

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **280 742 A1**4(51) C 01 D 5/06
C 05 D 1/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D / 326 964 7

(22) 29.03.89

(44) 18.07.90

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

(72) Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Schübl, Herbert, Dipl.-Ing.; Klama, Manfred, DD

(54) Verfahren zur Gewinnung und Verwertung von doppelsulfathaltigen Salzkrusten

(55) Verfahren; Doppelsulfate; Salzkrusten; Prozeßwasser; Eindampfanlagen; Rückgewinnung; Kaliumsulfat; Spüllösung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung und Verwertung von doppelsulfathaltigen Salzkrusten aus Eindampfanlagen der Kaliindustrie. Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht in der Vermeidung von Wertstoffverlusten bei der Beseitigung doppelsulfathaltiger Salzkrusten in Eindampfanlagen sowie in der vollständigen Verwertung der Krusteninhaltsstoffe. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die verkrusteten Teile der Apparatur mit einem Teil des Prozeßwassers bei Temperaturen zwischen 50 und 90 °C gefüllt werden und die so gewonnene Spüllösung in dosierter Menge dem Prozeßwasser des Kaliumsulfatprozesses zugemischt wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung und Verwertung von doppelsulfathaltigen Salzkrusten durch Auflösen in Wasser und Gewinnung einer kalium-, magnesium- und sulfathaltigen Spüllösung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die verkrusteten Teile der Apparatur mit einem Teil des für den Kaliumsulfatprozeß vorgesehenen Prozeßwassers gefüllt, bei Temperaturen zwischen 50 und 90°C die Krusten gelöst, eine K-, Mg- und SO_4 -haltige Spüllösung mit einer Dichte zwischen 1,060 und 1,12 g/cm³ gewonnen und in der nachfolgenden Betriebsperiode in einer solchen Relation dem Prozeßwasser des Kaliumsulfatprozesses zugemischt wird, daß eine Mischung mit einer Dichte bis maximal 1,050 g/cm³ resultiert, welche anstelle von reinem Wasser dem Kaliumsulfatprozeß als Umsetzungsmedium zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mischungsdichte vorzugsweise 1,035 g/cm³ beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung und Verwertung von doppelsulfathaltigen Salzkrusten aus Eindampfanlagen, wobei unter Doppelsulfaten kaliumhaltige Verbindungen wie Langbeinit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{MgSO}_4$), Kainit ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75 \text{H}_2\text{O}$), Leonit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) oder dessen Umwandlungsprodukt Schönit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) zu verstehen sind, welche neben Kaliumchlorid oder Carnallit als Krusten in Eindampfanlagen sich ablagern und periodisch entfernt werden müssen. Das Verfahren ist vorzugsweise anwendbar bei der Kaliumsulfatherstellung aus Magnesiumsulfat und Kaliumchlorid mit anschließender Weiterverarbeitung der MgCl_2 -haltigen Prozeßlösungen des Kaliumsulfatprozesses durch Eindampfen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren der Gewinnung und Verwertung von doppelsulfathaltigen Salzkrusten können sowohl die Kaliumkomponente als auch die Sulfatkomponente solcher Salzkrusten zurückgewonnen und kostengünstig im vorgeschalteten Kaliumsulfatprozeß verwertet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Salzkrusten setzen sich im Laufe der Betriebszeit in allen Apparaten einer Kalifabrik ab und müssen periodisch in regelmäßigen oder unregelmäßigen Abständen entfernt werden. Meistens handelt es sich dabei um sulfatfreie Krusten aus KCl und NaCl, die sich insbesondere im heißen Teil des Kaliverarbeitungsprozesses und besonders in den Kühlanlagen absetzen und nach Erreichen bestimmter Verkrustungsstärken entfernt werden müssen. Das geschieht beispielsweise in den sogenannten Spülpausen durch Auflösen mit ungesättigter heißer Löselösung und nachfolgendes Auskristallisieren beim Abkühlen der gewonnenen teilgesättigten heißen Spüllösungen. Auch das Auflösen kaliumchloridhaltiger Salzkrusten mit Wasser ist allgemein üblich.

Die dabei gewonnenen kaliumhaltigen Spüllösungen müssen entweder als Deckwasser im Deckprozeß verwendet, oder das Wasser muß durch Verdampfung entfernt werden. Bei der Reinigung von Eindampfanlagen anfallende Wässer werden in der Regel bis zum Erreichen einer Mindestkonzentration an Salzen oder durch mehrmaligen Einsatz aufkonzentriert. Danach werden durch Verdampfen des Wassers die aufgelösten Wertstoffe wiedergewonnen, beispielsweise durch Zumischen von anteiligen Spülwassermengen zur einzudampfenden Lösung. Auch das mechanische Entfernen von Salzkrusten ist in der Kaliindustrie in Anwendung. So werden seit langem Krusten von Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) von den Kühlrohren durch mechanische Schabevorrichtungen entfernt.

In Eindampfanlagen setzen sich sowohl in den Ausdampfkörpern, Umlaufleitungen sowie den Heizrohren beim Eindampfen von sulfathaltigen Lösungen aus einem Kaliumsulfatprozeß mitunter erhebliche Mengen von Doppelsalzen ab. Diese können sowohl das Kalium und das Magnesium als Kation im Sulfat enthalten (zum Beispiel Langbeinit) oder nur das Magnesium (zum Beispiel Kainit). Daneben sind in den Salzkrusten fast immer mehr oder weniger große Anteile Chloride (KCl, Carnallit) enthalten. Das mechanische Entfernen der Krusten und die Zurückführung der gewonnenen Salze in den Prozeß der Kaliumsulfatherstellung scheidet aus, da die Salzkrusten an verschiedenen schwer zugänglichen Stellen der Apparatur auftreten. Es verbleibt daher nur das Auflösen durch Wasser und die Einspeisung des Spülwassers in den Eindampfungsprozeß als Gewinnungsmethode. Wegen der geringen Löslichkeit beziehungsweise Lösegeschwindigkeit sulfatischer Doppelsalze im Wasser fallen große Mengen niedrigkonzentrierter Spülwässer an, deren Einspeisen in die Eindampfanlage aber sehr teuer und energieaufwendig wäre. Aus diesem Grunde lohnt eine Wertstoffrückgewinnung aus Spülwässern durch Eindampfen nicht. Spüllösungen aus Eindampfanlagen mit wechselnden K-Mg-Cl- SO_4 -Relationen werden bisher nicht im Kaliumsulfatherstellungsprozeß verwendet. Zum Stand der Technik gehört zwar die Verwendung von Kaliumsulfatlösung anstelle von Wasser für die Umsetzung von Schönit zu Kaliumsulfat (DD WP 212724). Dabei entspricht die Ionenrelation K: SO_4 im Zusetzungsmedium der des Kaliumsulfates (2:1 Mol), was bei Spüllösungen nicht der Fall ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Vermeidung der Werkstoffverluste bei der Beseitigung doppelsulfathaltiger Salzkrusten in Eindampfanlagen und die vollständige Verwertung der Krusteninhaltsstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung besteht in der vollständigen Entfernung von Salzkrusten sowie der Nutzung der Krusteninhaltsstoffe zur Kaliumsulfatherstellung und damit deren Verwertung bei Vermeidung energie- und kostenaufwendiger Eindampfungsschritte.

Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst

- durch das periodische Füllen der verkrusteten Teile der Apparatur mit einem Teil des Prozeßwassers des Kaliumsulfatprozesses,
- die Auflösung der Krusten zu einer ungesättigten Lösung, mit einer Dichte von 1,060 bis 1,12 g/cm³, deren Gehalte an Kalium, Magnesium, Chlorid und Sulfat dem Verhältnis der festen Einfach- und Doppelsalze in den Krusten entspricht,
- die Zwischenstapelung der gewonnenen, ungesättigten Spüllösung und deren Beimischung zum Prozeßwasser für den Kaliumsulfatprozeß in einer solchen Relation, daß die Mischung eine Dichte < 1,050 g/cm³ hat.

Überraschend wurde gefunden, daß sich die beim Auflösen der verkrusteten Apparaturen bildenden Spüllösungen, deren Relation K:Mg:SO₄:Cl vor allem durch Doppelsulfate stark von der Ionenrelation des Kaliumsulfates abweichend ist und außerdem noch erhebliche Anteile an Mg- und Chloridionen aufweist, in bestimmten Anteilen zum Prozeßwasser zugesetzt werden können, wobei der Gehalt an Wertstoffen direkt und nahezu vollständig als Kaliumsulfat wiedergewonnen werden kann. Es wurde gefunden, daß die sich innerhalb eines Zyklus von mehreren Tagen im laufenden Betrieb der Eindampfanlage sich bildenden Krusten mit einem Teil der für die Kaliumsulfatherstellung erforderlichen Prozeßwassermenge aufgelöst werden können, wenn nach mehrtägigem Betrieb die Eindampfanlage vollständig abgelassen, mit Wasser aus dem Prozeßwassertank aufgefüllt, anschließend bei Temperaturen von 50 bis 90°C im Verlauf mehrerer Stunden, abhängig von Art und Umfang der Verkrustung, aufgelöst und auf diese Weise eine an Kalium- und Magnesiumsulfat ungesättigte, teilweise chloridhaltige Lösung gewonnen wird. Diese Lösung hat eine Dichte zwischen 1,060 bis 1,12 g/cm³ und wird aus der Eindampfanlage abgelassen und während des folgenden mehrtägigen Betriebszeitraumes der Kaliumsulfatanlage dem Prozeßwasser in einem bestimmten Anteil, der nach der Dichte reguliert werden kann, zugemischt und die Mischung anstelle von reinem Prozeßwasser in die Kaliumsulfatumsatzung eingespeist. Dabei kann die Spülwasserzumischung je nach Anfallmenge und Dichte der Spüllösung in der folgenden Betriebsphase der K₂SO₄-Erzeugung über einen längeren oder kürzeren Zeitraum erfolgen. Bis zur Dichte von 1,050 g/cm³ in der Mischung aus Spüllösung und Wasser treten dabei überraschend keinerlei negative Beeinflussungen des Kaliumsulfatprozesses ein. Oberhalb dieser Grenze, das heißt bei forcierter Einspeisung des Spülwassers in einem verkürzten Zeitraum, können aufgrund des hohen Gehaltes an Mg und SO₄ chemische und durch Aussalzung feinster Keime auch physikalische Qualitätsbeeinträchtigungen hervorgerufen werden, welche sicher vermieden werden können, wenn die Relation Spüllösung:Wasser so eingestellt wird, daß eine Dichte von 1,035 bis maximal 1,050 g/cm³ resultiert. Bis herab zur Mischungsdichte 1,0 g/cm³ (Wasser) ist ein stufenloses Vermischen möglich. Die Erfindung wird in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

Hierzu Figur 1

Eine Eindampfanlage, bestehend aus Heizkörper 1, Ausdampfkörper 2, Umwälzleitung 3 und Umwälzpumpe 4 wird nach längerer Betriebsperiode mit Ausbildung von Salzkrusten der Salze Kainit, Langbeinit und Sylvit außer Betrieb genommen und der Suspensionsinhalt durch Öffnen des Ventils 10 abgelassen. Aus dem Behälter 6, der mit dem Vorratsbehälter 5 für warmes Prozeßwasser in Verbindung steht und durch ein Ventil 1 abgesperrt werden kann, wird über die Pumpe 8 warmes, lösefähiges Wasser über die Rohrleitung 9a in den Ausdampfkörper 2 bis zur Erreichung des Maximalfüllstandes gepumpt und intern durch die Pumpe 4 oder zusätzlich extern über die Pumpe 8 und die Rohrleitung 9a und den Behälter 6 umgewälzt, wozu das Ventil 12 zu öffnen ist. Die gesamten Salzkrusten werden gelöst und eine Lösung mit einer Dichte von 1,06 bis 1,12 g/cm³ erhalten. Nach Entleeren aller Teile der Eindampfanlage befindet sich diese Lösung im Behälter 6 und die Eindampfanlage ist wieder betriebsbereit. Dem aus dem Behälter 5 und die Pumpe 7 abgepumpte Prozeßwasser für den Kaliumsulfatprozeß wird nun der Anteil der im Behälter 6 befindlichen kalium-, magnesium- und sulfathaltigen Spüllösungen beigemischt, dessen Größe nach der sich einstellenden Dichte hinter der Pumpe 7 reguliert wird. Als Sollwert der Prozeßwasserdichte wird 1,035 g/cm³ eingestellt. Eine Dichteschwankung bis maximal 1,050 g/cm³ ist zulässig. Die Dichte wird durch Einstellung der Ventile 3 und 4 reguliert, Ventil 15 bleibt geschlossen. Überschüssiges zufließendes Warmwasser fließt aus dem Behälter 5 über den Überlauf 16 ab.

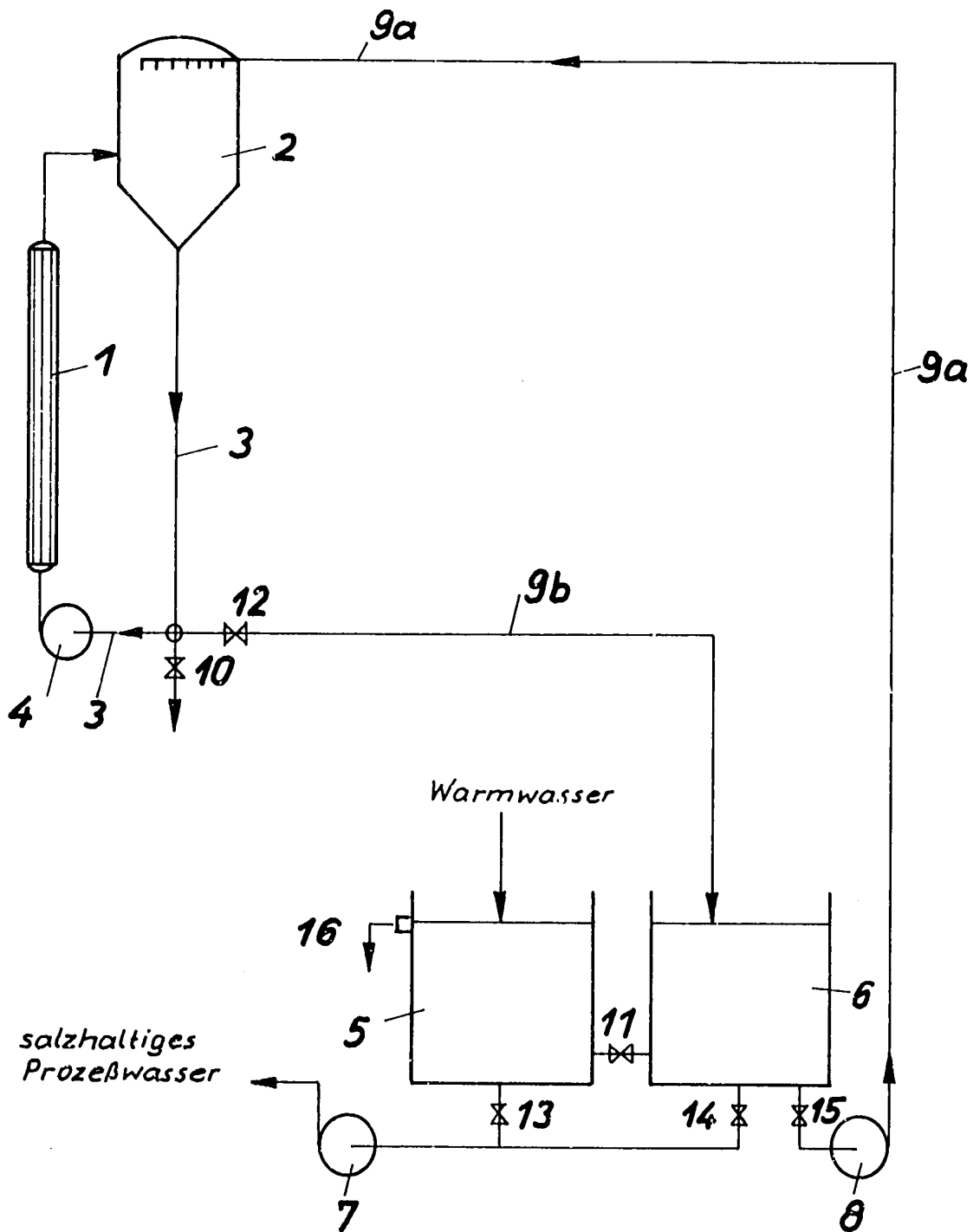


Fig. 1