



PATENTSCHRIFT 141 018

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 141 018 (44) 09.04.80 Int. Cl.³ 3 (51) C 05 D 1/00
C 05 D 5/00

(21) WP C 05 D / 208 074 (22) 26.09.78

(71) siehe (72)

(72) Emons, Hans-Heinz, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schnabel, Heinz,
Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Mühlberg, Heinz, Dr.rer.nat.
Dipl.-Chem.; Rosek, Lothar, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Friedrich Seemann, VEB Kombinat KALI, 54 Sondershausen

(54) Verfahren zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln
aus thermisch behandeltem Carnallit

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln aus thermisch behandeltem Carnallit, der entweder durch Kristallisation aus Carnallitsolen (sogenannter künstlicher Carnallit) oder durch Aufbereitung bergmännisch geförderten Carnallits gewonnen wird, dient dem Ziel, ein Düngemittel mit einem Nährstoffverhältnis $K_2O : MgO$ von 4 : 1 ... 8 : 1 zu erzeugen. Dem thermisch entwässerten, teilweise entwässerten, gespaltenen, teilweise gespaltenen oder Mischungen aus ihnen werden dem gewünschten Nährstoffverhältnis entsprechend ein hochprozentiges Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatdüngemittel zugesetzt. Die Entwässerung erfolgt im Temperaturbereich von 100 ... 400 °C (vorzugsweise jedoch bei 200 °C) und die Spaltung im Temperaturbereich oberhalb 400 °C. Dem Carnallit kann das feuchte oder getrocknete hochprozentige Kalidüngemittel vor oder nach dem Spalt- oder Entwässerungsprozeß zugesetzt werden. Die Reaktion erfolgt nach den bekannten Prinzipien der Strom- oder Wirbelschichttrocknung. Die Ausgangskomponenten besitzen einen Reinheitsgrad von 80% und mehr.



Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln aus thermisch behandeltem Carnallit

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln aus thermisch behandeltem Carnallit, der entweder durch Kristallisation aus Carnallitsolen (sogenannter künstlicher Carnallit) oder durch Aufbereitung bergmännisch geförderten Carnallits gewonnen wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

In zunehmendem Maße gewinnen Kalium-Magnesium-Düngemittel an Bedeutung.

Die gegenwärtig bekannten Kalium-Magnesium-Düngemittel basieren auf dem Vorkommen sulfatischer Minerale und sind deshalb in ihrer Herstellbarkeit vom Aufkommen der Lagerstätte abhängig und begrenzt. Neben diesem Nachteil, der auch den erheblichen Preis hervorruft, liegen diese Düngemittel wie Kamex, Emgekali, Reformkali u.a. entweder im Nährstoffverhältnis $K_2O : MgO$ nicht in dem von der Landwirtschaft geforderten Bereich von 4 : 1 ... 8 : 1 oder im K_2O -Gehalt zu niedrig.

Z.B.:

Düngemittel	Nährstoffverhältnis			K_2O -Gehalt (%)
	K_2O	:	MgO	
Kamex	11,4	:	1	38 ... 42
Emgekali	7,0	:	1	33 ... 37
Reformkali	2,9	:	1	26 ... 30

Versuche, den in großer Menge und kostengünstig verfügbaren Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln zu nutzen, scheiterten bisher an seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere seiner starken Neigung zur Wasseraufnahme und dem daraus resultierenden Zusammenbacken und Verklumpen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein Kalium-Magnesium-Düngemittel mit einem Nährstoffverhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{MgO}$ von 4 : 1 ... 8 : 1 zu erzeugen, das vorstehende Nachteile nicht mehr besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß Carnallit unter bestimmten thermischen Bedingungen in eine Form überführt werden kann, die die chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sich bisher nachteilig auf die Verarbeitung zu einem Kalium-Magnesium-Düngemittel auswirkten, nicht mehr aufweist.

Ein solcher thermisch behandelter Carnallit bildet unter Abspaltung von Wasser und teilweise Zersetzung der Magnesiumchloridkomponente an seiner Kristalloberfläche eine inhygroscopische Schicht, wird rieselfähig und kann im Zusammenhang mit einem hochprozentigen Kalidüngemittel (Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatdüngemittel) zu Kalium-Magnesium-Düngemittel, die den Forderungen der Landwirtschaft entsprechen, verarbeitet werden.

Bei vollständiger thermischer Spaltung der Magnesiumchloridkomponente entsteht ein Endprodukt aus Kaliumchlorid und Magnesiumoxid, das gleichfalls mit einem hochprozentigen Kalidüngemittel zu Kalium-Magnesium-Düngemittel verarbeitet werden kann.

Die Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln mit Hilfe von teilweise entwässertem, entwässertem, teilweise gespaltenem, gespaltenem Carnallit kann nach nachstehenden Verfahrensprinzipien erfolgen:

Verfahrensprinzip 1

Dem Carnallit wird vor oder nach dem Entwässerungsprozeß das feuchte oder getrocknete hochprozentige Kalidüngemittel dem gewünschten Nährstoffverhältnis entsprechend zugemischt. Die teilweise bzw. vollständige Entwässerung des reinen Carnallits oder des Mischgutes erfolgt nach bekannten Verfahren der Wirbelschicht oder in einem geeigneten Stromtrockner.

Die Wahl der Reaktionsparameter beeinflusst die Spaltung der Magnesiumchloridkomponente. Im Temperaturbereich von 100 ... 400 °C, vorzugsweise bei 200 °C, und genügend hoher Strömungsgeschwindigkeit der Treibgase (heiße Luft, Rauch oder Inertgase) kann der Spaltgrad kleiner als 10 % gehalten werden. Das abgespaltene Wasser und die geringe Chlorwasserstoffmenge werden in einem nachgeschalteten Abscheider aus den in die Atmosphäre tretenden Gasen entfernt. Die industriemäßige Aufarbeitung des Chlorwasserstoffes ist auf Grund der anfallenden geringen Mengen nicht erforderlich.

Verfahrensprinzip 2

Der Carnallit wird unter Abspaltung von Wasser und einer unvermeidlichen Chlorwasserstoffmenge teilweise oder vollständig entwässert (analog Verfahrensprinzip 1).

Nach dem Entwässerungsprozeß wird der Carnallit in einem nachgeschalteten Spaltreaktor (Wirbelschicht- oder Stromreaktor) thermisch bei oberhalb 400 °C teilweise oder vollständig gespalten. Die in den aus dem Reaktor austretenden Gasen enthaltene Chlorwasserstoffsäure wird durch geeignete adiabatische und isotherme Sorptionsverfahren abgeschieden und in industriell verwertbare Chlorwasserstoffsäure überführt.

Das Spaltgut wird in einem Strom- oder Wirbelschichttrockner unter Zumischen von feuchtem oder trockenem hochprozentigen Kalidüngemittel, dem gewünschten Nährstoffverhältnis entsprechend, gekühlt. Als Kühlmittel wird Luft oder Inertgas verwendet, das in den Spalt- bzw. Trockenprozeß zurückgeführt werden kann.

Das nach Verfahrensprinzip 1 und 2 entstandene Kalium-Magnesium-Düngemittel kann durch bekannte Verfahren der Klassierung und mechanischen Kornvergrößerung in handelsübliche Kornklassen überführt werden.

Ausführungsbeispiele

Das Verfahren zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln aus thermisch behandeltem Carnallit soll an zwei nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

1. Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln aus einem teilweise entwässertem Carnallit und einem Kaliumchlorid-düngemittel mit 60 % K_2O .

Nach Verfahrensprinzip 1 werden 100 t Carnallit entweder durch Kristallisation aus Carnallitsolen (sogenannter künstlicher Carnallit) oder durch Aufbereitung bergmännisch geförderten Carnallitits (Reinheitsgrad von 80 %) der Zusammensetzung:

21,52 t Kaliumchlorid
 27,44 t Magnesiumchlorid
 31,04 t H_2O
 20,00 t Natriumchlorid (einschließlich sonstiger Verunreinigungen)

bei 200 °C teilweise entwässert.

100 t dieses Entwässerungsproduktes enthalten:

29,62 t Kaliumchlorid
 34,05 t Magnesiumchlorid
 1,60 t Magnesiumoxid
 7,15 t Wasser
 27,58 t Natriumchlorid

und werden mit 106,45 t Kaliumchlorid-Düngemittel mit 60 % K_2O gemischt.

100 t des entstandenen Kalium-Magnesium-Dünger enthalten:

63,31 t Kaliumchlorid
 16,59 t Magnesiumchlorid
 0,78 t Magnesiumoxid
 3,51 t Wasser
 15,81 t Natriumchlorid

Es ist ein Kalium-Magnesium-Düngemittel mit 40 % K_2O und einem Nährstoffverhältnis $K_2O : MgO$ von 5,13 : 1 entstanden.

2. Herstellung von magnesiumhaltigem Kalidüngemittel aus vollständig gespaltenem Carnallit und einem Kalidüngemittel mit 60 % K_2O

Nach Verfahrensprinzip 2 wird der unter Verfahrensprinzip 1 aufgeführte Carnallit in einem Strom- oder Wirbelschichtreaktor nach vorheriger Entwässerung vollständig in KCl und MgO gespalten.

100 t dieses Spaltproduktes haben folgende Zusammensetzung:

37,63 t Natriumchlorid
 40,50 t Kaliumchlorid
 21,87 t Magnesiumoxid

Je nach Wahl der Reaktionsapparatur und der möglichen Verweilzeit erfolgt die Reaktion in einem Temperaturbereich oberhalb 400 °C.

Zu 100 t dieses Spaltproduktes werden 244,1 t Kalidüngemittel mit 60 % K_2O gemischt. 100 t des entstandenen magnesiumhaltigen Kalidüngers enthalten:

79,14 t Kaliumchlorid
 6,36 t Magnesiumoxid
 14,29 t Natriumchlorid
 0,14 t Magnesiumchlorid
 0,07 t Wasser

Es ist ein Kalium-Magnesium-Düngemittel mit 50 % K_2O und einem Nährstoffverhältnis $K_2O : MgO$ von 7,79 : 1 entstanden.

Bei Einsatz eines Kalidüngemittels mit 50 % K_2O entsteht unter analogen Bedingungen ein Kalium-Magnesium-Dünger mit 40 % K_2O und einem Nährstoffverhältnis $K_2O : MgO$ von 4,44 : 1.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kalium-Magnesium-Düngemitteln aus thermisch behandeltem Carnallit gekennzeichnet dadurch, daß zu thermisch entwässertem, teilweise entwässertem, gespaltenem oder teilweise gespaltenem Carnallit, der entweder durch Kristallisation aus Carnallitsolen (sogenannter künstlicher Carnallit) oder durch Aufbereitung bergmännisch geförderten Carnallits gewonnen wird oder Mischungen aus ihnen hochprozentige Kalidüngemittel (Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatdüngemittel) zugemischt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Entwässerung des Carnallits im Temperaturbereich von 100 ... 400 °C nach bekannten Verfahrensprinzipien vor oder nach der Vermischung mit dem Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatdüngemittel erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Spaltung des Carnallits nach bekannten Verfahrensprinzipien oberhalb 400 °C unter Vorschaltung einer Entwässerungsstufe ohne bzw. teilweiser oder vollständiger Zumischung des Kaliumchlorid- oder Kaliumsulfatdüngemittels erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 ... 3 gekennzeichnet dadurch, daß die Ausgangskomponenten Kaliumchlorid bzw. Kaliumsulfat und Carnallit einen Reinheitsgrad von 80 % und mehr besitzen und in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, daß wahlweise ein bestimmtes $K_2O : MgO$ -Verhältnis zwischen 4 : 1 ... 8 : 1 im Endprodukt erreicht wird.