



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 419

Int.Cl.³

3(51) C 01 D 3/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D/ 2477 333

(22) 29.09.82

(44) 12.09.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD

(72) SCHIKORE, HARO, DIPL.-CHEM.; BECKER, CHRISTINA, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KALIUMCHLORID**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid aus carnallithaltigem Material. Die Aufgabe bestand im Auffinden einer neuartigen Herstellungsmethode von Kaliumchlorid unter den Randbedingungen: Verwendung ausreichend vorkommender Rohstoffe, hoher stoffwirtschaftlicher Ausnutzung der in diesen enthaltenen Wertstoffe und nicht zuletzt erheblich verringerter Umweltbelastung. Erfindungsgemäß erfolgt die Herstellung von Kaliumchlorid durch — Bereiten einer Mischung aus carnallithaltigem Material und tonmineralhaltigem Rohstoff, — Calcinieren dieser Mischung bei einer Temperatur gleich oder oberhalb der Zersetzungstemperatur der Tonminerale des silikatischen Rohstoffes, vorzugsweise zwischen 700 und 800°C, vorteilhafterweise in Gegenwart von Wasserdampf und — Herauslösen des Kaliumchlorides aus dem festen Calcinierungsprodukt und Wiederausscheiden in an sich bekannter Weise.

Erfinder: Berlin, den 02.02.1983
Dipl.-Chem. Haro Schikore 253/5058/111
Dipl.-Chem. Christina Becker

Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid aus carnallithaltigem Material.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die weltweit wichtigsten Rohstoffe für die Herstellung von Düngemitteln auf Kaliumchlorid-Basis stellen die in mächtigen Lagerstätten vorkommenden Salzgesteine dar, insbesondere Carnallitit, Sylvinit und ggf. Hartsalz. Unter diesen Salzgesteinen weist der Carnallitit seit Jahren eine steigende Bedeutung für die Düngemittelindustrie auf.

Der bergmännisch gewonnene Carnallitit besteht aus einem Gemisch des den eigentlichen Wert des Gesteins ausmachenden Minerals Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) mit Steinsalz, Kieserit oder anderen Bestandteilen.

Es ist bekannt, daß Carnallit als Düngemittel ungeeignet ist (physiologischer Antagonismus bei der Aufnahme der nahezu in gleichen molaren Anteilen angebotenen Mg^{2+} - und K^+ -Ionen durch die Wurzeln der Pflanzen); Carnallit resp. Carnallitit muß demzufolge auf Kaliumchlorid aufgearbeitet werden.

Vorschläge, carnallithaltiges Material unter sehr hohem Druck bei etwa 200 °C zu zersetzen (vgl. z.B. DE-PS 281.913) oder

mit flüssigem NH_3 zu digerieren (vgl.: DE-PS 575.914) haben sich wegen ihres hohen apparativen Aufwandes und ihrer schlechten Energiebilanz technisch nicht durchsetzen können. Es ist weiter vorgeschlagen worden, die MgCl_2 -Komponente des Carnallites mittels chemischer Mittel im wäßrigen Medium auszuscheiden und abzutrennen. Hierzu eignen sich bekanntermaßen Alkalien (vgl. u.a.: DE-PS 599.301; DE-PS 609.225) oder Amine (vgl. z.B.: FR-PS 1.116.015; US-PS 2.977.186). Diesen Vorschlägen gemeinsam ist die Verwendung synthetischer Produkte der chemischen Industrie, deren Rückgewinnung erfahrungsgemäß energie- und stoffaufwendig ist; hierin ist der wesentliche Nachteil ihres Einsatzes zu sehen. Es ist schließlich versucht worden, den zuvor genannten physiologischen Antagonismus bei der Verwendung von Carnallit als Düngemittel durch Zugabe eines großen Überschusses an kaliumhaltigen Düngern zum rohen oder calcinierten Carnallit (vgl.: DE-AS 1.592.818) oder zum getrockneten bis pyrohydrolysierten Carnallit (vgl.: DD-PS 141.018) zu vermeiden. Der Nachteil beider Vorschläge besteht im wesentlichen in der Zumischung von kaliumhaltigen Düngern zum vorbereiteten Carnallit. Im Falle der Verwendung von Kaliumchlorid bedeutet dieses einen technisch-ökonomischen Circulus vitiosus, da das benötigte KCl derzeit erst aus Carnallit erzeugt werden muß.

Bei der technisch eingeführten Carnallitverarbeitung wird das carnallitisch gebundene KCl von der aus in der Kälte im Wasser leicht löslichen MgCl_2 -Komponente sowie den Nebenbestandteilen abgetrennt. Hierzu sind verschiedenste Löse- und Schlammverfahren zur technischen Reife geführt worden. Neben dem nicht unbeträchtlichen Energiebedarf und merklicher KCl-Verluste dieser Verfahren besteht deren wesentlicher Nachteil im Anfall eines großen Volumens MgCl_2 -haltiger Endlaugen, den sog. Kaliendlaugen. Deren umfassende Verwertung ist trotz verschiedener Vorschläge (vgl. z.B.: DD-PS 146.029; DD-PS 151.056) bislang nicht gelungen.

Es soll zwar möglich sein, die Kaliumchlorid-Ausbeute bei der Carnallitzerersetzung durch Anwendung gemischter Lösungs-

mittel, beispielsweise Wasser/Aceton, oder durch Ausfällen mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere Methanol, zu erhöhen; einen generellen Beitrag zur Verminderung der Umweltbelastung liefern diese Vorschläge nicht. Die Rückgewinnung der organischen Stoffe kompliziert die Verfahren zusätzlich.

Es ist auch vorgeschlagen worden (DE-AS 1.198.002; DE-OS 1.467.293; DE-OS 3.810.755), die Zersetzung des Carnallites mit C_1 - bis C_4 -Alkoholen vorzunehmen. Hierbei geht das $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in die alkoholische Phase über; Kaliumchlorid bildet den Bodensatz. Nach dessen Abtrennung soll sowohl der Alkohol als auch die $MgCl_2$ -Komponente zurückgewonnen werden können. Bei der Aufarbeitung der angefallenen organischen Phase entsteht bekanntermaßen frühzeitig eine sog. "Mischphase" aus Alkohol, Wasser und $MgCl_2$ -Komponente, die die quantitative Rückgewinnung des Alkohols und der $MgCl_2$ -Komponente unter einfachen technischen Bedingungen unmöglich macht. Eine dabei im allgemeinen stattfindende partielle Hydrolyse der Magnesiumchloridhydrate erschwert diesen Prozeß zusätzlich. Es gelingt erfahrungsgemäß, die genannte "Mischphase" zu vermeiden, wenn oberhalb $400^\circ C$ calcinierter Carnallit zur Anwendung kommt (vgl. z.B.: US-PS 3.341.282; US-PS 3.401.011). Der generelle Nachteil dieser Verfahren liegt jedoch in der Verwendung brennbarer organischer Lösungsmittel, die beträchtliche zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen erforderlich machen.

In der DD-PS 143.364 wird schließlich ein Verfahren zur Herstellung von KCl durch Pyrohydrolyse einer Mischung aus Carnallit sowie mechanisch und/oder chemisch aktivierten SiO_2 -Trägern vorgeschlagen. Während der thermischen Behandlung der genannten Mischung verdampft das KCl und kann auf diesem Wege gewonnen werden. Der Nachteil dieses Vorschlages besteht sowohl in der Verwendung einer synthetischen SiO_2 -Komponente als auch in der erfindungswesentlichen Verdampfung des Kaliumchlorides; letztere erfordert bekanntermaßen hohe Temperaturen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid aus carnallithaltigem Material aufzufinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung bestand im Auffinden eines Verfahrens zur Herstellung von Kaliumchlorid

- aus einheimischen Rohstoffen, insbesondere carnallithaltigem Material,
- bei weitgehender stoffwirtschaftlicher Nutzung der Wertstoffe der eingesetzten Rohstoffe,
- in einem chemischen Verfahrensschritt mit Reaktionstemperaturen unterhalb 1050 °C

und nicht zuletzt

- ohne merkliche Umweltbelastung, insbesondere ohne Anfall großer Volumina an Abfallsolen.

Erfindungsgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid aus carnallithaltigem Material gefunden, mit dem es gelingt, die Erfindungsaufgabe zu erfüllen. Die Kennzeichen des Verfahrens können dem Erfindungsanspruch entnommen werden.

Das neuartige Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid besteht in folgenden nacheinander durchzuführenden Verfahrensschritten:

1. Bereitung einer Mischung eines carnallithaltigen Materials mit einem tonmineralhaltigen Rohstoff.

Als carnallithaltiges Material für das angegebene Verfahren eignen sich alle natürlichen, ggf. aufbereiteten und/oder getrockneten Carnallitite resp. Carnallite, vorzugsweise jedoch synthetischer Carnallit, vorteilhafterweise getrocknet, oder Mischungen der genannten Materialien.

Als tonmineralhaltiger Rohstoff können erfindungsgemäß alle Rohkaoline, Rohtone, aufbereiteten Kaoline oder Tone, Lehme oder dgl. oder Mischungen derselben verwendet werden. Vorteilhafterweise sollten die genannten silikatischen Ausgangsstoffe mehr als 60 Masse-% Tonmineralien enthalten. Auch die Verwendung der an sich bekannten Einlagerungsverbindungen der Tonminerale oder der Smectit-Organischen-Komplexe allein oder im Gemisch mit den anderen aufgeführten silikatischen Rohstoffen ist vorgesehen. Es ist für den erfindungsgemäßen Einsatz nicht erforderlich, daß der Einlagerungsgrad 100 % beträgt.

Das Masseverhältnis vorteilhafter inniger Mischungen von carnallithaltigem Material und tonmineralhaltigem Rohstoff (bezogen auf die relevanten Wertstoffe Carnallit und Tonminerale) sollte 2 zu 1 bis 8 zu 1 betragen.

2. Calcinieren der zuvor hergestellten Mischung bei einer Temperatur gleich oder oberhalb der Zersetzungstemperatur der Tonminerale (z.B. Kaolinit; mixed layer Minerale), vorzugsweise zwischen 700 und 800 °C, vorteilhafterweise in Gegenwart von Wasserdampf, innerhalb üblicher Zeiten in an sich bekannten Anlagen, Trennen der festen und gasförmigen Reaktionsprodukte und Gewinnung derselben nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise Gewinnung von Salzsäure.

Das nach der Calcination erhaltene feste Reaktionsprodukt stellt eine innige Mischung aus

- Kaliumchlorid,
- verschiedenen kristallinen Silikaten,
- röntgenamorphem Material,
- ggf. Magnesiumoxid

und

- ggf. Inertstoffen

där. Der Gehalt an Kaliumchlorid kann über einen weiten Bereich variieren; er läßt sich leicht über die Zusammensetzung der Ausgangsmischung einstellen. Vorzugsweise sollte das Reaktionsprodukt 20 bis 75 Masse-% KCl enthalten.

Als Bestandteil aus der Gruppe der verschiedenen kristallinen Silikate tritt vorzugsweise Forsterit respektive forsteritähnliches Material auf. Weitere in der Regel geringe Anteile kristalliner Silikate können enthalten sein, doch ist die Zuordnung der beobachteten Linien im Röntgendiagramm zu bekannten wohlkristallisierten Silikaten (z.B. aufgeführt in der XPDF-Datensammlung) wegen der Vielzahl der Linien und auftretender Koinzidenzen äußerst schwierig. Schließlich wurde eine "spinellähnliche Phase" beobachtet. Es darf auf Grund der Linienverbreiterung und systematischer Linienverschiebung vermutet werden, daß es sich hierbei um die mit MgO dotierte, von der thermischen Zersetzung der Tonminerale an sich bekannte, vor der Mullitbildung auftretende Phase handelt.

Unter Inertstoff wird in dieser Erfindungsbeschreibung ein vorwiegend kristallines Material verstanden, das aus den eingesetzten Rohstoffen stammt und sich während der Umsetzung praktisch nicht verändert hat, beispielsweise Quarz und ggf. Calcit aus dem tonmineralhaltigen Rohstoff, NaCl und bestimmte Sulfate aus dem carnallithaltigen Material.

Die durchgeführten Versuche zeigten, daß bei der Calcination der Mischungen aus Standardkaolin und Carnallit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Meßverfahren als kristalline Hauptphasen Kaliumchlorid und Forsterit auftreten. Daneben wurde die schon beschriebene "spinellähnliche Phase" gefunden. Bei niedrigen Calcinationstemperaturen ist sie nur angedeutet; hier tritt verstärkt röntgenamorphes Material auf. Weiterhin wurden im Reaktionsprodukt geringe Anteile nicht eindeutig zu identifizierender "anderer silikatischer Phasen" gefunden. Sie treten insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen auf.

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, daß der Carnallit während der Calcination der Mischung erst nahezu vollständig entwässert (Hydratwasser)

und sodann die $MgCl_2$ -Komponente umfassend pyrohydrolysiert wird, wobei der KCl-Gehalt praktisch vollständig im gebrannten Produkt erhalten bleibt. Die Pyrohydrolyse der $MgCl_2$ -Komponente erfolgt sicherlich bereits im geringen Umfange bei der Trocknung des Carnallites oberhalb $400^\circ C$ und setzt in Gegenwart von Wasserdampf deutlich, oberhalb $500^\circ C$ kräftig ein. Es ist anzunehmen, daß die Pyrohydrolyse durch das bei der Zersetzung der Tonminerale, vorzugsweise des Kaolinits, freiwerdende Wasser umfassend beendet wird, das Reaktionsprodukt "MgO" jedoch schnell von den bei der Zersetzung der Tonminerale entstehenden metastabilen "Phasen" chemisch gebunden wird, wobei als stabile kristalline Phase vorzugsweise Forsterit entsteht. Inwieweit der geschilderte Reaktionsablauf "Pyrohydrolyse/Bindung des MgO" zeitlich zuzuordnen ist, kann derzeit ebensowenig beantwortet werden wie ein denkbarer Einfluß der Inertstoffe.

3. Behandeln des Calcinierungsproduktes mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen, beispielsweise aufbereiteter Rücklaufsole, vorzugsweise in der Wärme. Hierbei gehen die wasserlöslichen Bestandteile des Reaktionsproduktes (KCl, NaCl, ggf. Sulfate) praktisch vollständig in Lösung. Nach Abtrennung des Rückstandes gelingt es in an sich bekannter Weise aus der Lösung entweder durch Eindampfen das gesamte Gelöste wieder auszuscheiden oder durch Kombination von Eindampfen und Abkühlen Kaliumchlorid partiell zu kristallisieren.

Vor, während oder nach dem Ausscheiden von Kaliumchlorid können die an sich bekannten Hilfsstoffe zur Verbesserung der Granulierung, Rieselfähigkeit u. dgl. zugegeben werden.

Bei den wasserunlöslichen Bestandteilen des Calcinierungsproduktes, insbesondere Forsterit, "spinellähnlicher Phase" und röntgenamorphem Material, handelt es sich um magnesiumhaltige Langzeitfaktoren und Bodenverbesserungsmittel. Ihre Korngröße sollte vorzugsweise unterhalb $0,04\text{ mm}$ liegen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden, wobei sie nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Rohstoffe:

1. Kaolin der chemischen Zusammensetzung
(in Masse-%) : 52,6 SiO_2 ; 34 Al_2O_3 ; 0,6 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
mit den mineralischen Bestandteilen (in Masse-%) :
86 Kaolinit und 14 Quarz.
2. Kaolin der chemischen Zusammensetzung
(in Masse-%) : 63,35 SiO_2 ; 21,7 Al_2O_3 ; 1,5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$;
2,1 MgO ; 4,5 K_2O und den mineralischen Bestandteilen
(in Masse-%) : 58 mixed layer Minerale; 22 Quarz;
17 Kaolinit; 3 Feldspat
3. Glasurlehm der chemischen Zusammensetzung
(in Masse-%) : 51,7 SiO_2 ; 10,6 Al_2O_3 ; 11,9 CaO ;
5,0 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; 5,0 MgO ; 3,3 Alkalioxide und den
Mineralbestandteilen mixed layer Minerale, Quarz,
Calcit, Dolomit, Kaolinit u.a.
4. Carnallitit der aus der chemischen Analyse errechneten
mineralischen Zusammensetzung (in Masse-%) : 55 Carnallit;
30 Halit; 8 Kieserit; 5 Anhydrit und 2 Sylvin. Im Rönt-
gendiagramm konnten nur Carnallit und Halit identifiziert
werden.

Arbeitsvorschrift:

Aus den Rohstoffen 1 oder 2 oder 3 und Rohstoff 4 wurden durch intensives Mischen und Mahlen in einer Achatmühle die erforderlichen Ausgangsmischungen aus carnallithaltigem Material (CM) und tonmineralhaltigem Rohstoff (TR) bereitet. Diese Mischungen wurden portionsweise in einem Labormuffelofen M 12 calciniert und nach Beendigung der Reaktion erkalten gelassen. Danach wird das überwiegend in Form grober Körner vorliegende Reaktionsprodukt zerkleinert und ein

kleiner Teil davon untersucht. Der größere Teil des Calciniierungsproduktes wurde mehrmals mit wenig Wasser in der Wärme digeriert, die Lösungen vereinigt und das Gelöste durch Verdampfen des Lösungsmittels wiedergewonnen. In den in der Tabelle angegebenen Fällen bestand das Wiederausgeschiedene nach röntgenographischem Befund aus Kalium- und Natriumchlorid. Chemisch wurde Sulfat nachgewiesen.

Tabelle: Ausgewählte Untersuchungsergebnisse

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Rohstoffe	1 und 4	2 und 4	1 und 4	2 und 4	3 und 4	1 und 4
Mischungsverhältnis						
TR zu CM	1 zu 2	1 zu 2	1 zu 4	1 zu 4	1 zu 4	1 zu 6
Calciniertemperatur in °C	725	725	800	800	800	975
Calcinierungszeit in h	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	2,5
Phasenbestand des Reaktionsproduktes						
Hauptbestandteile				Kaliumchlorid + Natriumchlorid + Forsterit		
Nebenbestandteile				"spinnellähnliche Phase" + Quarz		
geringe Anteile				röntgenamorphes Material	Calcit	"andere silikatische Phasen"
Wiederausgeschiedenes in Masse-% zur Einwaage	40	41	50	50	50	54
					röntgenamorphes Material	

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Kaliumchlorid aus carnallithaltigem Material, gekennzeichnet durch folgende nacheinander durchzuführende Schritte
 - a) Bereitung einer Mischung aus carnallithaltigem Material und tonmineralhaltigem Rohstoff, wobei die Mischung 20 bis 80 Masse-% als $MgCl_2$ berechnetes carnallithaltiges Material enthalten sollte,
 - b) Calcinieren der erzeugten Mischung bei einer Temperatur gleich oder oberhalb der Zersetzungstemperatur der Tonminerale des silikatischen Rohstoffes, vorzugsweise zwischen 700 und 800 °C, vorteilhafterweise in Gegenwart von Wasserdampf,
 - c) Trennen der festen von den gasförmigen Reaktionsprodukten und Gewinnung derselben, wobei die Feststoffe eine innige Mischung aus (die Inertstoffe werden hierbei nicht berücksichtigt)
 - 20 bis 75 Masse-% Kaliumchlorid
 - Rest verschiedene kristalline Silikate, vorzugsweise Forsterit resp. forsteritähnliche Phase, einer "spinellähnlichen Phase", röntgenamorphes Material sowie ggf. Magnesiumoxid darstellen,
 - d) Behandeln der abgetrennten festen Reaktionsprodukte gemäß c) mit Wasser oder aufbereiteter Rücklaufsole, vorzugsweise in der Wärme,
 - e) Abtrennen der kaliumchloridhaltigen Lösung vom Rückstand und Waschen desselben im erforderlichen Umfange,

- f) Ausscheiden des Gelösten resp. des Kaliumchlorids aus der ggf. gereinigten Lauge in an sich bekannter Weise,
- g) Sammeln der Waschwässer und/oder der kaliumchloridarmen Lauge zur Rücklaufsole, deren Aufbereitung und ggf. Wiederverwendung im Verfahrensschritt d),
- h) Trocknen des Rückstandes nach Schritt e), der aus (die Inertstoffe bleiben hierbei unberücksichtigt)
- Forsterit resp. forsteritähnlicher Phase
 - "spinellähnlicher Phase", röntgenamorphem Material, ggf. anderen kristallinen Silikaten und ggf. Magnesiumoxid
- besteht und vorzugsweise eine Korngröße kleiner als 0,04 mm aufweisen sollte.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Carnallites, eines aufbereiteten Carnallitites, eines natürlichen oder synthetischen Carnallites, eines vorzerkleinerten und/oder getrockneten Carnallites resp. Carnallitites oder einer Mischung der genannten Materialien.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein natürlicher oder aufbereiteter Kaolin resp. Ton, ein Lehm oder dgl. oder ein Gemisch der aufgeführten Rohstoffe verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der tonmineralhaltige Rohstoff mehr als 60 Masse-% Tonminerale, vorzugsweise des Kaolinittypes oder der mixed layer Minerale, oder Mischungen derselben enthält.
5. Verfahren nach Punkt 1 oder 3 oder 4, gekennzeichnet durch die Verwendung der an sich bekannten Intercalationsverbindungen des Kaolinites oder der Smectit-Organischen-Komplexe oder Mischungen der aufgezählten Stoffe.