



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **253 418 A1**

4(51) C 01 D 3/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D / 295 369 0

(22) 20.10.86

(44) 20.01.88

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

(72) Försterling, Rainer, Dipl.-Ing.; Fitz, Ingomar, Doz. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Röser, Hubert, Dr. Dipl.-Chem.; Kürschner, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Löffler, Konrad; Schübl, Herbert, Dipl.-Ing.; Burmeister, Rolf, Dr.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsole

(57) Die Erfindung betrifft die Verarbeitung von Carnallitsole zu hochwertigen Kalidüngemitteln. Es ist das Ziel der Erfindung, die mit ökonomischen Verlusten verbundene Abführung überschüssiger Brüdenwärme zu verhindern. Es muß die Aufgabe gelöst werden, den Anfall von nicht nutzbarem Brüden zu vermeiden. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Verarbeitungslösungen aus dem Carnallitsolverarbeitungsprozeß und/oder andere Verarbeitungslösungen durch den bei der Entspannungsverdampfung der heißen Sole auf Normaldruck entstehenden Brüden erwärmt und diese erwärmten Lösungen in die ihrem Temperaturniveau entsprechende Stufe der Entspannungsverdampfungsanlage zugegeben und gemeinsam mit der Carnallitsole verarbeitet werden. Die Erfindung kann bei der Verarbeitung von Carnallitsole zu Kalidüngemitteln und hochkonzentrierter Magnesiumchloridlösung angewendet werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verarbeitung von Carnallitsole, die bei der Auslaugung/Aussolung von Carnallitlagerstätten entsteht, durch Erwärmung der bei etwa 50°C bis 70°C gewonnenen Carnallitsole mittels Brüden und Turbinendampf auf Siedetemperatur, durch anschließenden Wasserentzug aus der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der Carnallitsole in einer unter Druck arbeitenden Umlaufverdampfanlage, wobei der entstehende Brüden zur Erwärmung der angelieferten Carnallitsole genutzt wird, durch weiteren Wasserentzug beim Entspannen der heißen, unter Druck stehenden Sole auf Normaldruck, wobei Entspannungsbrüden entstehen, durch weiteren Wasserentzug und Abkühlung in einer vielstufigen Entspannungsverdampfungsanlage, wobei ein Kristallisat entsteht, das vorwiegend Carnallit enthält, durch Abtrennung und Zersetzung des Carnallitkristallisates, durch Abtrennen und Umkristallisieren oder Flotieren des Zersetzungs-kristallisates, wobei ein hochreines Kalidüngersalz entsteht, und durch Herstellung des für die Carnallitsolegewinnung benötigten Lösungsmittels vorwiegend aus Carnallitmutterlösung und Carnallitzersetzungs-lösung und/oder überschüssigen Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Betriebe, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verarbeitungslösungen, die im Rahmen des Carnallitsoleverarbeitungsprozesses und des Weiterverarbeitungsprozesses der Zwischenprodukte entstehen und/oder überschüssige Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Anlagen durch den beim Entspannen der heißen, unter Druck stehenden Sole auf Normaldruck entstehenden Brüden erwärmt und diese erwärmten Lösungen in die ihrem Temperaturniveau entsprechenden Stufe der Entspannungsverdampfungsanlage zugegeben und gemeinsam mit der ursprünglich vom Solfeld kommenden und schon zum Teil eingedampften Carnallitsole verarbeitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch den Entspannungsbrüden erwärmten Lösungen zur Durchführung eines Carnallitzersetzungsprozesses bei erhöhter Temperatur verwendet werden, wobei die entstehende heiße oder warme Zersetzungs-lösung anschließend in die ihrem Temperaturniveau entsprechende Stufe der Entspannungsverdampfungsanlage zugegeben und gemeinsam mit der ursprünglich vom Solfeld angelieferten und schon zum Teil eingedampften Carnallitsole verarbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Carnallitgestein oder Carnallit besteht hauptsächlich aus Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Steinsalz. Es ist das verbreitetste Kalisalzgestein.

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 53 054 kann der Carnallitanteil der Lagerstätten durch Anwendung entsprechend temperierter und hoch an MgCl_2 konzentrierter Lösemittel nahezu vollkommen sowie nahezu selektiv ausgelöst und eine Carnallitzersetzung in der Gewinnungskaverne vermieden werden.

Für die anschließend notwendige Verarbeitung der durch den Aussolprozeß bereitgestellten, warmen und nahezu carnallitgesättigten Sole zu Kalidüngemitteln sind einige Verfahren entwickelt worden. Dabei ging es immer darum, mit einem vertretbaren apparativen und energetischen Aufwand folgende Ziele möglichst gleichzeitig beziehungsweise gleichrangig zu erreichen:

1. Weitestgehende Wertstoffgewinnung aus den angelieferten Solen und Verarbeitungslösungen beziehungsweise Minimierung der Rückführung von Wertstoffen mit dem Lösemittel in den Gewinnungsprozeß.
2. Weitestgehende Reduzierung des Lösungsumlaufes und damit verbunden der apparativen und energetischen Aufwendungen für die Solengewinnung und für den Soletransport.
3. Weitestgehende Steigerung des MgCl_2 -Gehaltes der Überschußlösungen, die aus dem Verarbeitungsprozeß ausgeführt werden müssen.
4. Weitestgehende Steigerung des Wasserentzuges aus den angelieferten Solen und den Verarbeitungslösungen, so daß Lösetemperaturen in den Gewinnungsklavernen bis zu 80°C und die Verarbeitung von „dünnen“ Überschußlösungen anderer kaliproduzierender Einheiten im Carnallitsoleverarbeitungsprozeß gewährleistet werden können.

Mit dem im DD-WP 220013 vorgeschlagenen Verfahren liegt eine technologische Lösung für eine Carnallitsoleverarbeitung im Rahmen großer industrieller Produktionskomplexe vor, die den genannten Forderungen am umfassendsten gerecht werden kann. Bei diesem Verfahren werden zwei Entspannungsverdampfungsanlagen in den Gesamtprozeß einbezogen, wobei in beiden jeweils vorwiegend Carnallit kristallisiert. Während in der primären Entspannungsverdampfungsanlage die angelieferte warme Carnallitsole zur Verarbeitung kommt, wird in der sekundären Entspannungsverdampfungsanlage ein Gemisch verarbeitet, das sowohl Mutterlösung der Primärkristallisation als auch Zersetzungslösung enthält, die bei der Verarbeitung des anfallenden künstlichen Carnallits entsteht.

Die Mutterlösung der Sekundärkristallisation, die nur noch sehr geringe Mengen an Wertstoff (KCl) enthält, wird als Hauptkomponente zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß verwendet.

Bei dieser Technologie ist allerdings zu beachten, daß sie aufgrund des relativ hohen apparativen Aufwandes nicht bei beliebig kleinen Anlagen, sondern nur für relativ große Kapazitäten (ab 250 kt K_2O Jahresproduktion) eine günstige und effektive Lösung darstellen kann.

Bei kleinen und mittleren Anlagen zur Kalidüngemittelproduktion auf der Grundlage der soltechnischen Gewinnung von Carnallit besteht die Notwendigkeit, sich auf Technologien mit nur einer Entspannungsverdampfungsanlage im Gesamtprozeß der Soleverarbeitung zu beschränken und dadurch auch Abstriche an der Erfüllung der genannten Zielkriterien in Kauf zu nehmen.

Es wurden in der Vergangenheit mehrere Technologien für eine Carnallitsoleverarbeitung vorgeschlagen, in die nur jeweils eine Entspannungsverdampfungsanlage einbezogen ist.

Im DD-WP 53054 wurde vorgeschlagen, die warme Carnallitsole, ähnlich wie die heiße Lösung in den traditionellen Heißlösebetrieben der Kaliindustrie, in Vakuumkühlanlagen einzudampfen und abzukühlen, den dabei anfallenden künstlichen Carnallit mit Wasser zu zersetzen und die dabei anfallende Zersetzungslösung ebenso wie die Mutterlösung ganz oder teilweise zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß zu verwenden. Es besteht bei diesem Verfahren aus mehreren Gründen die Notwendigkeit, eine möglichst hohe Lösetemperatur in den Gewinnungskavernen und eine möglichst weitgehende Absenkung der Kühlendtemperatur der Carnallitsole anzustreben, wobei der bei der Vakuumkühlung anfallende Brüden möglichst vollständig aus dem Prozeß entfernt werden muß, um das Wassergleichgewicht des Verfahrens bei gleichzeitiger Minimierung des Zersetzungslösungsabstoßes aufrechterhalten zu können.

Es kann festgestellt werden, daß das im DD-WP 53054 vorgeschlagene Verfahren sowohl aus Effektivitätsgründen, das heißt aus Gründen der Reduzierung der umlaufenden Lösungsmengen, als auch wegen des Entzuges der für das Wassergleichgewicht des Betriebes erforderlichen Wassermenge nur bei Realisierung möglichst hoher Lösetemperaturen ($> 95^\circ C$) in den Gewinnungskavernen eine effektive Lösung darstellen kann. Die Möglichkeiten zur Realisierung hoher Lösetemperaturen in den Gewinnungskavernen sind jedoch beschränkt. Eine Ursache dafür sind die vergleichsweise hohen Wärmeverluste in den Gewinnungskavernen, die eine wesentlich höhere Temperaturdifferenz zwischen heißem Lösemittel und heißer Lösung bedingen als beim klassischen Löseprozeß in einem Löseapparat. Hinzu kommen beträchtliche Wärmeverluste in dem wesentlich umfangreicheren Transportsystem für den Lösungstransport. Als maximal erreichbarer Wert kann eine Lösetemperatur in den Gewinnungskavernen eines einstufigen Heißsolprozesses von ungefähr $80^\circ C$ angesehen werden. Diese Temperatur ist für die Technologie in der im DD-WP 53054 vorgeschlagenen Art zu gering; die Technologie ist aus Gründen der Wasserbilanz nicht mit vertretbarem Aufwand realisierbar.

Im DD-WP 200020 wurde ein Verarbeitungsverfahren für die durch einen Aussolprozeß bereitgestellte, warme und nahezu carnallitgesättigte Sole vorgeschlagen, wobei nur eine Lösetemperatur in den Gewinnungskavernen von $50^\circ C$ bis $60^\circ C$ erforderlich ist. Es wurde davon ausgegangen, daß eine große Kristallisationsspanne für den Carnallit und damit eine hohe Effektivität bei der Carnallitsoleverarbeitung nicht durch eine Maximierung der Lösetemperatur sondern durch eine weitere Erwärmung der bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gewonnenen Carnallitsole, durch die Realisierung einer maximalen Selbstverdampfung der Sole während des Kühlprozesses und durch die Realisierung einer um oder unter der Umgebungstemperatur liegenden Kühlendtemperatur 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. Ebenso wie bei dem Verfahren nach DD-WP 53-054 müssen auch bei dieser Technologie die Lösung, die bei der Verarbeitung des anfallenden künstlichen Carnallits entsteht, und die Mutterlösung der Carnallitkristallisation ganz oder teilweise zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß verwendet werden. Aufgrund der auch bei diesen Vorschlag sehr beengten Situation bezüglich des Wassergleichgewichtes des Verfahrens muß die gesamte verfügbare Mutterlösung und nur eine vergleichsweise geringe Menge Zersetzungslösung zur Lösemittelsynthetisierung eingesetzt und der Rest der Zersetzungslösung abgestoßen werden. Da die Zersetzungslösung etwa $45 g/l$ KCl enthält, sind damit beträchtliche Wertstoffverluste verbunden. Um bei der Synthetisierung des Lösemittels die Gesamtmenge der Zersetzungslösung und nur eine Teilmenge der vom Carnallitkristallisations abgetrennten Carnallitmutterlösung verwenden zu können, wurde in der DD-WP 202861 ein zusätzlich Wasserentzug aus dem Solekreislauf durch Eindampfung vorgeschlagen. Damit tritt bei dieser Technologie die Restmenge der Carnallitmutterlösung als Überschußlösung auf, die sich gegenüber anderen Soleverarbeitungstechnologien mit nur einer Entspannungsverdampfungsanlage durch einen spürbar höheren $MgCl_2$ -Gehalt (etwa $400 g/l$ $MgCl_2$) und einen vergleichsweise geringen KCl-Gehalt auszeichnet, was eine deutliche Erhöhung des Wertstoffausbringens (K_2O -Ausbringens) des Gesamtprozesses bedingt und die Nutzungsmöglichkeiten der Überschußlösung günstig beeinflusst. Die zusätzliche Wasserausdampfung wird bei dieser Technologie dadurch erreicht, daß zunächst die Gesamtmenge der angelieferten warmen Carnallitsole bis auf annähernde Siedetemperatur durch Brüden und Kraftwerksabdampf erhitzt, und anschließend, im Unterschied zur Technologie nach DD-WP 200020, aus der Sole in einer unter Druck arbeitenden dampfbeheizten Umlaufverdampfungsanlage zusätzlich Wasser ausgedampft und eine weitere zusätzliche Wassermenge beim Entspannen der heißen unter Druck stehenden Sole auf Normaldruck ausgedampft wird. Der Brüden aus der Umlaufverdampfanlage wird zur Erwärmung der angelieferten Carnallitsole genutzt. Der freigesetzte Entspannungsbrüden muß nach DD-WP 202861 vollständig oder zumindest zum größten Teil außerhalb des Soleverarbeitungsprozesses als Abwärme genutzt oder abgeführt werden. Dies erweist sich im praktischen Betrieb als äußerst problembehaftet und nachteilig und führt im Normalfall dazu, daß das gesamte Soleverarbeitungsverfahren aus energieökonomischen Gründen undurchführbar wird, da mögliche ganzjähriger Nutzer für diese Abwärme, die in enger Kopplung mit der Soleverarbeitungsanlage zuverlässig und stabil fungieren müßten, kaum vorstellbar sind. In sehr

beschränktem Maße bieten sich Gewächshaus — und ähnliche Anlagen zumindest für eine Abnahme in den Heizmonaten an. In den Sommermonaten besteht dann jedoch die Notwendigkeit, die nicht benötigte Brüdenwärme mittels Kühlwasser niederzuschlagen und somit beträchtliche Energiemengen ungenutzt abzuführen.

Weiterhin wirkt sich bei der Technologie nach DD-WP 202861 ebenso wie bei allen bisher bekannten Soleverarbeitungs-technologien mit nur einer Entspannungsverdampfungsanlage die Tatsache ungünstig aus, daß der Wertstoffentzug aus den angelieferten Solen und Verarbeitungslösungen zu gering ist. Ein relativ großer Teil des Wertstoffes verbleibt in der Carnallitmutterlösung und insbesondere in der Lösung, die bei der Verarbeitung des künstlichen Carnallits entsteht. Da diese Lösungen ganz oder teilweise zur Synthetisierung des Lösemittels verwendet werden, führt das zu relativ hohen KCl-Gehalten im Lösemittel, zu einer völlig ineffektiven Wertstoffrückführung auf das Solfeld und dadurch bedingt zu relativ großen Lösungsumlaufmengen und zu erhöhten apparativen und energetischen Aufwendungen, insbesondere bei der Carnallitsolegewinnung und beim Carnallitsoletransport.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die bei der Verarbeitung von Carnallitsolen nach DD-WP 202861 auftretende und mit ökonomischen Verlusten verbundene Abführung von überschüssiger Brüdenwärme an die Umgebung zu vermeiden.

Des weiteren besteht das Ziel, den Wertstoffentzug aus Verarbeitungslösungen, die im Rahmen des Carnallitsoleverarbeitungsprozesses und des Weiterverarbeitungsprozesses der Zwischenprodukte entstehen, und/oder aus überschüssigen Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Betriebe zu erhöhen und damit eine höhere Effektivität des Gesamtverhaltens zu erreichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei der Verarbeitung von Carnallitsolen nach DD-WP 202861 den Anfall von nicht im Soleverarbeitungsprozeß nutzbaren Brüden zu vermeiden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Verarbeitungslösungen, die im Rahmen des Carnallitsoleverarbeitungsprozesses und des Weiterverarbeitungsprozesses der Zwischenprodukte entstehen, und/oder überschüssige Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Betriebe in den Carnallitsoleverarbeitungsprozeß zurückgeführt beziehungsweise eingeführt und durch Brüden, der beim Entspannen der heißen unter Druck stehenden Sole auf Normaldruck entsteht, bis auf maximal 90°C erwärmt und die erwärmten Lösungen im Soleverarbeitungsprozeß und/oder im Weiterverarbeitungsprozeß der Zwischenprodukte weiterverwendet werden.

Die vorzugsweise Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die bei etwa 60°C gewonnene Carnallitsole bis auf annähernd Siedetemperatur durch Brüden und Kraftwerksabdampf erwärmt und anschließend aus der Gesamtmenge oder einer Teilmenge der Sole in einer unter Druck arbeitenden dampfbeheizten Umlaufverdampfanlage Wasser ausgedampft und eine weitere Wassermenge beim Entspannen der heißen unter Druck stehenden Sole auf Normaldruck ausgedampft wird, wobei der Brüden aus der Umlaufverdampfanlage zur Erwärmung der angelieferten Carnallitsole und der freigesetzte Entspannungsbrüden erfindungsgemäß zur Erwärmung bis auf maximal 90°C von Verarbeitungslösungen, die im Rahmen des Carnallitsoleverarbeitungsprozesses und des Weiterverarbeitungsprozesses der Zwischenprodukte entstehen, und/oder von überschüssigen Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Betriebe genutzt wird. Die Gesamtmenge der Sole wird anschließend in einer vielstufigen Entspannungsverdampfungsanlage unter Kristallisation von vorwiegend Carnallit eingedampft und abgekühlt, wobei die bis auf etwa 90°C erwärmten, zurück- beziehungsweise einzuführenden Lösungen in die ihrem Temperaturniveau entsprechenden Stufe der Entspannungsverdampfungsanlage zugegeben werden.

Das Kristallinat wird abgetrennt und der Carnallit mit wäßrigen Medien kalt zersetzt. Das feste Zersetzungskristallinat, das zu einem wesentlichen Teil aus KCl besteht, wird von der Zersetzungslösung getrennt und anschließend nach bekannten Verfahren (Umkristallisieren, Flotieren) zu hochwertigen Kalidüngemitteln weiterverarbeitet.

Teilmengen der Zersetzungslösungen werden erfindungsgemäß in der beschriebenen Art durch Entspannungsbrüden bis auf maximal 90°C erwärmt und in die Entspannungsverdampfungsanlage zurückgeführt. Die Restmengen der Zersetzungslösung werden mit Teilmengen der Mutterlösung der Carnallitkristallisation gemischt und erwärmt und werden anschließend als Lösemittel für den Aussolprozeß eingesetzt. Die Restmenge der Mutterlösung der Carnallitkristallisation steht als hochkonzentrierte $MgCl_2$ -Überschußlösung zu einer weiteren Verwendung (Magnesiumprodukte) zur Verfügung.

Durch die erfindungsgemäße gemeinsame Verarbeitung in einer Entspannungsverdampfungsanlage von zum Teil voreingedampfter Carnallitsole und von Verarbeitungslösungen, die im Rahmen des Carnallitsoleverarbeitungsprozesses und des Weiterverarbeitungsprozesses der Zwischenprodukte entstehen, und/oder von überschüssigen Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Betriebe wird aufgrund des erhöhten Wasserentzuges der Wertstoffentzug erhöht, was zu einer spürbaren Reduzierung (bis zu 20 Prozent) der Lösungsumlaufmengen und damit verbunden zu Einsparungen an apparativen und energetischen Aufwendungen insbesondere bei der Carnallitsolegewinnung und beim Carnallitsoletransport führt.

Des weiteren ist eine vollständige Nutzung der im Soleverarbeitungsprozeß anfallenden Brüden gewährleistet. Es bestehen keine Abhängigkeiten zu fremden und zu dem noch je nach Jahreszeit unterschiedlich interessierten Nutzern für auftretende Sekundärdämpfe. Die bei der Verarbeitung von Carnallitsolen nach DD-WP 202861 auftretende und mit ökonomischen Verlusten verbundene, ungenutzte Abführung der überschüssigen Brüdenwärme an die Umgebung kann grundsätzlich vermieden werden.

Bei einer zweiten Ausführungsform der Erfindung werden heiße Lösungen, die im Ergebnis eines heiß durchgeführten Carnallitzersetzungsprozesses entstehen, in die ihrem Temperaturniveau entsprechende Stufe der Entspannungsverdampfungsanlage zugegeben und anschließend gemeinsam mit der schon zum Teil eingedampften Carnallitsole gekühlt und eingedampft. Als Zersetzungsmittel für den heißen Carnallitzersetzungsprozeß dienen die durch die Entspannungsbrüden bis auf etwa 90°C erwärmten Verarbeitungslösungen, die im Rahmen des Carnallitsoleverarbeitungsprozesses und des Weiterverarbeitungsprozesses der Zwischenprodukte entstehen, und/oder ebenso erwärmte überschüssige Verarbeitungslösungen anderer kaliproduzierender Betriebe.

Eine solche Technologie wirkt sich vorteilhaft auf die $MgCl_2$ -Konzentration der aus dem Solleverarbeitungsprozeß auszuführenden Überschüßlösungen und auf den möglichen Handlungsspielraum für eine Wasserzugabe in den Solleverarbeitungsprozeß (Spülwasser, zusätzliche Verarbeitung von dünnen Salzlösungen anderer kaliproduzierender Betriebe) aus.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

230,7 m³/h vom Solfeld mit 55°C angelieferte Carnallitsole der Zusammensetzung 343 g/l $MgCl_2$, 59 g/l KCl, 24 g/l NaCl, 20 g/l $MgSO_4$ und 848 g/l H_2O werden durch 11,7 t/h Brüden über eine feste Wand auf 86°C anschließend durch 10,7 t/h Brüden aus der Umlaufverdampfanlage in weiteren Oberflächenkondensatoren auf 115°C und schließlich durch 1,7 t/h Turbinenabdampf der Druckstufe $2,8 \cdot 10^5$ Pa auf 120°C erwärmt. Die Gesamtmenge der vorgewärmten Carnallitsole wird anschließend in den Kreislauf einer Umlaufverdampfanlage gegeben, die aus Umwälzpumpe, Heizkammern und Ausdampfkörpern besteht. In den Heizkammern wird die Kreislauflösung durch 24,7 t/h Turbinenabdampf mit einer ausreichenden Druckstufe (mindestens $6,0 \cdot 10^5$ Pa) erwärmt und in den nachfolgenden Ausdampfkörpern werden ihr bei einer Siedetemperatur von 145°C die 10,7 t/h Brüden entzogen, die zur Aufwärmung der Carnallitsole von 86°C auf 115°C eingesetzt werden.

288 t/h heiße Lösung werden mit 145°C aus den Ausdampfkörpern der Umlaufverdampfanlage ausgeschleust und danach durch schrittweises Entspannen auf Normaldruck in drei Stufen auf 120°C abgekühlt. Dabei dampfen 9,3 t/h Brüden aus, die erfindungsgemäß dazu dienen, 80,3 m³/h Zersetzungslösung von 20°C auf 90°C zu erwärmen. Die zum Teil schon eingedampfte Carnallitsole wird anschließend in eine 14stufige Vakuumkühlanlage gegeben und in den ersten vier Stufen auf 86°C abgekühlt. Dabei dampfen die 11,7 t/h Brüden aus, die zur Aufwärmung der Carnallitsole von 55°C auf 86°C eingesetzt werden. In die fünfte Stufe der Vakuumkühlanlage werden sowohl die schon eingedampfte Carnallitsole mit 86°C als auch die vorgewärmte Zersetzungslösung mit 90°C gegeben. Das Lösungsgemisch wird erfindungsgemäß gemeinsam in den restlichen 10 Stufen der Verdampf- und Abkühlanlage (Vakuumkühlanlage) unter gleichzeitiger Kristallisation von vorwiegend Carnallit auf 20°C abgekühlt. Dabei werden in den Stufen 5 bis 11 (Abkühlung auf 43°C) das Lösungsmittel für den Aussolprozeß und in den Stufen 12 bis 14 eine Kühlkreislauflösung als Kühlmittel in ausschließlich Mischkondensatoren eingesetzt, wobei die Kühlkreislauflösung durch den Einsatz von Kältemaschinen kontinuierlich thermisch und durch den Zusatz von 49 m³/h Carnallitmutterlösung kontinuierlich stofflich regeneriert werden muß.

Bei 20°C Kühlendtemperatur erhält man eine Kristallisatsuspension, die aus 56,7 t/h Carnallit, 6 t/h NaCl und 213,3 m³/h Carnallitmutterlösung mit 398 g/l $MgCl_2$, 10 g/l KCl, 8 g/l NaCl, 27 g/l $MgSO_4$ und 876 g/l H_2O besteht. Die Kristallisatsuspension wird in Eindickern und Filtern weitgehend in Kristalliat und Carnallitmutterlösung getrennt.

Von den abgetrennten 199 m³/h Carnallitmutterlösung werden 120,7 m³/h zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß und 49 m³/h zur stofflichen Regenerierung der Kühlkreislauflösung eingesetzt und die restlichen 29,3 m³/h stehen als Überschüßlösung des Solleverarbeitungsprozesses als hochkonzentrierte $MgCl_2$ -Lösung für eine weitere Verwendung (Mg-Produkte) zur Verfügung.

Das feuchte Carnallitkristalliat wird bei 20°C nach bekanntem Verfahren durch Verrühren mit 68,3 m³/h kalter, ebenfalls durch Auflösen von Carnallit hergestellter Lösung mit 122 g/l $MgCl_2$, 87 g/l KCl, 140 g/l NaCl, 17 g/l $MgSO_4$ und 872 g/l H_2O zersetzt. Es fällt eine Kristallisatsuspension an, die aus 16,5 t/h KCl, 13 t/h NaCl und 107 m³/h Carnallitzersetzungslösung mit 312 g/l $MgCl_2$, 45 g/l KCl, 26 g/l NaCl, 14 g/l $MgSO_4$ und 880 g/l H_2O besteht und in Eindickern und Filtern weitgehend in Zersetzungslösung und in Zersetzungskristalliat getrennt wird.

Von den abgetrennten 100 m³/h Zersetzungslösung werden erfindungsgemäß durch Brüden, der bei der Entspannung der teilweise eingedampften Carnallitsole auf Normaldruck entsteht, wie oben beschrieben, 80,3 m³/h von 20°C auf 90°C erwärmt und anschließend in die fünfte Stufe der Entspannungsverdampfungsanlage zurückgeführt. Die restlichen 19,7 m³/h Zersetzungslösung werden zur Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß eingesetzt. Aus dem feuchten Zersetzungskristalliat mit 5,6 Prozent $MgCl_2$, 44,1 Prozent KCl, 34,2 Prozent NaCl, 0,3 Prozent $MgCl_2$ und 15,8 Prozent H_2O kann nach bekannten Verfahren durch Flotation oder heißes Umkristallisieren hochreines Kalidüngersalz bereitgestellt werden.

Für die Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß werden

- 120,7 m³/h Carnallitmutterlösung (20°C) mit
398 g/l $MgCl_2$, 10 g/l KCl, 8 g/l NaCl, 27 g/l $MgSO_4$, 876 g/l H_2O
- 19,7 m³/h Carnallitzersetzungslösung (20°C) mit
312 g/l $MgCl_2$, 45 g/l KCl, 26 g/l NaCl, 14 g/l $MgSO_4$, 880 g/l H_2O
- 57 m³/h überschüssige Kühlkreislauflösung (15°C) mit
342 g/l $MgCl_2$, 8 g/l KCl, 7 g/l NaCl, 23 g/l $MgSO_4$, 899 g/l H_2O

und 12 m³/h Wasser verwendet. Dieses Gemisch wird wie oben beschrieben als Kühlmittel in den Stufen 11 bis 5 der Vakuumkühlanlage eingesetzt.

In den 7 Mischkondensatoren kondensieren noch 17,3 t/h Brüden zu. Das Lösungsgemisch erwärmt sich dadurch auf 81°C.

Anschließend werden die 232,3 m³/h Lösemittel für den Aussolprozeß mit folgender Zusammensetzung: 317 g/l $MgCl_2$, 11 g/l KCl, 8 g/l NaCl, 21 g/l $MgSO_4$ und 878 g/l H_2O zum Solfeld gefördert.

Ausführungsbeispiel 2

230,7 m³/h vom Solfeld mit 55°C angelieferte Carnallitsole mit 343 g/l $MgCl_2$, 59 g/l KCl, 24 g/l NaCl, 20 g/l $MgSO_4$ und 848 g/l H_2O werden ebenso wie im Ausführungsbeispiel 1 erwärmt und in einer Umlaufverdampfanlage eingedampft. Ebenso wie im Beispiel 1 werden 288 t/h heiße voreingedampfte Lösung mit 145°C aus der Umlaufverdampfungsanlage ausgeschleust und danach durch schrittweises Entspannen auf Normaldruck in drei Stufen auf 120°C abgekühlt. Dabei dampfen 9,3 t/h Brüden aus, die erfindungsgemäß dazu dienen, 76,3 m³/h kalte Zersetzungslösung und 3,3 m³/h Carnallitmutterlösung von 20°C auf 90°C zu erwärmen.

Die zum Teil schon eingedampfte Carnallitsole wird anschließend in eine 14stufige Vakuümkühlanlage gegeben und in den ersten vier Stufen auf 86°C abgekühlt. Dabei dampfen 11,7 t/h Brüden aus, die ebenso wie im Beispiel 1 zur Aufwärmung der Carnallitsole von 55°C auf 86°C eingesetzt werden.

In die fünfte Stufe der Vakuümkühlanlage werden sowohl die schon eingedampfte Carnallitsole mit 86°C als auch 103,7 m³/h heiße Zersetzungslösung (85°C) und die auf 90°C erwärmte geringe Menge Carnallitmutterlösung gegeben. Das Lösungsgemisch wird gemeinsam in den restlichen 10 Stufen der Verdampf- und Abkühlanlage unter gleichzeitiger Kristallisation von vorwiegend Carnallit auf 20°C abgekühlt. Dabei werden in den Stufen 5 bis 11 (Abkühlung des Gemisches auf 45°C) das Lösemittel für den Aussolprozeß und in den Stufen 12 bis 14 eine Kühlkreislaufösung als Kühlmittel in ausschließlich Mischkondensatoren eingesetzt, wobei die Kühlkreislaufösung durch den Einsatz von Kältemaschinen ständig thermisch und durch den Zusatz von 45,3 m³/h Carnallitmutterlösung kontinuierlich stofflich regeneriert werden muß.

Bei 20°C Kühlendtemperatur erhält man eine Kristallisations suspension, die aus 74,3 t/h Carnallit, 7 t/h NaCl und 223,7 m³/h Carnallitmutterlösung mit 413 g/l H₂O besteht. Die Kristallisations suspension wird in Eindickern und Filtern weitgehend in Kristallisat und Carnallitmutterlösung getrennt. Von den abgetrennten 205,3 m³/h Carnallitmutterlösung werden

- 130,7 m³/h zur Synthetisierung des Lösungsmittels für den Aussolprozeß verwendet
- 45,3 m³/h zur stofflichen Regenerierung der Kühlkreislaufösung eingesetzt
- 3,3 m³/h durch restlichen Entspannungsbrüden auf 90°C erwärmt und wie beschrieben in die Vakuümkühlanlage zurückgeführt
- 26 m³/h aus dem Soleverarbeitungsprozeß ausgeführt, die als hochkonzentrierte MgCl₂-Lösung für eine weitere Verwendung (Mg-Produkte) zur Verfügung stehen.

Das feuchte Carnallitkristallisat (insgesamt 105,7 t/h) wird in einem zweistufigen Prozeß zersetzt, wobei eine Stufe kalt bei 20°C und die andere heiß bei 85°C betrieben wird. 43% des feuchten Carnallitkristallisates werden durch Verrühren in der durch Entspannungsbrüden auf 90°C erwärmten Zersetzungslösung der kalten Carnallitzersetzungsstufe zersetzt, wobei zur Aufrechterhaltung einer Zersetzungstemperatur von 85°C der Einsatz von 4,3 t/h Turbinenabdampf (indirekte Beheizung) notwendig ist. Den Zersetzungsapparat verläßt eine Kristallisations suspension, die aus 4,1 t/h KCl, 2,4 t/h NaCl und 105 m³/h heißer Zersetzungslösung mit 363 g/l MgCl₂, 76 g/l KCl, 25 g/l NaCl, 13 g/l MgSO₄ und 822 g/l H₂O besteht und in Eindickern und Filtern weitgehend in heiße Zersetzungslösung und Zersetzungskristallisat getrennt wird.

Die abgetrennten 103,7 m³/h heiße Zersetzungslösung werden vollständig, wie schon beschrieben, in die ihrem Temperaturniveau entsprechende Stufe der Vakuümkühlanlage zurückgeführt und in den Stufen 5 bis 14 gemeinsam mit der schon voreingedampften Carnallitsole und der auf 90°C erwärmten und ebenfalls zurückgeführten geringen Mengen Carnallitmutterlösung verarbeitet. Das abgetrennte feuchte und heiße Zersetzungskristallisat (8,3 t/h) wird ebenso wie das restliche feuchte Carnallitkristallisat (57% der Gesamtmenge mit 42,3 t/h Carnallit, 4 t/h NaCl und 10,3 m³/h anhaftende Carnallitmutterlösung) in der kalten Zersetzungsstufe weiterverarbeitet. Als Zersetzungsmittel werden 52,7 m³/h kalte, durch Auflösung von Carnallit hergestellte Lösung mit 122 g/l MgCl₂, 87 g/l KCl, 140 g/l NaCl, 17 g/l MgSO₄ und 872 g/l H₂O verwendet. Den Zersetzungsapparat verläßt eine Kristallisations suspension, die aus 16,5 t/h KCl, 11,7 t/h NaCl, 82,7 m³/h kalter Zersetzungslösung (20°C) mit 312 g/l MgCl₂, 45 g/l KCl, 26 g/l NaCl, 14 g/l MgSO₄ und 880 g/l H₂O besteht und in Eindickern und Filtern weitgehend in kalte Zersetzungslösung und Zersetzungskristallisat getrennt wird. Die abgetrennten 76,3 m³/h kalte Zersetzungslösung werden wie beschrieben durch Brüden, der beim Entspannen der heißen, unter Druck stehenden und bereits voreingedampften Carnallitsole auf Normaldruck entsteht, auf 90°C erwärmt und anschließend in der heißen Zersetzungsstufe als Zersetzungsmittel eingesetzt.

Aus dem feuchten Zersetzungskristallisat mit 5,6% MgCl₂, 46,1% KCl, 32,3% NaCl, 0,3% MgSO₄ und 15,7% H₂O kann nach bekannten Verfahren durch Flotation oder Umkristallisieren hochreines Kalidüngesalz bereitgestellt werden. Für die Synthetisierung des Lösemittels für den Aussolprozeß werden

- 130,7 m³/h Carnallitmutterlösung (20°C)
- 54,7 m³/h überschüssige Kühlkreislaufösung (15°C) mit 343 g/l MgCl₂, 6 g/l KCl, 5 g/l NaCl, 22 g/l MgSO₄ und 903 g/l H₂O und 23,7 m³/h Wasser verwendet. Dieses Gemisch wird wie schon beschrieben als Kühlmittel in den Stufen 11 bis 5 der Vakuümkühlanlage eingesetzt. In den 7 Mischkondensatoren kondensieren noch 17,3 t/h Brüden zu. Das Lösungsgemisch erwärmt sich dadurch auf 80°C.

Anschließend werden die 232,3 m³/h Lösemittel für den Aussolprozeß noch durch Turbinenabdampf in einem Vorwärmer auf 85°C erwärmt und danach mit folgender Zusammensetzung: 313 g/l MgCl₂, 5 g/l KCl, 4 g/l NaCl, 20 g/l MgSO₄ und 882 g/l H₂O zum Solfeld gefördert.