



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 964 A1

4(51) C 01 D 5/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) °WP C 01 D / 285 155 6

(22) 23.12.85

(44) 22.04.87

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

(72) Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Georgi, Heinrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Carnallitkristallisat und Bittersalz

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Kaliumsulfat aus Carnallit enthaltenden Kristallisaten. Ziel ist die Senkung des apparativen Aufwandes, wobei die Aufgabe zu lösen ist, K_2SO_4 aus Carnallit und Bittersalz herzustellen, ohne daß die Qualität des Kaliumsulfates oder das Ausbringen gemindert werden. Erfindungsgemäß wird Kaliumsulfat in reiner Form ohne Bildung von Schönit als Zwischenprodukt in direkter Reaktion durch eine kontinuierliche Umsetzung in zwei in Gegenstromschaltung arbeitenden Kristallisationsreaktoren A und B erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar zur direkten Umwandlung von KCl und $MgSO_4$ aus natürlichen Solevorkommen zu dem chloridfreien Kalidüngemittel Kaliumsulfat.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Carnallitkristallisaten und Bittersalz, **gekennzeichnet dadurch**, daß Kaliumsulfat in reiner Form ohne Bildung von Schönit als Zwischenprodukt in direkter Reaktion durch eine kontinuierliche Umsetzung in zwei in Gegenstromschaltung arbeitenden Kristallisationsreaktoren A und B erhalten wird, wobei im Reaktor A aus Carnallitkristallit und Kaliumsulfatumsetzungslösung durch Zersetzung und Aussalzung Kaliumchloridkristallit gebildet wird, welches nach Abtrennung von der magnesiumchloridreichen Lösung, die den Prozeß verläßt, unmittelbar anschließend im Reaktor B kontinuierlich mit Bittersalzkristallit und Wasser oder einer geeigneten wäßrigen Lösung zu Kaliumsulfatkristallit und Kaliumsulfatumsetzungslösung umgesetzt wird, wobei die Kaliumsulfatumsetzungslösung nach ihrer Abtrennung vom K_2SO_4 -Kristallit unmittelbar dem Reaktor A zugeführt wird und die Stoffmengen so gewählt werden, daß im Kristallisationsreaktor A eine Magnesiumchloridkonzentration von 280 bis 310 g/l $MgCl_2$ und im Reaktor B eine $MgCl_2$ -Konzentration von 70 bis 90 g/l $MgCl_2$ vorliegen.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Kristallisationsreaktoren solche mit Klärzone verwendet werden, in denen ein Teil der Lösung separat vom Kristallit abgezogen werden kann und die Aufenthaltszeit der Kristalle im Reaktor größer als die der Lösung ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Reaktor B eine NaCl-Konzentration von < 30 g/l NaCl angestrebt wird, wozu erforderlichenfalls durch bekannte Verfahren der KCl-NaCl-Trennung der NaCl-Gehalt des KCl-Kristallites soweit abgereichert wird, daß diese Konzentration nicht überschritten wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfat aus Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) enthaltenden Kristallisaten, vorzugsweise Eindunstungskristallit und Bittersalzkristallit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Ein derartiges Verfahren kann angewendet werden als Teilprozeß zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus natürlichen Solevorkommen. Bei der Kristallisation der Wertstoffe Kaliumchlorid und Magnesiumsulfat aus natürlichen Solevorkommen entsteht das Doppelsalz Carnallit durch solare Eindunstung. Andererseits läßt sich Magnesiumsulfat in Form eines aus Bittersalzkristallen ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) bestehenden Kristallites aus der Sole gewinnen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar zur direkten Umwandlung dieser aus natürlichen Solevorkommen zugänglichen Rohstoffe zu dem chloridfreien Kalidüngemittel Kaliumsulfat. Vorteilhaft sind die besonders einfache Prozeßführung und ein gegenüber bekannten Verfahren wesentlich geringerer apparativer Aufwand.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kaliumsulfat wird als chloridfreies Kalidüngemittel zur Düngung chloridempfindlicher Pflanzen aus dem in Kalilagerstätten vorhandenen Kaliumchlorid durch Umsetzung mit Sulfatträgern — hauptsächlich Schwefelsäure oder Magnesiumsulfat in Form von Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), Bittersalz ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) oder den Doppelsalzen Schönit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), Leonit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$), Kainit ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) oder Langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) gewonnen. Eine Übersicht über gebräuchliche Verfahren und Verfahrensvorschläge ist in Serowy, Verarbeitungsmethoden der Kalirohsalze, W. Knapp-Verlag Halle (S.), 1952, Seite 116 ff., enthalten. Der aus natürlichen Solevorkommen durch solare Eindunstung gewinnbare Carnallit muß nach bekanntem Verfahren durch einen komplizierten Prozeß nacheinander in Kaliumchlorid, Schönit und Kaliumsulfat eingesetzt werden, wobei übliche Reinigungsmethoden für Kaliumchlorid, sowie übliche Methoden der Carnallitzersetzung und Kaliumsulfatherstellung angewendet werden. Ein spezielles Verfahren zur Kaliumsulfatherstellung aus natürlichen Solen ist in DD-WP 211 776 und DD-WP 212 724 dargestellt. Übliche Kaliumsulfatherstellungsverfahren arbeiten zweistufig mit Schönit (Kalimagnesia) als Zwischenstufe. Einstufige Herstellungsverfahren liefern große Mengen kaliumchloridgeättigter Umsetzungslösungen, deren Unterbringung im Gesamtverfahren ohne größere Wertstoffverluste nicht möglich war. (Serowy, Verarbeitungsmethoden der Kalirohsalze, Seite 116)

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Herstellung von Kaliumsulfat aus Carnallitkristallisaten und Bittersalzkristallisaten zu vereinfachen und durch Senkung des apparativen Aufwandes wesentlich effektiver zu gestalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

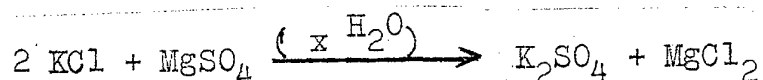
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen möglichst einfachen und wenig apparativen Aufwand erfordernden Herstellungsweg für Kaliumsulfat aus den Rohstoffen Carnallit und Bittersalz zu finden, ohne daß die chemische und physikalische Qualität des erzeugten Kaliumsulfates und die Kaliumausbeute geringer ist als bei bekannten Verfahren, ohne daß Schönit als Zwischenprodukt erforderlich ist und ohne Anfall von großen Mengen an kaliumchloridreichen und magnesiumchloridarmen Lösungen, die das Wertstoffausbringen des Prozesses belasten. Die Erfindung löst diese Aufgabe durch eine Gegenstromführung der Salze und der Umsetzungslösungen unter Wegfall der üblicherweise notwendigen Herstellung von Schönit als Zwischenprodukt.

Es wurde gefunden, daß in einem kontinuierlich im Gegenstrom geführten zweistufigen Prozeß aus Carnallit und Bittersalz direkt und ohne Zwischenschaltung einer Schönitzerzeugung ein qualitativ hochwertiges Kaliumsulfat gewonnen werden kann. Den Gesamtprozeß verläßt eine stark an Kaliumchlorid abgereicherte und an Magnesiumchlorid angereicherte Lösung, so daß es zu einem inneren Kreislauf des Kaliumchlorids kommt und das ausgesalzene Kaliumchlorid sofort mit dem aus dem Carnallit

stammenden Kaliumchlorid in den Prozeßabschnitt Kaliumsulfatkristallisation zurückkehrt. Die für die Effektivität wesentliche Gegenstromführung der Reaktionskomponenten wird erfindungsgemäß durch Kopplung von zwei Kristallisationsreaktoren erreicht. In diese Reaktoren findet die Einspeisung der Rohstoffe beziehungsweise Zwischenprodukte kontinuierlich statt, ebenso die Kristallisation und die Abführung der Reaktionsprodukte. In den Kristallisationsreaktor A werden durch kontinuierliche Dosierung des Carnallitkristallisates und die dazu passende Menge an Kaliumsulfatumsetzungslösung in ein im Reaktor befindliches Kristallbett aus KCl-Kristallen eingespeist.

Die Zersetzung des Doppelsalzes und die Kristallisation des Kaliumchlorids erfolgt kontinuierlich im Kristallbett. Gleichzeitig wird sowohl durch das in Form des sich auflösenden Doppelsalzes als auch durch die hochkonzentrierte Haftlösung ein Magnesiumchlorid weiteres Kaliumchlorid ausgesalzen. Durch die Aussalzung vermindert sich das KCl:MgCl₂-Verhältnis in der Lösung von etwa 2,4:1 auf etwa 0,17:1. Die Suspension aus kristallisiertem Kaliumchlorid und Lösung wird kontinuierlich aus dem Kristallisationsreaktor A abgezogen und nach bekannten Verfahren eine Fest-Flüssig-Trennung vorgenommen. Im Reaktor eine Klärzone, so kann ein Teil der Magnesiumchloridlösung kristallisatfrei abgezogen werden, wodurch die Flüssig-Trennung entlastet werden kann. Die vom KCl-Kristallinat abgetrennte Lösung enthält etwa 300 g/l Magnesiumchlorid, je nach Temperatur von etwa 40 bis 50 g/l Kaliumchlorid und etwa 30 g/l Magnesiumsulfat, welches der Kaliumsulfatursetzung entstammt. Außerdem ist die Lösung durch das im Carnallitkristallinat enthaltene Natriumchlorid an diesem meistens gesättigt. Das im Reaktor A kristallisierte Kaliumchlorid wird kontinuierlich zusammen mit der berechneten Menge Bittersalz in den Reaktor B eingespeist. Sollte der Gehalt an Natriumchlorid im KCl zu hoch sein, daß die Löslichkeit des Glaserits (3K₂SO₄ · Na₂SO₄) im Reaktor B erreicht würde, muß der NaCl-Gehalt nach geeigneten Verfahren der KCl-NaCl-Trennung vorher soweit vermindert werden, daß keine Glaseritbildung mehr möglich ist.

In den Reaktor B wird außerdem kontinuierlich das für die Umsetzungsreaktion erforderliche Wasser in Form von Wasser, Kaliumsulfatlösung oder Kaliumchlorid enthaltender Lösung oder Mischungen derselben eingeführt. Die Wassermenge wird erfindungsgemäß so gewählt, daß die Konzentration des durch doppelte Umsetzung nach der Beziehung



gebildete Magnesiumchlorids zwischen 70 und 90 g/l MgCl₂ liegt. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine kontinuierliche Umsetzung von Magnesiumsulfat zu Kaliumsulfat. Die Umsetzung verläuft ohne Bildung von Doppelsalzen wie Schörl und kann vorteilhaft bei Temperaturen von 25 bis 30°C ausgeführt werden. Die Reaktionsprodukte Kaliumsulfat und Kaliumsulfatumsetzungslösung verlassen den Reaktor B wiederum kontinuierlich als Suspension und werden durch Fest-Flüssig-Trennung voneinander getrennt.

Auch im Falle des Reaktors B kann ein Teil der Umsetzungslösung vorteilhaft über eine Klärzone abgezogen werden. Neben der Entlastung der Fest-Flüssig-Trennung wird in Reaktoren mit Klärzone ein gröberes Kaliumsulfatkristallinat gebildet, dessen Aufenthaltszeit der Kristalle in solchen Reaktoren bei gleichem Reaktionsraum größer gewählt werden kann. Aber auch einfache Rührgefäße sind zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet. Die vom Kaliumsulfat abgetrennte Umsetzungslösung enthält neben 70 bis 90 g/l MgCl₂ 180 bis 220 g/l KCl und 45 bis 55 g/l MgSO₄. Der NaCl-Gehalt soll möglichst unter 30 g/l NaCl liegen. Diese Umsetzungslösung wird in den Reaktor A eingespeist, so daß das in den Reaktor B eingespeiste Wasser im Gegenstrom zum Feststoff geführt wird und den Prozeß als mit Magnesiumchlorid aufgesättigte Lösung in den Reaktor A verläßt.

Die Erfindung wird durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Hierzu Figur 1 und 2

95,1 t Carnallit (18,2 t KCl, 28,0 t MgCl₂, 12,7 t NaCl, 36,3 t H₂O), 78,1 t Kaliumsulfatumsetzungslösung (12,9 t KCl, 5,5 t MgCl₂, 2,8 t MgSO₄, 56,9 t H₂O) und 1,4 t Wasser werden kontinuierlich dem Kristallisationsreaktor A zugeführt und in diesem der Carnallit zersetzt, wobei 36,0 t Zersetzungskristallinat (26,2 t KCl, 9,8 t NaCl) und 138,7 t Zersetzungslösung (4,9 t KCl, 33,4 t MgCl₂, 2,8 t MgSO₄, 2,9 t NaCl, 94,7 t H₂O) entstehen, die als Suspension aus dem Reaktor A abgezogen und durch Eindicken und Zentrifugieren getrennt werden. Die Zersetzungslösung verläßt den Prozeß und wird einem Carnallitkristallisationsbalken zur solaren Eindunstung zugeführt.

Das abgetrennte Zersetzungskristallinat wird in bekannter Weise durch Auslaugen des Natriumchlorids mit 36 t Wasser gereinigt.

Die dabei anfallende 52,6 t KCl-NaCl-haltige Lösung (4,9 t KCl, 1,1 t MgCl₂, 9,8 t NaCl, 36,6 t H₂O) verlassen ebenfalls den Prozeß und werden an geeigneter Stelle dem solaren Verdunstungsprozeß zugeführt. Die auf diese Weise gewonnenen 24,0 t KCl-Kristallinat (21,5 t KCl, 2,5 t H₂O) werden nun dem Kristallisationsreaktor B zusammen mit 21,0 t feuchtem Bittersalz (9,1 t MgSO₄, 11,3 t H₂O) sowie 43,1 t Wasser zugeführt. Aus dem Reaktor B werden 10 t Kaliumsulfat und 78,1 t Kaliumsulfatumsetzungslösung als Suspension abgezogen. Nach Trennung durch Eindicken und Zentrifugieren in bekannter Weise erhält man 10 t Kaliumsulfat und 78,1 t Kaliumsulfatumsetzungslösung, die in den Kristallisationsreaktor A eingespeist werden. Die Umsetzungstemperatur in den Reaktoren A und B beträgt etwa 25°C.

Ausführungsbeispiel 2

Hierzu Figur 3

Die im Beispiel 1 angegebenen Stoffmengen werden einem Kristallisationsreaktor A zugeführt, welcher Einrichtungen zum getrennten Abzug eines Teiles der Lösungsphase als kristallisatfreie Lösung in Form einer Klärzone besitzt. Aus dem Reaktor A wird das gebildete Zersetzungskristallinat als Suspension mit einem Feststoffgehalt von 750 g/l abgezogen. Dadurch fließen 70 % der gebildeten Lösung über die Klärzone ab und das zusätzliche separate Eindicken der Suspension entfällt.

Die weitere Prozeßführung erfolgt wie im Beispiel 1 beschrieben. Der Kristallisationsreaktor B besitzt ebenfalls eine Klärzone, über die 90 % der gebildeten KaliumsulfatumsetzungsLösung direkt abfließen. Dem Reaktor B werden 10 t Kaliumsulfat als Suspension mit einem Feststoffgehalt von 950 g/l entnommen und direkt einer Zentrifuge zugeführt.

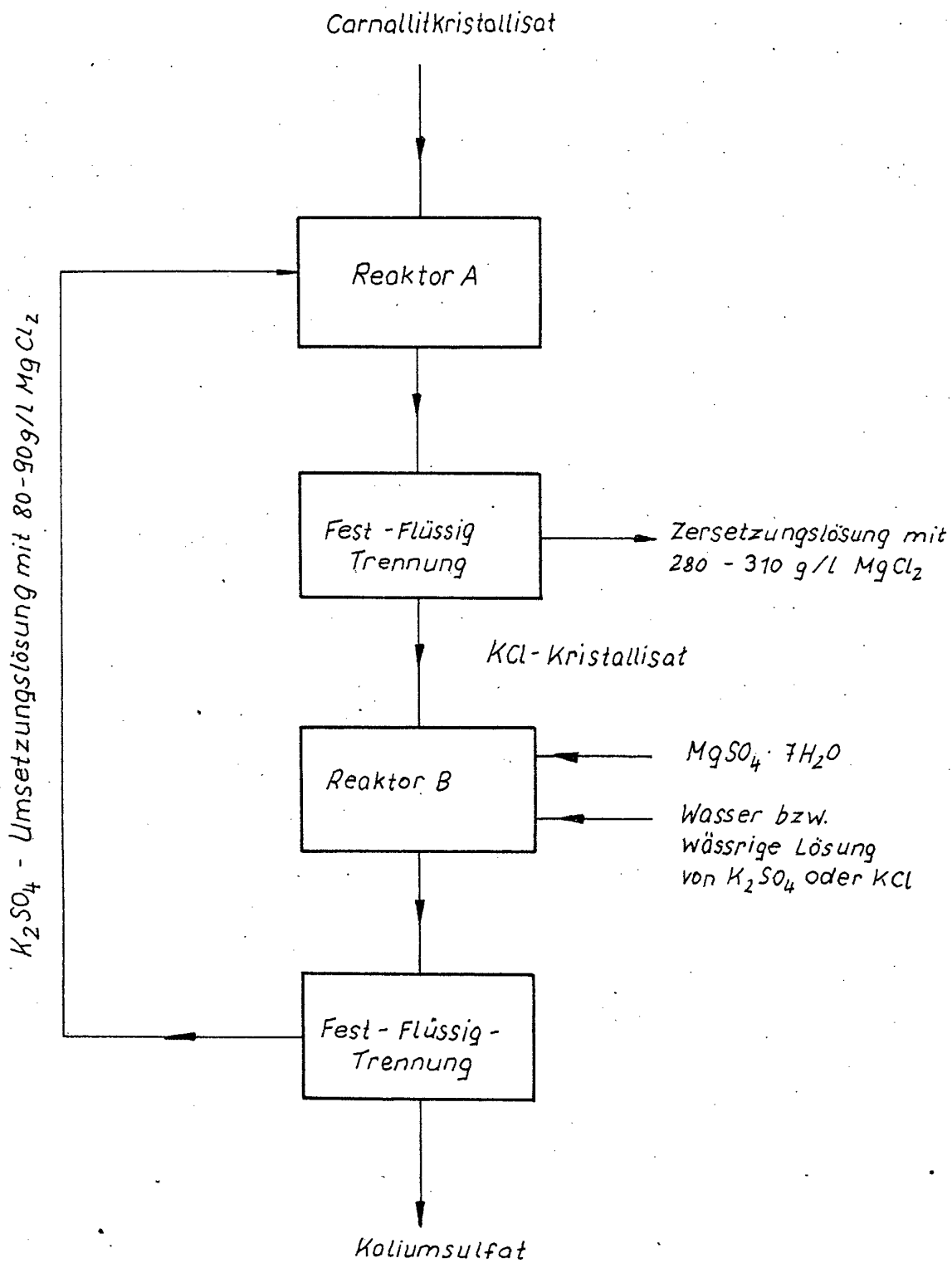


Fig: 1

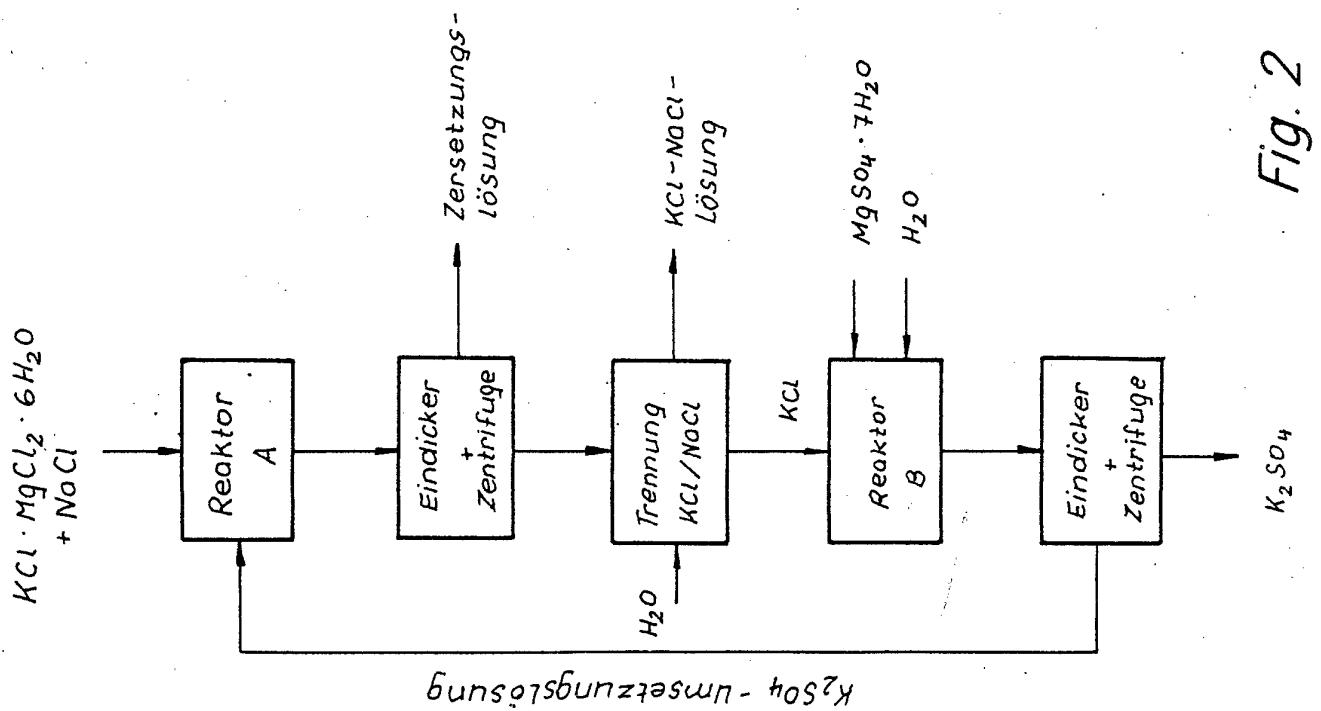


Fig. 2

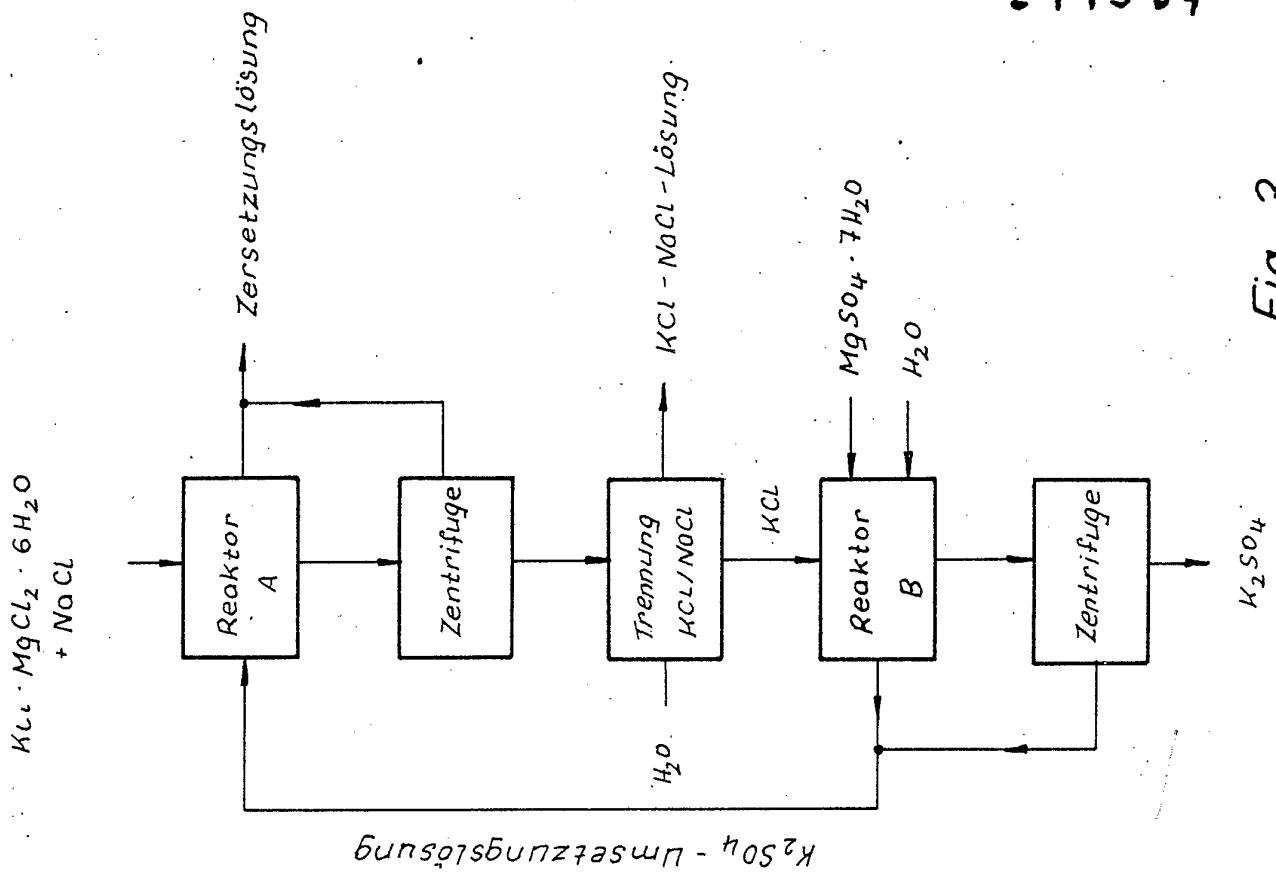


Fig. 3