



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 131

Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
(11)	147 131	(44)	18.03.81	3(51) E 21 B 43/28
(21)	WP E 21 B / 216 666	(22)	05.11.79	

(71) siehe (72)

(72) Fitz, Ingomar, Dr. Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Röser, Hubert, Dr. Dipl.-Chem.; Müller, Dieter, Dr. Dipl.-Ing.; Ullrich, Wolfgang, Dipl.-Ök., DD

(73) siehe (72)

(74) Friedrich Seemann, VEB Kombinat Kali, 5400 Sondershausen

(54) Verfahren zur Gewinnung und Verarbeitung von Carnallit durch Aussolung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung und Verarbeitung von Carnallit durch Aussolung unterirdischer Carnallitlagerstätten zur Gewinnung von Kalium und magnesiumchloridhaltigen Solen bei weitgehender Vermeidung von Wertstoffverlusten bei der Kaliumchloridgewinnung aus den anfallenden Solen und Herstellung einer hochkonzentrierten Endlauge in verwertbarer bzw. deponierbarer Form. Die Aufgabe der Erfindung ist die maximale Nutzung des Wertstoffgehaltes der ausgesolten Lagerstättenbereiche bei Gewährleistung einer maximalen Solgeschwindigkeit. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einer Kopplung des Breitsolprozesses von einzelnen Sondengruppen mit dem Hochsolprozeß von anderen Sondengruppen. Die möglichen Anwendungsgebiete sind auf die solende Gewinnung von KCl aus Carnallitlagerstätten beschränkt.

a) Titel der Erfindung

Verfahren zur Gewinnung und Verarbeitung von Carnallitit durch Aussolung

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung und Verarbeitung von Carnallitit durch Aussolung unterirdischer Carnallititlagerstätten über Bohrungen unter Gewinnung von kalium- und magnesium-chloridhaltigen Solen weitestgehender Vermeidung von Wertstoffverlusten bei der Kaliumchloridgewinnung aus den anfallenden Solen und Herstellung einer hochkonzentrierten Endlauge in verwertbarer bzw. deponierbarer Form.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die herkömmliche Gewinnung und Verarbeitung von Carnallitit beinhaltet den Abbau der Carnallititlagerstätte im Untertagebetrieb mittels eines bergbaulichen Abbauverfahrens, den Transport des vorgebrochenen Salzgesteins nach über Tage, dessen Zerkleinerung und die Gewinnung des Kaliumchlorids nach einem Heißlöseverfahren bei Anfall einer magnesiumchloridreichen Endlauge. Der Untertageabbau und die anschließende heiße Verlösung des geförderten Carnallitits gestalten sich durch die ungünstigeren stofflichen Eigenschaften des Carnallitits gegenüber Hartsalz oder Sylvinit sehr ungünstig und kostenintensiv und bedingen weiterhin eine

aufwendige Beseitigung der in großen Mengen anfallenden magnesiumchloridhaltigen Endlaugen, wenn nicht entweder der Carnallititabbau zur Gewinnung der Magnesiumkomponente als Hauptzweck betrieben wird, oder besonders günstige örtliche Bedingungen gegeben sind.

Solche Bedingungen können sein : Abstoßmöglichkeit von $MgCl_2$ -Lösungen in einen Vorfluter in ausreichendem Umfang, hohe K_2O -Gehalte des Carnallitits, günstige Lagerungsbedingungen, Mitgewinnung zusammen mit Sylvinit oder Hartsalz. In diesen Fällen sind die ungünstigen stofflichen und geomechanischen Eigenschaften des Carnallitits meist nicht von entscheidender Bedeutung.

Für eine Gewinnung von Kalidüngemitteln bzw. Magnesiumchlorid aus Carnallititlagerstätten hat die solende Gewinnung große Vorzüge, da sie von über Tage aus erfolgen kann und neben dem Wegfall kostenintensiver Prozeßstufen auch zu einem geringeren spezifischen Anfall von magnesiumchloridhaltigen Endlaugen führt.

Es ist ein Verfahren bekannt, und in der Patentschrift WP 53054 dargelegt, nach dem die Carnallititgewinnung auf soltechnischem Wege ermöglicht werden soll. Das Verfahren gestattet die Gewinnung des Carnallitanteils der Lagerstätte entweder mit dem Lösemittel Wasser, wobei hauptsächlich das Magnesiumchlorid gewonnen wird und der Kaliumchloridanteil zu über 90 Prozent in der Lagerstätte verbleibt.

Durch Anwendung von hoch an $MgCl_2$ konzentrierten Löselaugen kann auf Kosten der Solgeschwindigkeit die Carnallitzersetzung in der Solkammer vollständig vermieden werden. Um ein derartiges selektives Solverfahren zu ermöglichen, muß außerdem ein Anfangshohlraum im Liegenden der Lagerstätte breitgesolt werden, wobei die anfallende niedrigkonzentrierte Breitsolllösung beseitigt werden muß.

Ein in der Kaliindustrie übliches Beseitigungsverfahren für niedrigkonzentrierte Salzlösungen ist der Abstoß in einen

Vorfluter oder, wo dieses aus Umweltschutzgründen nicht möglich ist, die Eindampfung, welche ein sehr energieaufwendiges Verfahren darstellt.

d) Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die bei der Beseitigung der zwangsweise anfallenden Breitsollösung entstehenden Umwelt- bzw. Energieprobleme dadurch zu vermeiden, daß die anfallende Breitsollösung in den Verarbeitungsprozeß der Carnallitsole so einbezogen wird, daß die erforderliche Aufkonzentrierung ohne Eindampfung erfolgen kann und der Wertstoffinhalt der Breitsollösung zur KCl-Herstellung mit ausgenutzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine optimale Führung des Gesamtprozesses zu ermöglichen, wobei sowohl bei der Breitsolung als auch bei der produktionsheißen Hochsolung der angelagten Gewinnungs sonden eine maximale Nutzung des Wertstoffinhaltes der ausgesolten Lagerstättenbereiche bei Gewährleistung einer maximalen Solgeschwindigkeit unter den jeweiligen Bedingungen erreicht wird.

e) Darlegung des Wesens der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht in einer Kopplung des Breitsolprozesses von einzelnen Sonden- gruppen mit dem Hochsolprozeß von anderen Sonden- gruppen, die bereits früher breitgesolt wurden und die beim anschließenden Hochsolen eine heiße hochkonzentrierte Sole liefern, bei deren Kühlung künstlicher Carnallit anfällt. Erfindungsgemäß wird dieser entstehende künstliche Carnallit entweder kalt oder heiß mit Breitsollösung verrührt und dabei die Zersetzung bewirkt. Dadurch wird nicht nur die Bereitstellung von Wasser für die übliche Carnallitzersetzung überflüssig, sondern darüber hinaus wird der Wertstoffinhalt der

Breitsollösung genutzt und eine maximale Konzentrierung der Lösung bewirkt.

Eine weitere Verbesserung gegenüber dem bekannten Stand der Technik ergibt sich, insbesondere hinsichtlich der Sondenleistung und Solgeschwindigkeit, wenn die verwendete Löselauge zur Heißsolung des Carnallits so zusammengesetzt wird, daß eine Zusammensetzung der Sole resultiert, die bei Erreichung der KU-Sättigung noch innerhalb der Sättigungskonzentration des Carnallits liegt.

Es wurde gefunden, daß insgesamt dann die günstigsten Bedingungen für eine selektive soltechnische Gewinnung des Carnallitminerals gegeben sind, wenn die Löselauge eine solche Zusammensetzung hat, daß sie zwar kalt bereits außerhalb des Existenzgebietes des Kaliumchlorids liegt, heiß jedoch bei der Carnallitauflösung noch eine Sole ergibt, die bei KCl-Sättigung noch carnallitungs-sättigt ist, d.h. noch im KCl-Feld liegt. Unter diesen Bedingungen entsteht sowohl eine Solezusammensetzung, bei der eine genügend hohe Solgeschwindigkeit resultiert, als auch bei der Kühlung der Sole künstlicher Carnallit, der benötigt wird, um die bei der Vorbereitungsphase des Solprozesses anfallende Breitsollösung aufzukonzentrieren. Zu Fig. 1 sind die Verhältnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens im Löslichkeitsdiagramm dargestellt.

Das Verfahren beruht auf der heißen Auflösung von Carnallitmineral mit einer solchen Löselaugenzusammensetzung (Punkt A), daß eine außerhalb des Carnallitfeldes liegende, also carnallitungs-sättigte Sole resultiert (Punkt B), deren Kühlung jedoch wieder in das Carnallitfeld hineinführt (Punkt C). Während die vom auskristallisierten sog. künstlichen Carnallit abgetrennte Mutterlauge wieder zum Lösen von neuem Carnallitmineral verwendet wird, erfolgt die Weiterbehandlung des Carnallitkristallisates mit der carnallitungs-sättigten Breitsollösung (Punkt D), wobei sich eine carnallitge-

sättigte Lösung E und ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid bildet, welches nach bekannten Verfahren zu hochprozentigen Kalidüngemitteln weiter verarbeitbar ist. Die anfallende carnallitgesättigte Zersetzungslösung (Punkt E) wird teilweise als Löselauge zusammen mit der Mutterlauge verwendet, der Überschuß wird aus dem Prozeß ausgeführt.

Eine besonders günstige Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß die Breitsollösung vor ihrer Verwendung zum Zersetzen des Carnallitkristallisates erhitzt wird. Dabei entsteht eine heiße Zersetzungslösung mit einer der Sole ähnlichen Zusammensetzung, die es gestattet, die Sole und die heiße Zersetzungslösung in einer gemeinsamen Vakuumkühlanlage abzukühlen, wodurch eine besonders einfache Prozeßführung möglich wird.

f) Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird im folgenden durch Beispiele erläutert :

Beispiel 1 :

Durch Breitsolung wird eine Kaltsole folgender Zusammensetzung erzeugt : KCl : 63 g/l, NaCl : 160 g/l, MgCl₂ : 80 g/l, MgSO₄ : 96 g/l, H₂O : 880 g/l. Die Zusammensetzung der Sole entspricht der Lagerstättenzusammensetzung, mit Ausnahme des Unlöslichen, welches im Solhohlraum verbleibt. Aus bereits auf diese Weise breitsolten Gewinnungs sonden wird bei einer Lagerstättenzusammensetzung von 51,5 % Carnallit, 11,9 % Kieserit, 5,5 % Anhydrit, 0,1 % Ton und 31,0 % Steinsalz durch Einbringen von 920 m³/h heißer Löselauge (29 g/l KCl, 15 g/l NaCl, 322 g/l MgCl₂, 26 g/l MgSO₄, 865 g/l H₂O, 115° C) eine Solemenge von 902 m³/h (79 g/l KCl, 28 g/l NaCl, 354 g/l MgCl₂, 23 g/l MgSO₄, 833 g/l H₂O) erzeugt.

Diese Sole aus den Gewinnungs sonden wird mit $298\text{m}^3/\text{h}$ Carnallitzersetzungslauge gleicher Zusammensetzung vermischt und in einer Vakuumkühlanlage auf ca. 35°C abgekühlt. Es entstehen nach der Stofftrennung 314 t/h Carnallitkristallinat ($20,7\% \text{ KCl}$, $31,2\% \text{ MgCl}_2$, $5,8\% \text{ NaCl}$, $42,3\% \text{ H}_2\text{O}$) und $910\text{ m}^3/\text{h}$ Mutterlauge (33 g/l KCl , 17 g/l NaCl , 365 g/l MgCl_2 , 29 g/l MgSO_4 , $880\text{ g/l H}_2\text{O}$, 35°C). Davon werden $812\text{ m}^3/\text{h}$ zur Löselaugenherstellung eingesetzt. Der künstliche Carnallit wird bis 85°C mit $140\text{ m}^3/\text{h}$ Kaltsole zersetzt, die nach vorbeschriebener Weise erzeugt wurde. Aus der Zersetzung resultieren 85 t/h Kristallinat ($59,6\% \text{ KCl}$, $25,0\% \text{ NaCl}$, $4,6\% \text{ MgCl}_2$, $10,8\% \text{ H}_2\text{O}$) und $298\text{ m}^3/\text{h}$ Zersetzungslauge mit der gleichen Zusammensetzung wie die Sole. Aus dem Zersetzungskristallinat wird nach bekanntem Verfahren (wie Umlösen der Flotation) das Steinsalz abgetrennt, und es fallen $47,5\text{ t/h KCl}$ als 95 prozentiges Produkt an.

Die Aufwärmung der Löselaugen erfolgt in den Kondensatoren der Vakuumkühlanlage und nachgeschalteten dampfbeheizten Vorwärmern. Die Beseitigung der überschüssigen Mutterlaugenmengen geschieht teilweise auf dem Solfeld zur Auffüllung der Breitsolphase hergestellten Hohlräume, eine Restmenge von $66\text{ m}^3/\text{h}$ wird verwertet oder deponiert.

Beispiel 2 :

Die Gewinnung der Breitsollösung sowie der heißen Carnallitsole erfolgt wie bei Beispiel 1 beschrieben. Im Unterschied dazu wird nur die heiße Sole abgekühlt, wodurch die resultierende Carnallitmenge von 314 t/h auf 236 t/h sinkt. Dieser künstliche Carnallit wird mit $155,5\text{ m}^3/\text{h}$ Breitsollösung zersetzt, wobei $46,8\text{ t KCl} + 31,0\text{ t NaCl}$ kristallisieren, die von den gleichfalls entstehenden $269,0\text{ m}^3$ Zersetzungslösung (44 g/l KCl , 320 g/l MgCl_2 , 21 g/l MgSO_4 , 28 g/l NaCl , $880\text{ g/l H}_2\text{O}$) abgetrennt und nach bekannten

Verfahren zu Kaliumchlorid weiterverarbeitet werden, während die Zersetzungslösung teilweise zur Herstellung der erforderlichen Löselaugenmenge mit der Mutterlauge vermischt wird bzw. aus dem Prozeß ausgeführt wird. Für die Löselaugensynthetisierung werden 144 m^3 Zersetzungslösung benötigt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung und Verarbeitung von Carnallitit durch Aussolung mit Wasser und anschließende Aussolung mittels einer heißen magnesiumchloridhaltigen Löselauge, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Herstellen des Anfangshohlraumes anfallende Breitsollösung mit dem bei der Abkühlung der heißen Sole entstehenden künstlichen Carnallit verrührt und auf diese Weise ein KCl-NaCl-Kristallisat und eine fast carnallitgesättigte Lösung erzeugt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, d.g., daß die Breitsollösung von ihrer Vermischung mit dem künstlichen Carnallit erhitzt wird und dadurch neben einem KCl-NaCl-Kristallisat eine heiße fast carnallitgesättigte Lösung erzeugt wird, die mit der heißen Sole gemeinsam unter Carnallitkristallisation abgekühlt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 u. 2, d.g., daß die zur Aussolung verwendete heiße Löselauge einen solchen $MgCl_2$ -Gehalt hat, daß die resultierende Sole bei Soltemperatur mit Erreichen der Kaliumchloridsättigung noch nicht an Carnallit gesättigt ist.

