



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 539 A1

4(51) C 01 D 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 D / 284 849 7	(22)	20.12.85	(44)	08.04.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat KALI, 5400 Sondershausen, Schacht II, DD
(72)	Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Döring, Günter, Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Wertstoffgewinnung aus Bittern
------	--

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aufarbeitung von Bittern zu kommerziell verwertbaren Salzprodukten. Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht in der getrennten Gewinnung der in den Bittern enthaltenen Wertstoffe Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Natriumchlorid in reiner nutzbarer Form bei hoher Wertstoffausbeute. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst durch Kühlungskristallisation ein Teil der Sulfationen als Glaubersalz ausgefällt werden, durch weitere Abtrennung von Magnesium- oder Sulfationen ein $Mg^{2+}:SO_4^{2-}$ -Verhältnis von 1:1 eingestellt wird und anschließend durch Verdampfungs- beziehungsweise Kühlungskristallisation NaCl und später KCl gewonnen werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Wertstoffgewinnung aus Bittern, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Wertstoffe Natriumsulfat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid rein, getrennt voneinander gewonnen und die in der Bittern enthaltenen, den Prozeß störenden Mg^{2+} -Ionen an geeigneter Stelle des Verfahrensablaufes entweder als konzentrierte Mutterlauge oder als gefälltes Magnesiumhydroxid abgetrennt werden, indem zunächst ein Teil der in Bittern enthaltenen SO_4^{2-} -Ionen als Glaubersalz durch eine Kühlungskristallisation zur Abscheidung gebracht werden, wobei im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung durch Mutterlaugenabstoß eine Kühlendtemperatur von $-3^{\circ}C$ bis $-6^{\circ}C$ eingehalten wird, um in der verbleibenden Lösung ein Molverhältnis $Mg^{2+}:SO_4^{2-} = 2,5$ bis $3,9:1$ zu erreichen, oder im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung durch Magnesiumhydroxid durch eine Kühlendtemperatur von $+4^{\circ}C$ bis $+7^{\circ}C$ ein Molverhältnis $Mg^{2+}:SO_4^{2-} = 1:1$ eingestellt wird, danach die teilentsulfatisierten Bittern entweder direkt oder nach der Umsetzung mit einer stöchiometrischen Menge Kalkhydrat, was zu einer Ausfällung der in der Bittern verbliebenen Mg^{2+} - und SO_4^{2-} -Anteile aus Gips und Magnesiumhydroxid führt, die aus der Lösung abgetrennt werden, einer NaCl-Verdampfungskristallisationsanlage zugeführt wird, wobei die Wasserverdampfung im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung durch Mutterlaugenabstoß bei Erreichen von 85 bis 95 Prozent der Sättigungskonzentration der Sulfate des Natriums, Kaliums und Magnesiums oder im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung als Magnesiumchlorid beim Erreichen von 90 bis 95 Prozent der Sättigungskonzentration des KCl beendet und das kristallisierte NaCl abgetrennt wird, anschließend durch Kühlung auf Umgebungstemperatur das KCl gewonnen und die dabei anfallende Mutterlauge im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung durch Magnesiumhydroxid in voller Menge oder im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung durch Lösungsabstoß als Teilmenge in die NaCl-Verdampfungskristallisation zurückgeführt wird, während die andere Teilmenge zum Abstoß gelangt, so daß die gesamte Mg^{2+} -Menge, die mit der Bittern in den Prozeß eingeführt wird, bei höherer Konzentration den Prozeß wieder verläßt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das abgetrennte Glaubersalz nach an sich bekannten Verfahren geschmolzen, der entstehenden Schmelzlösung soviel des im Verfahren anfallenden NaCl zugegeben wird, daß sich eine NaCl-Sättigung von 60 bis 75 Prozent einstellt, das dabei entstehende Natriumsulfat gemeinsam mit dem beim Schmelzen entstehenden Anteil abgetrennt und die verbleibende Lösung in die Glaubersalzkühlungskristallisationsstufe zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einstellung der Molverhältnisse $Mg^{2+}:SO_4^{2-}$ durch die Wahl der Kühlendtemperatur nur grob erfolgt und eine Feineinstellung durch Zusatz von Bittern vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß im Fall der Mg^{2+} -Abtrennung durch Laugenabstoß die NaCl-Verdampfungskristallisation vorzugsweise in einer mehrstufigen Gleichstromverdampfungsanlage mit über die Stufen abfallender Verdampfungstemperatur vorgenommen wird, wobei die Temperaturen der letzten beiden Verdampfungsstufen 60 bis $80^{\circ}C$ und 45 bis $60^{\circ}C$ betragen.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das NaCl-Kristallisat in die NaCl-Siedesalzkristallisationsanlage zurückgeführt wird, der den Bittern entstammt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wertstoffgewinnung aus Bittern. Als Bittern werden Abstoßlösungen der Salzgewinnung aus natürlichen NaCl-Solen oder Meerwasser bezeichnet, die neben Natriumchlorid und Wasser in wesentlicher Menge Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und Calciumsulfat und Bromide sowie gegebenenfalls anstelle von Natriumsulfat auch Magnesiumchlorid enthalten.

Die Erfindung ist anwendbar, wenn aus solchen bisher unverwertbaren Bittern die Wertstoffe Kaliumchlorid und Natriumsulfat neben dem in diesem enthaltenen Natriumchlorid in reiner Form gewonnen werden sollen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Gewinnung von Natriumchlorid als Speise- oder Industriesalz aus natürlichen NaCl-Solen oder Meerwasser ist ein weltweit ausgeübtes Verfahren. Die NaCl-Gewinnung beruht auf dem Verdampfen oder Verdunsten des Wassers, wodurch Natriumchlorid aus der Lösung auskristallisiert und auf diese Weise gewonnen werden kann. Für den Entzug des Wassers gibt es einerseits die Möglichkeit, dieses in mehrstufigen Verdampfungsanlagen im Mehrfacheffekt oder durch Entspannungsverdampfung zu verdampfen.

Andererseits ist es ein übliches Verfahren, Solen oder Meerwasser durch solare Eindunstung in Verdunstungsbecken zu konzentrieren und auf diese Weise Natriumchlorid zu kristallisieren.

Allen Verfahren gemeinsam ist es, daß sich alle in der Frischsole befindlichen Verunreinigungen in dem Maße konzentrieren und anreichern, in dem das Volumen der Restsole abnimmt. Das betrifft sowohl das Calciumsulfat, welches sich bei diesem Prozeß als Gips oder Halbhydrat abscheidet, als auch gelöstes Alkali- und Erdalkalisulfat und Kaliumchlorid. Am störendsten ist der Fremdgehalt der Frischsole an gelöstem Calciumsulfat, der insbesondere bei Mehrkörperverdampfungs- und Entspannungsverdampfungsanlagen zu Verkrustungen der Heizflächen führt. Zur Beseitigung störenden Calciumsulfates und anderer störender Verunreinigungen sind verschiedene Verfahren der Solereinigung in Gebrauch, bei denen durch Zusatz von Chemikalien (NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{CH}_3)_2$) störende Solebestandteile ausgefällt werden, beispielsweise läßt sich Calciumsulfat durch Sodazusatz beseitigen und in gefälltes Calciumcarbonat und in gelöster Form verbleibendes Natriumsulfat überführen. Magnesiumionen können als schwerlösliches Magnesiumhydroxid entfernt werden.

Sulfationen lassen sich durch Calciumsalze als Gips und Bariumsalze als schwerlösliches Bariumsulfat entfernen. Als Beispiel eines Solereinigungsverfahrens durch Chemikalienzusatz sei das Verfahren nach DD WP 152773 angeführt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist es, daß für deren Ausführung die NaCl -Frischsole vor ihrem Einsatz in der Eindampfungsanlage aufwendigen, meistens mehrstufigen Fällprozessen unterzogen werden muß und ein hoher Verbrauch an teilweise recht teuren Chemikalien sowie das Problem der Beseitigung der wertlosen Fällprodukte resultiert.

Außerdem lassen sich nicht sämtliche Verunreinigungen durch Ausfällung beseitigen, beispielsweise Kaliumchlorid. Aus diesen Gründen verzichtet man in zunehmendem Maße auf kostenaufwendige Solereinigungsverfahren und dampft die Sole ohne vorherige Aufbereitung ein. Das Problem der Gipsausscheidung auf den Heizflächen wird dadurch umgangen, daß größere Mengen Kristallkeime von Calciumsulfat in die Eindampfstufen eingeführt werden und durch Rückführung von Gips eine bestimmte Konzentration an festen Gipskristallen im Eindampfungsprozeß aufrecht erhalten wird.

Die Eindampfung wird abgebrochen, wenn etwa 80 bis 90 Prozent der Sättigung an Sulfaten des Natriums beziehungsweise Magnesiums erreicht ist. Es resultiert auf diese Weise eine Restsole, die an Natriumchlorid gesättigt ist und in denen die übrigen Verunreinigungen soweit angereichert sind, daß während des Eindampfungs Vorganges gerade noch keine Mitkristallisation erfolgt. Diese Restsolen, welche wegen ihres Sulfatgehaltes als „Bittern“ bezeichnet werden, können im Verdampfungskristallisationsprozeß des Natriumchlorids nicht weiter verwertet werden und werden üblicherweise abgestoßen.

Alle Versuche, aus diesen Bittern durch weitere Eindunstung oder Eindampfung wenigstens das Kaliumchlorid zu gewinnen, haben praktisch zu nicht trennbaren Mischkristallisationen geführt, die Kalium im Gemisch mit Doppelsalzen des Natriums und Magnesiums enthalten und nicht zu handelsüblichen Produkten verarbeitbar sind.

Es ist weiterhin gemäß US-PS 3399961 vorgeschlagen worden, die Bittern auf 75 bis 105°C zu erhitzen und im Gegenstrom mit Gips suspension zu behandeln, und das in den Bittern enthaltene Kalium- und Natriumsulfat in Form der schwerlöslichen Doppelsalze Glauberit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) beziehungsweise Pentasalz ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) aus der Lösung zu isolieren. Danach soll durch weitere Umsetzung das Pentasalz in weiteren Glauberit konvertiert werden. Daraufhin soll der Glauberit zu Na_2SO_4 -Lösung und Gips zersetzt werden. Zur Gewinnung des Natriumsulfates soll durch Eindampfung der erhaltenen Na_2SO_4 -Lösung schließlich wasserfreies Natriumchlorid gewonnen werden.

Ein ähnliches Verfahren ist in US-PS 3402018 beschrieben. Bei diesen Verfahren werden die enthaltenen Wertstoffe entweder nicht in reiner nutzbarer Form gewonnen oder, wie für das Natriumsulfat vorgeschlagen, auf so kompliziertem Wege durch Eindampfung der anfallenden Na_2SO_4 -haltigen Glauberitzersetzungslösung, bei extrem hohem Aufwand an Apparaten und Energie.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Ökonomie der Salzgewinnung durch Verdampfungskristallisation zu verbessern, indem die bisher in den abgestoßenen Bittern enthaltenen Wertstoffe Kaliumchlorid und Natriumsulfat sowie das ebenfalls üblicherweise verlorengehende Natriumchlorid in reiner Form zusätzlich gewonnen werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung ist die getrennte Gewinnung der in den Bittern enthaltenen Wertstoffe Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Natriumchlorid in reiner nutzbarer Form bei hoher Wertstoffausbeute. Die Magnesiumkomponente der Bittern soll in diesem Prozeß entweder in flüssiger Form als abzustoßende Restsole oder in fester Form als möglichst wertstoffarmes Abprodukt anfallen. Die technische Aufgabe besteht weiter darin, diese Ziele möglichst kostengünstig ohne Bedarf an großen Mengen teurer Fällchemikalien zu lösen. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabenstellung durch eine effektive Verknüpfung von selektiv wirkenden Kühlkristallisations- und Verdampfungskristallisationsprozessen bei Rückführung intermedier anfallender wertstoffreicher Prozeßlösungen in bestimmten Prozeßstufen gelöst.

Die durch Abkühlung unter Auskristallisation von Glaubersalz eintretende Änderung des Ionenverhältnisses $\text{Mg}:\text{SO}_4$ in der Bittern, durch welche sich die Wahl der Kühltemperatur leicht steuern läßt, wird erfindungsgemäß ausgenutzt, um ein für die Herstellung wasserfreien Natriumsulfates geeignetes Vorprodukt (Glaubersalz) als auch ein für die weitere Prozeßführung günstiges Ionenverhältnis einzustellen, welches sowohl eine selektive NaCl -Kristallisation ohne Mitkristallisation von Kaliumchlorid und kalium- oder natriumhaltigen Doppelsalzen und/oder eine effektive Beseitigung des in der Bittern enthaltenen Magnesiums gestattet.

Es wurde gefunden, daß sich die Trennung des Kaliumchlorids vom Natriumchlorid und Natriumsulfat ohne jeglichen Einsatz von teuren Chemikalien allein durch selektive Kühlkristallisation erreichen läßt und ohne daß dabei schwer trennbare Salzgemische oder sulfatische Doppelsalze anfallen. Weiterhin konnte gefunden werden, daß die Beseitigung des Magnesiumgehaltes der Bittern alternativ auf zwei verschiedenen Wegen möglich ist. Entweder in Form einer Restsole mit hohem Mg -Gehalt oder als wertstoffarmer $\text{CaSO}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schlamm mit geringem Wertstoffgehalt, insbesondere Kaliumchlorid. Die Wertstoffe Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Natriumsulfat fallen beim erfindungsgemäßen Verfahren getrennt voneinander in reiner Form an und sind in jeder Handelsqualität herstellbar. Natriumsulfat läßt sich entweder als

Dekahydrat oder in wasserfreier Form gewinnen, wobei beim Herstellungsprozeß des wasserfreien Natriumsulfates erfindungsgemäß ein Teil des durch Verdampfungskristallisation gewonnenen Natriumchloridkristallisates mitverwendet und durch eine günstige Einbeziehung der dabei resultierenden Schmelzaussalzlösung verlustfrei wiedergewonnen werden kann.

Nach dem erfindungsgemäßen Prozeß wird von suspendierten Gipskristallen befreite Bittern zunächst allein oder im Gemisch mit rückgeführter Schmelzaussalzlösung aus dem Na_2SO_4 -Herstellungsprozeß gekühlt. Beim Kühlkristallisationsprozeß wird aus der eingeführten Bittern Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) auskristallisiert, wobei sich das Ionenverhältnis in der Lösung zwischen Mg - und SO_4 -Ionen in charakteristischer Weise verändert. Die Kühlendtemperatur richtet sich nach der Art der Magnesiumabtrennung und liegt zwischen $+4$ bis $+7^\circ\text{C}$ bei Mg -Fällung und -3 bis -6°C ohne Mg -Fällung. Mit der Wahl der Kühlendtemperatur wird das für den nachfolgenden Prozeßschritt der Mg -Beseitigung erforderliche $\text{Mg}:\text{SO}_4$ -Verhältnis grob eingestellt. Erforderlichenfalls kann das MgSO_4 -Verhältnis erfindungsgemäß zusätzlich durch Zusatz einer Na_2SO_4 -haltigen Lösung im einfachsten Fall durch Zusatz einer berechneten Menge an Bittern genau eingestellt werden. Das auskristallisierte Glaubersalz wird von der gekühlten Lösung abgetrennt und der Gewinnung von wasserfreiem Natriumsulfat zugeführt.

Der nächste erfindungsgemäße Prozeßschritt ist die Eindampfungskristallisation des Natriumchlorids durch Eindampfung der entsprechend im $\text{Mg}:\text{SO}_4$ -Verhältnis veränderten Bittern. Soll die Entfernung des Magnesiums in Form einer hochkonzentrierten $\text{MgSO}_4/\text{MgCl}_2$ -Restsole erfolgen, wird die Eindampfungskristallisation des NaCl direkt an die Glaubersalzbabtrennung angeschlossen, erfolgt die Entfernung des Magnesiums in fester Form, so wird die vom Glaubersalzkristallisat abgetrennte Bittern nach ihrer Wiedererwärmung auf ein Ionenverhältnis $\text{Mg}:\text{SO}_4$ von genau 1:1 eingestellt und das Magnesium als Hydroxid und das Sulfat als schwerlösliches Calciumsulfat ausgefällt, wonach erfindungsgemäß die Fällung mit festem oder aufgeschlämmten Kalkhydrat herangezogen wird, die nach der Reaktion $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ oder

$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$

abläuft und zur Totalausfällung beider störender Komponenten führt.

Die folgende Eindampfungskristallisation des NaCl verläuft im Temperaturbereich von 110 bis 45°C , vorzugsweise 100 bis 55°C unter Einbeziehung der kaliumchloridgesättigten Mutterlauge der KCl -Kühlungskristallisation. Die Zusammensetzung der Lösungsphase und der Eindampftemperatur in den jeweiligen Stufen des Eindampfungsprozesses werden erfindungsgemäß so gewählt, daß in keiner Stufe die stabile oder metastabile Sättigungskonzentration kalium- oder natriumhaltiger sulfatischer Bodenkörper, wie Glaserit, Langbeinit, Kainit, Leonit, Schönit, Astrakanit, Löweit oder Vanthoffit erreicht wird. Im Falle der Mg -Entfernung durch Abstoß einer Restsole wird durch die Wahl der Kühlendtemperatur der Glaubersalzkristallisation ein Molverhältnis von $\text{Mg}:\text{SO}_4$ von $2,5$ bis $3,9$ Molen Mg je 1 Mol SO_4 eingestellt, so daß sich ein Eindampfungsverlauf ergibt, der bei allen in Frage kommenden Temperaturen die Sättigungslinien der sulfatischen Bodenkörper nicht überschreitet.

Für die Erreichung dieser Zielstellung wird erfindungsgemäß der Umstand ausgenutzt, daß im Bereich bestimmter MgCl_2 -Konzentrationen zwischen etwa 100 und $140\text{ g MgCl}_2/1000\text{ g H}_2\text{O}$ bei allen in Frage kommenden Temperaturen die stabile MgSO_4 -Löslichkeit besonders hoch ist und nur heiße KCl -gesättigte Lösungen davon eine Ausnahme bilden. Es wird deshalb der Eindampfungsprozeß polytherm so geführt, daß in den heißen Eindampfstufen mit Temperaturen $> 75^\circ\text{C}$ noch keine KCl -Sättigung herrscht und diese erst in der letzten, kältesten Eindampfstufe nahezu erreicht wird.

Unter diesen Bedingungen wurde weiterhin gefunden, daß dadurch MgSO_4 -Konzentrationen von bis zu $90\text{ g MgSO}_4/1000\text{ g H}_2\text{O}$ während des gesamten Prozesses der NaCl -Verdampfungskristallisation und der folgenden KCl -Kühlungskristallisation auf Umgebungstemperatur stabil bleiben.

Bei dieser Art der erfindungsgemäßen Prozeßführung wird demzufolge eine mehrstufige Gleichstrom eindampfungsanlage verwendet. Bei gemeinsamer Ausfällung der Magnesium- und Sulfationen in der erfindungsgemäßen Form ergibt sich das Problem der Mitkristallisation sulfatischer Doppelsalze von vornherein nicht.

Nach erfolgter Eindampfkristallisation des NaCl wird dieses von der nahezu Kaliumchloridgesättigten Lösung getrennt. Man gewinnt auf diese Weise praktisch alles Natriumchlorid der Bittern in Siedesalzqualität. Das abgetrennte NaCl -Kristallisat kann in bekannter Weise separat getrocknet und verwendet werden. Erfindungsgemäß ist es besonders günstig, das anfallende NaCl -Kristallisat in eine vorgeschaltete NaCl -Verdampfungskristallisation für Frischsole zurückzuführen. Hierbei würden die durch die kaliumreiche Haftlösung bedingten Verunreinigungen des NaCl -Kristallisates auf besonders einfache Weise entfernt. Die nachfolgende Kaliumchloridgewinnung erfolgt durch Kühlen der vom festen NaCl -Kristallisat abgetrennten Lösung auf Umgebungstemperatur. Dabei kristallisiert reines, sulfatfreies Kaliumchlorid, das entweder bereits völlig rein ist, oder nur sehr geringe NaCl -Verunreinigungen aufweist, die sich leicht nach bekannten Verfahren entfernen lassen. Die KCl -gesättigte Mutterlauge der Kaliumchloridkristallisation wird in die Eindampfungskristallisation des NaCl zurückgeführt. Dazu wird das Glaubersalzkristallisat in an sich bekannter Weise durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb $+32^\circ\text{C}$, vorzugsweise 50 bis 60°C , geschmolzen und erfindungsgemäß in die Schmelze ein Teil des im Verfahren selbst gewonnenen NaCl -Kristallisates eingetragen. Die Menge des NaCl wird so gewählt, daß etwa 60 bis 75% der maximal in der Schmelze löslichen NaCl -Menge eingetragen wird, wodurch reines, NaCl -freies Natriumsulfat (Thenardit) gewinnbar ist, welches von der flüssigen Schmelzaussalzlösung abgetrennt wird und nach etwaigem Waschen mit wenig heißem Wasser als sehr reines Produkt gewonnen werden kann.

Der erfindungsgemäße Prozeß besteht also aus zwei Grundvarianten, die sich durch die Art und Weise der Entfernung des Magnesiums voneinander unterscheiden, ansonsten aber die gleichen Schritte beinhalten:

1. Schritt

Abkühlung der Bittern beziehungsweise des Gemisches von Bittern und rückgeführter Schmelzaussalzlösung unter Glaubersalzkristallisation

2. Schritt

Abtrennung des Glaubersalzes, Schmelzen des Glaubersalzes und Aussalzung mittels festem NaCl -Eindampfkristallisat

3. Schritt

Einstellung des für die Eindampfung erforderlichen optimalen $\text{Mg}:\text{SO}_4$ Verhältnisses von $2,5$ bis $3,9:1$ bei Mg -Abführung über Restsole beziehungsweise $1:1$ bei Mg -Fällung

4. Schritt

Totale Ausfällung der Mg - und SO_4 -Ionen als Gipshydroxidschlamm mittels Kalkhydrat. (Dieser Schritt entfällt bei Mg -Abführung über Restsole.)

5. Schritt

Mehrstufige NaCl-Eindampfungskristallisation im Temperaturbereich 110 bis 50°C ohne Überschreitung der Sättigung an sulfatischen Doppelsalzen und an Kaliumchlorid, Abtrennung des NaCl-Eindampfungskristallises, Gewinnung desselben als Produkt beziehungsweise Teiltrückführung zu Na₂SO₄-Aussalzung

6. Schritt

Kühlungskristallisation der vom NaCl-Kristallisat abgetrennten kaliumchloridhaltigen Eindampflösung auf Umgebungstemperatur, Abtrennung des Kaliumchlorids, Teiltrückführung bei Mg-Entfernung über Restsole, Totalrückführung bei Mg-Entfernung über Fällung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgende Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Ausführungsbeispiel 1

Hierzu Figur 1

100t Bittern der Zusammensetzung 22,0% NaCl, 2,8% KCl, 1,9% MgSO₄, 2,9% Na₂SO₄, 70,5% H₂O werden zusammen mit 10,3t rückgeführter Schmelzaussalzlösung (16,8% NaCl, 10,5% Na₂SO₄, 72,1% H₂O) auf –4°C gekühlt. Dabei kristallisieren 12,1t Na₂SO₄ · 10H₂O aus, die bei –4°C von der Lösung getrennt, bei 55°C geschmolzen und mit 1,7t NaCl-Kristallisat (94% NaCl, 6% H₂O) ausgesalzen werden. Es werden 4,2t reines wasserfreies Natriumsulfat gewonnen sowie 10,3t Schmelzaussalzlösung, die in den Prozeß zurückgeht.

Nach der Wiedererwärmung fallen 97,9t entsulfatisierte Bittern mit einer Zusammensetzung von 23,0% NaCl, 0,7% MgSO₄, 0,9% MgCl₂, 2,8% KCl, 72,5% H₂O an, die mit 90,5t Rückföhrlösung aus der KCl-Kristallisation vereinigt und einer dreistufigen Gleichstromeindampfungsanlage zugeführt werden. In dieser werden 63,1t Wasser verdampft. Die Eindampftemperaturen in den Stufen betragen 95,75 und 55°C. Aus der 3. Eindampfungsstufe wird eine Suspension aus 21,1t NaCl und 104,2t Lösung der Zusammensetzung 10,3% NaCl, 10,6% KCl, 5,9% MgSO₄, 7,8% MgCl₂, 64,4% H₂O abgezogen.

Nach Rückführung von 1,6t NaCl zur Thenarditaussalzung verbleiben 19,5t NaCl in Siedesalzqualität, die gewonnen werden. Diese werden in die 4. Stufe der vorgeschalteten Eindampfanlage für Frischsole eingespeist. Vorhandene Verunreinigungen an KCl, MgSO₄ und MgCl₂ lösen sich dabei wieder auf und es fällt völlig reines Natriumchlorid an, während die gelösten Verunreinigungen in Form der Bittern wiedergewinnbar sind. Die verbleibende Eindampflösung wird von 55 auf 35°C gekühlt. Dabei kristallisieren 1,7t KCl aus, die abgetrennt und gewonnen werden. Von der verbleibenden, bei 35°C gesättigten Mutterlauge wird eine Teilmenge von 11,1t mit der Zusammensetzung 10,5% NaCl, 9,2KCl, 6,1% MgSO₄, 7,9% MgCl₂, 66,3% H₂O abgestoßen, der Rest bildet die Rückföhrlösung zur NaCl-Eindampfstufe. Durch den Lösungsabstoß wird die MgCl₂-Bilanz des Prozesses ausgeglichen.

Ausführungsbeispiel 2

Hierzu Figur 2

100t Bittern der Zusammensetzung gemäß Beispiel 1 werden mit 7,0t Schmelzaussalzlösung vereinigt und in einer Dampfstrahlkälteanlage unter Entzug von 4,2t Wasser auf +5°C gekühlt. Aus der entstandenen Glaubersalzsuspension werden 8,9t Na₂SO₄ · 10H₂O abgetrennt, wie im Beispiel 1 geschmolzen und ausgesalzen, wobei 2,8t Thenardit anfallen. Die wiedererwärmte Bittern wird erforderlichenfalls durch Zusatz von Natriumsulfatlösung oder Bittern genau auf das Molverhältnis Mg:SO₄ = 1:1 eingestellt. Dazu wird die nach der Glaubersalzkristallisation resultierende Lösung analysiert und der MgCl₂-Gehalt bestimmt. Je vorhandenes Gramm je Liter Magnesiumchlorid werden 0,67g Natriumsulfat oder 23g Bittern zugesetzt. Anschließend wird mit 13,1t Kalkhydrat (90% Ca(OH)₂-Gehalt) bei 40°C gefällt. Aus der Suspension werden 5,0t Gipshydroxidschlamm (mit 44,8% CaSO₄, 18,1% Mg(OH)₂, 6,3% NaCl, 30,0% H₂O) abgetrennt, und die Lösung mit 109,9t Rückföhrlösung aus der KCl-Kristallisation vereinigt. Aus dieser Lösungsmischung werden in analoger Weise zu Beispiel 1 65,9t Wasser verdampft.

Die Eindampftemperaturen betragen 110, 85 und 60°C. Nach Abzug der zur Thenarditaussalzung erforderlichen Siedesalzmenge, werden als Produkt 21,6t NaCl gewonnen. Die vom NaCl-Kristallisat abgetrennte Lösung wird unter Kristallisation von 2,6t KCl, welches als Produkt gewonnen wird, von 60 auf 35°C gekühlt. Als Mutterlauge verbleiben 109,9t der Zusammensetzung 19,9% NaCl, 12,7% KCl, 67,4% H₂O, die vollständig in die Eindampfung zurückgeführt werden. Ein Lösungsabstoß ist nicht erforderlich.

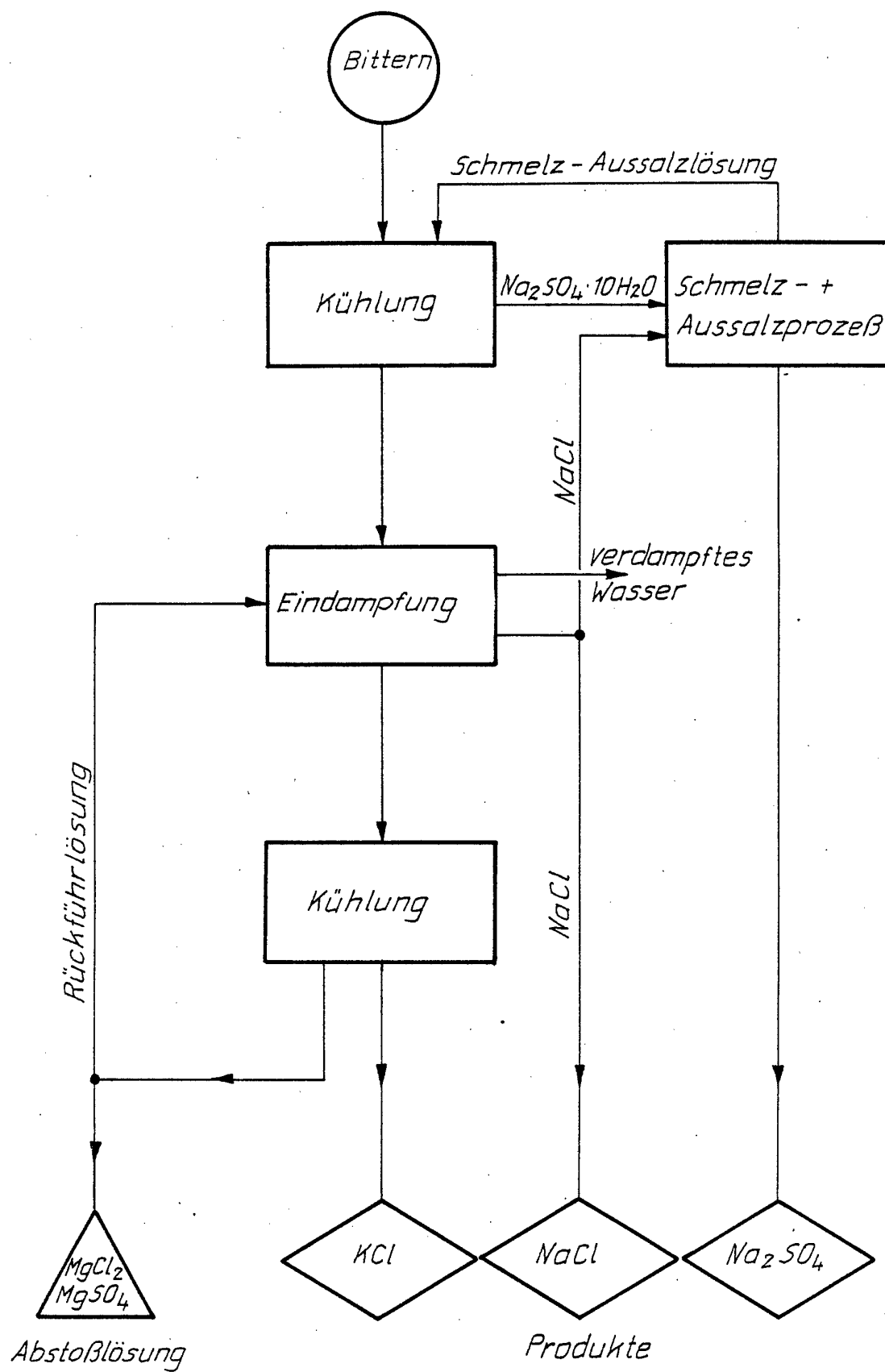


Fig. 1

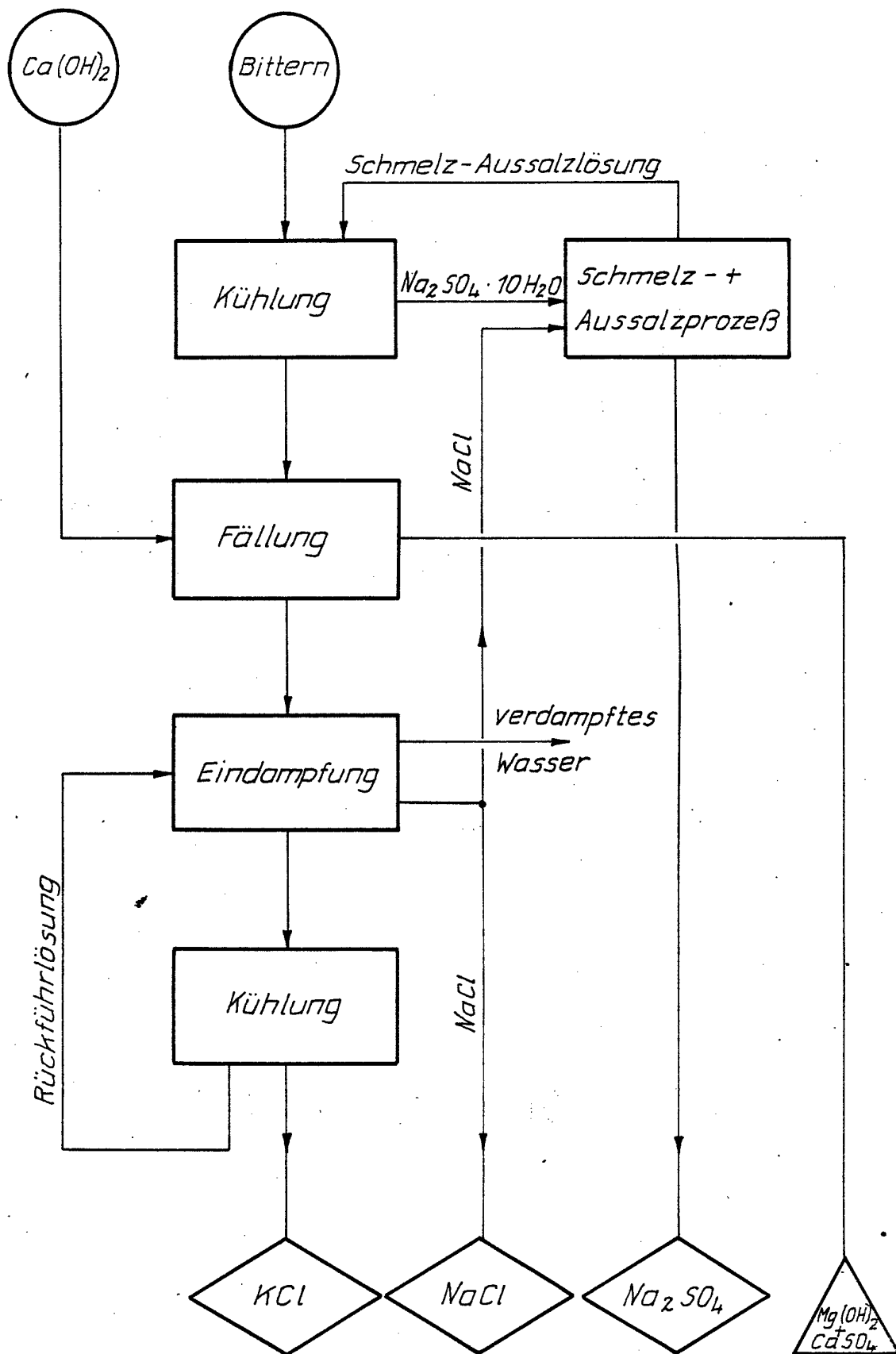


Fig. 2