



DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 05 D / 231 329 2	01. 07. 81	09. 03. 83	15. 09. 94

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder: Scherzberg, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 99706 Sondershausen, DE; Fitz, Ingomar, Dipl.-Chem. Dr., 99706 Sondershausen, DE; Kürschner, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 99759 Rehungen, DE; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök., 99706 Sondershausen, DE; Röser, Hubert, Dipl.-Chem. Dr., 99706 Sondershausen, DE; Försterling, Rainer, Dipl.-Ing., 99706 Sondershausen, DE; Bach, Jürgen, Dipl.-Phys., 99706 Sondershausen, DE

(73) Patentinhaber: Scherzberg, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 99706 Sondershausen, DE; Kürschner, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 99759 Rehungen, DE; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök., 99706 Sondershausen, DE; Försterling, Rainer, Dipl.-Ing., 99706 Sondershausen, DE; Bach, Jürgen, Dipl.-Phys., 99706 Sondershausen, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DD-PS 152 828

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vom Solfeld kommende warme Sole durch Brüden und/oder Frischdampf aufgeheizt und durch Selbstabkühlung im Vakuum mit anschließender Nachkühlung auf eine um oder unter Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur gekühlt, das Kristallinat von der magnesiumchloridreichen Mutterlösung abgetrennt und auf Kalidüngemittel verarbeitet wird, während die kalte konzentrierte Mutterlösung vor ihrer Verwendung als Lösemittel als Kühlmittel im flächenlosen Wärmeaustausch mit der zu kühlenden Sole verwendet und in heißem Zustand als Lösemittel zum Solprozeß wieder eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Lösungskreislauf Magnesiumchloridlösungen und/oder Wasser eingeführt werden, das Kristallinat mit KCl-haltigen, magnesiumchloridarmen Lösungen behandelt und durch Umkristallisieren reines Kaliumchlorid hergestellt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aufheizung der Sole von vorzugsweise 50 bis 60°C auf vorzugsweise 90 bis 110°C im indirekten Wärmeaustausch mit ausgedampftem Brüden erfolgt, und nur die weitere Aufheizung mit Frischdampf geschieht.
4. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Nachkühlung der Kristallinatsuspension auf eine um oder unter Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur im Wärmeaustausch mit einem Kälteträger erfolgt, der in Kältesätzen rückgekühlt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole nach den Ansprüchen 1, 2, 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausdampfung des Wassers aus der Sole durch eine Kombination einer Entspannungsverdampfungsanlage mit einer einstufigen Umlaufverdampfanlage erfolgt, wobei das aus dem Lösungskreislauf auszudampfende Wasser dem Lösemittel entzogen wird.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole.

Die Aussolung von Carnallit enthaltenden Lagerstätten von über Tage aus über Bohrungen ist ein Gewinnungsverfahren für das in Form mächtiger Lagerstätten vorhandene Carnallitgestein, bei welchem die negativen Eigenschaften dieses Rohsalztyps, wie geringer Gehalt an Wertstoff verbunden mit hohem Gehalt an Ballaststoffen sowie geringe Pfeilerstandfestigkeit, sich am wenigsten negativ auswirken.

Dabei fällt eine heiße Carnallitsole an, die auf hochprozentige Kalidüngemittel verarbeitet wird.

Mit dem WP 53054 ist ein Verfahren bekannt, nach dem die Auslaugung mit einem heißen Lösungsmittel geeigneter Zusammensetzung selektiv erfolgt und die heiße möglichst carnallitgesättigte Sole durch Kühlung zur Kristallisation gebracht wird, wobei künstlicher Carnallit und eine $MgCl_2$ -reiche Mutterlösung anfallen. Das Kristallinat wird mit Wasser zu Kaliumchlorid zersetzt, und die Mutterlösung wird nach Erwärmen auf möglichst hohe Temperaturen wieder als Lösemittel eingesetzt. Dieses Verfahren ist die Übertragung des seit langem bekannten Verarbeitungsverfahrens für bergmännisch gefördertes Carnallitrohsalz (1) (2) (3) auf die Belange eines Aussolprozesses. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist jedoch wegen der sehr geringen erreichbaren Wärmeökonomie verbunden mit der extrem hohen Solemenge je produzierte Einheit Kaliumchlorid stark reduziert.

Die bei dieser Arbeitsweise erzielbaren Konzentrationsdifferenzen zwischen heißer Sole einerseits und der Mutterlösung nach der Kühlung andererseits sind relativ gering und die spezifische Solemenge demzufolge hoch. Eine Ursache dieser Erscheinung sind die hohen Wärmeverluste in der Solkammer, die eine wesentlich höhere Temperaturdifferenz zwischen heißem Lösungsmittel und heißer Lösung bedingen als beim klassischen Heißlöseprozeß. Hinzu kommen beträchtliche Wärmeverluste durch das Transportsystem, so daß insgesamt wesentlich geringere Eintrittstemperaturen der Sole in die Kristallisationsanlage resultieren, als das bei lösetechnischer Verarbeitung von bergmännisch geförderten Rohsalz möglich ist. Weiterhin ist die stark eingeschränkte Abkühlungsfähigkeit der Lösung in einer Vakuumkühlanlage mit lösungs- und wassergekühlten Kühlstufen infolge der hohen Siedepunkterhöhung von $MgCl_2$ -Lösungen eine weitere Hauptursache dafür, daß sich $MgCl_2$ -reiche Solen nur mit geringer Effektivität zur Kristallisation bringen lassen und wegen der geringen erreichbaren Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen hohe spezifische Solemengen und hoher spezifischer Wärmeverbrauch erforderlich sind. Eine weitere Ursache für das unbefriedigende technologische und insbesondere energetische Niveau bisheriger Vorschläge des Verfahrens zur Carnallitsoleverarbeitung ist die Tatsache, daß die hohe Siedepunktverschiebung nicht nur die Abkühlung der Sole, sondern umgekehrt auch die Wiedererwärmung des Lösemittels einschränkt, wodurch der wärmewirtschaftlich ausschlaggebende Wärmerückgewinnungsgrad der Vakuumkühlanlage sehr gering wird. Im WP 152828 wurde nun vorgeschlagen, durch Anwendung sehr hoher Lösemitteltemperaturen von 120°C und mehr eine möglichst hohe Soleaustrittstemperatur und damit eine bessere Rückgewinnung der Wärme in der Vakuumkühlanlage zu erreichen und damit

zu besseren Ergebnissen zu kommen. Die Anwendung extrem hoher Lösemitteltemperaturen als auch eine zusätzliche Verdunstungskühlung weisen eine Reihe von Nachteilen auf und haben zusätzliche Risiken sowie werkstoffseitige Probleme zur Folge. Darüber hinaus steigen die Wärmeverluste progressiv mit steigender Soltemperatur an.

Die Erfindung hat das Ziel und die technische Aufgabe, ein Verarbeitungsverfahren für Carnallitsole zu hochprozentigen Kalidüngemitteln anzugeben, bei dem die bisherigen Hauptnachteile, insbesondere der hohe Verbrauch an Wärmeenergie, hohe Soltemperatur, hohe spezifische Soleumlaufmenge, beseitigt sind.

Es wurde gefunden, daß sich überraschend geringe Soleumlaufmengen und ein sehr günstiger Wärmeverbrauch des Gesamtverfahrens der Solverarbeitung erzielen läßt, wenn man die Soltemperatur unter oder um 60°C hält und die Konzentrationsdifferenz durch eine maximale Selbstverdampfung der Sole während des Kühlprozesses erhöht.

Erfindungsgemäß wird diese Selbstverdampfung der Sole dadurch erreicht, daß die vom Solfeld kommende 50 bis 60°C warme Sole zunächst auf eine maximale Temperatur aufgeheizt und diese überhitzte Sole in einer vielstufigen Entspannungs Kühlanlage auf möglichst niedrige Kühlendtemperatur abgekühlt wird.

Erfindungsgemäß wird die bei der Entspannungs-kühlung freigesetzte Brüdenwärme im solegekühlten Teil zum Vorwärmen der Sole und im unteren Temperaturgebiet im lösemittelgekühlten Teil zum Vorwärmen des Lösemittels genutzt. Ein weiteres wichtiges Merkmal der Erfindung ist der Ersatz der üblichen wassergekühlten Stufen der Vakuumkühlanlage gegen flächenlos arbeitende mit $MgCl_2$ -reichen Lösungsmittel gekühlten Kühlstufen und die Nachkühlung der Kristallisations-suspension mit einem Kälte-träger aus einem Kältesatz.

Durch die niedrige Soltemperatur von 50 bis 60°C bleiben die Wärmeverluste im Solprozeß, die durch Ableitung ins Gebirge und die Verlustwärme der Löserückstände bedingt sind und im Transportsystem auftretende Wärmeverluste relativ gering. Durch die erfindungsgemäße Aufheizung der Sole in Verbindung mit der Entspannungs- und Nachkühlung bis auf eine um oder unter der Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur wird ein hoher Wärmerückgewinnungsgrad der Vakuumkühlanlage erreicht. Die hohe Siedepunktverschiebung zwischen hochkonzentrierter Magnesiumchloridlösung und Wasser wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in allen Kühlstufen dadurch ausgeschaltet, daß als Kühlmittel in keiner Kühlstufe Wasser verwendet wird, sondern ein flächenloser Wärmeaustausch mit hochkonzentrierter Mutterlösung angewendet wird, wodurch die Siedepunktverschiebung bis auf geringe Restbeträge aufgehoben wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist einen überraschenden Effekt auf, indem der spezifische Wärmeenergieverbrauch bezogen auf eine Tonne produzierten Wertstoffs gegenüber dem bisherigen Stand der Technik von 10–12 GJ/t K_2O auf unter 50% dieses Wertes reduziert werden kann, der spezifische Solebedarf ebenfalls um 40 bis 50% sinkt und die Soltemperatur bis auf unter 60°C abgesenkt werden kann. Weiter ist überraschend, daß der Bedarf an Elektroenergie trotz Anwendung einer Kälteerzeugung zur Gewährleistung einer Kühlendtemperatur um oder unter Umgebungstemperatur insgesamt nicht ansteigt, dadurch die Reduzierung des Solebedarfes und damit gleichbedeutend der umlaufenden Lösungsmengen, die vom und zum Solfeld gepumpt werden müssen, ein Rückgang des Elektroenergiebedarfes für den Sole- und Lösemitteltransport eintritt, so daß im wesentlichen eine Kompensation erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist eine prinzipielle Abkehr von den im Heißlöseprozeß bisher üblichen Grundoperationen und Entwicklungstrends wie die Erhöhung der Lösetemperatur, der vorzugsweisen Anwendung von Oberflächenkondensatoren oder der Anwendung wassergekühlter Kühlstufen.

Die Erfindung wird nachstehend in Ausführungsbeispielen und an Hand des polythermen Löslichkeitsdiagramms des Systems K, Na, Mg, Cl/ H_2O herangezogen (Figur 1). In einer vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung hat die eintretende Sole vom Solfeld eine Temperatur von vorzugsweise 50 bis 60°C und eine KCl und $MgCl_2$ -Konzentration, die durch die Lage des Punktes A charakterisiert ist, also in der Nähe des Grenzbereiches von KCl-Feld und Carnallitfeld liegt. Diese Sole wird stufenweise auf eine möglichst hohe Temperatur, vorzugsweise auf 120 bis 130°C aufgewärmt, ohne daß sich die Konzentration ändert. Zur Aufwärmung werden im möglichen Umfang kondensierende Brüden und nur in den höchsten Temperaturstufen Frischdampf angewendet. Die heiße Sole wird in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfung unter Wasserausdampfung abgekühlt. Der Brüden kondensiert in Oberflächenkondensatoren und wärmt die Sole vor. Die Sole hat durch Wasserentzug und Abkühlung eine durch Punkt B gekennzeichnete Konzentration und eine um 90°C liegende Austrittstemperatur. Die weitere Lösungskühlung erfolgt in einer vielstufigen Vakuumkühlanlage auf Temperaturen um 30°C. Die Kondensation des ausdampfenden Brüdens erfolgt flächenlos in mit magnesiumchloridreicher Mutterlösung beaufschlagten Mischkondensatoren. Die Sole hat am Austritt die durch Punkt C charakterisierte Konzentration, die durch weitere Wasserausdampfung und Kristallisation der Kalikomponente in Form von Carnallit zustande kommt.

Die Abkühlung der Kristallisations-suspension auf eine um 15°C liegende Kühlendtemperatur erfolgt in einer weiteren Kühlanlage, in welcher die Kristallisations-suspension im Wärmeaustausch mit einem flüssigen Kälte-träger erfolgt, welcher in einer Kältemaschine die aufgenommene Wärme wieder abgibt. Nach der Abtrennung des Kristallisates wird die Mutterlösung, deren Zusammensetzung durch den Punkt D charakterisiert ist, als Kühlmittel im lösemittelgekühlten Teil der Vakuumkühlung verwendet, wo sie durch Vermischung mit dem hineinkondensierten Brüden eine Temperatur von 75 bis 80°C und eine durch den Punkt E charakterisierte Konzentration erhält, die für eine erneute Verwendung als Lösemittel für die Herstellung von Sole geeignet sind, wodurch der Kreisprozeß geschlossen ist.

Die durch die Kristallisatabtrennung bedingten Lösungsverluste aus dem Lösungskreislauf werden ausgeglichen durch Zusatz von Wasser und/oder geeigneten KCl/ $MgCl_2$ -haltigen Lösungen, insbesondere dieses Teiles, der bei der Kristallisatbehandlung anfallenden Zersetzungslösung. Das Kristallisat, welches aus Carnallit, Natriumchlorid und Haftlösung besteht, wird durch Behandeln mit vorzugsweise KCl und $MgCl_2$ -haltigen Lösungen niedriger $MgCl_2$ -Konzentration in ein KCl-NaCl-Gemisch umgewandelt. Dabei wird der Carnallit zersetzt, und es entsteht ein Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumchlorid, welches nach bekannten Verfahren durch heißes Umkristallisieren zu hochprozentigen Kalidüngemitteln mit den erforderlichen chemischen und physikalischen Qualitätseigenschaften weiter verarbeitet werden kann, sowie eine durch den Punkt F charakterisierte Zersetzungslösung, die abgestoßen wird bzw. zur Ergänzung des Lösemittelkreislaufes Verwendung findet. In Figur 1 ist weiter der Punkt G eingetragen, der die charakteristische Zusammensetzung der abgekühlten Sole wiedergibt, die entstehen würde, wenn die bei 55°C gesättigte Sole in einer herkömmlichen Vakuumkühlanlage mit wassergekühlten Endstufen, wie sie in allen Heißlösewerken im Einsatz sind, gekühlt wurde. Die Differenz in den KCl-Konzentrationen zwischen A und G ist mehrfach kleiner als zwischen A und D. Demzufolge wäre der spezifische Wärmebedarf um ein vielfaches höher, wodurch der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichte Fortschritt überzeugend augenfällig wird.

Wesentlich für den Wärmeverbrauch des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die durchgängige Anwendung von flächenlosem Wärmeaustausch in lösemittelgekühlten Stufen und eine Nachkühlung der Kristallsuspension, wobei die hohe Siedepunktverschiebung zwischen Wasser und MgCl_2 -Sole praktisch ausgeschaltet wird und eine sehr hohe Wiedergewinnung der aufgewandten Wärme erfolgt. Diese durchgängige Anwendung von mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung gekühlten Mischkondensatoren ist nur möglich, wenn die dafür erforderliche zusätzliche Wasserfreiheit durch zusätzliche Ausdampfung von Wasser aus dem Lösungskreislauf realisiert werden kann. Dieser Schritt ist unverzichtbar für den Enderfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens, läßt jedoch in seiner Ausführungsform eine Modifizierung zu. In der vorzugsweisen Ausführungsform der Erfindung wird diese Wasserausdampfung erreicht, indem, wie bereits beschrieben, die Sole zunächst mit Brüden und anschließend mit Frischdampf auf eine möglichst hohe Temperatur von 120 bis 130°C vorgeheizt und durch Entspannungsverdampfung bis auf etwa 90°C abgekühlt wird, wobei der ausdampfende Brüden die Sole in Oberflächenkondensatoren vorwärmt. Eine weitere Ausführungsform sieht eine Wasserausdampfung durch Entspannungsverdampfung nur im Temperaturbereich von 105 bis etwa 90°C vor. Demzufolge erwärmt sie die eintretende etwa 55°C warme Sole in den brüdenbeheizten Oberflächenkondensatoren nur auf etwa 70°C. Es kann jedoch bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Aufwärmung der Sole bis auf die erforderliche Temperatur von 105°C vollständig mit Brüden geschehen, indem ein Teil der 105°C heißen Sole in einer einstufigen frischdampfbeheizten Verdampfanlage eingedampft wird, wobei mit dem ausgedampften Brüden die Soleaufwärmung auf 105°C realisiert wird. Kennzeichnend für beide beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung ist, daß die gesamte Wärmeenergie zur Gewährleistung der erforderlichen Temperatur des Lösungsmittels für den Solprozeß soleseitig aufgewendet wird, und sich das Lösemittel durch flächenlosen Wärmeaustausch mit der auf diese Weise überhitzten Sole aufwärmt, während in den analogen Heißlöseverfahren für Rohsalze die Aufheizung des Lösemittels mittels Dampf erfolgt. Eine Modifizierung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann jedoch auch mit einer ganzen oder teilweisen Wärmeübertragung an das Lösemittel arbeiten, wesentlich ist dabei für den Gesamterfolg, daß wiederum zur Erzielung der erforderlichen Wasserausdampfung der eingesetzte Frischdampf nicht direkt, sondern zur Ausdampfung von Wasser aus einem Teilstrom des Solekreislaufes eingesetzt wird, und mit diesem ausgedampften Wasser die Aufheizung des Lösemittels bis auf die Endtemperatur erfolgt, die der Solprozeß erfordert. Schließlich können die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung miteinander kombiniert werden. Die vorzugsweisen Ausführungsformen der Erfindung werden im folgenden durch drei Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Hierzu Figur 2)

1 180 m³ vom Solfeld kommende Sole der Zusammensetzung 59 g/l KCl, 343 g/l MgCl_2 , 24 g/l NaCl, 20 g/l MgSO_4 und 840 g/l H_2O mit einer Temperatur von 55°C werden in den Oberflächenkondensatoren einer fünfstufigen Entspannungsverdampfungsanlage von 55 auf 95°C vorgewärmt und anschließend mit Frischdampf in Rohrbündelwärmeübertragern auf 130°C erhitzt. Die 130°C heiße überhitzte Sole wird ohne Kristallisation in der fünfstufigen Entspannungsverdampfungsanlage auf 90°C abgekühlt, dabei dampfen ca. 60t Brüden aus, die in den bereits genannten Oberflächenkondensatoren kondensiert werden und ihren Wärmeinhalt an die eintretende Sole abgeben. Die nach der Entspannungskühlung anfallende etwa 90°C heiße Sole wird nun in einer zehnstufigen Vakuumkühlanlage unter Wasserentzug auf ca. 30°C abgekühlt. Es dampfen 115t Brüden aus, die in den Mischkondensatoren niedergeschlagen werden. Dabei kristallisieren Natriumchlorid und Carnallit aus. Die ausdampfenden Brüden kondensieren in Mischkondensatoren an aufzuwärmende Magnesiumchloridmutterlösung, die als Lösemittel verwendet wird. Von der Austrittstemperatur der Vakuumkühlanlage bis auf die Kühlendtemperatur von 15°C wird die Suspension im Wärmetausch mit einem Kälteflüssigkeitsträger in einer Nachkühlanlage gekühlt. Der Kälteflüssigkeitsträger, z. B. Sole oder Wasser, wird in einem Kältesatz auf etwa +5°C gekühlt und zirkuliert ständig zwischen Nachkühlanlage und Kältesatz. Die aus der Nachkühlanlage austretende Kristallsuspension, bestehend aus 233t Carnallit und 21 t Natriumchlorid und 830 m³ Magnesiumchloridmutterlösung mit 9g/l KCl, 390g/l MgCl_2 , 9g/l NaCl, 28g/l MgSO_4 und 889g/l H_2O , wird durch Eindicken und Filtrieren in Eindickern und kontinuierlich arbeitenden Dreh-Filtern weitgehend in Kristallisat und Mutterlösung getrennt. Das Kristallisat wird mit 286 m³ einer kalten magnesiumchloridarmen Lösung der Zusammensetzung 87 g/l KCl, 122 g/l MgCl_2 , 140 g/l NaCl, 20 g/l MgSO_4 und 872 g/l H_2O in einer aus Rührbehältern, Eindickern, Drehfiltern bestehenden Kristallisatbehandlung behandelt, wobei sich eine Suspension von 71 t KCl, 48 t NaCl und 434 m³ Zersetzungslösung der Zusammensetzung 40 g/l KCl, 311 g/l MgCl_2 , 30 g/l NaCl, 17 g/l MgSO_4 , 888 g/l H_2O bildet, die nach Eindickung und Filtration 149,5 t feuchtes KCl-Kristallisat mit 47,9% KCl, 5% MgCl_2 , 32,5% NaCl, 0,3% MgSO_4 und 14,2% H_2O ergibt, aus welchem nach bekannten Verfahren durch heißes Umkristallisieren 72 t Kalidüngemittel mit 60% K_2O gewonnen werden können. Aus den 779 m³ nach der Filtration anfallenden Magnesiumchloridmutterlösung, 241 m³ Zersetzungslösung, 25 t Wasser und 115 t kondensierenden Brüden bilden sich 1 185 m³ heißes Lösemittel mit ca. 78°C, welches zum Solfeld zurückgepumpt wird. Die überschüssige Zersetzungslösung wird abgestoßen.

Beispiel 2 (Hierzu Figur 3)

1 180 m³ Sole der im Beispiel 1 genannten Zusammensetzung werden in einer zweistufigen Entspannungsverdampfungsanlage beim Durchgang durch die Oberflächenkondensatoren auf 70°C aufgewärmt. Die erwärmte Sole wird in brüdenbeheizten Rohrbündelübertragern auf ca. 100°C erwärmt. 230 m³ dieser Sole durchlaufen einen aus einer frischdampfbeheizten Heizkammer und dem Ausdampfkörper bestehenden Umlaufverdampfer, wo ihr bei einer Siedetemperatur von ca. 130°C 40t Brüden entzogen werden, die in den Rohrbündelübertragern kondensieren. 190 m³ 130°C heiße Sole werden aus dem Verdampfer ausgeschleust, mit dem Salzhauptstrom vermischt und in der zweistufigen Entspannungsverdampfungsanlage auf 90°C abgekühlt, wobei etwa 20t Wasser ausdampfen. Der weitere Verfahrensweg entspricht dem im Beispiel 1 genannten Verfahrensgang.

Beispiel 3 (Hierzu Figur 4)

1000 m³ Sole mit 24 g/l KCl, 352 g/l MgCl₂, 25 g/l NaCl, 25 g/l MgSO₄ und 848 g/l H₂O mit einer Temperatur von 40 °C werden in einer 8stufigen Vakuunkühlanlage auf 28 °C abgekühlt. Dabei werden unter Berücksichtigung von Spülwasser der Lösung 37 t Wasser entzogen. Durch Nachkühlung auf 15 °C in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise werden 175 t Carnallit, 11 t NaCl und 832 m³ Magnesiumchloridmutterlösung mit 21 g/l KCl, 352 g/l MgCl₂, 15 g/l NaCl, 22 g/l MgSO₄ und 890 g/l H₂O erhalten, die in 233 t Kristallisat (20 % KCl, 30,9 % MgCl₂, 4,7 % NaCl, 44,3 % H₂O) und 795 m³ Magnesiumchloridmutterlösung getrennt werden. Durch Behandeln des Kristallisates mit 207 m³ kalter Lösung der im Beispiel 1 genannten Zusammensetzung und anschließendes Eindicken und Filtrieren werden 106 t KCl-Kristallisat mit 50,6 % KCl, 4,9 % MgCl₂, 30,2 % NaCl, 14,3 % H₂O und 30 m³ Zersetzungslösung mit 37 g/l KCl, 305 g/l MgCl₂, 27 g/l NaCl, 16 g/l MgSO₄ und 892 g/l H₂O gewonnen, von denen 164 m³ zusammen mit der Magnesiumchloridmutterlösung als Kühlmittel durch die Mischkondensatoren der Solekühlanlage geleitet werden, wo sie 58 t Wasser aufnehmen. Die austretende etwa 48 °C warme Lösung wird nun in einer nachgeschalteten dampfbeheizten Verdampfungsanlage durch Frischdampf auf die für den Solprozeß erforderliche Temperatur (84 °C) und Konzentration gebracht, wofür 36 t Wasser ausgedampft werden müssen. 1008 m³ dieser 84 °C warmen Lösung werden als Lösemittel zum Solfeld gepumpt.

Literatur:

- (1) Serowy, F.: Verarbeitungsmethoden der Kalirohsalze, Verlag Wilhelm Knapp Halle 1952, S. 49 ff.
- (2) Matthes, F.; Wehner, U.: Anorg.-technische Verfahren, VEB Dt. Verlag für die Grundstoffindustrie Leipzig 1964, S. 333 ff.
- (3) Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 13, Verlag Chemie Weinheim, New York, 1977, S. 463 ff.

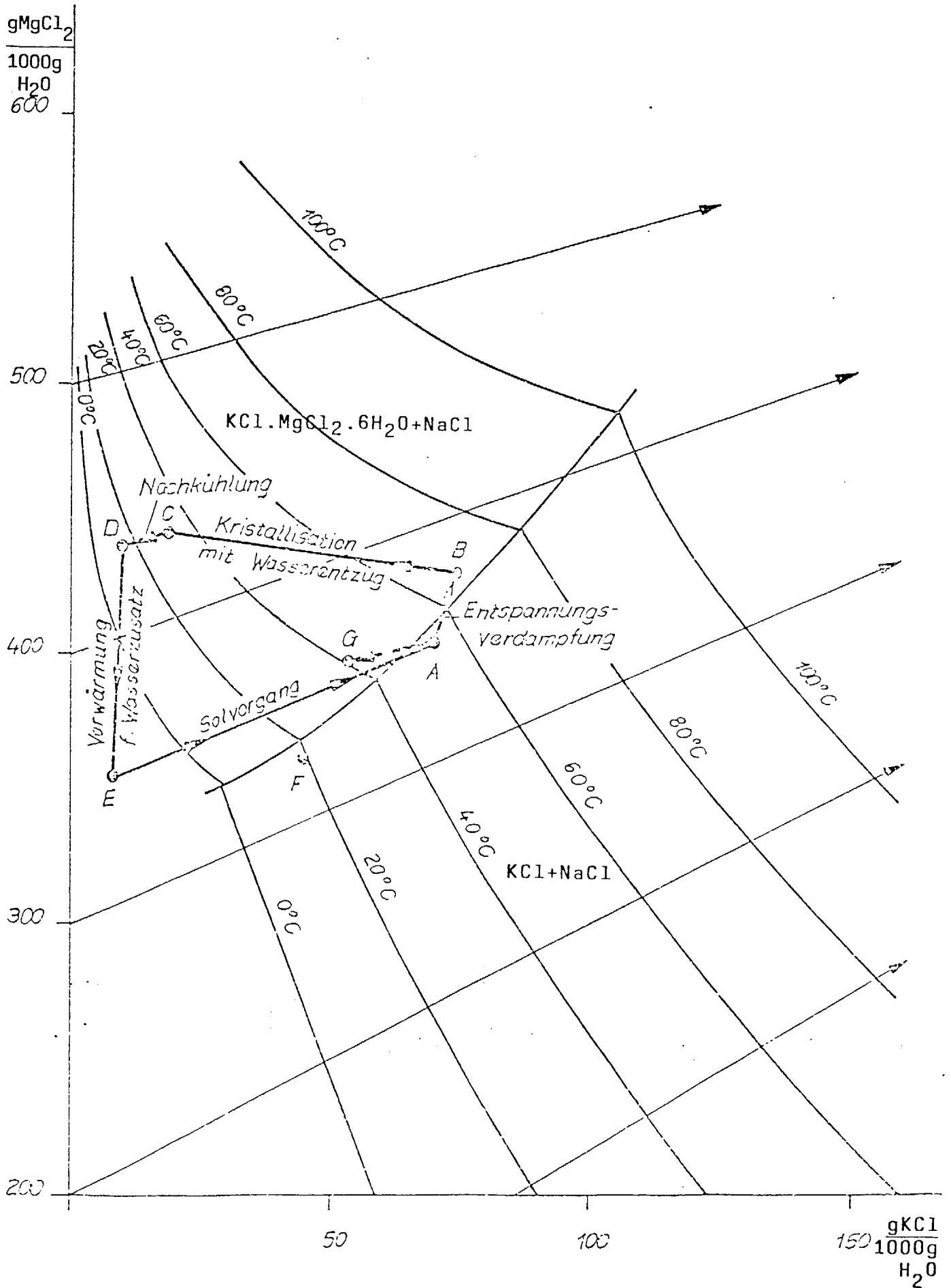


Fig. 1

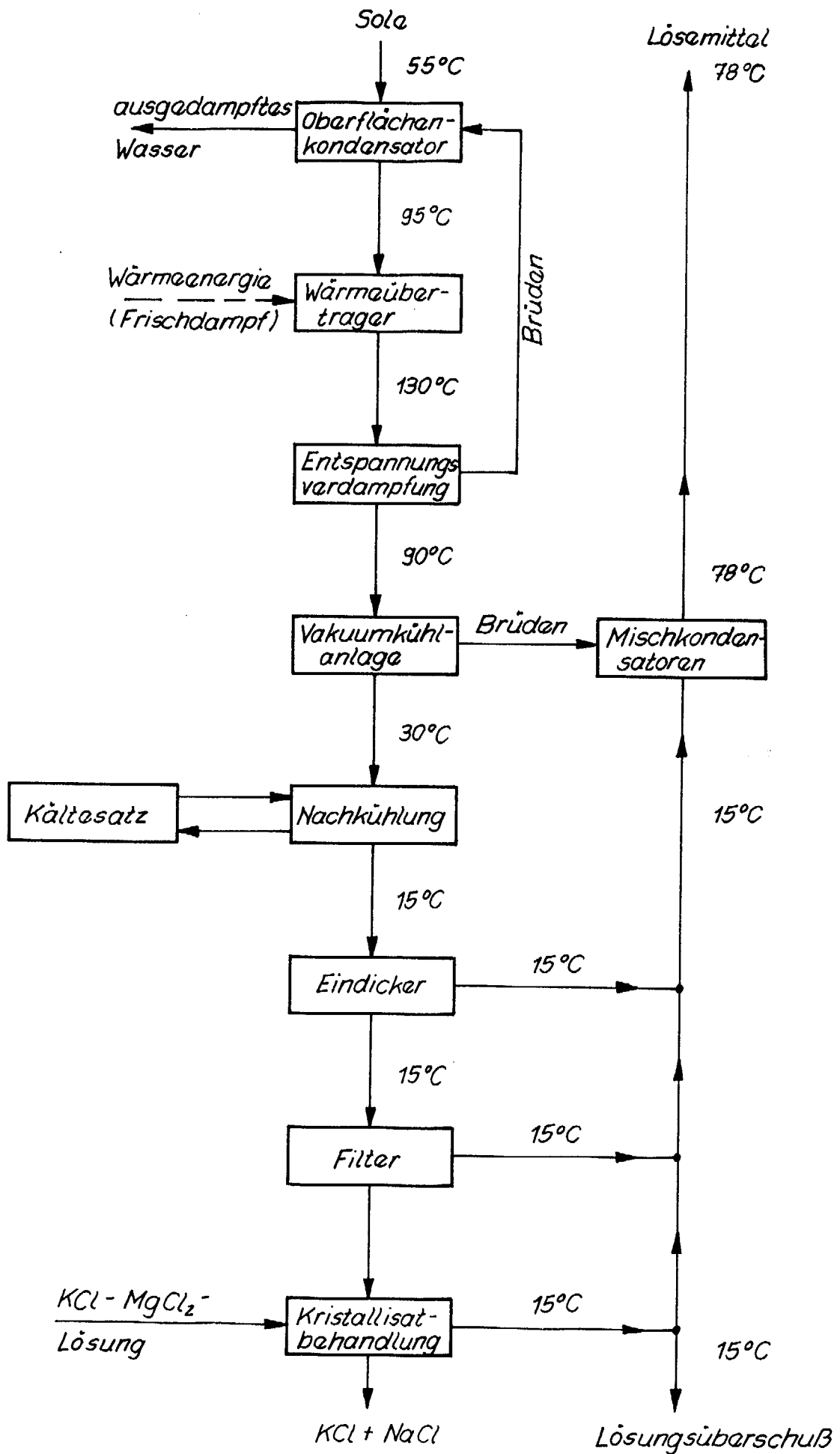


Fig. 2

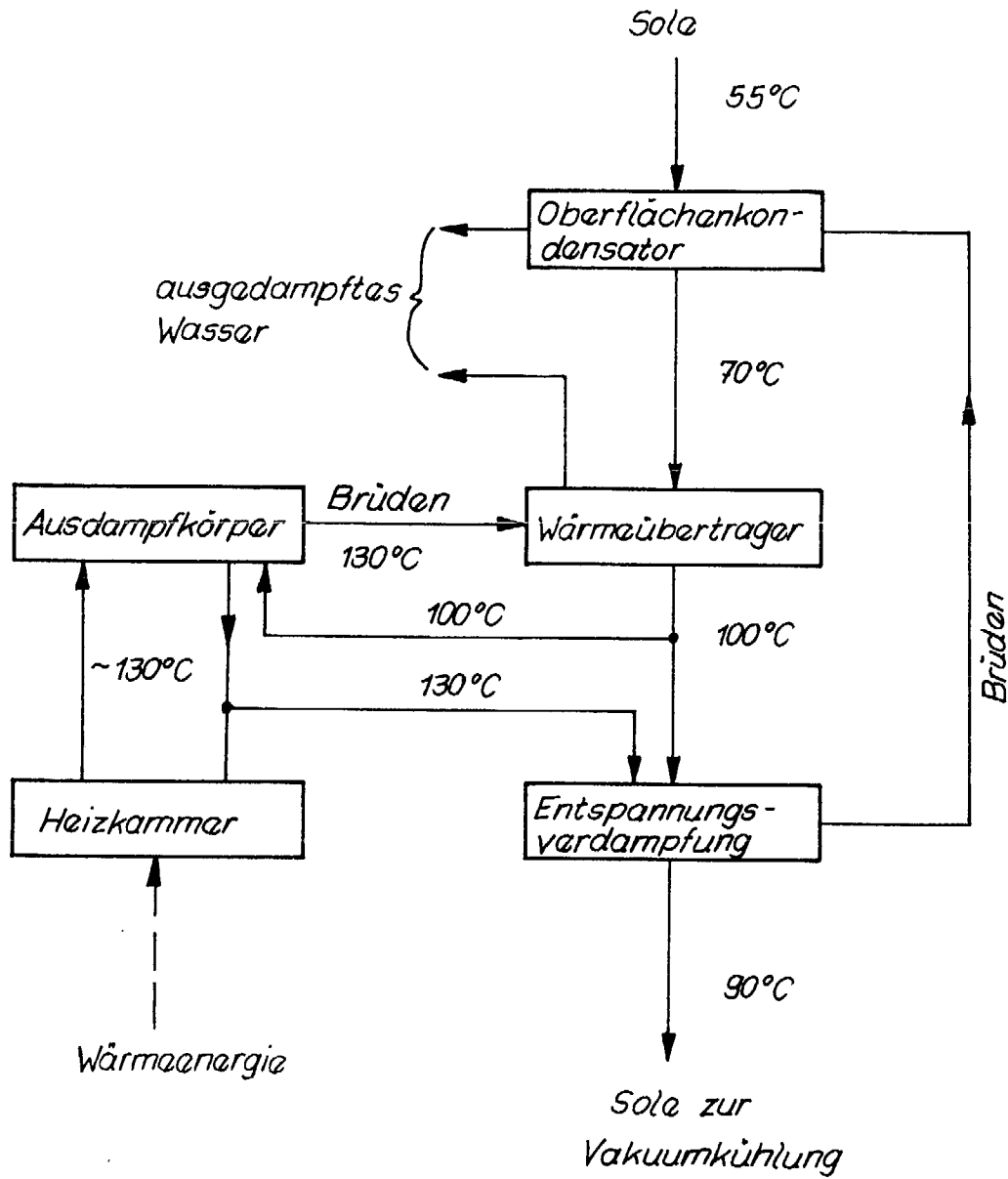


Fig. 3

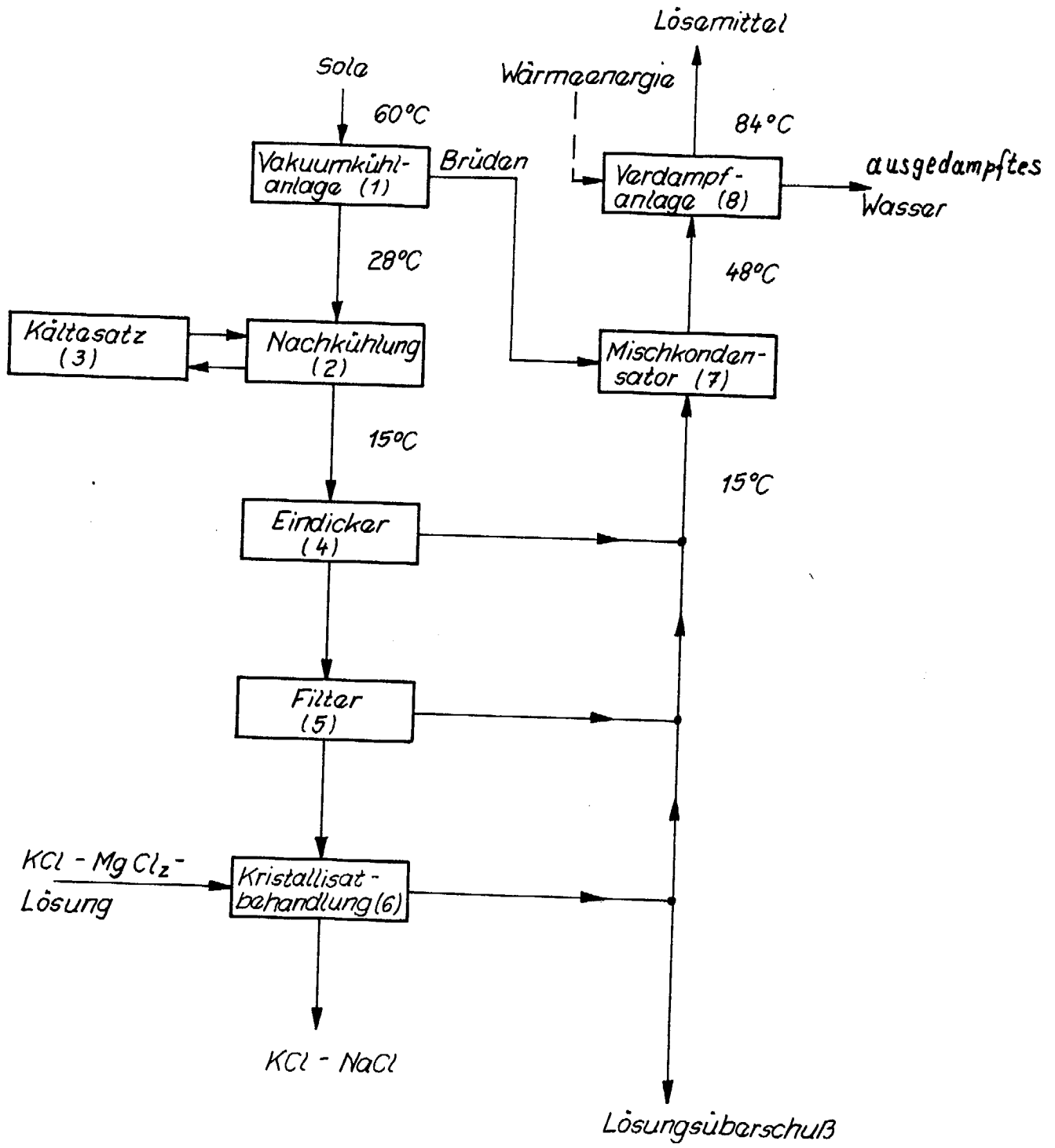


Fig. 4