enthielt, wurde 1 h lang bei 80°C mit 175 g Kaliumchlorid und 132 g Natriumchlorid vermischt. Die Aufschlammung wurde filtriert, wobei 253,3 g feuchter Feststoff und 831,9 g Lösung erhalten wurden. Der feuchte Feststoff wurde getrocknet, wobei 244 g erhalten wurden, die 21,8% Kalium, 2,11% Sulfat und 55,0% Chlorid enthielten. Die erhaltene Auslaugungslösung enthielt 10,2% Kalium, 19,5% Chlorid und 0,8% Sulfat oder 19,4% KCl und 16,9% NaCl.

Die Lösung mit dieser Zusammensetzung ist für die Herstellung von Syngenit zufriedenstellend, wie in Beispiel 3 gezeigt wird.

