



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP E 21 B / 315 255 5

(22) 02.05.88

(44) 13.09.89

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

(72) Gröschow, Norbert, Dipl.-Chem.; Seidl, Karl-Hermann, Dipl.-Ing.; Krumbein, Jürgen, Dipl.-Chem.; Achtzehn, Lothar; Reintjes, Volker, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur gelenkten Aussolung von Carnallitlagerstätten

(55) Kalilagerstätten, Gewinnung, Solprozeß, Carnallit, Rückstandsstruktur, KCl-Verluste, Reduzierung, Erzeugung, Nutzung, Rückstandsstruktur

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gelenkten Aussolung von Carnallitlagerstätten unter Verwendung von gasförmigem Sperrmittel bei Temperaturen zwischen 0–120°C durch selektive Aussolung zur Verbesserung des Wertstoffausbringens an KCl. Erfindungsgemäß wird eine poröse und schwammartige Rückstandsstruktur an den lösekinetisch aktiven Kavernenfirst- und -stoßflächen in jeder Ziehstufe unter Verwendung eines für Carnallit hochselektiv wirkenden Lösemittels, durch ein Überangebot an aktiver Lösefläche oder durch einen Standsolprozeß erzeugt und in einem weiteren Verfahrensschritt ein Lösemittelstrom von 5–25 m/h. 1000 m² Lösefläche bei Ziehstufenhöhen von 0,5–5 m durch die Rückstandsstruktur geleitet, so daß die sich in der Rückstandsstruktur ansammelnden Wertstoffe zusätzlich gewonnen werden können.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur gelenkten Aussolung von Carnallitlagerstätten mit gasförmigen Sperrmitteln bei Temperaturen von 0 bis 120°C durch selektive Aussolung, **gekennzeichnet dadurch**, daß an den lösekinetisch aktiven Kavernenfirst- und Kavernenstoßflächen in jeder Ziehstufe unter Verwendung eines für Carnallit hochselektiv wirkenden Lösemittels eine poröse Rückstandsstruktur erzeugt wird, indem ein Überangebot an aktiver Lösefläche durch Veränderung des Verhältnisses von Durchsatz und Ziehstufenhöhe zu Beginn des Aussolprozesses vorgenommen wird oder indem ein Standsolprozeß während der unvermeidbaren Stillstandszeiten durchgeführt wird und daß weiterhin ein Lösemittelstrom von 5 bis 25 m³/h · 1000 m² Lösefläche durch die Rückstandsstruktur und an der Rückstandsstruktur entlanggeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ziehstufenhöhe vorzugsweise 0,5 bis 5 m beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Erzeugung der Rückstandsstruktur bei der Kaltsolung vorzugsweise ein Lösemittel mit 50–150 g MgCl₂/1000 g H₂O verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Erzeugung der Rückstandsstruktur bei der Heißsolung vorzugsweise ein Lösemittel mit 280–330 g MgCl₂/1000 g H₂O verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Lösemittel neben MgCl₂ und KCl Begleitkomponenten an NaCl und MgSO₄ enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gelenkten Aussolung von Carnallitlagerstätten mit gasförmigem Sperrmittel bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Aussolung von Salzlagerstätten zum Zwecke der Gewinnung löslicher Salzminerale oder Schaffung eines für Deponiezwecke geeigneten Hohlraumes ist eine seit längerer Zeit übliche Technologie. Insbesondere für die Aussolung von Steinsalzlagerstätten, die von Natur aus einen unkomplizierten Stoffbestand und eine sehr hohe Mächtigkeit haben, hat das Aussolverfahren seit der Einführung des gelenkten Solens mit Hilfe eines Abdeckmediums eine große Verbreitung gefunden. Allen Verfahren der Aussolung von Steinsalzlagerstätten gemeinsam ist die Verwendung eines kalten oder nur wenig vorgewärmten Lösemittels, vorzugsweise Wasser, wobei sich der Aussolvorgang bei oder nur wenige Grade über Gebirgstemperatur abspielt. Das Aussolen von Kallitlagerstätten durch ein kaltes Solverfahren ist nur im Ausnahmefall, wie zum Beispiel in der kanadischen Provinz Saskatchewan auf der Anlage in Bella Plain, oder in Kombination mit anderen kaliverarbeitenden Prozeßstufen, wie z. B. im WP 154923 dargelegt, effektiv. Schon bei der Aussolung von Sylviniten ist die Verwendung eines Lösemittels mit erhöhter Temperatur zweckmäßig, wie aus den Arbeiten der sowjetischen Kallindustrie im Zusammenhang von Aussolprojekten am Inder-See und in Karlyuk ersichtlich ist. Bei der Aussolung von Carnallitlagerstätten ist eine polytherme Prozeßführung, d. h., ein Aussolen bei Temperaturen bis maximal 120°C mit anschließender Kühlung der Sole in Analogie zum bisherigen Heißverlöseprozeß von bergmännisch geförderten Kalisalzsalzen unumgänglich. Nach DD WP 53054 kann unter Voraussetzung dieser Analogie der Carnallitanteil der Lagerstätte durch Anwendung entsprechend temperierter und hoch an MgCl₂ konzentrierter Lösemittel nahezu vollständig und nahezu selektiv ausgelöst und eine Carnallitersetzung in der Gewinnungskaverne vermieden werden. In den Erfindungsbeschreibungen WP 152828, WP 159423, WP 200020, WP 220013, WP 137739 werden weitere Analogievarianten der polythermen Prozeßführung für die Aussolung von Carnallitlagerstätten beschrieben.

Da die Durchführung eines heißen Solprozesses mit der bei kalten Aussolprozessen üblichen Verrohrung aufgrund des Wärmeaustausches zwischen Ein- und Austritt nicht möglich ist, wurde die Isolation der konzentrisch in der Bohrung verrohrten Rohrtouren gegeneinander vorgeschlagen (WP 147266). Eine Isolation der Rohrtouren gegeneinander ist zwar prinzipiell möglich, engt jedoch den freien Querschnitt für den Medientransport ein. Aus diesem Grunde wurde für Heißsolprozesse das Prinzip der Doppelsolkavernen mit zwei über den Kavernenhohlraum miteinander verbundenen Bohrungen entwickelt. In diesem Falle wird eine Bohrung zum Eintritt des heißen Lösemittels genutzt und die zweite Bohrung dient zum Austrag der Sole. Bei der praktischen Anwendung hat sich nun gezeigt, daß die Realisierung eines Heißsolprozesses in einer Einzelsolkaverne, aber besonders in Doppelsolkavernen, auf prinzipielle Schwierigkeiten stößt, die eine industrielle Anwendung erschweren. Diese Schwierigkeiten resultieren aus Temperaturverlusten über der Kaverne, Auskristallisation von Werkstoff in der Kaverne, Absinken von primärem und sekundärem KCl in den Rückstand, unzureichender KCl-Sättigung der Sole, unzureichender Lösegeschwindigkeit usw. Durch verschiedene technische Maßnahmen (WP 137739, WP 137957, WP 152828, WP 208389) wurde versucht, den genannten negativen Faktoren entgegenzuwirken. Nach langjähriger großtechnischer Erprobung ist jedoch festzustellen, daß die in den angeführten WP vorgeschlagenen Maßnahmen in äußerst begrenztem Umfang effektivitäts- und stabilitätssteigernd wirksam werden und meßbare Effekte nur im Labor, Technikum bzw. im kleintechnischen Maßstab nachweisbar waren.

Weiterhin ist insbesondere aus Veröffentlichungen des Leningrader Institutes VNIG zur Aussolung von Sylviniten am Inder-See bzw. in Karlyuk aber auch aus eigenen Untersuchungen im VEB Kombinat KALI die Ausbildung schwammartiger Kristallstrukturen aus Löserückstand im Bereich der First- und Stoßflächen der Aussolkavernen in bestimmten, selektiv das Salzgestein auflösenden Prozeßphasen bekannt. Mit diesen schwammartigen Kristallstrukturen des Löserückstandes wird die unzureichende Sättigung und die unzureichende Lösegeschwindigkeit erklärt, da eine Blockierung der aktiven Lösefläche vermutet wurde.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, bei der heißen, selektiven, gelenkten Aussolung in Doppel- bzw. Einzelsolkavernen Wertstoffverluste an primärem und sekundärem KCl durch Absinken in den Kavernenrückstand zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das das Absinken und den Verlust des primären und des sekundären KCl in den Kavernenrückstand bei der Carnallitlösung verbindet. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe folgendermaßen gelöst:

Erzeugung einer porösen und schwammartigen Rückstandsstruktur an den lösekinetisch aktiven Kavernenfirst- und Kavernenstoßflächen in jeder Ziehstufe unter Verwendung eines für Carnallit hochselektiv wirkenden Lösemittels, durch ein Überangebot an aktiver Lösefläche, indem eine Veränderung des Verhältnisses von Durchsatz und Ziehstufenhöhe zu Beginn des Aussolprozesses vorgenommen wird oder durch einen Standsolprozeß während der unvermeidbaren Stillstandszeiten, wobei für die Kaltsolung vorzugsweise ein Lösemittel mit 50–150 g $MgCl_2$ /1000 g H_2O und für die Heißsolung vorzugsweise ein Lösemittel mit 280–330 g $MgCl_2$ /1000 g H_2O eingesetzt wird.

Das Lösemittel enthält außerdem neben $MgCl_2$ und KCl Begleitkomponenten an NaCl und $MgSO_4$, so daß eine Auflösung des im Carnallitgestein enthaltenen NaCl und $MgSO_4$ weitgehend vermieden wird.

Mit der Erzeugung der schwammartigen Rückstandsstruktur wird das Absinken von Wertstoffen in den Kavernenrückstand verhindert, da das im Gesteinsverband im Sylvinit und im Carnallit enthaltene KCl ebenso wie das bei der inkongruenten Auflösung des Carnallits entstehende Zersetzungs-KCl in Form von Feststoffteilchen in der schwammartigen Rückstandsstruktur zurückgehalten werden.

Aber nicht nur das Absinken von kristallinem Wertstoff wird verhindert, sondern auch die hochgesättigten Soletröpfchen aus dem direkten Kontaktbereich von Lösemittel und Gestein, die aufgrund ihrer höheren Dichte und der geringen Strömungsgeschwindigkeit des Lösemittelstromes an den First- und Stoßflächen in den inaktiven Kavernenbereich absinken, werden durch die schwammartige Rückstandsstruktur gebremst und zerstört. Diese Wertstoffe werden in einem weiteren Verfahrensschritt durch einen Lösemittelstrom von 5–25 m³/h und 1000 m² Lösefläche bei Ziehstufenhöhen von 0,5–5 m gewonnen, wobei der Lösemittelstrom durch die Rückstandsstruktur und an der Randzone der Rückstandsstruktur entlanggeführt wird und die Wertstoffe mit dem Lösemittelstrom zur Austrittsbohrung transportiert werden.

Ausführungsbeispiel

Bei der selektiven, gelenkten Heißsolung von Carnallit mit gasförmigem Sperrmittel wird der Aussolprozeß bei $MgCl_2$ -Gehalten in den kalotypischen Lösungen von 280 bis 330 g $MgCl_2$ /1000 g H_2O durchgeführt. Das zum Einsatz kommende Lösungsmittel hat eine Temperatur von 80°C und eine Zusammensetzung von

287 g $MgCl_2$ /1000 g H_2O

86 g KCl/1000 g H_2O

75 g NaCl/1000 g H_2O

29 g $MgSO_4$ /1000 g H_2O

Durch den $MgCl_2$ - und KCl-Gehalt des Lösemittels ist eine sogenannte Solung im KCl-Feld des quartären Systems $MgCl_2$ -KCl-NaCl- H_2O vorgegeben. Die hohe Vorkonzentration an den Begleitkomponenten NaCl und $MgSO_4$ sichert eine hohe Selektivität des Aussolprozesses.

Ausgehend von der bisherigen Fahrweise werden dabei Sättigungsgrade der Sole an KCl zwischen 85 und 90% und eine KCl-Zersetzung (sekundäres KCl, welches in den Rückstand absinkt) von 15 bis 30% erreicht.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde ein Überangebot an Lösefläche in den ersten 14 Tagen der Aussolung einer neuen Ziehstufe realisiert, und nach erfolgter Ausbildung der schwammartigen Rückstandsstruktur wurde ein Lösemitteldurchsatz von 10 m³/h · 1000 m² Lösefläche eingestellt.

Im Ergebnis resultieren daraus Sättigungsgrade von 90 bis 92% und Zersetzungsgrade kleiner 5%.