



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 260 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 D 3/04
C 05 D 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

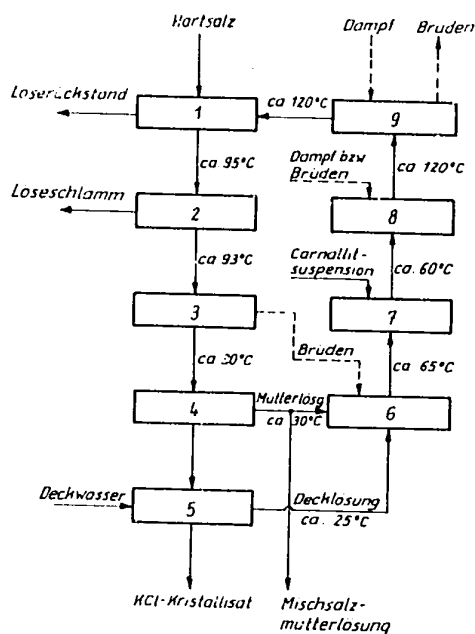
(21) DD C 01 D / 334 735 6 (22) 21. 11. 89 (44) 25. 04. 91

(71) VEB Kombinat KALI, Schacht II, O - 5400 Sondershausen, DE
(72) Döring, Günter, Dipl.-Chem.; Scherzberg, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Grüschow, Norbert, Dipl.-Chem.; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ing., DE
(73) VEB Kalibetrieb Südharz, O - 5400 Sondershausen, DE
(74) siehe (71)

(54) Verfahren zur kombinierten Verarbeitung von kieseritisch-anhydritischem Hartsalz und Carnallitsuspension

(55) Verfahren; Kombination; Carnallitsuspension; Carnallit; Carnallitsole; Hartsalz; Mischsalz; Kieserit; Heißverlösung

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur kombinierten Verarbeitung von kieseritisch-anhydritischem Hartsalz und Carnallitsuspension. Sie betrifft die Verarbeitung von Hartsalz und Carnallitsole aus einem Solprozeß zu Kalidüngemitteln. Erfindungsgemäß wird das durch Siebung des aus dem Solverarbeitungprozeß entstandenen Carnallit-NaCl-Kristallisates gewonnene feine NaCl-reiche und carnallitarmer Kristallisat gemeinsam mit Carnallitmutterlösung vermischt und als Carnallitsuspension in den Heißlöseprozeß des Hartsalzes eingespeist. Es wird ein doppelt positiver Effekt derart erreicht, daß sich der Kieserit auflöst und dessen Umwandlung in die gefürchteten Polyhalit/Syngenit-Schlämme unterbunden wird als auch dabei auf einfache Weise des Feincarnallit-NaCl-Kristallisat in Kaliumchlorid und Natriumchlorid getrennt werden kann. Fig. 1



Figur 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kombinierten Verarbeitung von kieseritisch-anhydritischem Hartsalz und Carnallitsuspension innerhalb eines Heißlöseprozesses, bestehend aus Heißverlösung, Heißklärung, Vakuumkühlung, Kristallisatabtrennung und nachfolgendem Deckprozeß sowie Verarbeitung der durch den bekannten Solprozeß gewonnenen Carnallitsole zu einem Carnallit-NaCl-Kristallisat, welches in einen feinen NaCl-reichen, carnallitarmen und einen groben, carnallitreichen Anteil durch Siebung aufgeteilt wird und zur Synthetisierung des Lösungsmittels für den Carnallititsolprozeß ein Teil der Mutterlösung des Heißlöseprozesses verwendet und die restliche Mutterlösungsmenge gemeinsam mit anfallender Decklösung als Löselösung für die Heißverlösung des Hartsalzes eingesetzt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß der NaCl-reiche feine Carnallitanteil in einer Menge von 30–40% der gesamten Carnallitkristallisatmenge zusammen mit Teilen der Carnallitmutterlösung aus dem Carnallitsoleverarbeitungsprozeß vermischt und in der Weise in den Heißlöseprozeß eingespeist wird, daß sich der KCl- und $MgCl_2$ -Anteil bei Lösetemperaturen von 85 bis 95°C vollständig auflösen und der NaCl-Anteil ungelöst den Prozeß als Löseschlamm verläßt und die Menge der aus dem Solprozeß entnommenen und dem Heißlöseprozeß zugeführten Stoffe so gewählt wird, daß der $MgCl_2$ -Gehalt der heißen Lösung im Bereich zwischen 210 und 260 g/l $MgCl_2$ aufrecht erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einführung der Carnallitsuspension in den Heißlöseprozeß durch Zumischen zur bereits vorgewärmten Mutterlösungs- und Decklösungsmischung erfolgt und die entstehende Mischlösung vor Einfuhr in die Löseapparatur auf ca. 120°C vorgewärmt und anschließend in einer isothermen Eindampfanlage das überschüssige Wasser ausgedampft wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einführung der Carnallitsuspension in den Heißlöseprozeß durch Zumischen zur Filtratlösung der Rückstands- und Schlammfiltration und anschließendes Aufwärmen des Gemisches auf die Temperatur der Heißverlösung erfolgt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verarbeitungsverfahren zur kombinierten Verarbeitung von kieseritisch-anhydritischem Hartsalz und Carnallitsuspension zu Kalidüngemittel, und ist geeignet zur Verarbeitung von anhydritreichen Kalirohsalzen mit einem Kieseritgehalt > 2,5 Prozent sowie einem Magnesiumchloridgehalt < 2,0 Prozent, ohne daß Prozeßstörungen durch Bildung von Doppelsulfaten eintreten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Anhydritische Hartsalze mit niedrigem Gehalt an Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$) werden nach dem Verfahren der heißen Verlösung (Heißlöseprozeß) ohne besondere Schwierigkeiten im Prozeß verarbeitet, wenn der Gehalt an Kieserit unterhalb der Verträglichkeitsgrenze für dieses Mineral liegt. Je nach Körnung des Kieserits, Höhe des Anteils an Anhydrit und dessen Körnung, aber auch je nach dem Anteil hochprozentiger Produkte (KCl 98) am Produktsortiment und anderen Einflußgrößen variiert die Verträglichkeitsgrenze für Kieserit zwischen 1,2 und 2,5 Prozent. Wird die Verträglichkeitsgrenze überschritten, so kommt es zur Bildung von sekundären Doppelsalzen, insbesondere Polyhalit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2 CaSO_4 \cdot 2 H_2O$) oder/und Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) mit dadurch bedingten Schwierigkeiten im Verarbeitungsprozeß, insbesondere im Heißklärprozeß. Gegenstand mehrerer Verfahrensvorschläge ist die Beseitigung des sich anreichernden Sulfates aus den Lösungen des Kreislaufprozesses durch verschiedene Verfahren der Entsulfatisierung oder aber durch Verdünnen des gelösten Sulfates mit geeigneten anderen Prozeßlösungen.

Diese Verfahren verursachen hohe zusätzliche Kosten oder sind an bestimmte Bedingungen gebunden. Nach DD WP 116210 ist ein Verfahren bekannt, nach dem die Verträglichkeitsgrenze für Kieserit bei kieseritisch-anhydritischen Rohsalzen wesentlich erhöht werden kann. Die technische Lösung besteht darin, durch eine Mitförderung carnallitischer Rohsalze einen höheren $MgCl_2$ -Gehalt der heißen Lösung zwischen 210 und 260 g/l zu gewährleisten, wobei der Anteil der Carnallitmitförderung um so größer sein muß, je größer der Anteil des eingeführten Deckwassers ist. Ohne Deckwassereinfuhr sind etwa 2% $MgCl_2$ erforderlich. Bei ausschließlicher Herstellung von Kaliumchlorid mit 60% K_2O erhöht sich die erforderliche $MgCl_2$ -Menge auf 9% $MgCl_2$ und mehr. Dabei wird das mit dem Rohsalz eingeführte Magnesiumchlorid in Form von Magnesiumchloridlösung ausgeführt, deren Unterbringung, Verwertung oder Beseitigung bei diesem Verfahren gelöst sein muß. Der Ersatz des Deckprozesses durch ein Umlöseverfahren führt zwar zur Verminderung des $MgCl_2$ -Abstoßes und damit zur Verringerung des notwendigen $MgCl_2$ -Gehaltes im Rohsalz auf etwa 2% $MgCl_2$, wird jedoch mit einer beträchtlichen Erhöhung des Wärmebedarfes durch das zweimalige Heißlösen erkauft.

Carnallitsole aus Carnallitlagerstätten durch selektives Heißsolen des Carnallitanteiles ist nach dem in DD WP 159423 beschriebenen Solverfahren zugänglich. Dabei wird der Carnallit durch Einwirkung einer heißen, KCl-armen und $MgCl_2$ -reichen Löselösung im untertägigen Hohlraum aufgelöst und über Bohrlöcher als heiße KCl-angereicherte Sole gewonnen. Die Verarbeitung dieser Carnallitsole zu Carnallitkristallisat ist in DD-WP 200020 beschrieben. Dabei wird unter Abkühlung und möglichst hohem Wasserentzug der untertätig gelöste Carnallit als Carnallit-NaCl-Kristallisat wieder auskristallisiert. Dieses Carnallit-Na-Kristallisat kann aufgrund und unter Nutzung der ausgeprägten Korngrößenunterschiede zwischen Carnallit und NaCl in einen groben carnallitreichen Anteil und einen feinen carnallitarmer, dafür NaCl-reichen Anteil zerlegt werden. Die Weiterverarbeitung dieses Feinanteiles unter Trennung von KCl und NaCl ist nach dem bisherigen Stand der Technik nur mit einem separaten Prozeß durch Zersetzen zu KCl und NaCl und anschließendes heißes Umlösen des KCl-NaCl-Gemisches möglich.

Nach DD-WP 144403 ist ein Verfahren bekannt, welches eine kombinierte Verarbeitung von bergmännisch und soltechnisch gewonnenem carnallithaltigem Kalirohsalz beinhaltet. Bei diesem Verfahren wird carnallithaltiges Kalirohsalz aus einem Bergbauprozess mit einer 50 bis 70°C heißen Carnallitsole und deren Vorwärmung auf die Temperatur des Heißlöseprozesses von etwa 95°C sowie üblicher heißer Löselösung kombiniert verarbeitet.

Dabei kommt es zu einem Austausch von bergmännisch gewonnenen Stoffen mit einem Solprozeß und umgekehrt, das heißt Kopplung einerseits über die Verwendung eines Teiles der vorgewärmten Mutterlösung als Lösemittel im Carnallitsolprozeß und andererseits über die Einführung einer heißen Carnallitsole als Teil des Lösemittels für den Heißlöseprozeß. Dieses Verfahren erfordert zu seiner Verwirklichung besondere günstige Standortverhältnisse, da außer dem Stoffaustausch auch ein intensiver Austausch von Wärmeenergie in Form heißer Lösungen bzw. Solen erfolgt, welcher bei getrennten Standorten beider Prozeßteile nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Verarbeitung von kieseritisch-anhydritischen Hartsalzen ohne störende Sekundärschlamm Bildung mit den damit verbundenen bekannten Nachteilen zu gewährleisten, bei gleichzeitiger Rationalisierung des Verarbeitungsverfahrens für Carnallitsole.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung ist die stabile Gewährleistung eines für die Vermeidung der Polyhalitbildung wesentlichen $MgCl_2$ -Gehaltes von 210–260 g/l $MgCl_2$ im Löseprozeß unter Vermeidung einer Carnallitmitföderung und damit eines zusätzlichen Anfalles abzustoßender $MgCl_2$ -Lösungen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die beim Klassieren des aus Carnallitsole auskristallisierten Kristallisates anfallende Suspension aus Feincarnallit und Natriumchlorid mit einer Korngröße $< 0,25$ mm und Carnallitmutterlösung als Traglösung in eingedickter Form in einen Heißlöseprozeß für Hartsalze eingeführt werden kann und dabei sowohl die Auflösung des Kieserits und dessen Umwandlung in Polyhalit/Syngenit unterbindet, als auch dabei auf einfache Weise in Kaliumchlorid und Natriumchlorid getrennt werden kann. Dieser doppelte positive Effekt führt einerseits zur Aufhebung der Verträglichkeitsgrenze an Kieserit im bergmännisch geförderten Hartsalz und bewirkt andererseits eine vollständige Trennung des Kaliumchloridanteiles des Carnallits und des Halit (NaCl)-Anteiles desselben ohne besondere Prozeßstufen im Hartsalzlöseprozeß selbst.

Ansonsten wäre dazu eine separate Carnallitzersetzung und ein separater Heißlöseprozeß (Umlösen) für das aus KCl und NaCl bestehende Zersetzungs-kristallisat erforderlich. Es ergibt sich noch ein dritter, sehr wesentlicher Vorteil. Während eine Carnallitmitföderung nach DD WP 116210 immer zu einem sehr starken Anfall von zu verwertenden oder zu beseitigenden Magnesiumchloridlösungen führt, entfällt diese beim erfindungsgemäßen Prozeß vollständig. Das aus dem Solprozeß in Form eines Gemisches aus Carnallitkristallen und Carnallitmutterlösung entnommene Magnesiumchlorid wird an den Solprozeß in Form von Mutterlösung des Hartsalzverarbeitungsprozesses mit 240 bis 290 g/l $MgCl_2$ -Gehalt wieder abgegeben und in diesem für das erforderliche Lösemittel mitverwendet, dessen Synthese erhebliche $MgCl_2$ -Mengen benötigt. Damit kommt es zu einem weitestgehenden Bilanzausgleich zwischen beiden Prozessen ohne erforderlichen $MgCl_2$ -Lösungsabstoß.

Für das aus Carnallitkristallisat und Carnallitmutterlösung bestehende Gemisch gibt es zwei Möglichkeiten für dessen Einführung in den Verarbeitungsprozeß des Hartsalzes.

Einerseits ist es möglich, die Suspension in die in den Kondensatoren der Vakuumkühlanlage vorgewärmte Löselösung einzuführen und damit KCl, NaCl und $MgCl_2$ größtenteils bereits in gelöster Form in die Löseapparatur einzuspeisen. Durch die Vorwärmung der Löselösung mit Dampf wird auch die zugeführte Suspension in der Mischung auf die Temperatur des Heißlöseprozesses erwärmt. Eine zweite, apparativ einfachere Möglichkeit ist andererseits die Einführung des Gemisches in Suspensionsform in die Rückstands- und Schlammfiltratlösungen vor deren Vorwärmung und Wiedereinführung in die Löseapparatur. Dadurch wird die für den Heißlöseprozeß erforderliche Wärmeeinfuhr ohne zusätzliche Prozeßstufen herbeigeführt und das Carnallitkristallisat gleichzeitig zersetzt und aufgelöst, während das Natriumchlorid in fester Form verbleibt und zusammen mit dem NaCl-Feinanteil des Hartsalzes als Schlamm ausgeschieden wird.

Die Einführung von Magnesiumchlorid und Wasser als Carnallitsuspension belastet die $MgCl_2$ - und Wasserbilanz des Heißlöseprozesses nicht negativ, da beide Komponenten mindestens in der zugeführten Höhe als Mutterlösung zur Lösemittelsynthesierung wieder ausgeführt werden. Wegen der durchweg niedrigeren Konzentration der Mutterlösung des Hartsalzprozesses im Vergleich zur zugeführten Suspension erfolgt ein positiver Beitrag zur Wasserfreiheit des Hartsalzlöseprozesses. Trotz dieser resultierenden positiven Wasserausfuhr aus dem Hartsalzprozeß kann der $MgCl_2$ -bedingte Anstieg des Wasserbedarfes im Deckprozeß des Vakuumkristallisates überwiegen, weil infolge der höheren $MgCl_2$ -Gehaltes im Löse- und Kühlprozeß der NaCl-Gehalt des Vakuumkristallisates zunimmt und folglich auch die für dessen Beseitigung im Deckprozeß erforderliche Wassereinführung. Der Bilanzausgleich kann durch zusätzliche Wasserausdampfung herbeigeführt werden. Die Menge des auszudampfenden Wassers ergibt sich aus der Differenz der durch den Stoffaustausch mit dem

Solprozeß bewirkt Wasserfreiheit und der vermehrten Zufuhr von Deckwasser. Die Wasserausdampfung ist entweder aus ungesättigter Löselösung oder aus Decklaugung möglich und nach bekannten Verfahren durchführbar. Die Erfindung wird durch zwei Beispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

(Hierzu Figur 1)

220t kieseritisch-anhydritisches Hartsalz der Zusammensetzung 4,2% MgSO_4 , 1,5% MgCl_2 , 20,0% KCl , 60,0% NaCl , 2,3% H_2O , 12,0% CaSO_4 und Unlösliches werden mit 73,3t Carnallitsuspension aus einem benachbarten Carnallitsolverarbeitungprozeß bestehend aus 22,2t Carnallit, 7,4t NaCl und 33m³ Carnallitmutterlösung mit 28g/l MgSO_4 , 398g/l MgCl_2 , 11g/l KCl , 9g/l NaCl , 880g/l H_2O kombiniert durch Heißverlösung 1 verarbeitet. Die Carnallitsuspension wird mit 420,5m³ Mischsalzmutterlösung (33g/l MgSO_4 , 272g/l MgCl_2 , 69g/l KCl , 41g/l NaCl , 872g/l H_2O) und 136,6m³ Decklösung (6g/l MgSO_4 , 50g/l MgCl_2 , 108g/l KCl , 200g/l NaCl , 865g/l H_2O) vermischt (Mischgefäß 7), nachdem diese im Gemisch in den Kondensatoren der Vakuumkühlanlage auf 65°C vorgewärmt wurden (Vorwärmung I, 6). Dabei löst sich der gesamte Carnallit und praktisch alles NaCl auf. Die Mischlösung wird auf etwa 120°C in dampfbeheizten Vorwärmern 8 aufgeheizt und stellt die Löselösung für das Hartsalz dar, dessen Verlösung 1 nach bekannten Löseverfahren in Troglösern dreistufig im Gegenstrom erfolgt. Zwischen Löselösungsvorwärmung 8 (Vorwärmung II) und Heißlöseprozeß 1 ist eine einstufige isotherme Eindampfungsanlage 9 geschaltet, in der isotherm und ohne Kristallisation Wasser ausgedampft wird. Die Menge des ausgedampften Wassers richtet sich nach der Wasserbilanz und hängt von der Höhe der Deck- und Spülwassereinführung und der Wasserausdampfung in der Vakuumkühlanlage ab, ebenso wird diese durch die Menge der zugeführten Carnallitsuspension beeinflusst und sinkt mit steigender Menge derselben. Der ausgedampfte Brüden kann in der Vorwärmung II ganz oder teilweise untergebracht werden. Obwohl der MgCl_2 -Gehalt des Hartsalzes nur 1,5% beträgt, da keine gezielte Carnallitmitförderung vorgenommen wird, resultiert aus dem Löseprozeß eine MgCl_2 -reiche Lösung, in der wegen der hohen MgCl_2 -Konzentration die unerwünschte Polyhalitschlammförmung unterbleibt. Es werden im Heißklärer 2649m³ 95°C heiße Lösung der Zusammensetzung 28g/l MgSO_4 , 230g/l MgCl_2 , 139g/l KCl , 77g/l NaCl , 807g/l H_2O erhalten. Als Verarbeitungsrückstände verlassen 132t Löserückstand bestehend aus 5,4t MgSO_4 , 2,7t MgCl_2 , 1,8t KCl , 93,8t NaCl , 9,9t H_2O , 18,6t Unl. und 66t Löseschlamm (2,2t MgSO_4 , 2,6t MgCl_2 , 2,1t KCl , 42,3t NaCl , 10,1t H_2O , 7,0t Unlösliches) den Prozeß.

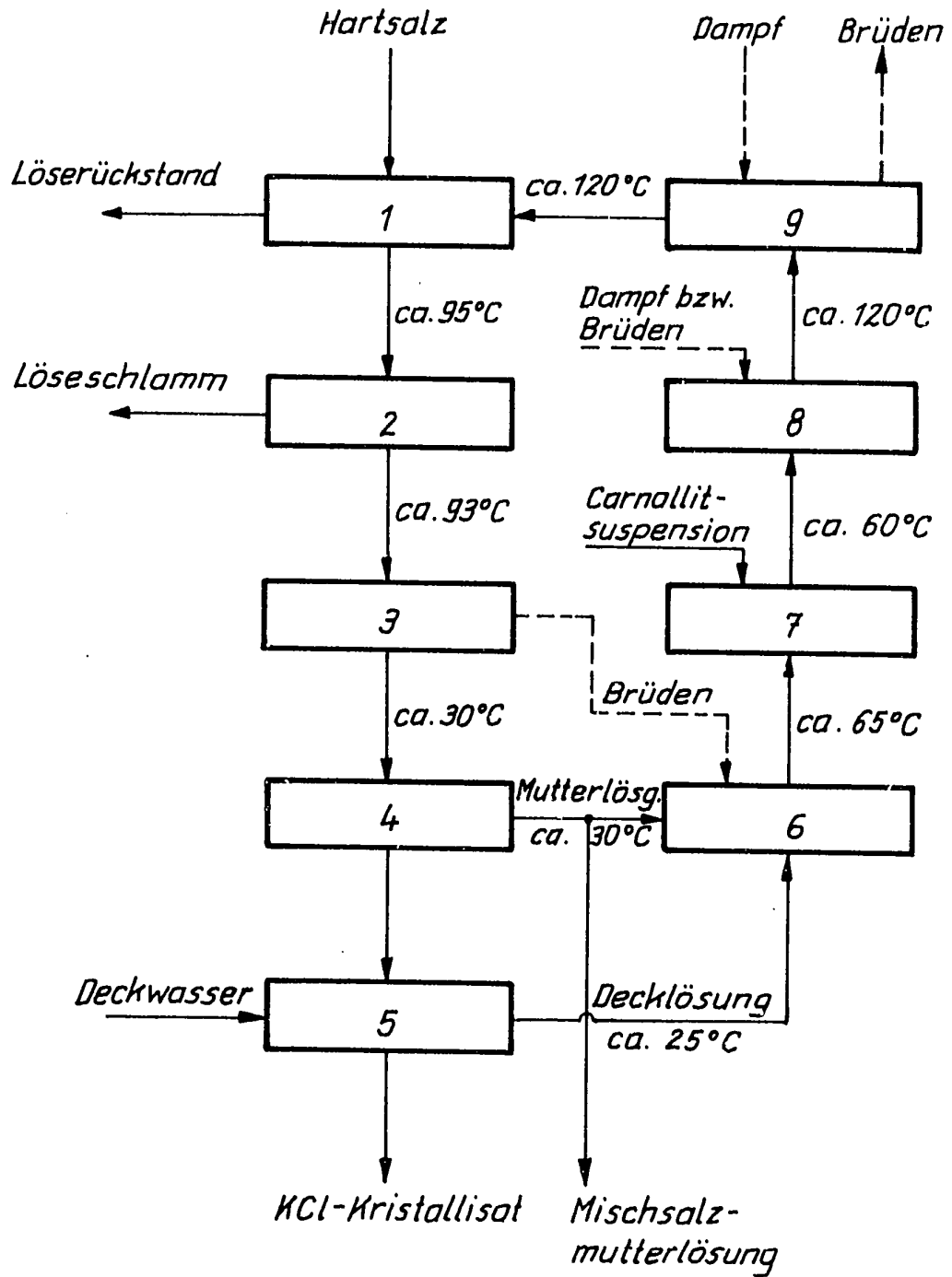
Beim adiabatischen Kühlen der Lösung in einer Vakuumkühlanlage 3 wird ein KCl-NaCl -Kristallat erhalten, welches nach bekannten Verfahren von der Mutterlösung abgetrennt und gedeckt wird (Deckprozeß 5). Durch Zuführung von 102t Deckwasser entstehen 44t KCl -Kristallat (0,2t MgSO_4 , 0,1t MgCl_2 , 42,1t KCl , 0,8t NaCl , 0,2t H_2O , 0,8t Unlösliches) und 136,6m³ Decklösung vorstehend genannter Zusammensetzung, die zur Löselösungssynthetisierung mitverwendet werden. Da die in der Vakuumkühlanlage 3 ausgedampfte Wassermenge geringer ist als das eingeführte Deckwasser (102t) und Spülwasser (15t) müssen 25t Wasser aus dem Lösungskreislauf an geeigneter Stelle durch Verdampfung entfernt werden. Dazu eignet sich eine isotherme Eindampfung von Löselösung oder Decklösung. Aus dem Lösungskreislauf (Kristallisatabtrennung 4) werden zum Ausgleich der MgCl_2 -Bilanz 68m³ Mutterlösung (2,3t MgSO_4 , 18,6t MgCl_2 , 4,4t KCl , 2,8t NaCl , 59,6t H_2O) an den Solverarbeitungprozeß zur Synthese des Lösemittels für die Carnallitaussolung zurückgeführt.

Ausführungsbeispiel 2

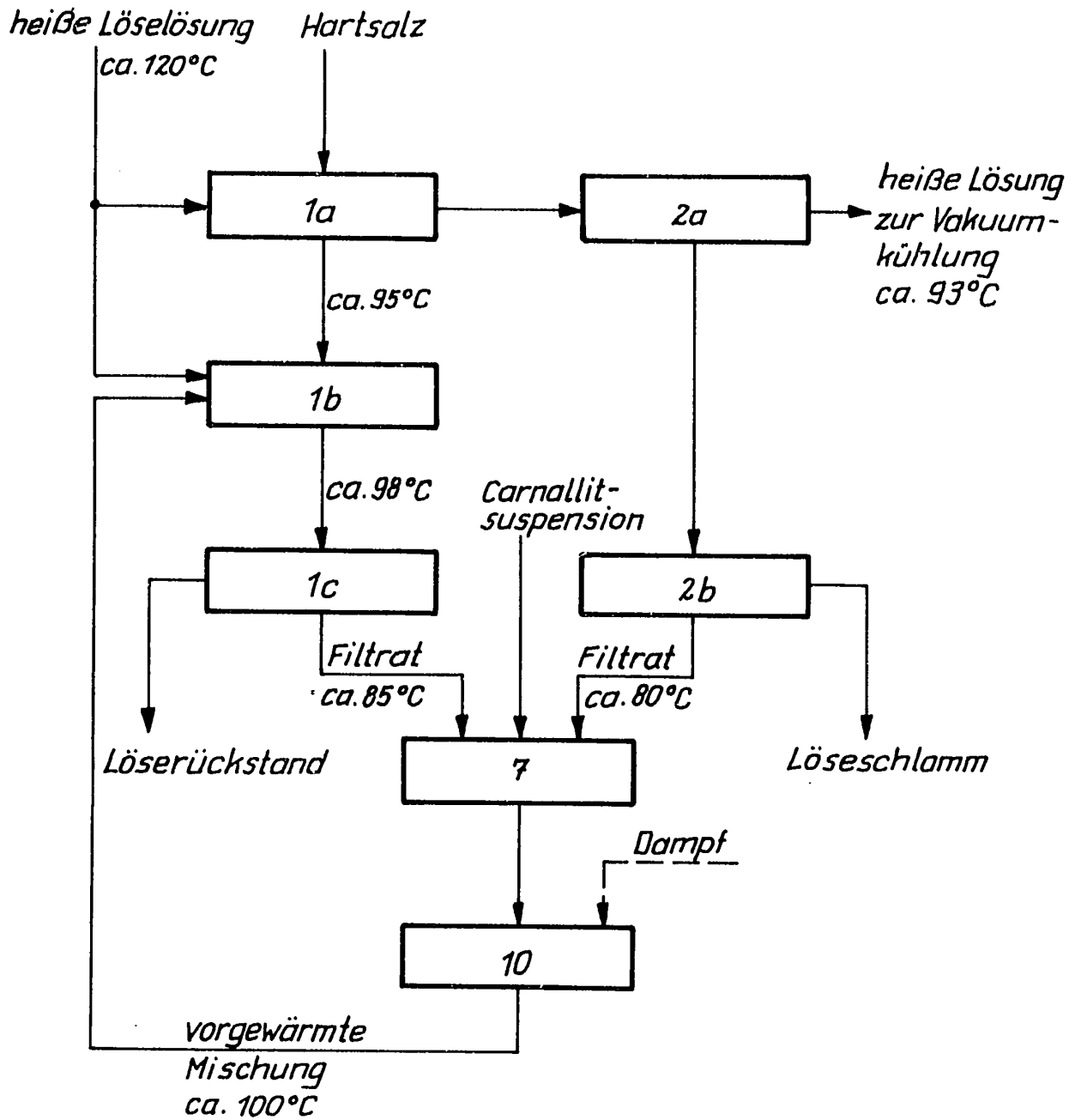
(hierzu Figur 2)

Abweichend von der im Beispiel 1 beschriebenen Vermischung von erwärmter Mutter- und Decklösung und Carnallitsuspension vor der Löselösungsvorwärmung wird die Carnallitsuspension in der im Beispiel 1 genannten Menge mit den bei der Rückstands- und Schlammfiltration (1c, 2b) anfallenden Filtratlösungen vermischt.

Die durch das Vermischen 7 von 59m³ Schlammfiltratlösung (28g/l MgSO_4 , 230g/l MgCl_2 , 93g/l KCl , 74g/l NaCl , 846g/l H_2O), 20m³ Rückstandsfiltratlösung (31g/l MgSO_4 , 254g/l MgCl_2 , 80g/l KCl , 62g/l NaCl , 854g/l H_2O) und 73,3t Carnallitsuspension entstandene Mischung wird mittels Dampf auf ca. 100°C aufgewärmt (Vorwärmung III, 10) und in den Nachlöseapparat 1b eingespeist.



Figur 1



Figur 2