



(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 285 584 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 3/06

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 D / 330 153 6	(22)	29.06.89	(44)	19.12.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Kombinat KALI, Schacht II, Sondershausen, 5400, DD
(72)	Kürschner, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Walkhoff, Frank, Dipl.-Chem.; Röser, Huben, Dr. Dipl.-Chem.; Försterling, Rainer, Dipl.-Ing.; Ulrich, Wolfgang, Dipl.-Ök.; Näther, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Grüschow, Norbert, Dipl.-Chem., DD
(73)	VEB Kalibetrieb „Südharz“, Sondershausen, 5400, DD
(74)	siehe (71)

(54) **Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsole**

(55) Carnallitsolung; Carnallitsole; Kalidüngemittel; MgCl₂-Lösung; Aussolung; Wasserentzug; Kühlungskristallisation; Carnallitersetzungslösung; Carnallitmutterlösung

(57) Die Erfindung betrifft die Verarbeitung von Carnallitsole aus der solenden Gewinnung von Carnallitlagerstätten. Erfindungsgemäß wird die nach Erwärmung, Wasserentzug in einer Umlaufverdampfanlage und/oder Wasserentzug und Abkühlung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage, Abtrennung und Zersetzung des entstandenen Carnallitkristallisates entstehende Zersetzungslösung in Masseanteilen von 60 bis 100% an den Anfang des Verarbeitungsprozesses zurückgeführt, und es finden ein kombinierter Wasserentzug und anschließende Kühlungskristallisation statt. Durch die Anwendung der Erfindung wird eine abproduktarme Wertstoffnutzung gewährleistet und die apparative und energetischen Aufwendungen reduziert.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsole, insbesondere von Sole, die bei der Aussolung von Carnallitlagerstätten entsteht, durch Erwärmung der bei 50°C bis 70°C gewonnenen Carnallitsole auf annähernd Siedetemperatur, anschließenden Wasserentzug in einer Umlaufverdampfanlage und/oder Wasserentzug und Abkühlung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage, Abtrennung und Zersetzung des entstandenen Carnallitkristallisates, Decken oder Umkristallisieren oder Flotieren des Zersetzungskristallisates sowie Rückführung eines Teiles der Carnallitmutterlösung zur Lösemittelsynthesierung für die solende Gewinnung und Ausfuhr eines Teiles oder des gesamten $MgCl_2$ -Überschusses in Form der Restmenge Carnallitmutterlösung, **gekennzeichnet dadurch**, daß die im Verarbeitungsprozeß entstehende Carnallitzersetzungslösung in Masseanteilen von 60 bis 100% an den Anfang des Verarbeitungsprozesses zurückgeführt und ein kombinierter Wasserentzug und anschließende Kühlungskristallisation aus der Sole des Solfeldes und der Zersetzungslösung stattfinden und die entsprechend der $MgCl_2$ -Bilanz verbliebene Restmenge abgestoßen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zurückgeführte Carnallitzersetzungslösung gemeinsam mit der Carnallitsole erwärmt, danach gemeinsam der Wasserentzug in einer Umlaufverdampfanlage und/oder der Wasserentzug und die Abkühlung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zurückgeführte Carnallitzersetzungslösung erwärmt und zunächst einer separaten Umlaufverdampfung unterzogen wird und der weitere Wasserentzug und die Abkühlung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage gemeinsam mit der Carnallitsole erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zurückgeführte Carnallitzersetzungslösung erwärmt und zunächst einer separaten Umlaufverdampfung unterzogen wird, danach der Wasserentzug und die Abkühlung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage bis Temperaturen von 60 bis 80°C erfolgt und der weitere Wasserentzug und die Abkühlung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage gemeinsam mit der Carnallitsole vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die $MgCl_2$ -Überschußabführung aus dem Verarbeitungsprozeß und damit die Bereitstellung von hochkonzentrierten $MgCl_2$ -Lösungen in Form von Carnallitmutterlösung oder in Form von Carnallitzersetzungslösung oder teilweise in Form von Carnallitmutterlösung und teilweise in Form von Carnallitzersetzungslösung erfolgt, wobei die Carnallitzersetzungslösung in ihrem ursprünglichen Zustand oder nach weiterer Eindampfung und/oder Abkühlung ausgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Zersetzung des anfallenden Carnallitkristallisates $MgSO_4$ -arme wäßrige Medien verwendet werden, vorzugsweise warme Brüdenkondensate, die im Carnallitsoleverarbeitungsprozeß in der Umlaufverdampfanlage und/oder der mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage anfallen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsole, vorzugsweise von Sole, die bei der Aussolung von Carnallitlagerstätten entsteht.

Die Erfindung kann bei der Produktion von Kalidüngemitteln und hochkonzentrierten Magnesiumchloridlösungen in industriellen Anlagen genutzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Carnallitgestein oder Carnallit besteht hauptsächlich aus Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) und Steinsalz ($NaCl$). Regional unterschiedlich sind mehr oder weniger große Beimischungen von sulfatischen Mineralien, beispielsweise Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), zu verzeichnen.

Für die Gewinnung von Kaliumchlorid beziehungsweise Magnesiumchlorid aus Carnallitlagerstätten hat das Aussol- beziehungsweise Auslaageverfahren große Vorzüge, da es von über Tage aus erfolgen kann, die negativen Eigenschaften des Carnallits, wie ein spürbar geringerer KCl-Gehalt und eine geringere Pfeilerstandfestigkeit im Vergleich zu Sylvinit und Hartsalz sich am wenigsten ungünstig auswirken und neben dem Wegfall kostenintensiver Prozeßstufen auch ein entscheidend reduzierter Anfall von magnesiumchloridreicher Endlaugung erreicht wird. Nach DD WP 53054 kann der Carnallitanteil der Lagerstätte durch Anwendung entsprechend temperierter und hoch an $MgCl_2$ konzentrierter Lösemittel nahezu vollkommen

sowie selektiv ausgelöst und eine Carnallitersetzung in der Gewinnungskaverne vermieden werden. Nebenbestandteile des Carnallitgesteins wie Natriumchlorid und sulfatische Salze verbleiben dabei weitgehend ungelöst in der Gewinnungskaverne zurück.

Für die anschließend notwendige Verarbeitung der durch den Aussolprozeß bereitgestellten, warmen und nahezu carnallit-, NaCl- und $MgSO_4$ -gesättigten Sole zu Kalidüngemitteln und $MgCl_2$ -Lösungen sind einige Verfahren bekannt.

Mit dem im DD WP 220013 vorgeschlagenen Verfahren liegt eine technologische Lösung für eine Carnallitsoleverarbeitung im Rahmen großer industrieller Produktionskomplexe vor, die mit einem vertretbaren apparativen und energetischen Aufwand folgenden Zielen und Aufgaben vergleichsweise umfassend gerecht werden kann:

- weitgehende Wertstoffgewinnung aus den angelieferten Solen und Verarbeitungslösungen beziehungsweise Minimierung der Rückführung von Wertstoffen mit dem Lösungsmittel in den Gewinnungsprozeß
- weitestgehende Reduzierung des Lösungsumlaufes zwischen Gewinnungs- und Verarbeitungsprozeß
- weitestgehende Steigerung des $MgCl_2$ -Gehaltes der Überschußlösungen, die aus dem Verarbeitungsprozeß ausgeführt werden
- weitestgehende Steigerung des Wasserentzuges aus den angelieferten Solen und den Verarbeitungslösungen, so daß die zusätzliche Verwertung und Aufkonzentrierung von $MgCl_2$ -, KCl- und NaCl-haltigen „Dünnlösungen“, die bei der Kaliproduktion entstehen und die sonst als Abstoßlösungen ungenutzt in die Vorfluter abgegeben werden müßten, gewährleistet werden kann.

Bei diesem Verfahren werden zwei mehrstufige Entspannungsverdampfungsanlagen in den Gesamtprozeß einbezogen. Zunächst wird die zu verarbeitende Carnallitsole einem sogenannten primären Eindampf- und Abkühlprozeß unterzogen, bei dem künstlicher Carnallit (Primärkristallit) und Mutterlösung der Primärkristallisation anfallen. Letztere wird mit Zersetzungslösung aus der Verarbeitung des insgesamt anfallenden künstlichen Carnallits gemischt und zusammen mit ihr erwärmt, weiter eingedampft und unter weiterer Carnallitkristallisation (Sekundärkristallit) gekühlt. Zur Synthetisierung des Lösemittels für die Aussolung der Carnallitlagerstätte werden nur die Mutterlösung der Sekundärkristallisation als Hauptkomponente und KCl-, $MgCl_2$ - und NaCl-haltige „Dünnlösungen“ und/oder Wasser als Nebenkomponenten verwendet.

Diese Technologie stellt aufgrund des relativ hohen apparativen Aufwandes nur für relativ große Kapazitäten (ab 200 kt K_2O Jahresproduktion) eine effektive Lösung dar.

Zumindest bei kleinen und mittleren Anlagen zur Produktion von Kalidüngemitteln und $MgCl_2$ -Lösungen auf der Grundlage der soltechnischen Gewinnung von Carnallit besteht die Notwendigkeit, sich auf Technologien mit nur einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage im Gesamtprozeß der Soleverarbeitung zu beschränken und dadurch auch Abstriche an der Erfüllung der oben genannten Ziele und Aufgaben in Kauf zu nehmen.

In DD WP 53054 wird vorgeschlagen, die heiße Carnallitsole, ähnlich wie die heiße Lösung in den traditionellen Heißlösefabriken der Kaliindustrie (DE PS 839795), in Vakuumkühlanlagen einzudampfen und abzukühlen und den dabei anfallenden künstlichen Carnallit mit Wasser zu zersetzen. Bei diesem Verfahren besteht die Notwendigkeit, Lösetemperaturen von $> 95^\circ C$ in den Gewinnungskavernen zu realisieren, um die umlaufenden Lösungsmengen zu reduzieren und vor allem um das Wassergleichgewicht des Verfahrens bei vollständiger Vermeidung des Abstoßes KCl-reicher Zersetzungslösung aufrechterhalten zu können. Im praktischen Betrieb sind aber nur Gewinnungstemperaturen von maximal $70^\circ C$ bis $80^\circ C$ einstufigen Heißsolprozessen erreichbar.

Im DD WP 200020 wird ein Verarbeitungsverfahren für die Carnallitsole vorgeschlagen, bei dem nur eine Lösetemperatur in den Gewinnungskavernen von $50^\circ C$ bis $60^\circ C$ erforderlich ist. Es wurde davon ausgegangen, daß eine hohe Kristallisationsausbeute und hohe Konzentrationen der Carnallitmutterlösung nicht nur durch eine Maximierung der Lösetemperatur sondern auch durch eine weitere Erwärmung der bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gewonnenen Carnallitsole und anschließende Entspannungskühlung der Sole durch Selbstverdampfung im Vakuum auf eine um oder unter Umgebungstemperatur liegende Kühlendtemperatur unter Verwendung kalter $MgCl_2$ -enthaltender Lösungen als Kühlmittel erreicht werden kann.

Es wurde deshalb der Einsatz einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage für die weitere Erwärmung, Eindampfung und Abkühlung der Carnallitsole und der Einsatz von Kältemaschinen vorgeschlagen. Bei diesem Verfahren entstehen als Zwischenprodukte ebenfalls Carnallitkristallit und Carnallitmutterlösung, die voneinander getrennt werden. Durch Zersetzen des Carnallitkristallidates mit einer KCl-, NaCl- und $MgCl_2$ -haltigen Lösung oder Sole aus einem Kaltsohlprozeß entstehen als weiteres Zwischenprodukt ein KCl-NaCl-haltiges Zersetzungskristallit, das zu Kalidüngemitteln weiterverarbeitet wird, und Zersetzungslösung. Das für den Aussolprozeß erforderliche Lösemittel muß aus Gründen des Wassergleichgewichtes des Verfahrens aus der gesamten Menge anfallender Carnallitmutterlösung und einer Teilmenge der Carnallitersetzungslösung sowie verfahrensbedingt einzuführendem Wasser beziehungsweise Brüden (Mischkondensation) synthetisiert werden. Der Überschuß an $MgCl_2$ wird in Form der Zersetzungslösung mit höchstens 315 g/l $MgCl_2$ -Gehalt und dementsprechend hohem KCl-Gehalt von etwa 45 g/l aus dem Gesamtprozeß ausgeführt. Beim Abstoß der überschüssigen Zersetzungslösung entstehen im Vergleich zum Verfahren nach DD WP 220013 hohe KCl-Verluste.

Um bei der Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß die Gesamtmenge der Zersetzungslösung und nur eine Teilmenge der Carnallitmutterlösung verwenden zu können, wird im DD WP 202861 ein zusätzlicher Wasserentzug aus der angelieferten Carnallitsole vorgeschlagen. Der zusätzliche Wasserentzug wird dadurch erreicht, daß nach der Erwärmung der angelieferten Carnallitsole bis auf annähernd Siedetemperatur aus der gesamten Menge oder einer Teilmenge der Sole in einer der mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage vorgeschalteten und unter Überdruck arbeitenden dampfbeheizten Umlaufverdampfungsanlage Wasser ausgedampft und eine weitere zusätzliche Wassermenge beim Entspannen der heißen unter Überdruck ausgedampft wird. Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung der voreingedampften Sole wie im Verfahren nach DD WP 200020 in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage.

Der Brüden aus der Umlaufverdampfungsanlage wird zur Erwärmung der angelieferten Carnallitsole auf annähernd Siedetemperatur genutzt. Der in der Entspannungsstufe freigesetzte Brüden muß nach DD WP 202861 vollständig oder zumindest zum größten Teil außerhalb des Solerarbeitungsprozesses als Abwärme genutzt oder abgeführt werden, was sich im praktischen Betrieb als problembehaftet und nachteilig erweist. Bei der Technologie nach DD WP 202861 tritt damit die Restmenge der Carnallitmutterlösung als Überschußlösung auf, die sich gegenüber anderen Solerarbeitungstechnologien mit nur einer Entspannungsverdampfungsanlage im Gesamtprozeß durch einen spürbar höheren $MgCl_2$ -Gehalt und einen

vergleichsweise geringen KCl-Gehalt auszeichnet, was eine deutliche Erhöhung des Wertstoffausbringens (K_2O -Ausbringen) des Gesamtprozesses bedingt und die Nutzungsmöglichkeiten der Überschüßlösungen (Herstellung von Mg-Produkten und Brom) günstig beeinflusst. Trotz dieser Vorteile gegenüber den anderen Solerarbeitungstechnologien mit nur einer Entspannungsverdampfungsanlage im Gesamtprozeß bleiben einige gravierende Nachteile im Vergleich zum DD WP 220013 bestehen. Es ist eine vergleichsweise geringe Wertstoffgewinnung insbesondere aus der Zersetzungslösung, die mit etwa 45 g/l einen hohen KCl-Gehalt aufweist, vollständig zur Synthetisierung des Lösemittels verwendet wird, werden damit relativ große KCl-Mengen mit dem Lösemittel in den Gewinnungsprozeß zurückgeführt. Das führt wiederum dazu, daß ein vergleichsweise hoher Lösungsumlauf zwischen Gewinnungs- und Verarbeitungsprozeß in Kauf genommen werden muß. Des Weiteren ist der Wasserentzug aus den angelieferten Solen und den Verarbeitungslösungen trotz der zusätzlich einbezogenen Umlaufverdampfanlage im Vergleich zur Technologie nach DD WP 220013 noch nicht befriedigend, so daß die Aufnahmekapazität für „dünne“ Überschüßlösungen wesentlich beschränkter ist als bei der Technologie nach DD WP 220013. Eine teilweise Korrektur beziehungsweise Einschränkung der genannten Nachteile der Technologie nach DD WP 202861 gelingt bei Anwendung von DD WP 253418.

Danach wird der beim Entspannen der heißen, unter Überdruck stehenden Carnallitsole auf Normaldruck entstehende Brüden, der nach DD WP 202861 vollständig oder zumindest zum größten Teil außerhalb des Solerarbeitungsprozesses als Abwärme genutzt oder abgeführt werden muß, zum Aufwärmen von Teilmengen der Zersetzungslösung und/oder überschüssiger Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Anlagen bis auf maximal 90°C genutzt. Die erwärmten Lösungen werden dann in die ihrem Temperaturniveau entsprechende Stufe der mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage zugegeben und anschließend gemeinsam mit der ursprünglich aus dem Gewinnungsprozeß genommenden und schon zum Teil eingedampften Carnallitsole verarbeitet. Aufgrund des zusätzlichen Wasserentzuges aus der Teilmenge der Zersetzungslösung im Vergleich zur Technologie nach DD WP 202861, was zu einer Reduzierung der KCl-Rückführung mit dem Lösemittel in den Gewinnungsprozeß und zu einer Reduzierung des Lösungsumlaufes zwischen Gewinnungs- und Verarbeitungsprozeß führt. Wie bei allen bekannten Verfahren zur Carnallitsoleverarbeitung, in die nur eine mehrstufige Entspannungsverdampfungsanlage in den Gesamtprozeß einbezogen ist, stellt auch bei diesem Verfahren das zu synthetisierende Lösemittel für den Ausolprozeß ein Lösungsgemisch dar, das sowohl Carnallitmutterlösung als auch Carnallitzersetzungslösung enthält.

Die Entwicklung der Verfahren zur Carnallitsoleverarbeitung mit einer Entspannungsverdampfungsanlage im Gesamtprozeß, angefangen vom DD WP 53054, über DD WP 200020, DD WP 202861 zu DD WP 253418, ist neben allen bisher genannten Vorteilen aber zweifellos mit dem Nachteil verbunden, daß in der aus dem Gewinnungsprozeß gelieferten, $MgSO_4$ -gesättigten Carnallitsole während des Verarbeitungsprozesses verstärkt sulfatische Übersättigungen entstehen. Die Kristallisation sulfatischer Salze und die Verkrustung von Heizflächen führen in jedem Fall zu Beeinträchtigungen des Verarbeitungsprozesses. Während beim Verfahren nach DD WP 53054 die Gefahr des Auftretens sulfatischer Übersättigungen in den ersten Stufen des Verarbeitungsprozesses gering ist, da die Carnallitsole bei Maximaltemperatur gewonnen und im Rahmen der Verarbeitung nur gekühlt und eingedampft wird, treten beim Verfahren nach DD WP 200020 schon in der ersten Verarbeitungsstufe, dem Erwärmen der mit 50°C bis 60°C angelieferten, $MgSO_4$ -gesättigten Carnallitsole auf annähernd Siedetemperatur (etwa 120°C), sulfatische Übersättigungen auf. Bei den Verfahren nach DD WP 202861 und DD WP 253418 sind diese Übersättigungen noch größer, da die angelieferte Carnallitsole im Vergleich zum DD WP 200020 noch weiter erwärmt und unter Überdruck noch zusätzlich eingedampft wird. Das Auftreten von Verkrustungen der Heizflächen in den ersten Verarbeitungsstufen schränkt die Anwendbarkeit der jeweiligen Verfahren entscheidend ein.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die bei der Verarbeitung von Carnallitsole unter Anwendung von nur einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage notwendigen apparativen und energetischen Aufwendungen zu reduzieren und eine abproduktarme Wertstoffnutzung zu gewährleisten. Des Weiteren soll eine hohe Betriebsstabilität erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, die Wertstoffgewinnung aus Carnallitzersetzungslösung aus einer bestehenden Carnallitsoleverarbeitung mit nur einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage im Gesamtprozeß zu erhöhen, daß in der entstehenden Lösung ein solcher KCl- und $MgCl_2$ -Gehalt erreicht wird, wie er auch für die im Verarbeitungsprozeß anfallende Carnallitmutterlösung charakteristisch ist. Gleichzeitig sollen sulfatische Übersättigungen in den ersten Verfahrensstufen verhindert werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Carnallitzersetzungslösung in Masseanteilen von 60 bis 100 Prozent an den Anfang des gesamten Carnallitsoleverarbeitungsprozesses zurückgeführt und gemeinsam mit der angelieferten Carnallitsole erwärmt sowie durch Wasserentzug und Kühlung weiterverarbeitet wird.

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gemeinsamer Wasserentzug und eine gemeinsame Abkühlung des Lösungsgemisches, das sowohl angelieferte Carnallitsole als auch Zersetzungslösung enthält, in einer Umlaufverdampfanlage und/oder einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage erfolgt, resultiert nur ein gemeinsames Carnallitkristallinat, welches fast das gesamte Kaliumchlorid der beiden Lösungskomponenten enthält und es entsteht aus beiden Lösungskomponenten eine Carnallitmutterlösung mit $MgCl_2$ -Gehalten von > 360 g/l und KCl-Gehalten von < 20 g/l. Das Carnallitkristallinat wird nach bekannten Verfahren mit wäßrigen Medien zersetzt, wobei Zersetzungskristallinat und Zersetzungslösung entstehen. Das KCl und NaCl enthaltende Zersetzungskristallinat wird nach bekannten Verfahren durch Decken, Umlösen oder Flotieren zu handelsüblichen Kalidüngemitteln weiterverarbeitet. Die Zersetzungslösung wird erfindungsgemäß an den Anfang des gesamten Carnallitsoleverarbeitungsprozesses zurückgeführt und wie beschrieben weiterverarbeitet.

Zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß wird im Unterschied zu allen bisher bekannten Verfahren zur soltechnischen Gewinnung von Carnallitlagerstätten und zur Verarbeitung der gewonnenen Solen, bei denen nur eine mehrstufige Entspannungsverdampfungsanlage einbezogen ist, erfindungsgemäß KCl-arme Carnallitmutterlösung und keine vergleichsweise KCl-reiche Carnallitzersetzungslösung verwendet.

Im Rahmen der Lösemittelsynthetisierung bestehen darüberhinaus Kapazitäten zur Wassereinfuhr in den Gesamtprozeß, die durch die Zugabe von sogenannten „Dünnlösungen“, die bei der Kaliproduktion entstehen und die sonst in die Vorfluter abgestoßen werden müßten, und/oder von Wasser abgedeckt werden können. Die im Gesamtprozeß notwendige Ausfuhr überschüssiger $MgCl_2$ -Mengen erfolgt vorzugsweise durch den Abstoß überschüssiger Mengen an Carnallitmutterlösung, die aufgrund ihrer hohen $MgCl_2$ -Konzentration zu einer Weiterverarbeitung zu verschiedenen Magnesiumprodukten geeignet ist. Durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und insbesondere durch die Verwendung von KCl-armer Carnallitmutterlösung als Hauptkomponente zur Lösemittelsynthetisierung gelingt es, die Rückfuhraten von Kaliumchlorid mit dem Lösemittel in den Gewinnungsprozeß wesentlich zu senken und damit eine größere Lösespanne für das zu gewinnende Mineral Carnallit im Gewinnungsprozeß zu sichern. Durch den erfindungsgemäßen zusätzlichen Wasserentzug aus der Zersetzungslösung in einer Umlaufverdampfungsanlage und/oder einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage, der aus dem Mutterlösung und Zersetzungslösung enthaltenden Lösungsgemisch erfolgt, sind die Möglichkeiten zur Wassereinfuhr in den Gesamtprozeß wesentlich größer als bei allen bisher bekannten Solverarbeitungsv erfahren, in die nur eine mehrstufige Entspannungsverdampfungsanlage in den Gesamtprozeß einbezogen ist. Demzufolge nimmt die Aufnahmekapazität für „dünne“ Überschüßlösungen, die bei der Kaliproduktion entstehen und die sonst in die Vorfluter abgestoßen werden müßten, zu.

In der vorzugsweisen Ausführungsform des Verfahrens werden als Zersetzungsmittel Wasser und/oder vollständig geklärte, $MgSO_4$ -arme Lösungen aus der Kaliproduktion, beispielsweise Breitsollösungen, Kallsollösungen, Decklösungen verwendet. Besonders günstig ist die Verwendung von im Soleverarbeitungsprozeß anfallenden Brüdenkondensat, das bereits erwärmt anfällt. Die dann entstehende, 40°C bis 60°C warme Zersetzungslösung enthält kaum sulfatische Verunreinigungen und besitzt annähernd die gleichen $MgCl_2$ -, KCl- und NaCl-Konzentrationen wie die vom Solfeld mit 50°C bis 70°C angelieferte Carnallitsole, mit der sie erfindungsgemäß gemeinsam verarbeitet wird. Durch das erfindungsgemäße Mischen der vom Solfeld angelieferten, $MgSO_4$ -gesättigten Carnallitsole mit der im Verarbeitungsprozeß anfallenden, $MgSO_4$ -armen Carnallitzersetzungslösung am Anfang des gesamten Carnallitsoleverarbeitungsprozesses wird die Gefahr des Auftretens sulfatischer Übersättigungen in den ersten Verarbeitungsstufen im Vergleich zu allen bisher bekannten Verfahren wesentlich reduziert.

In Ausgestaltung der Erfindung kann erforderlichenfalls das erfindungsgemäße Verfahren modifiziert werden. Neben Kaliumchloridkristallisat und an $MgCl_2$ hochkonzentrierter Carnallitmutterlösung als Überschüßlösung können im Bedarfsfalle auch variable Mengen an Carnallitzersetzungslösung als Überschüßlösung abgezweigt werden. Das führt zu dem Vorteil, daß anstelle von vergleichsweise $MgSO_4$ -reicher Carnallitmutterlösung Carnallitzersetzungslösung mit geringen Verunreinigungen durch Sulfate, Borate, Nitrate, Bromid und andere aus den Verarbeitungsprozeß ausgeführt wird, die mit geringeren Aufwendungen und Schwierigkeiten zu den unterschiedlichen Magnesium-Produkten verarbeitet werden kann. Wird zum Zweck der Nutzung dieses Effektes eine Teilmenge der Carnallitzersetzungslösung ausgeführt, so kann das entweder im Originalzustand oder nach weiterer Eindampfung und/oder Abkühlung erfolgen. Die Erfindung wird durch Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Ausführungsbeispiel 1

310m³ Carnallitsole werden mit einer Temperatur von 55°C bis 60°C und einer Zusammensetzung von

$MgCl_2$	KCl	NaCl	$MgSO_4$	H ₂ O	
332	60	25	20	853	g/l

aus einer Solkaverne gewonnen und in die Verarbeitungsanlage eingespeist. Die Carnallitsole wird mit 98m³ Zersetzungslösung von 55°C und einer Zusammensetzung

$MgCl_2$	KCl	NaCl	$MgSO_4$	H ₂ O	
340	65	27	5	860	g/l

vermischt und anschließend auf 120°C vorgewärmt. Bei dieser Temperatur werden in einer Umlaufverdampfungsanlage 22t Wasser ausgedampft. Danach wird die heiße zum Teil eingedampfte Carnallitsole gemeinsam mit der heißen zum Teil eingedampften Carnallitzersetzungslösung in einer mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage unter Selbstverdampfung von 45,1t Wasser von 120°C auf 30°C abgekühlt.

Es kristallisieren 77,9t Carnallit und 5,8t NaCl, die zusammen mit 288m³ Carnallitmutterlösung der Zusammensetzung

$MgCl_2$	KCl	NaCl	$MgSO_4$	H ₂ O	
380	14	16	23	873	g/l

als Suspension anfallen. Die Suspension wird durch Eindicken und Filtrieren getrennt. Das filterfeuchte Kristallisat, bestehend aus 83,7t Feststoff und 20,9m³ anhaftender Carnallitmutterlösung, wird mit 39,1t heißem Brüdenkondensat, welches im Verarbeitungsprozeß kostenlos anfällt, bei etwa 55°C zersetzt. Bei Zersetzen des Carnallitkristallisates und anschließender Kristallisatabtrennung durch Eindicken und Filtrieren werden 22,7t deckfähiges Kristallisat gewonnen, das aus 14,6t KCl, 3,4t NaCl und 3,6m³ anhaftender Zersetzungslösung besteht und nach bekannten Verfahren auf handelsübliches Kalidüngemittel

weiterverarbeitet wird. Die Zersetzungslösung der eingangs genannten Menge und Zusammensetzung wird an den Anfang des Solerarbeitungsprozesses zurückgeführt und im Gemisch mit angelieferter Carnallitsole wie beschrieben gemeinsam weiterbehandelt.

Von den bei der Carnallitfiltration insgesamt anfallenden 267,1 m³ Carnallitmutterlösung werden 246,6 m³ zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß verwendet, 20,7 m³ stellen den MgCl₂-Überschuß dar und werden aus dem Prozeß ausgeführt. Die breitgestellte Lösung stellt mit

MgCl ₂	KCl	NaCl	MgSO ₄	H ₂ O	
380	14	16	23	873	g/l

ein verwertbares Nebenprodukt dar, welches nach bekannten Verfahren für die Produktion verschiedener magnesiumhaltiger Produkte direkt verwendbar ist.

Die Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß erfolgt aus 246,6 m³ Carnallitmutterlösung mit oben genannter Zusammensetzung, 30 m³ Breitsollösung mit

MgCl ₂	KCl	NaCl	MgSO ₄	H ₂ O	
40	30	130	5	931	g/l

und 31 t Wasser. Nach Aufwärmung des Lösemittels auf etwa 80°C bis 85°C unter weitergehender Nutzung der in der mehrstufigen Entspannungsverdampfungsanlage anfallenden Abwärme wird es dem untertägigen Aussolprozeß zugeführt und der Stoffkreislauf geschlossen.

Ausführungsbeispiel 2

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt wie in Beispiel 1. Von der gewonnenen Carnallitzersetzungslösung werden 90 Prozent an den Anfang des Prozesses zurückgeführt, während 10 Prozent der anfallenden Menge zurückgeführt werden. Dadurch verringert sich die Menge der überschüssigen Carnallitmutterlösung entsprechend, wobei eine unveränderte MgCl₂-Ausfuhr von insgesamt 7,9 t zu gewährleisten ist. Es werden 9,8 m³ Zersetzungslösung mit 3,3 t MgCl₂ und 12,1 m³ Carnallitmutterlösung mit 4,6 t MgCl₂ aus dem Gesamtprozeß ausgeführt.