



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 746 A1

4(51) C 05 D 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 05 D / 285 445 4

(22) 24.12.85

(44) 15.04.87

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

(72) Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök.; Weißenborn, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Behme, Klaus, Dipl.-Chem.; Degner, Jürgen, Dipl.-Ing.; Hoßfeld, Horst, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Verarbeitung polymineralischer Hartsalze

(57) Die Erfindung betrifft die Verarbeitung von polymineralischen Hartsalzen insbesondere mit wesentlichen Anteilen löslicher Sulfatminerale. Ziel ist ein einfaches wirtschaftliches Verarbeitungsverfahren für diese Salze, wobei die Aufgabe zu lösen ist, die Anreicherung in Lösung gelangenden Sulfates in den Kreisauflösungen des Heißlöseprozesses zu verhindern. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Teil mit MgSO_4 angereicherte Mutterlauge aus dem Lösungskreislauf entfernt und gegen eine sulfatarme Carnallitsole ausgetauscht wird. Die Austauschmenge richtet sich nach der aufgelösten Sulfatmenge und der vorgegebenen Konzentrationsdifferenz an MgSO_4 , wobei sich ein MgSO_4 -Gehalt im Kreislauf unter die Verträglichkeitsgrenze für MgSO_4 einstellt. Die Erfindung kann bei der Gewinnung von hochprozentigen Kalidüngemitteln aus kompliziert zusammengesetzten polymineralischen Kalirohsalzen mit leicht löslichen Sulfatmineralen angewendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Verarbeitung polymineralischer Hartsalze mit hohen Anteilen löslicher Sulfatminerale, wie Glaserit, Kieserit und Kainit durch Heißverlösung, Kristallisation von Kaliumchlorid und Wiederverwendung der vom KCl-Kristallinat abgetrennten Mutterlauge als Löselauge, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bildung von störenden Sulfatschlämmen durch Ausscheidung schwerlöslicher Doppelsalze aus den MgSO_4 -übersättigten Prozeßlösungen dadurch vermieden wird, daß ein Teil der mit Magnesiumsulfat angereicherten Mutterlauge aus dem Lösungskreislauf entfernt und gegen eine sulfatarme Carnallitsole ausgetauscht wird, wobei die Menge der ausgetauschten Lösung in Abhängigkeit von der aufgelösten Sulfatmenge und der vorgegebenen Konzentrationsdifferenz an MgSO_4 so gewählt wird, daß sich ein MgSO_4 -Gehalt im Lösungskreislauf unter der Verträglichkeitsgrenze für MgSO_4 einstellt, während die ausgeführte Mutterlauge einer Wertstoffgewinnung für Kaliumchlorid oder Kaliumchlorid und Bittersalz nach an sich bekanntem Verfahren zugeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingeführte Carnallitsole durch kaltes Aussolen einer Carnallitlagerstätte oder bei einer üblichen Carnallitsoleverarbeitung gewonnen und dem Hartsalzlöseprozeß kontinuierlich zugeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus dem Lösungskreislauf der Hartsalzverarbeitung ausgeführte Mutterlauge zum Zersetzen von Carnallit verwendet und auf diese Weise der KCl-Inhalt der Lösung zurückgewonnen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus dem Lösungskreislauf der Hartsalzverarbeitung abgegebene Mutterlauge durch Behandeln mit Carnallit, vorzugsweise durch Verwendung als Lösemittel für die Aussolung einer Carnallitlagerstätte — auf einen MgCl_2 -Gehalt $> 200 \text{ g/l}$ gebracht und danach durch einen Tiefkühlprozeß auf Temperaturen um -5°C gekühlt und auf diese Weise Kaliumchlorid und MgSO_4 in Form von Bittersalz gewonnen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung polymineralischer Hartsalze, insbesondere von Hartsalzen mit wesentlichen Anteilen an leicht löslichen Sulfatmineralien. Solche löslichen Sulfatanteile sind hauptsächlich die Mineralien Glaserit ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Im Gegensatz zu schwerlöslichen Sulfatmineralien wie Anhydrit (CaSO_4), Polyhalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Syngenit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) haben leicht lösliche Sulfate die Eigenschaft, bei der Aufbereitung durch Heißlösen sich in den im Kreislauf geführten Lösungen anzureichern, wodurch Schwierigkeiten infolge unkontrollierter Bildung sulfatischer Doppelsalze im Verarbeitungsprozeß entstehen können, die den Herstellungsprozeß hochprozentiger Kalidüngemittel empfindlich stören. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Gewinnung von hochprozentigen Kalidüngemitteln mit 60% K_2O -Gehalt aus kompliziert zusammengesetzten polymineralischen Kalirohsalzen mit Gehalten an leicht löslichen Sulfatmineralien, insbesondere Glaserit, Kieserit, Kainit.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Gewinnung von hochprozentigen Kalidüngemitteln mit 60% K_2O -Gehalt aus sulfatfreien Mineralien bereitet weder nach dem Flotations- noch nach dem Heißlöseverfahren prinzipielle Schwierigkeiten. Auch die Verarbeitung von Kalirohsalzen, deren Sulfatgehalt in Form schwerlöslicher Minerale, wie Anhydrit, Langbeinit, Polyhalit oder Syngenit vorliegt, kann nach Flotations- oder Heißlöseverfahren erfolgen, die durch den Sulfatgehalt nicht wesentlich gestört werden. Enthalten die zu verarbeitenden Rohsalze jedoch wesentliche Anteile an den leichtlöslichen Sulfatmineralien Kieserit, Glaserit oder Kainit, so treten insbesondere beim Heißlöseverfahren Verarbeitungsprobleme auf. Das Flotationsverfahren ist weniger gegen lösliche Sulfate empfindlich, jedoch sind aus polymineralischen Hartsalzen nur durch Heißverlösung der Rohsalze hochprozentige Kalidüngemittel mit 60% K_2O -Gehalt herstellbar. Müssen polymineralische Hartsalze mit leicht löslichen Sulfatmineralien als Rohstoffgrundlage für die Herstellung von hochprozentigen Kalidüngemitteln herangezogen werden, so bleibt bisher als einziger Ausweg, den Gehalt an leicht löslichen Sulfaten im Rohsalz durch Methoden des selektiven Abbaues unter Tage unter der prozeßbedingten Verträglichkeitsgrenze zu halten, was zu großen Lagerstättenverlusten und betriebsorganisatorischen Problemen im Grubenbetrieb führt. Die Verträglichkeitsgrenze ergibt sich aus der Auflösung von Sulfaten aus dem Rohsalz einerseits und aus den mit Rückständen, Schlämmen und sonstigen Verlustquellen ausgeführten Sulfaten andererseits. Wird dieser Grenzgehalt an löslichen Sulfaten im Rohsalz überschritten, so steigt die Sulfationenkonzentration in den Kreislaufösungen so hoch, daß sich sekundäre sulfatische Doppelsalze, wie Langbeinit, Syngenit oder Polyhalit bilden. Solche Sekundärbildungen treten spontan als Schlämme im Fabrikationsprozeß auf und führen zu schwerwiegenden Störungen wie Nichterreichen der Produktqualität, Ausbringen und Funktionsstörungen von Apparaten und ganzen Anlagenteilen. Aus diesen Gründen wurde für Kalirohsalze mit löslichem Sulfatgehalt in Form von Kieserit nach DD WP 116210 vorgeschlagen, durch Mitverarbeitung von Carnallit-Rohsalzen einen sehr hohen, mindestens 200 g/l MgCl_2 betragenden Magnesiumchloridgehalt in den Kreislaufösungen zu realisieren. Unter diesen Bedingungen löst sich nur wenig Sulfat aus dem Rohsalz auf. Jedoch macht dieses Verfahren wegen der bei hohen MgCl_2 -Gehalten eintretenden Qualitätsverschlechterungen des KCl-Kristallinates ein zusätzliches kostenaufwendiges Umlösen des KCl-Kristallinates zur NaCl-Abtrennung, also einen zweiten Heißlöseprozeß erforderlich oder es müssen erhebliche Verluste an Kaliumchlorid durch den erforderlichen Deckprozeß in Kauf genommen werden. Enthält das polymineralische Rohsalz neben Kieserit und Glaserit oder Kainit, so wird zwar das Auflösen des Kieserits durch den hohen MgCl_2 -Gehalt unterbunden, der Auflösungsprozeß des Kainits wird dadurch nur unwesentlich beeinflusst, der des Glaserits wird dagegen sogar gefördert. Für solche Bedingungen wurde nach DD WP 146820 ein Verfahren vorgeschlagen, welches bei hohen MgCl_2 -Gehalten im Lösungskreislauf arbeitet, den aus dem Glaserit beziehungsweise Kainit stammenden

Sulfatanteil durch ein Entsulfatisierungsverfahren entfernt und für eine im Gesamtverfahren integrierte Kaliumsulfatherstellung nützt. Dieses Verfahren ist jedoch kompliziert und sehr empfindlich gegen Schwankungen des Gehaltes an Sulfaten im Rohsalz. Ein weiterer Verfahrensvorschlag (US PS 4129642) sieht zur Lösung des Problems vor, daß in Lösung gegangene Sulfat in Form schwerlöslicher Doppelsalze wie Langbeinit heiß zu entfernen. Wegen der bekannten Kristallisationsverzögerungen des Langbeinites sind jedoch erhebliche verfahrenstechnische Aufwendungen in Form von Reaktionsraum und zusätzlichen Klärflächen erforderlich, so daß der Realisierung große technische und ökonomische Probleme entgegenstehen. Zudem arbeitet dieses Verfahren auch bei hohen MgCl_2 -Gehalten mit den genannten Nachteilen. Deshalb wird von einem NaCl -angereicherten Rohsalz ausgegangen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein technisch einfaches und wirtschaftliches Verarbeitungsverfahren für Kalirohsalze mit leichtlöslichen Sulfatanteilen zu schaffen, welches die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet und gegen Schwankungen der Rohsalzzusammensetzung in weiten Grenzen unempfindlich ist und als weiteres Ziel der Erfindung prinzipiell eine Nutzung des an sich wertvollen Sulfates zur Herstellung chloridfreier Düngemittel erlaubt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung muß die technische Aufgabe lösen, die Anreicherung des beim Heißlöseprozeß in Lösung gegangenen Sulfates in den Kreislaufösungen des Heißlöseprozesses zuverlässig zu verhindern beziehungsweise den Gehalt der heißen und kalten Lösungen an Sulfationen stabil unter der für die sekundäre Sulfatausscheidung erforderlichen Grenzkonzentration zu halten. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Hartsalzverarbeitung durch Heißlösen mit einer Carnallitgewinnung durch Aussolen in der Weise gekoppelt wird, daß durch Aussolen gewonnene Solen mit den Komponenten KCl , NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 und H_2O und einem Sulfatgehalt $< 25 \text{ g/l}$ in den Lösungskreislauf der Hartsalzverarbeitung übernommen und eine gleiche Menge MgSO_4 -reicherer Prozeßlösung (Mutterlauge) aus dem Lösungskreislauf der Hartsalzverarbeitung abgegeben und entweder in dieser Form einer weiteren Wertstoffgewinnung zugeführt wird oder nach Erhöhung des Magnesiumchloridgehaltes mittels Carnallit, vorzugsweise in einem weiteren Aussolprozeß und damit einhergehender Konzentrationserhöhung aus des Sulfates eine Wertstoffgewinnung, einschließlich des an sich wertvollen Sulfates erfolgt.

Es konnte gefunden werden, daß durch einen kontinuierlichen Zusatz von sulfatarmen, aber Magnesiumchlorid enthaltenden Solen in einer Menge von 10 bis 30% zur Löselaugung eines Hartsalzlöseprozesses sich trotz Auflösung der Sulfatminerale insbesondere von Glaserit und teilweise von Kieserit und Kainit aus dem verarbeiteten Rohsalz solche MgSO_4 -Anreicherungen im Lösungskreislauf, die zu MgSO_4 -Übersättigungen in gefährlicher Höhe und zur unkontrollierten Ausscheidung sulfatischer Doppelsalze in Form von Sulfatschlamm führen, sicher vermeiden lassen. Das im Löseprozeß aufgelöste Sulfat verläßt den Prozeßlaugenkreislauf kontrolliert und steuerbar über den ausgeführten Anteil Prozeßlösung (Mutterlauge), ohne daß unkontrollierte MgSO_4 -Anreicherungen auftreten können. Beim erfindungsgemäßen Verfahren resultiert also eine erhebliche Menge an überschüssiger Mutterlauge des Hartsalzlöseprozesses, die wegen ihres Wertstoffgehaltes weiterverarbeitet werden muß.

Die Aufarbeitung der ausgeführten Mutterlauge muß so gestaltet werden, daß das Kaliumchlorid und möglichst auch das an sich wertvolle Sulfat genutzt werden.

In seiner einfachsten Form besteht das erfindungsgemäße Verfahren aus einem üblichen Heißlöseprozeß der Hartsalze mit Lösungskreislauf. In diesen üblicherweise geschlossenen Lösungskreislauf werden sulfatarme, aus einer Solanlage stammende, Lösungen eingeführt und eine entsprechende Menge sulfatreicherer Mutterlauge ausgeführt.

Diese ausgeführte Mutterlauge wird einer Gewinnung des Kaliumchlorids zugeführt. In Abhängigkeit vom Mineralbestand erfolgt die Einstellung des Magnesiumchloridgehaltes im Lösungskreislauf der Hartsalzverarbeitung. Da eine Unterdrückung der Auflösung einzelner Sulfatminerale durch extreme MgCl_2 -Gehalte der Lösung nicht erforderlich ist, sind Magnesiumchloridgehalte von 60 bis 150 g/l MgCl_2 günstig, da unter diesen Bedingungen ein ausreichend kaliumchloridreiches Kühlungskristallisat resultiert, welches zu seiner Verarbeitung auf hochprozentiges Kalidüngemittel keines Umlöseprozesses bedarf. Andererseits lösen sich bei dem genannten MgCl_2 -Gehalt im Lösungskreislauf sowohl der Glaserit als auch der Kainit zu 80 bis 95% und der Kieserit zu 20 bis 50% beim Heißlöseprozeß zusammen mit dem Kaliumchlorid aus dem Rohsalz auf und gelangen wie das Kaliumchlorid in die heiße Lösung und damit in den Lösungskreislauf.

Die Menge der abzuführenden sulfatreichen Lösung aus dem Lösungskreislauf richtet sich nach der Menge des aus dem Rohsalz ausgelösten Sulfates, den Konzentrationen der SO_4 -Ionen in den zuzuführenden beziehungsweise abgeführten Lösungen und berechnet sich aus der Beziehung

$$A = \frac{B}{C}$$

A = auszutauschende Lösungsmenge (m^3)

B = aufgelöste Sulfatmenge aus dem Rohsalz (kg)

C = SO_4 -Konzentrationsdifferenz (kg/m^3)

und ist um so geringer, je größer die Konzentrationsdifferenz zwischen abzuführender sulfatreicher und zuzuführender sulfatarmer Lösung ist. Dabei ist der Lösungsverlust durch anhaftende Lösungen an den Produktionsrückständen der Hartsalzverarbeitung zu berücksichtigen. Die ausgeführte Mutterlauge ist zum Zwecke der KCl -Gewinnung entweder einzudampfen oder für eine Carnallitversetzung verwendbar. Dabei kristallisiert das gelöste Kaliumchlorid aus. Sinnvoll wäre es, neben dem Kaliumchlorid unter bestimmten Bedingungen auch das Magnesiumsulfat in Form von Bittersalz ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

auszukristallisieren. Dieser im wesentlichen bekannte Kristallisationsprozeß erfordert zur Erreichung optimaler Kristallisationsbedingungen einen Magnesiumchloridgehalt in der zu kühlenden Lösung $> 200 \text{ g/l MgCl}_2$.

Dafür ist ebenfalls eine Carnallitzerersetzung ein geeigneter Prozeß. Diese kann erfolgen durch:

- Aufsättigung mit Carnallitgestein, wobei insbesondere sulfathaltige Carnallitgesteine noch unter geeigneten Bedingungen zu einer weiteren Zunahme der MgSO_4 -Konzentration führen und günstigere Sulfatausbeuten bei der nachfolgenden Tiefkühlung bewirken
- Aufsättigung mit Carnallitkristallit in einer ülichen Carnallitzerersetzung
- Aufsättigung mit Carnallitgestein und nachfolgende Aufsättigung mit Carnallitkristallit.

Das Aufsättigen mit Carnallitgestein kann durch einen Solvorgang unter Tage geschehen. Dadurch entsteht ein komplexes Gesamtverfahren, welches flexibel ist, nicht an einen einzigen Produktionsstandort gebunden ist und eine Nutzung der Sulfatkomponente des polymineralischen Hartsalzes prinzipiell zuläßt. Aus dem Bittersalz läßt sich leicht und auf bekanntem Wege Kaliumsulfat erzeugen, welches als chloridfreies Kalidüngemittel besonders begehrt ist. Die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfordert keine besonderen Prozeßstufen außer Einrichtungen zum Lösungsaustausch am Standort der Heißverlösung der polymineralischen Hartsalzverarbeitung. Das ist ein großer Vorteil gegenüber bekannten Verfahrensvorschlägen. Die mögliche, aber zwingend erforderliche, Entsulfatisierung, vorzugsweise durch Behandlung der Lösung mit Carnallit, und die Gewinnung des Magnesiumsulfates und dessen Verarbeitung zu Kaliumsulfat kann an Produktionsstandorten erfolgen, an denen Carnallit vorhanden ist und die Sulfatnutzung erfolgen kann.

Die Erfindung wird an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Aus 100t polymineralischem Hartsalz der Zusammensetzung 19,0% KCl, 3,9% K_2SO_4 , 1,1% Na_2SO_4 , 6,0% MgSO_4 , 0,5% MgCl_2 , 66,1% NaCl, 2,0% CaSO_4 , 1,4% H_2O werden durch Auslösen mit einer 115°C heißen Löselaug nach bekanntem Verfahren 95% des Kaliumchlorids, 90% des Glaserits und 30% des Magnesiumsulfates aufgelöst. Durch die Sulfatauflösung steigt die Menge des Magnesiumsulfates um 5,05t an, gleichzeitig werden 2,6t Magnesiumchlorid in Magnesiumsulfat umgewandelt. Zur Unterschreitung eines maximal zulässigen Magnesiumsulfatgehaltes im Lösungskreislauf von 65g/l MgSO_4 wird eine Menge von 112m³ Mutterlauge mit 65g/l MgSO_4 und 100g/l MgCl_2 aus dem Lösungskreislauf entfernt und durch Zuführung von 112m³ Lösung mit 20g/l MgSO_4 und 123g/l MgCl_2 -Gehalt ersetzt. Die zuzuführende Lösung kann aus einer benachbarten Carnallitlagerstätte nach bekanntem Verfahren gewonnen werden. Die aus dem Lösungskreislauf ausgeführte Mutterlauge (112m³ Abstoßlösung mit der Zusammensetzung 65g/l MgSO_4 , 100g/l MgCl_2 , 111g/l KCl, 140g/l NaCl, 860g/l H_2O) bei 30°C mit 112,4t Carnallit der Zusammensetzung 23,0% KCl, 6,5% NaCl, 32,5% MgCl_2 , 38,0% H_2O zersetzt. Dabei bilden sich 159,1m³ Zersetzungslösung mit 300g/l MgCl_2 , 46g/l MgSO_4 , 50g/l KCl, 29g/l NaCl, 874g/l H_2O , sowie ein Zersetzungskristallit von 30,3t KCl und 18,2t NaCl.

Ausführungsbeispiel 2

Die Prozeßführung erfolgt analog Beispiel 1. Die ausgeführte Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat enthaltende Mutterlauge wird als Lösungsmittel in einer weiteren Carnallitsolung verwendet. Die Lösung wird zunächst auf 85°C erwärmt und als Lösemittel in eine in einer Carnallitlagerstätte angelegte Solkammer eingebracht. Im Kontakt mit dem aus 52% Carnallit, 9% Kieserit, 2% Anhydrit und 37% Halit bestehendem Carnallitgestein bildet sich eine Sole der Zusammensetzung 78g/l MgSO_4 , 205g/l MgCl_2 , 102g/l KCl, 66g/l NaCl, 844g/l K_2O , die mit 60°C austritt. Durch Kühlung auf 25°C und Zusatz von 50t Carnallitkristallit der Zusammensetzung 31,3% MgCl_2 , 19,8% KCl, 6,5% NaCl, 42,1% H_2O werden 15,7t KCl und 7,5t NaCl als Kristallit erhalten. Die resultierenden 125m³ Mutterlauge mit 300g/l MgCl_2 und 69g/l MgSO_4 -Gehalt werden nach ihrer Vermischung mit 16m³ Umsetzungslösung aus der nachfolgenden Konvertierung des Bittersalz-KCl-Gemisches zu Schönit der Zusammensetzung mit 73g/l MgSO_4 , 189g/l MgCl_2 -Gehalt auf –5°C abgekühlt. Es kristallisieren 13,1t $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und 4,1t KCl aus. Nach der Kristallisatabtrennung verbleiben 128m³ entsulfatisierte Lösung mit 26g/l MgSO_4 , 308g/l MgCl_2 , 22g/l KCl, 25g/l NaCl und 894g/l H_2O .

Aus 36m³ dieser Lösung und 76m³ einer bei der Reinigung von KCl-NaCl-Kristalliten anfallenden Decklösung der Zusammensetzung 17g/l MgSO_4 , 35g/l MgCl_2 , 110g/l KCl, 205g/l NaCl, 860g/l H_2O werden 112m³ Rückföhrlösung mit 20g/l MgSO_4 , 123g/l MgCl_2 , 82g/l KCl, 147g/l NaCl, 870g/l H_2O synthetisiert und in den Lösungskreislauf der Hartsalzverarbeitung zurückgeföhrte. Aus den 13,1t Bittersalz werden 6,8t Kaliumsulfat nach bekanntem Verfahren gewonnen.