



Patent  
aufrechterhalten nach  
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C05 D 1/00**  
**C01 F 5/30**

**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 / 237 096 7	01. 02. 82	05. 10. 83	17. 11. 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 und Magnesiumchloridlösung**

---

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
DD 200 020

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln und Magnesiumchloridlösung aus Carnallitsole durch Solung mit einer heißen Magnesiumchloridlösung und Gewinnung einer warmen, vorzugsweise 55 bis 60°C heißen Carnallitsole, Erhitzung der Sole und anschließende Entspannungskühlung der Sole durch Selbstverdampfung im Vakuum unter Wasserentzug auf eine um oder unter Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur unter Verwendung kalter Magnesiumchlorid enthaltender Lösungen als Kühlmittel, Abtrennung und Zersetzung des Carnallitkristallisates, Umkristallisieren des Zersetzungskristallisates und Herstellung des für die Carnallitsolung benötigten heißen Lösungsmittels aus der Carnallitmutterlösung und der Carnallitzeretzungslösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die für die Carnallitsolung erforderliche Lösemittelmenge aus der Gesamtmenge der Zersetzungslösung und einer Teilmenge der vom Carnallitkristallinat abgetrennten Carnallitmutterlösung hergestellt wird, während die Restmenge der Carnallitmutterlösung zur Verwendung als konzentrierte Magnesiumchloridlösung und Entbromung aus dem Lösungskreislauf ausgeführt wird, und die für diese Prozeßführung erforderliche Wasserfreiheit durch zusätzlichen Wasserentzug aus dem Solekreislauf durch Eindampfung erzeugt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln und Magnesiumchloridlösung nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zusätzliche Wasserentzug aus der auf Siedetemperatur erhitzten Sole erfolgt.
3. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln und Magnesiumchloridlösung nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der zusätzliche Wasserentzug in einer einstufigen Druckverdampfungsstufe erfolgt, und das ausgedampfte Wasser an aufzuwärmender Sole oder aufzuwärmendem Lösemittel kondensiert wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Kalidüngemitteln und Magnesiumchloridlösung nach Punkt 1, 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Teil der Wasserverdampfung nach der Druckverdampfungsanlage in einer bei atmosphärischem Druck arbeitenden Entspannungsstufe vorgenommen wird, und der freigesetzte Spannungsdampf als nutzbare Abwärme ganz oder teilweise aus dem Prozeß ausgeführt oder teilweise zur zusätzlichen Erwärmung des Lösemittels für den Solprozeß verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsole, die durch Aussolung einer Carnallitlagerstätte gewonnen wird. Diese Carnallitsole ist der Ausgangsrohstoff zur Herstellung von Kalidüngemitteln, während Magnesiumchlorid und Brom bisher in eingeschränkt gewinnbarer Form angefallen sind.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Die Herstellung von Kalidüngemitteln aus Carnallitsole wurde bereits im WP 200020 (Ausführungsbeispiel 1, Figur 2) beschrieben. Eine Herstellung von konzentrierter  $MgCl_2$ -Lösung ist nach der beschriebenen Arbeitsweise nicht möglich. Danach wird durch Aussolung einer Carnallitlagerstätte mit heißem  $MgCl_2$ -haltigen Lösemittel eine bei erhöhter Temperatur an Carnallit mehr oder weniger gesättigte Carnallitsole gewonnen. Durch einen kombinierten Aufheiz- und Kühlungsprozeß, unter maximaler Selbstverdampfung von Wasser während des Kühlens, kristallisiert der Carnallit aus. Durch Behandeln des Kristallisates mit einer  $KCl$ - $MgCl_2$ -Lösung, vorzugsweise mit ebenfalls durch Aussolen einer Carnallitlagerstätte gewonnener Kaltsole, kann ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid für eine Kalidüngemittelherstellung sowie eine etwa 300 bis 320 g/l  $MgCl_2$  enthaltende bei etwa 20°C an  $KCl$ - und  $NaCl$ -gesättigte Zersetzungslösung hergestellt werden. Diese wird bei bekannter Arbeitsweise zum Teil zur Herstellung des für die Heißsolung erforderlichen Lösemittels verwendet, welches eine bestimmte hohe Konzentration von Magnesiumchlorid aufweisen muß. Da der beim Kühlen erreichbare Wasserentzug nicht ausreicht, wird bei dieser Arbeitsweise die gesamte hochkonzentrierte Carnallitmutterlauge zur Lösemittelherstellung verwendet und nur eine Teilmenge der niedrigkonzentrierten Zersetzungslösung dafür eingesetzt. Die verbleibende Restmenge an Zersetzungslösung wird aus dem Verarbeitungsprozeß ausgeführt. Die Produkte bei dieser Arbeitsweise sind einerseits ein Gemisch aus Kalium- und Natriumchlorid für eine Düngemittelherstellung und eine etwa 300 bis 320 g/l  $MgCl_2$  enthaltende Magnesiumchloridlösung sowie eine für die Aussolung von Carnallitlagerstätten in Menge und Konzentration genau abgestimmte heiße Lösung. Weder eine Gewinnung des Bromids noch eine direkte Verwendung der Magnesiumchloridlösung sind bei dieser Arbeitsweise möglich, da einerseits der sehr niedrige Magnesiumbromidgehalt dieser aus dem Prozeß ausgeschleusten Lösung keine Bromgewinnung rechtfertigt, noch der niedrige  $MgCl_2$ -Gehalt dieser Lösung andererseits für einen direkten Einsatz ausreicht. Im Patent WP 200020 (Ausführungsbeispiel 2, Figur 3) wird eine weitere Technologie der Solverarbeitung bekanntgemacht, in der der

Einsatz einer einstufig arbeitenden Eindampfanlage für einen Teilstrom der Sole vorgesehen ist. Der ausgedampfte Brüden dient zur Aufbereitung des Gesamtstromes der Sole auf 100°C. Mit dieser Schaltung wird etwa der gleiche Ausdampfungsgrad an Wasser erzielt wie bei ausschließlicher Anwendung der Entspannungsverdampfung von 130°C heißer Sole. Aber auch in diesem Fall reicht der Wasserentzug nicht aus, um noch als Nebenprodukt hochkonzentrierte Magnesiumchloridsole herzustellen. Die Herstellung von konzentrierter  $MgCl_2$ -Sole aus einer wenig bis mittelkonzentrierten  $MgCl_2$ -Lösung, die außerdem durch Magnesiumsulfat verunreinigt ist, ist auch beschrieben. Siehe WP 200 272.

Diese Herstellung geht von einer Magnesiumchloridlösung mittlerer Konzentration aus. Die verunreinigte Lösung wird auf  $MgCl_2$ -Konzentrationen über 435 g/l  $MgCl_2$  bei Endtemperaturen oberhalb 100°C, vorzugsweise 120°C, eingedampft, die eingedampfte Lösung von der Heißklärung mehrere Stunden nahe dem Siedepunkt gehalten und dabei umgewälzt und der ausgeschiedene Feststoff durch Heißklärung abgetrennt.

Die Anwendung einer derartigen Arbeitsweise ist zwar auch im Falle der Solverarbeitung von Carnallitlösung prinzipiell möglich, indem zunächst ein Teilstrom eingedampft wird, und der Brüden zur Aufheizung des Gesamtstromes dient, und als Nebenprodukt der Kaliumchloridgewinnung die 300 bis 320 g/l  $MgCl_2$  enthaltende Zersetzungslösung gewonnen und diese durch Eindampfung von Heißklärung weiter verarbeitet und der Feststoff abgetrennt wird.

Man benötigt dazu zwei voneinander getrennte Anlagen mit entsprechend höherem Apparate-, Energie- und Arbeitskräfteaufwand.

### Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die bei der Verarbeitung von Carnallitsole als Nebenprodukt anfallende Magnesiumchloridlösung in hochkonzentrierter und in einer für eine Bromgewinnung und anschließende unmittelbare Verwendung geeigneten Konzentration zu gewinnen. Dadurch wird die Ökonomie und die Energieeinsatzkennziffer des Verfahrens der Carnallitverarbeitung wesentlich verbessert.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der Verarbeitung von Carnallitsole zu finden, bei dem die Wasserfreiheit so hoch ist, daß eine hochkonzentrierte, etwa 400 g/l  $MgCl_2$  enthaltende Magnesiumchloridlösung als Überschußprodukt anfällt, die sich auf Grund ihrer hohen  $MgCl_2$  und niedrigen Alkalichloridkonzentration zur Herstellung von Magnesiumoxid eignet und andererseits auch leicht zu  $MgCl_2$ -Edelsole konzentriert werden kann.

Es wurde gefunden, daß im Gegensatz zu der beschriebenen Technologie sich die Wasserfreiheit des Solverarbeitungsvorganges so weit erhöhen läßt, daß aus dem Solekreislauf eine an  $MgCl_2$  konzentrierte und mit Bromid angereicherte Carnallitmutterlösung als Produkt abgegeben werden kann, und dafür die aus der Carnallitzersetzung resultierende weniger konzentrierte und extrem bromidarme Zersetzungslösung zur Herstellung des erforderlichen Lösemittels für den Solprozeß des Carnallits vollkommen umsetzbar ist. Die Ausfuhr von konzentrierter Carnallitmutterlösung anstelle gering konzentrierter Carnallitzersetzungslösung ist nur möglich, wenn eine genügend hohe Wasserausdampfung aus dem Solekreislauf erfolgt, da ansonsten eine laufende Verdünnung des Solekreislaufes eintritt.

Nur unter den Bedingungen einer ausreichend hohen durch ausreichenden Wasserentzug bewirkter Wasserfreiheit des Systems kann die gesamte Menge der niedriger an  $MgCl_2$  konzentrierten Zersetzungslösung zur Herstellung des Lösemittels für die Carnallitlösung eingesetzt werden und die Restmenge Carnallitmutterlösung aus dem Prozeß ausgeführt werden. Ist das nicht der Fall, muß so gearbeitet werden wie vorher beschrieben, indem eine einstufig arbeitende Eindampfanlage vorgesehen wird. Es wurde weiter gefunden, daß durch Erhitzung der Gesamtmenge der Sole bei gleichzeitigem Wasserentzug in einer einstufigen Eindampfanlage aus der Gesamtmenge der Sole oder zumindest aus dem größten Teil der Sole sich soviel Wasser aus der Sole ausdampfen läßt, daß die erfindungsgemäße Ausführung konzentrierter Carnallitmutterlösung ohne die Gefahr einer Verdünnung des Gesamtsystems möglich wird.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise unterscheidet sich von der vorher beschriebenen durch die andere Führung der Lösungsströme von der Carnallitmutterlösung und der Carnallitzersetzungslösung. Bedingt durch die nicht ausreichende Wasserfreiheit des Gesamtsystems erfolgt beim bisherigen Verfahren eine vollkommene Rückführung der konzentrierten Carnallitmutterlösung in die Stufe der Lösemittelherstellung für den Solprozeß, und ein Teil der niedriger konzentrierten Carnallitzersetzungslösung bleibt als Neben- bzw. Abprodukt übrig. Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf Grund der zusätzlichen Wasserausdampfung in der Lage, sämtliche niedriger konzentrierte Carnallitzersetzungslösung zur Lösemittelherstellung zu verwenden und statt dessen den nicht benötigten Rest der konzentrierten und überdies bromidhaltigen Carnallitmutterlauge aus dem Prozeß als Nebenprodukt auszuführen. Die zusätzliche Wasserausdampfung, die diese Prozeßführung ermöglicht, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren dadurch gewährleistet, daß zunächst die Gesamtmenge der Sole bis auf annähernde Siedetemperatur durch Brüden und Frischdampf erhitzt, und anschließend in einer unter Druck arbeitenden frischdampfbeheizten Verdampferanlage zusätzlich Wasser ausgedampft und eine weitere Wassermenge beim Entspannen der heißen unter Druck stehenden Sole ausgedampft wird. Ebenso wie in der bereits beschriebenen Arbeitsweise wird der ausgedampfte Brüden dazu verwendet, die Sole oder und das aufzuheizende Lösemittel für den Solprozeß anstelle von Frischdampf zu erhitzen. Der freigesetzte Spannungsdampf läßt sich ganz oder teilweise außerhalb des Prozesses als nutzbare Wärme verwenden. Der Einsatz der Eindampfanlage unterscheidet sich von der beschriebenen Eindampfanlage dadurch, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Gesamtstrom der Sole die Eindampfanlage durchläuft, und durch Anwendung höherer Drücke mehr Wasser ausgedampft wird, während beim bekannten beschriebenen Verfahren, falls überhaupt eine Druckverdampfung erfolgt, diese nur auf einem Teilstrom der Sole angewendet, während der Hauptmenge entsprechend weniger Wasser entzogen wird. Je nach Sulfatgehalt der Sole kann es bei der Eindampfung der Sole zur Abscheidung von in der Hitze schwerlöslicher Magnesiumsulfate kommen. Bei normalem Solregime

ist das nicht der Fall, tritt eine Sulfatkristallisation bei sehr hohen  $\text{MgSO}_4$ -Gehalten der Sole dennoch ein, so ist nach dem Entspannen der eingedampften Sole auf Atmosphärendruck die Sulfatabtrennung durch eine zwischenschaltende Heißklärung leicht möglich.

Die vorzugsweise Ausführungsform der Erfindung wird im folgenden Ausführungsbeispiel und in der beifolgenden schematischen Darstellung näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

200 m<sup>3</sup> Sole (11,9 t KCl, 68,5 t  $\text{MgCl}_2$ , 4,0 t  $\text{MgSO}_4$ , 4,7 t NaCl und 169,6 t  $\text{H}_2\text{O}$ ) werden mit 55°C in Oberflächenkondensatoren 1 auf 87°C in der in Fig. 1 dargestellten Weise erwärmt. In einem Rohrbündelwärmeübertrager 2 erfolgt eine Aufheizung bis auf 110°C. Die zur Aufwärmung erforderliche Wärmeenergie wird durch Brüdenkondensation an die aufzuheizende Sole übertragen. In einem dampfbeheizten Vorwärmer 3 wird die Soletemperatur auf 130°C gesteigert, ohne daß sich die Zusammensetzung ändert. In der nachgeschalteten einstufigen Eindampfstufe 4 dampfen bei 140°C 6,9 t Wasser aus und kondensieren im Rohrbündelwärmeübertrager 2. Weitere 5,8 t Wasser dampfen im Entspannungsgefäß 5 aus. In hintereinander geschalteten Vakuumverdampfern 6 werden der Sole 8,7 t Wasser entzogen, die in den Oberflächenkondensatoren 1 kondensieren. Durch Vakuumkühlung in einer Kühlanlage 7 und Nachkühlung in einer Nachkühlanlage 8 wird die Sole unter Auskristallisation von 40,6 t Carnallit und 3,8 t Natriumchlorid auf 20°C abgekühlt. Dabei werden durch Wasserausdampfung während des Kühlens 18,7 t Wasser entzogen.

Die Kristallsuspension wird mittels eines Eindickers 9 und Drehfilters 10 in Carnallitmutterlösung und Carnallitkristallisat getrennt. Dabei werden 51,5 t feuchtes Kristallisat und 122 m<sup>3</sup> Carnallitmutterlösung mit der Zusammensetzung 7 g/l KCl, 403 g/l  $\text{MgCl}_2$ , 29 g/l  $\text{MgSO}_4$ , 7 g/l NaCl und 878 g/l  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten, von denen 102 m<sup>3</sup> zur Herstellung des Lösemittels eingesetzt werden und 20 m<sup>3</sup> zur Verwendung als konzentrierte  $\text{MgCl}_2$ -Lösung den Prozeß verlassen. Die zur Lösemittelherstellung erforderlichen 74,5 m<sup>3</sup> magnesiumchloridhaltige Lösung der Zusammensetzung 45 g/l KCl, 312 g/l  $\text{MgCl}_2$ , 14 g/l  $\text{MgSO}_4$ , 26 g/l NaCl und 880 g/l  $\text{H}_2\text{O}$  wird durch Zersetzen des Carnallitkristallisates mit 50 m<sup>3</sup> KCl- $\text{MgCl}_2$ -Lösung der Zusammensetzung 87 g/l KCl, 122 g/l  $\text{MgCl}_2$ , 17 g/l  $\text{MgSO}_4$ , 140 g/l NaCl und 872 g/l  $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt. Bei der Kristallisatbehandlung, in der aus einem Rührgefäß, einem Eindicker sowie Drehfilter bestehenden Zersetzeranlage 11 wird aus dem Carnallit und der eingesetzten Lösung ein für die Kalidüngemittelherstellung geeignetes KCl-NaCl-Kristallisat der Zusammensetzung 12,1 t KCl, 1,3 t  $\text{MgCl}_2$ , 0,1 t  $\text{MgSO}_4$ , 9,0 t NaCl und 3,5 t  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten, welches nach bekannten Verfahren ohne Schwierigkeit zu Kalidüngemittel mit 60%  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt aufarbeitbar ist.

Das für den Solprozeß erforderliche heiße Lösemittel, bestehend aus 4,0 t KCl, 64,4 t  $\text{MgCl}_2$ , 4,0 t  $\text{MgSO}_4$ , 2,6 t NaCl und 174,0 t  $\text{H}_2\text{O}$ , wird aus 102 m<sup>3</sup> Carnallitmutterlösung, 74,5 m<sup>3</sup> Carnallitzersetzungslösung sowie 18,7 t in den Mischkondensatoren 12 kondensierenden Brüden hergestellt. Die erforderliche Temperatur des Lösemittels wird in einem Wärmeübertrager 13 durch Erwärmen mit dem bei der Soleentspannung freigesetzten Spannungsdampf hergestellt und an die Erfordernisse des Solprozesses (78–85°C) angepaßt. Die restliche Menge des Spannungsdampfes steht als nutzbare Abwärme zur Nutzung außerhalb des Prozesses zur Verfügung. Ebenso sind die heißen Kondensate wärmetechnisch nutzbar.

Die aus dem Prozeß ausgeführte Carnallitmutterlösung enthält neben den genannten Bestandteilen noch ca. 4 g Bromid je Liter, welches nach bekanntem Verfahren gewonnen werden kann. Nach der Entbromung ist die konzentrierte Magnesiumchloridlösung auf Grund des günstigen  $\text{MgCl}_2$ : Alkalichloridverhältnisses für alle Verwendungszwecke direkt nutzbar oder kann bei Bedarf leicht zu Magnesiumchloridedelsole weiterverarbeitet werden.

