

**Vertrag K+S KALI – K-UTEC / 12.2016**

**Durchführung einer Machbarkeitsstudie**

**Projektphase 1 - Konzeptstudie**

**“Technisches Konzept zur Aufbereitung der anfallenden Produktionswässer und Haldenwässer der Werke Werra und Neuhoof-Ellers mit dem Ziel der SOP Herstellung und Kostenschätzung“**

Auftraggeber: K+S KALI GmbH  
Bertha-von-Suttner-Str. 7  
34131 Kassel

Auftragnehmer: K-UTEC AG Salt Technologies  
Am Petersenschacht 7  
99706 Sondershausen

Bearbeiter:

Dr. Heinz Scherzberg  
Stephan Kaps

Georg Katzmann  
Dr. Reiner Zimmermann

Sondershausen, 11.10.2017



Dr. Heiner Marx  
CEO



Stephan Kaps  
Head of Department



Dr. Reiner Zimmermann  
Person in Charge

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>2</b>
<b>Liste der Tabellen.....</b>	<b>4</b>
<b>Liste der Abbildungen.....</b>	<b>6</b>
<b>Liste der Anlagen .....</b>	<b>7</b>
<b>Liste der Abkürzungen.....</b>	<b>8</b>
<b>1            Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>2            Aufgabenstellung .....</b>	<b>10</b>
<b>3            Die Ausgangssituation .....</b>	<b>13</b>
<b>4            Vorbemerkungen .....</b>	<b>18</b>
<b>5            Verlauf der Projektphase 1.....</b>	<b>20</b>
<b>6            Verfahrenswege zur Verarbeitung von Salzlösungen .....</b>	<b>22</b>
6.1        Allgemeine Bemerkungen.....	22
6.2        Prozessvariante A (PV-A).....	28
6.3        Prozessvariante B1 (PV-B1) .....	30
6.4        Prozessvariante B2 (PV-B2) .....	32
6.5        Prozessvariante C (PV-C) .....	35
6.6        Prozessvariante C 02 (PV-C 02).....	39
6.6.1      Allgemeine Bemerkungen.....	39
6.6.2      Prozessvariante C 02 - Natriumsulfat (Feuchtsalz) .....	40
6.6.3      Prozessvariante C 02 - Natriumsulfat (Produkt; getrocknet).....	40
6.6.4      Prozessvariante C 02 - Bittersalz .....	41
6.7        Membrandestillation.....	42
6.8        Sulfathaltige Doppelsalze .....	43
<b>7            Verarbeitung originaler Salzlösungen - K+S Verbundwerk „Werra“ .....</b>	<b>44</b>
7.1        Allgemeine Bemerkungen.....	44
7.2        Vorversuch – Laugentiefkühlung mit synthetischer Lösung .....	44
7.3        Laugentiefkühlung originaler Salzlösungen des K+S Verbundwerkes „Werra“ .....	47
7.3.1      Allgemeine Bemerkungen.....	47
7.3.2      Aufgabenstellung .....	47
7.3.3      Versuchsdurchführung.....	47
7.3.4      Ergebnisse .....	50
7.4        Umsetzung von Glaubersalz zu wasserfreiem Natriumsulfat .....	51
7.4.1      Aufgabenstellung .....	51
7.4.2      Versuchsdurchführung.....	51
7.4.3      Auswertung .....	53
7.4.4      Messwerte .....	53
7.5        Herstellung von Glaserit und Kaliumsulfat .....	54
7.5.1      Herstellung von Glaserit und Glaserit-Mutterlauge.....	54
7.5.2      Herstellung von Kaliumsulfat .....	57
7.6        Eindampfung von Glaubersalz-Mutterlauge .....	59
7.6.1      Aufgabenstellung .....	59
7.6.2      Versuchsdurchführung der Eindampfung unter Vakuum .....	59
7.6.3      Versuchsdurchführung der Eindampfung unter Atmosphärendruck .....	60
7.6.4      Auswertung .....	60
7.6.4.1    Auswertung der Versuche bei Eindampfung unter Vakuum .....	60
7.6.4.2    Auswertung der Versuche bei Eindampfung unter Atmosphärendruck .....	62
7.6.5      Schlussfolgerung .....	63
7.6.6      Messwerte .....	64
7.7        Eindampfen von Prozesslaugen - Kristallisation von KTMS .....	66

7.7.1	Aufgabenstellung .....	66
7.7.2	Versuchsdurchführung.....	66
7.7.3	Auswertung .....	67
7.7.3.1	Auswertung Versuchsteil a .....	67
7.7.3.2	Auswertung Versuchsteil b .....	68
7.7.3.3	Messwerte .....	70
7.8	Trennung von NaCl aus KainitTypMischSalz .....	71
7.8.1	Aufgabenstellung .....	71
7.8.2	Versuchsdurchführung.....	71
7.8.3	Auswertung .....	72
7.9	Eindampfen von KTMS-Mutterlauge auf MgCl <sub>2</sub> -Finallösung .....	76
7.9.1	Aufgabenstellung .....	76
7.9.2	Versuchsdurchführung.....	76
7.9.3	Auswertung .....	77
7.9.4	Messwerte .....	78
<b>8</b>	<b>Massenbilanzen .....</b>	<b>79</b>
8.1	Allgemeine Bemerkungen.....	79
8.2	Prozessvariante A (PV-A) .....	80
8.3	Prozessvariante B1 (PV-B1) .....	81
8.4	Prozessvariante B2 (PV-B2) .....	82
8.5	Prozessvariante C (PV-C) .....	83
8.6	Prozessvariante C (PV-C 02).....	84
<b>9</b>	<b>Hauptaggregate .....</b>	<b>86</b>
9.1	Allgemeine Bemerkungen.....	86
9.2	Prozessvariante A (PV-A) .....	87
9.3	Prozessvariante B1 (PV-B1) .....	87
9.4	Prozessvariante B2 (PV-B2) .....	88
9.5	Prozessvariante C (PV-C) .....	88
<b>10</b>	<b>Investitionsbedarf.....</b>	<b>89</b>
10.1	Allgemeine Bemerkungen.....	89
10.2	Prozessvarianten PV-A bis PV-C.....	91
10.3	Kostenschätzung Nebenanlagen (K+S KALI) .....	92
<b>11</b>	<b>Verbrauchskennziffern.....</b>	<b>93</b>
<b>12</b>	<b>Personalbedarf .....</b>	<b>96</b>
<b>13</b>	<b>Bewertung der Prozessvarianten .....</b>	<b>97</b>
<b>14</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>99</b>

## Liste der Tabellen

Tabelle 1:	Definition der Schätzklasse 5 nach AACE-Definition [] .....	12
Tabelle 2:	Zusammenstellung der zu betrachtenden Salzlösungen .....	13
Tabelle 3:	Mengenströme und chemische Zusammensetzung der ab 2018 im Werk Werra anfallenden Prozesslösungen (PL) und Kieserit-Deckwässer (KDW).....	14
Tabelle 4:	Mengenströme und chemische Zusammensetzung der in 2014 und 2015 angefallenen Haldenwässer (HW) .....	14
Tabelle 5:	Verteilung der Hauptkomponenten in den Lösungen (jährlich) .....	16
Tabelle 6:	Verteilung der Hauptkomponenten in den Lösungen (stündlich).....	17
Tabelle 7:	Kombinationen von Abfalllösungen – Grundlage verschiedener Prozesswege...	22
Tabelle 8:	Konzentrationen der verschiedenen Lösungskombinationen.....	24
Tabelle 9:	Vergleich von Stoffströmen bei unterschiedlicher NaCl-Abtrennung bei Nasssiebung .....	36
Tabelle 10:	Polyhalitbildung bei verschiedenen Eindampfprozessen (rechnerisch ermittelt) .	43
Tabelle 11:	Lösungskonzentrationen .....	45
Tabelle 12:	Zusammensetzung des Kristallisates nach Laugentiefkühlung.....	45
Tabelle 13:	Zusammensetzung der Lösungen und des Salzes aus der Laugentiefkühlung K- UTEC Prüfbericht 17-0443 .....	50
Tabelle 14:	Analytik der Eingesetzten Lösungen .....	53
Tabelle 15:	Messwerte der Eindampfung 1 Teil .....	53
Tabelle 16:	Messwerte der Eindampfung 2 Teil .....	54
Tabelle 17:	Überblick über den Versuchsverlauf zur Herstellung von Glaserit (Etappe I).....	55
Tabelle 18:	Überblick über den Versuchsverlauf zur Herstellung von Glaserit (Etappe II).....	55
Tabelle 19:	Zusammensetzung vom Glaserit.....	56
Tabelle 20:	Zusammensetzung der Glaserit-Mutterlaugen.....	56
Tabelle 21:	Überblick über den Versuchsverlauf zur Herstellung von Glaserit (Etappe II).....	57
Tabelle 22:	Zusammensetzung von Roh-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und getrocknetem Endprodukt .....	58
Tabelle 23:	Analysen der eingesetzten Lösungen.....	61
Tabelle 24:	Analysen der gewonnenen Salze .....	62
Tabelle 25:	Analysen der eingesetzten Lösungen.....	63
Tabelle 26:	Analysen der gewonnenen Salze aus Eindampfung unter Normaldruck.....	63
Tabelle 27:	Messwerte der 1. Eindampfcharge .....	64
Tabelle 28:	Messwerte der 2. Eindampfcharge .....	64
Tabelle 29:	Messwerte der 3. Eindampfcharge .....	64
Tabelle 30:	Messwerte der 4. Eindampfcharge .....	65

Tabelle 31:	Messwerte der Eindampfung unter Normaldruck.....	65
Tabelle 32:	Zusammensetzung der Lösungen und des kristallisierten Salzes aus der Eindampfung Teil a .....	68
Tabelle 33:	Zusammensetzung der Lösungen und des kristallisierten Salzes aus der Eindampfung Teil b .....	69
Tabelle 34:	Messwerte der Eindampfung Versuchsteil a.....	70
Tabelle 35:	Messwerte der Eindampfung Versuchsteil b.....	70
Tabelle 36:	Massenverteilung nach der Nasssiebung von KTMS aus Versuchen a & b (aus Kapitel 7.7).....	72
Tabelle 37:	Zusammensetzung der einzelnen Siebfraktionen aus Versuch a .....	73
Tabelle 38:	Zusammensetzung der einzelnen Siebfraktionen aus Versuch b .....	74
Tabelle 39:	Zusammensetzung des Salzes aus der Kühlung der KTMS Mutterlauge .....	77
Tabelle 40:	Zusammensetzung von Mutterlauge und Salz.....	77
Tabelle 41:	Messwerte der Eindampfung.....	78
Tabelle 42:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-A .....	80
Tabelle 43:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-B1 .....	81
Tabelle 44:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-B2 .....	82
Tabelle 45:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C .....	83
Tabelle 46:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C 02 Variante ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
Tabelle 47:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C 02 Variante Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
Tabelle 48:	Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C 02 Variante Bittersalz.....	85
Tabelle 49:	Hauptaggregate der PV-A.....	87
Tabelle 50:	Hauptaggregate der PV-B1 .....	87
Tabelle 51:	Hauptaggregate der PV-B2 .....	88
Tabelle 52:	Hauptaggregate der PV-C.....	88
Tabelle 53:	Investitionsbedarf für die Prozessvariante PV-A.....	91
Tabelle 54:	Kostenschätzung der Nebenanlagen von K+S .....	92
Tabelle 55:	Vergleich der stündlichen Stoffströme und Verbrauchsdaten .....	93
Tabelle 56:	Vergleich der jährlichen Stoffströme und Verbrauchsdaten .....	94
Tabelle 57:	Vergleich der spezifische Kennziffern aller Varianten.....	95
Tabelle 58:	Personalbedarf der Verarbeitungsanlagen .....	96
Tabelle 59:	SOP Produktionskapazitäten und Investitionsbedarf für die Verarbeitungs- und Nebenanlagen.....	98

## Liste der Abbildungen

Abbildung 1:	PV-A Eindampfung der Mischlösung; Gleichgewichtsdiagramm 55 °C.....	25
Abbildung 2:	PV-B2, PV-C Laugentiefkühlung bei –5 °C.....	27
Abbildung 3:	Lage der Lösungskonzentrationen im Gleichgewichtsdiagramm bei – 5 °C.....	46
Abbildung 4:	Versuchsaufbau zur Kühlungskristallisation mit Zentrifuge (grün); (Kühlaggregat am linken Bildrand) .....	49
Abbildung 5:	Eindampfapparatur mit Kondensator .....	52
Abbildung 6:	Verteilung der Salze auf die jeweiligen Korngrößen im Versuch a.....	73
Abbildung 7:	Verteilung der Salze auf die jeweiligen Korngrößen im Versuch b.....	75
Abbildung 8:	Festlegung der Schnittstellen gemäß K+S KALI.....	90

## Liste der Anlagen

### **BFD    BlockFließDiagramme**

Anlage 01\_170623 KU138-FS-BFD-PVA-01-rev02  
Anlage 02\_170623 KU138-FS-BFD-PVB1-rev02  
Anlage 03\_170623 KU138-FS-BFD-PVB2-rev02  
Anlage 04\_170627 KU138-FS-BFD-PVC-rev02  
Anlage 05\_170629 KU138-FS-BFD-PVC-02-rev00

### **Massenbilanzen**

Anlage 06\_PV-A\_MB 170627  
Anlage 07\_PV-B1\_MB 170627  
Anlage 08\_PV-B2\_ MB 170627  
Anlage 09\_PV-C\_MB 170627  
Anlage 09-01\_PV-C\_MB 170814 (Kainit Qualität)  
Anlage 10\_PV-C 02\_MB 170627 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ff  
Anlage 11\_PV-C 02\_MB 170627 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocken  
Anlage 12\_PV-C 02\_MB 170627 Bittersalz  
Anlage 13\_17-0122.07\_XRD Prüfbericht

### **PFD    ProzessFließDiagramme**

Anlage 14\_170803 KU138-FS-PFD-PV-A-rev01  
Anlage 15\_170803 KU138-FS-PFDs-PVB1-rev01  
Anlage 16\_170810 KU138-FS-PFDs-PVB2-rev01  
Anlage 17\_170810 KU138-FS-PFDs-PVC-rev01

### **Protokolle Projekttreffen**

Anlage 18\_1. Projekttreffen\_Protokoll\_1.02.17  
Anlage 19\_2. Projekttreffen\_Protokoll\_8.03.17  
Anlage 20\_3. Projekttreffen\_Protokoll\_27.04.17  
Anlage 21\_4. Projekttreffen\_Protokoll\_1.06.17  
Anlage 22\_5. Projekttreffen\_Protokoll\_31.07.17

### **Personalbedarf**

Anlage 23\_Personalbedarf PV-C

## Liste der Abkürzungen

BFD	<b>B</b> lock <b>F</b> ließ <b>D</b> iagramm
HW	Haldenwässer
KDW	Kieserit Deckwässer
KTMS	<b>K</b> ainit <b>T</b> yp <b>M</b> isch <b>S</b> alz (NaCl+Kainit)
LTK	Laugentiefkühlung
ML	Mutterlauge
PA	Prozessabschnitt
PFD	<b>P</b> rozess <b>F</b> ließ <b>D</b> iagramm
PV	Prozessvariante
PL	Prozesslösungen



## 1 Einleitung

Die K+S KALI GmbH (K+S KALI) hat die K-UTEC AG Salt Technologies (K-UTEC) beauftragt, eine Machbarkeitsstudie über die Aufarbeitung von Salzlösungen zu erstellen, die bei der Kaliverarbeitung bzw. als Haldenwässer anfallen.

Nach der Umsetzung verschiedener Maßnahmen durch K+S KALI wird sich das Volumen der Salzlösungen bereits ab dem Jahr 2018 voraussichtlich auf  $\approx 5,5$  Mio. m<sup>3</sup>/a verringern. Davon entfallen 3 Mio. m<sup>3</sup> auf Produktionslösungen und 2,5 Mio. m<sup>3</sup> auf Haldenwässer. Eine weitere Reduzierung wird sich später mit der Schließung des Werkes in Unterbreizbach ab 2030 ergeben.

Diese Studie soll verschiedene Verfahrenswege zur Behandlung der anfallenden Salzlösungen aufzeigen, die einerseits natürlich das Volumen deutlich reduzieren, andererseits aber auch die Inhaltsstoffe nutzen, um verkaufsfähige Produkte herzustellen. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um Lösungen handelt, die als Wertstoffe sowohl Sulfat als auch Kalium enthalten, sollte versucht werden, prinzipielle Wege zur Herstellung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Düngemittelqualität aufzuzeigen.

Die vorgeschlagenen Verfahrenswege sollen im Technikumsmaßstab (Reaktoren bis zu 100 l Maßstab) unter Verwendung von Originallösungen experimentell untermauert werden.

Auf Grundlage der verschiedenen Verfahrenswege sollen Schätzungen der Investitions- und Betriebskosten vorgenommen werden, um die unterschiedlichen Prozesse ökonomisch beurteilen und vergleichen zu können.

Die Ausgangssituation für die Studie bildete die Aufbereitung der anfallenden Salzlösungen, die ab 2018, nach Inbetriebnahme der Kainit-Kristallisation-Flotationsanlage (KKF-Anlage), voraussichtlich anfallen. Die Situation verändert sich ab dem Jahr 2030 dahingehend, dass die „Q-Lösung“ aus dem Heißlöseprozess in Wintershall wegfällt.

## 2 Aufgabenstellung

Im weitesten Sinne besteht die Aufgabe dieser Projektphase darin, grundlegende Verfahrenswege aufzuzeigen, die eine möglichst ökonomisch sinnvolle Verarbeitung der Salzlösungen ermöglichen, die bei der Kalirohsalzaufbereitung bzw. als Haldenwässern im Werk Werra und im Werk Neuhoft-Ellers anfallen.

Diese Salzlösungen enthalten Wertstoffe wie Sulfat und Kalium, so dass vorzugsweise eine Herstellung von  $K_2SO_4$  angestrebt wird. Kaliumsulfat als SOP in Düngemittelqualität.

Weitere, aber nicht verwertbare Inhaltsstoffe der Salzlösungen sind  $MgCl_2$  und  $NaCl$ , die im Verlaufe der Verarbeitung in den verschiedenen Prozessabschnitten separat anfallen. Eine Herstellung von Bischofit aus der  $MgCl_2$ -Lösung ist grundsätzlich nicht beabsichtigt.

Derzeit gibt es ebenfalls keine weiteren Überlegungen, das  $NaCl$  zu einem Produkt zu verarbeiten.

Das  $MgCl_2$  liegt als konzentrierte Lösung mit  $\approx 450$  g/l  $MgCl_2$  und  $\approx 30$  g/l  $MgSO_4$  vor. Es ist konzeptionell zu prüfen, ob sowohl die  $MgCl_2$ -Finallösung als auch das  $NaCl$  in der Grube als Versatzmaterial in Frage kommen. Ein mögliches Versatzkonzept ist nicht Gegenstand dieses Berichtes. Ein solcher wird im Rahmen der 2. Projektphase erstellt.

Die Projektphase 1 sieht zunächst die theoretische Betrachtung der Aufarbeitung von Prozesslösungen und Haldenwässern unter Berücksichtigung der vorhandenen thermodynamischen Daten vor. Als Grundvariante (PV-A) ist die Verfahrensvariante anzusehen, bei der alle Salzlösungen vereinigt und nach den folgenden Hauptverarbeitungsschritten verarbeitet werden:

1. Auswahl und Vorbereitung der Lösungen
2. Mischen der Lösungen
3. Eindampfen und Ausblenden des kristallisierten  $NaCl$
4. Kristallisation von Kainit aus der Eindampflösung
5. Reinigung des Kainits
6. Zersetzung des Kainits zu Schönit
7. Zersetzung des Schönits zu Kaliumsulfat
8. Eindampfen der  $MgCl_2$ -reichen Mutterlauge
9. Rückstandsmanagement

In Ergänzung dieser Grundvariante werden weitere Verfahrensschritte in die Betrachtungen einbezogen, die in weiteren Verfahrensvarianten untersucht werden:

- Kristallisation von Glaubersalz durch Kühlen zu Beginn des Prozesses
- Zufuhr von  $KCl$  beim Ausrühren von Kainit
- Ausblenden von Schönit als kommerzielles Produkt

- Einbindung der Methode der Membrandestillation in den Konzentrationsprozess der Lösungen

Die sich ergebenden verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten müssen in jedem Falle berücksichtigen:

- Separate Aufarbeitung der verschiedenen Salzlösungen
- Separate Aufarbeitung und spätere Vereinigung von Prozesslösungen und resultierenden Salzen zur gemeinsamen Aufarbeitung
- Gemeinsame Aufarbeitung

Für die Bestätigung der prinzipiellen Machbarkeit der Varianten werden orientierende Laborversuche durchgeführt. Dies erfolgt an synthetisch hergestellten Lösungen und umfasst alle relevanten Hauptverfahrensschritte. Für die Tests zur Aufbereitung der Haldenwässer stellt die K+S KALI GmbH der K-UTEC AG von den Standorten Neuhoof-Ellers, Hattorf und Wintershall Proben in den erforderlichen Mengen unentgeltlich zur Verfügung.

Basierend auf den zur Verfügung stehenden Daten und Informationen sowie den Ergebnissen der orientierenden Laborversuche wird für die vorgeschlagenen Varianten jeweils ein Verfahrenskonzept (Scoping Design) erarbeitet. Jedes Konzept enthält dann folgende Punkte:

- Prozessbeschreibung
- Grundfließbild für die Hauptprozessschritte
- Massenbilanz einschließlich der Charakterisierung der ein- und ausgehenden Stoffe (Quantität und Qualität) für die im Grundfließbild dargestellten Hauptprozessschritte
- Vorläufige Wärme- und Energiebilanz für die im Grundfließbild dargestellten Hauptprozessschritte
- Abschätzung der vorläufigen Verbrauchsparameter
- Vorauswahl und Nennung der Hauptaggregate; basierend auf Erfahrungswerten

Für jede ausgearbeitete Prozessvariante wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Diese beinhaltet:

- Schätzung der Investitionskosten auf der Basis von bereits existierenden Angeboten für Anlagenteile mit ähnlicher Aufgabenstellung. Für einzelne Ausrüstungsteile werden Faktoren als Aufschläge für Installation, Rohrleitungen, Instrumentierung, Gebäude, Anschlussleitungen, Planung und Bau und Unvorhergesehenes berücksichtigt.
- Schätzung der Betriebskosten (unterteilt in Personal, Betriebsmittel, Chemikalien, Wasser, Strom, Erdgas etc.).

Die Investitions- und Betriebskosten werden mit der in Tabelle 1 angegebenen Genauigkeit ermittelt. Diese Genauigkeit ist für die Auswahl einer Vorzugsvariante ausreichend.

Tabelle 1: Definition der Schätzklasse 5 nach AACE-Definition [1]

Schätzklasse	Anwendung	Typ	Genauigkeit / %	
			untere	obere
5	Variantenvergleich Standortstudien Marktstudie Erste Machbarkeitsbewertung etc.	Blue sky	-20 to -50	+30 to +100

Unter Einbeziehung aller zu berücksichtigenden Rahmenbedingungen wird eine Empfehlung für eine bevorzugte Prozessvariante abgegeben.

[1] Christensen, P.; Dysert, L. R. et al.: AACE International Recommended Practice No. 18R-97. Cost estimate classification system – as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries. TCM Framework: 7.3 – Cost estimating and Budgeting; Rev. November 29, 2011

### 3 Die Ausgangssituation

Im Vertrag [2] zwischen der K+S KALI GmbH und der K-UTEC AG Salt Technologies wurden die Zusammensetzungen und Mengenströme der einzelnen Salzlösungen als Bearbeitungsgrundlage festgelegt.

- Prozesslösungen(PL)
- Kieserit-Deckwässer (KDW)
- Haldenwässer (HW):

Tabelle 2: Zusammenstellung der zu betrachtenden Salzlösungen

Bezeichnung	Abkürzung
<b>Prozesslösungen</b>	<b>PL</b>
• Wintershall „E-Lösung“	PL WI E-Lsg.
• Wintershall „Q-Lösung“ aus dem Heißlöseprozess	PL WI Q-Lsg
• Hattorf „E-Lösung“ nach Inbetriebnahme KKF	PL HA KKF:
<b>Kieserit-Deckwässer</b>	<b>KDW</b>
• Wintershall Kieserit-Deckwasser	KDW WI
• Hattorf Kieserit-Deckwasser	KDW HA
<b>Haldenwässer</b>	<b>HW</b>
• Haldenwasser Neuhof-Ellers	HW NE
• Haldenwasser Hattorf	HW HA
• Haldenwasser Wintershall	HW WI

Die relevanten Daten sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 in einer Übersicht zu sehen. Die Zusammensetzungen der Lösungen wurde über den gesamten Zeitraum der Betrachtung als konstant angesehen. Differenzierungen existieren nur bei den voraussichtlich zu erwartenden Mengen einzelner Salzlösungen.

Tabelle 3: Mengenströme und chemische Zusammensetzung der ab 2018 im Werk Werra anfallenden Prozesslösungen (PL) und Kieserit-Deckwässer (KDW)

Parameter		PL HA KKF	PL WI Q-Lsg	PL WI E-Lsg	KDW HA	KDW WI
2018-1	m³/a	1.600.000	400.000	110.000	350.000	350.000
2018-2	m³/a	1.400.000	400.000	540.000	350.000	350.000
2030	m³/a	1.160.000	0	350.000	350.000	350.000
MgCl <sub>2</sub>	g/l	299	145	278	37	35
MgSO <sub>4</sub>	g/l	38	68	46	50	85
KCl	g/l	46	88	52	57	59
NaCl	g/l	29	103	36	164	200
H <sub>2</sub> O	g/l	881	871	879	898	887
Dichte	g/l	1.293	1.275	1.291	1.207	1.266

Tabelle 4: Mengenströme und chemische Zusammensetzung der in 2014 und 2015 angefallenen Haldenwässer (HW)

Parameter		HW NE	HW HA	HW WI
2014	m³/a	653.000	839.000	853.000
2015	m³/a	635.000	774.000	772.000
MgCl <sub>2</sub>	g/l	42	56	66
MgSO <sub>4</sub>	g/l	80	79	96
KCl	g/l	33	36	41
NaCl	g/l	147	189	177
H <sub>2</sub> O	g/l	917	895	892
Dichte	g/l	1,219	1,255	1,272

Wie bereits gezeigt (Tabelle 2), sind in den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 5 und Tabelle 6) die verschiedenen Salzlösungen in den entsprechenden Gruppen zusammengefasst und die Verteilung der einzelnen Komponenten dargestellt. Die Lösungsgruppen sind:

1. **PL**            Prozesslösungen            (HA E-Lösung KKF, WI Q-Lösung, WI E-Lösung)
2. **KDW**        Kieserit-Deckwässer        (HA KDW, WI KDW)
3. **HW**           Haldenwässer                (Halde NE, Halde HA, Halde WI)

Betrachtet man die Konzentrationen der verschiedenen Einzellösungen, so ist sehr leicht zu erkennen, dass beispielsweise die Prozesslösungen sämtlich eine hohe Konzentration an  $\text{MgCl}_2$  ( $> 145 \text{ g/l}$ ) aufweisen. Bei den Kieserit-Deck- und Haldenwässern dagegen ist die  $\text{MgCl}_2$  Konzentration vergleichsweise gering ( $< 70 \text{ g/l}$ ), sie weisen aber ähnliche  $\text{MgSO}_4$ - und  $\text{KCl}$ -Konzentrationen auf.

Sowohl die voraussichtlich jährlich anfallenden als auch die stündlich zu verarbeitenden Stoffmengen sind in den Tabellen angegeben. Die wichtigsten Komponenten für die Herstellung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , nämlich das  $\text{KCl}$  und das  $\text{MgSO}_4$ , sind rot markiert. Auffallend ist, dass die Anteile an  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{KCl}$  von der Gesamtmenge in den Haldenwässern bei  $\approx 59 \%$  bzw.  $\approx 36 \%$  liegen. Bezieht man die Prozesslösungen in die Betrachtung mit ein, so beinhalten beide Lösungen über  $86 \%$  des  $\text{MgSO}_4$  und über  $83 \%$  des  $\text{KCl}$ . Diese Betrachtungen untermauern die Notwendigkeit zur Verarbeitung der Haldenwässer.

Eine Abschätzung der zu erwartenden  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Produktion, auf Grundlage des in den Haldenwässern enthaltenen  $\text{KCl}$  zeigt, dass dadurch nahezu  $100.000 \text{ t/a}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  zusätzlich hergestellt werden können.

Diese Fakten werden bei den Überlegungen zur Festlegung der verschiedenen Verfahrenswege unbedingt berücksichtigt.

Tabelle 5: Verteilung der Hauptkomponenten in den Lösungen (jährlich)

7.000 h/a		2018 – 01				2018 - 02				2030			
		MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl
PL	kt/a	567,0	93,1	114,5	91,6	626,7	105,2	127,7	101,2	444,1	60,2	71,6	46,2
Gesamtanteil		78,4%	27,3%	47,4%	14,7%	80,1%	29,8%	50,1%	16,0%	74,0%	19,5%	36,0%	8,0%
	m³/a	2.110.000				2.340.000				1.510.000			
PL HA E-Lösg	kt/a	478,4	60,8	73,6	46,4	418,6	53,2	64,4	40,6	346,8	44,1	53,4	33,6
PL WI Q-Lösg	kt/a	58,0	27,2	35,2	41,2	58,0	27,2	35,2	41,2	0,0	0,0	0,0	0,0
PL WI E-Lösg	kt/a	30,6	5,1	5,7	4,0	150,1	24,8	28,1	19,4	97,3	16,1	18,2	12,6
KDW	kt/a	25,2	47,3	40,6	127,4	25,2	47,3	40,6	127,4	25,2	47,3	40,6	127,4
Gesamtanteil		3,5%	13,9%	16,8%	20,4%	3,2%	13,4%	15,9%	20,1%	4,2%	15,3%	20,4%	22,0%
	m³/a	700.000				700.000				700.000			
HA KDW	kt/a	13,0	17,5	20,0	57,4	13,0	17,5	20,0	57,4	13,0	17,5	20,0	57,4
WI KDW	kt/a	12,3	29,8	20,7	70,0	12,3	29,8	20,7	70,0	12,3	29,8	20,7	70,0
HW	t/a	130,7	200,4	86,7	405,5	130,7	200,4	86,7	405,5	130,7	200,4	86,7	405,5
Gesamtanteil		18,1%	58,8%	35,9%	64,9%	16,7%	56,8%	34,0%	63,9%	21,8%	65,1%	43,6%	70,0%
	m³/a	2.345.000				2.345.000				2.345.000			
NE Halde	kt/a	27,4	52,2	21,5	96,0	27,4	52,2	21,5	96,0	27,4	52,2	21,5	96,0
HA Halde	kt/a	47,0	66,3	30,2	158,6	47,0	66,3	30,2	158,6	47,0	66,3	30,2	158,6
WI Halde	kt/a	56,3	81,9	35,0	151,0	56,3	81,9	35,0	151,0	56,3	81,9	35,0	151,0
Σ	kt/a	722,9	340,7	241,8	624,5	782,6	352,9	255,0	634,2	600,0	307,8	198,9	579,2
	m³/a	5.155.000				5.385.000				4.555.000			



Tabelle 6: Verteilung der Hauptkomponenten in den Lösungen (stündlich)

7.000 h/a		2018 – 01				2018 - 02				2030			
		MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl
PL	t/h	81,0	13,3	16,4	13,1	89,5	15,0	18,2	14,5	63,4	8,6	10,2	6,6
Gesamtanteil		78,4%	27,3%	47,4%	14,7%	80,1%	29,8%	50,1%	16,0%	74,0%	19,5%	36,0%	8,0%
	m³/h	301				334				216			
PL HA E-Lösg	t/h	68,3	8,7	10,5	6,6	59,8	7,6	9,2	5,8	49,5	6,3	7,6	4,8
PL WI Q-Lösg	t/h	8,3	3,9	5,0	5,9	8,3	3,9	5,0	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0
PL WI E-Lösg	t/h	4,4	0,7	0,8	0,6	21,4	3,5	4,0	2,8	13,9	2,3	2,6	1,8
KDW	t/h	3,6	6,8	5,8	18,2	3,6	6,8	5,8	18,2	3,6	6,8	5,8	18,2
Gesamtanteil		3,5%	13,9%	16,8%	20,4%	3,2%	13,4%	15,9%	20,1%	4,2%	15,3%	20,4%	22,0%
	m³/h	93				93				93			
KDW HA	t/h	1,9	2,5	2,9	8,2	1,9	2,5	2,9	8,2	1,9	2,5	2,9	8,2
KDW WI	t/h	1,8	4,3	3,0	10,0	1,8	4,3	3,0	10,0	1,8	4,3	3,0	10,0
HW	t/h	18,7	28,6	12,4	57,9	17,3	26,6	11,5	53,8	18,7	28,6	12,4	57,9
Gesamtanteil		18,1%	58,8%	35,9%	64,9%	16,7%	56,8%	34,0%	63,9%	21,8%	65,1%	43,6%	70,0%
	m³/h	313				313				313			
HW NE	t/h	3,9	7,5	3,1	13,7	3,8	7,3	3,0	13,3	3,9	7,5	3,1	13,7
HW HA	t/h	6,7	9,5	4,3	22,7	6,2	8,7	4,0	20,9	6,7	9,5	4,3	22,7
HW WI	t/h	8,0	11,7	5,0	21,6	7,3	10,6	4,5	19,5	8,0	11,7	5,0	21,6
Σ	t/h	103,3	48,7	34,5	89,2	110,4	48,4	35,5	86,4	85,7	44,0	28,4	82,7
	m³/h	736				746				651			

## 4 Vorbemerkungen

Der vorliegende Bericht stellt eine Machbarkeitsstudie dar, welche verschiedenen Verfahrenswege betrachtet, die geeignet sind, um die anfallenden Salzlösungen der Verarbeitungsprozesse und die Haldenwässer zu verarbeiten. Ein Vergleich der Verfahrensvarianten erfolgt auf der Grundlage von Investitionskosten und der spezifischen Verbrauchskennziffern.

In der Planung von Projekten ist für jede Phase eine bestimmte Genauigkeit der Schätzung vorgesehen. Die Genauigkeitsgrenzen für Investitionskosten in Machbarkeitsstudien wurden bereits in der Tabelle 1 (Seite 12) angegebenen. Die Grenzen liegen zwischen – 50 % und + 100 %.

Vor diesem Hintergrund werden in einem solch frühen Stadium von Projekten, in der Phase einer Machbarkeitsstudie, für alle Berechnung wie z.B. von Massen- und Energiebilanzen Annahmen gemacht, Festlegungen getroffen oder Vereinfachungen vorgenommen, die einerseits den Aufwand reduzieren aber nicht zu einer Verfälschung von grundsätzlichen Aussagen führen.

Das trifft auch für die vorliegende Machbarkeitsstudie zu. Wichtigste Grundlage für alle Verfahrensvarianten bleibt die prinzipielle und technische Machbarkeit einzelner Verfahrensschritte. Dieser Anspruch wurde durch eine Reihe von Technikumsversuchen überprüft, indem wichtige Kernschritte der verschiedenen Verfahrenswege mit Originallösungen praktisch durchgeführt wurden. Diese Überprüfung der Machbarkeit (Kapitel 7, ab Seite 44) der Prozessvarianten stellt diese Studie auf eine solide technische Basis.

Auf dieser Grundlage entstanden auch die vorläufigen Prozessfließdiagramme PFD (Anlage 14 – Anlage 17), um den genauen Umfang der notwendigen Aggregate ermitteln zu können. Die Abschätzung der Investitionskosten für die Verarbeitungsanlagen basiert allgemein in Machbarkeitsstudien ausschließlich auf Abschätzung der Kosten für die Hauptaggregate. Abweichend von dieser Vorgehensweise wurden in der vorliegenden Studie von vorn herein alle Apparate berücksichtigt, wie sie in den PFD zu finden sind, um eine möglichst genaue Beurteilung der verschiedenen Prozessvarianten und Schätzung der Investitionskosten vornehmen zu können. Das bezieht sich beispielweise besonders auf Pumpen. Die Anzahl ergibt sich aus den PFD und sie wurden überwiegend als redundant angesehen. Aufgrund dieser Tatsache wird ein Anteil von 20 % für Unvorhergesehenes in der Kostenschätzung für angemessen erachtet.

Die getroffenen Annahmen und Festlegungen sind vor dem Hintergrund zu sehen, dass technisch für alle Prozessvarianten die gleichen Voraussetzungen vorliegen. Diese Vereinfachungen finden bei der Beurteilung aller Verfahrensvarianten Anwendung und betreffen lediglich Detailfragen, die jedoch keinen grundlegenden Einfluss auf entsprechende Verbrauchskennziffern haben.

Nachfolgend sind solche Vereinfachungen und Festlegungen genannt:

- Sämtliche Pumpen zum Transfer von Lösungen wurden redundant ausgelegt
- Umwälzpumpen in den Verdampfern sind Einzelaggregate
- Die Anzahl von Zentrifugen wurde anhand der jeweiligen Durchsätze bestimmt. Der maximale Durchsatz wurde bei 50 t/h Salz festgelegt.
- Bei der Berechnung der notwendigen Dampfmenge zum Eindampfen der Reaktionslösungen wurden 5 % Verdünnungswasser berücksichtigt (in der Massenbilanz nicht ausgewiesen)
- Das Verdampfen von Sperrwasser für Pumpen wurde nicht explizit berücksichtigt.
- Die Dampfverbrauch für konventionelle Eindampfanlagen wurden unter Berücksichtigung der Anzahl von Stufen mit dem Faktor  $1,2 \cdot t_{\text{Dampf}} / t_{\text{Wasserverdampfung}}$  [3] berechnet
- Berechnung der Feuchte von Salzen erfolgte in der Massenbilanz mit einem Anteil an Haftlösungen von 5 %. Dieser Prozentsatz hängt im entscheidenden Maße von der Korngrößenverteilung des Produktes ab und kann bei feinen Salzen höher liegen. Diese Annahme wurde für alle Prozessvarianten getroffen.
- Das Fugat der Zentrifugen und der Überlauf von Eindickern wurde in der Massenbilanz als feststofffrei angesehen. Bei der Auslegung von beispielsweise Eindickern wurde jedoch ein Feststoffgehalt von 20 g/l im Fugat angenommen und etwa 1 g/l für den Überlauf.
- Der Elektroenergiebedarf für Kältemaschinen wurde bei der Berechnung der spezifischen Kennziffern berücksichtigt

## 5 Verlauf der Projektphase 1

Der Fortschritt der Arbeiten in der Projektphase 1 wurde durch regelmäßige monatliche Projekttreffen begleitet und in gemeinsamer Abstimmung zwischen K+S und K-UTEC die Bearbeitungsschritte diskutiert und Schlussfolgerungen abgeleitet. Die Protokolle dieser Projekttreffen befinden sich in den Anlagen (Anlage 18 – Anlage 22). Wichtige und ausgewählte Diskussionspunkte sind nachfolgend zusammengefasst.

### 1. Projekttreffen

- Vorstellen die Ausgangssituation und alternativer Lösungsvorschläge sowie Erläuterung möglicher
- Vorstellung eines möglichen Versatzkonzeptes
- Vorstellung Membrandestillation
- K+S schlägt die Betrachtung aller vorgestellten Prozessvarianten vor
- Ziel ist die betriebswirtschaftlich optimale Gewinnung der Wertstoffe aus den Laugen
- Einbeziehung von NaCl in das Versatzkonzept

### 2. Projekttreffen

- Vorstellung der von K-UTEC gewählten Prozessvarianten zur Aufarbeitung der Produktions- und Haldenwässer
- Die vorgeschlagenen Prozessvarianten wurden für die Bearbeitung des Projektes akzeptiert
- Den Prozesswässern wird generell 5 % Wasser hinzugefügt, um Kristallisationen zu verhindern.
- Es sollte berücksichtigt werden, dass aus Kostengründen Tanks bei K+S bevorzugt in der Größe von bis zu 1.500 m<sup>3</sup> gebaut werden.
- Die Berechnung der Durchsätze soll auf Grundlage von 7.000 h/a erfolgen.
- aktuell werden die Haldenwässer und die Kieseritdeckwässer zusammen gespeichert und getrennt von den MgCl<sub>2</sub>-reicheren Prozesslösungen
- Vorstellung der verschiedenen Versatzkonzepte und Gegenüberstellung der Festigkeiten verschiedener Konzepte
- Es sollen die Vor- und Nachteile der in Frage kommenden Versatzvarianten herausgearbeitet und dargestellt werden
- Es wurde vereinbart, dass K+S eine eigene Kostenschätzung für sämtliche Nebenanlagen vornimmt.

### 3. Projekttreffen

- Vorstellung der Versuchsergebnisse von Technikumsversuchen der unter Verwendung von Originallösungen und deren Diskussion
  - Kontinuierliche Laugentiefkühlung von Halden- und Kieseritdeckwässern auf -5 °C
  - Schmelzen von Glaubersalz zu Thenardit
  - Eindampfen von Prozessabwässern; Kristallisation von KTMS (Kainit/NaCl)
  - Trennung von Kainit und NaCl mittels Nasssiebung
  - Eindampfung der Prozesslaugen bis zur Endlauge mit 450 g/l  $\text{MgCl}_2$

### 4. Projekttreffen

- Diskussion über Massenbilanzen und Auslegungskriterien von Aggregaten
- Vorstellung der Verbrauchszahlen für die Ermittlung der Betriebskosten
- Austausch von Detailinformationen
- Vorstellung der Versatzkonzepte
  - Untersuchungen Festigkeitsentwicklung mit  $\text{MgCl}_2$ -Lösungsmischungen
  - Untersuchungen mit Bischofitbrei und Weißkalkhydrat (WKH)
  - Untersuchungen mit Bischofitbrei und Dolomitkalkhydrat (DKH) bzw.  $\text{MgO}$
- Blockfließbilder unterschiedlicher Transport- und Anmischvarianten

### 5. Projekttreffen

- Allgemeine Anmerkungen zum Entwurf des Zwischenberichtes
- Klare Empfehlung für eine Verfahrensvariante formulieren  
Vorzugsvariante aus verfahrenstechnischer Sicht: PV-C
- Gewährleistung von Stabilität, Flexibilität und Robustheit der Verfahrensvariante nur bei separater Aufarbeitung der verschiedenen Salzlösungen.
- Alleinige mechanische Trennung von NaCl / Kainit ist verfahrenstechnisch nicht sicher aufgrund fehlender Untersuchungen und Erfahrungen im Produktionsmaßstab, daher Empfehlung: Kombination mechanische Trennung und Flotation wie in der im Bau befindlichen KKF-Anlage von K+S
- Ein Zusatz von KCl 100% im Schönitprozess ist nicht realistisch. In der Praxis wird ein technisches KCl K 60 verwendet werden.

## 6 Verfahrenswege zur Verarbeitung von Salzlösungen

### 6.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Rahmen dieser Studie ist die Verarbeitung von acht Salzlösungen zu untersuchen. Sinnvollerweise werden von vorn herein, sich von der Zusammensetzung her ähnelnde Lösungen zu Gruppen zusammengefasst, wie bereits in Tabelle 5 und Tabelle 6 geschehen. Auf dieser Grundlage wurden verschiedene Lösungsgruppen miteinander kombiniert, um unterschiedliche Prozesswege aufzuzeigen und zu beurteilen, die eine technisch realisierbare Verarbeitung der Salzlösungen ermöglichen. Die Lösungskombinationen für die verschiedenen Prozessvarianten (PV) zeigt die Tabelle 7. Anhand dieser Lösungen werden unterschiedliche Varianten verfolgt, und in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

Tabelle 7: Kombinationen von Abfalllösungen – Grundlage verschiedener Prozesswege

Kennz.	Beschreibung
<b>PV-A</b> (KCl Zusatz)	Zusammenführung aller Lösungen - PL + KDW + HW PL + KDW + HW direkte Eindampfung
<b>PV-B1</b> (KCl Zusatz)	Vereinigung von KDW + PL    separate Vorbehandlung der Haldenwässer PL + KDW direkte Eindampfung HW direkte Eindampfung
<b>PV-B2</b> (KCl Zusatz)	Vereinigung von KDW + PL    separate Vorbehandlung der Haldenwässer PL + KDW direkte Eindampfung HW Laugentiefkühlung
<b>PV-C</b> (KCl Zusatz)	Separate Behandlung der PL    Vereinigung von Haldenwässer + KDW PL direkte Eindampfung (Zusammenführung mit ML der Laugentiefkühlung) HW + KDW Laugentiefkühlung
<b>PV-C 02</b> (kein zusätzliches KCl )	Separate Behandlung der PL    Vereinigung von Haldenwässer + KDW PL direkte Eindampfung (Zusammenführung mit ML der Laugentiefkühlung) HW + KDW Laugentiefkühlung
<b>PV-D</b>	Aufkonzentrierung ausgewählter Lösungen durch Membrandestillation

Grundanliegen für alle Varianten ist zunächst die quantitative Gewinnung der Hauptwertstoffe, also Sulfat und Kalium. Aufgrund der Zusammensetzung der Salzlösungen liegt jedoch ein Sulfat-Überschuss vor. Dementsprechend ist es notwendig, KCl zusätzlich in die Prozesse einzuführen, um die

Differenz auszugleichen. In die Betrachtungen einbezogen wird jedoch auch eine Prozessvariante (PV-C 02), die auf die Zufuhr von zusätzlichem KCl verzichtet.

Als Basisvariante ist zu Vergleichszwecken die Variante PV-A anzusehen. Es werden alle anfallenden Lösungen vereinigt und direkt durch Eindampfen verarbeitet.

Die Variante, PV-B1, ist unterteilt durch die Kombination der Kieserit-Deckwässer und Produktionslösungen (PL + KDW) und die separate Behandlung der Haldenwässer (HW). Die Kombination von PL + KDW wird direkt eingedampft. Zunächst kristallisiert NaCl und anschließend Kainit und NaCl. In der Variante PV-B1 werden die Haldenwässer ebenfalls direkt eingedampft, die geringe Siedepunktverschiebung lässt jedoch den Einsatz von Eindampfanlagen mit Brüdenkompression zu. Dieses direkte Eindampfen führt ebenfalls zur Kristallisation von NaCl. Wird diese fortgeführt hängt die Art des entstehenden Kristallisates von der Zusammensetzung der Lösung ab. Sinnvollerweise werden solche Bedingungen geschaffen, dass nur Zwischenprodukte entstehen, die auf den bekannten Wegen zu  $K_2SO_4$  zu verarbeiten sind. Diesem Gedanken folgend, wäre die Kristallisation von Kainit anzustreben, um über den Schönitprozess  $K_2SO_4$  herzustellen. Voraussetzung dafür ist allerdings die Sättigung der Lösung mit KCl, was die Zufuhr von zusätzlichem KCl bedingt.

In der Variante PV-B2 werden PL + KDW ebenfalls klassisch eingedampft, um wiederum in der ersten Eindampfanlage NaCl zu kristallisieren und anschließend Kainit mit NaCl.

Die Haldenwässer HW werden wieder separat behandelt (PV-B2), jedoch im ersten Schritt einer Laugentiefkühlung unterzogen. Die Tiefkühlung führt zur Kristallisation von Glaubersalz,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Durch die Umsetzung von Glaubersalz mit KCl ist die Herstellung von  $K_2SO_4$  über den Glaseritweg möglich.

Bei beiden Varianten PV-B1 und PV-B2 können die anfallenden Lösungen der Haldenwässervorbehandlung mit den PL + KDW gemeinsam eingedampft werden.

Details werden die Betrachtungen der Gleichgewichtsdiagramme ergeben. Endgültige Gewissheit geben später die praktischen Versuche.

Bei der Variante PV-C werden einerseits die Prozesslösungen PL und andererseits die Kieserit-Deck- und Haldenwässer HW + KDW separat betrachtet. HW + KDW werden miteinander kombiniert, da sie sich von der Zusammensetzung her am ähnlichsten sind (vgl. Tabelle 3 und Tabelle 4). Die PL werden thermisch eingedampft und das  $K_2SO_4$  über Kainit und Schönit hergestellt.

Aus HW + KDW wird durch Laugentiefkühlung Glaubersalz gewonnen, in größerem Umfang als in der vergleichbaren Variante PV-B2, da durch die KDW zusätzliches Sulfat vorhanden ist. Das hat zur Folge, dass die Produktion von  $K_2SO_4$  über den Glaseritweg zunimmt. Die Produktion von  $K_2SO_4$  über Kainit und den Schönitweg reduziert wird.

Die nach der Tiefkühlung resultierende Lösung kann eingedampft werden, wobei zunächst ausschließlich NaCl kristallisiert bevor die Kristallisation von Kainit einsetzt. Das vorher kristallisierte NaCl sollte unabhängig von der späteren Verwendung abgetrennt werden, um den Trennaufwand bei der Reinigung von Kainite zu vermindern. Die weitere Eindampfung dieser Lösung sollte gemeinsam mit der Prozesslösungen PL erfolgen.

Die nachfolgende Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Konzentrationen der verschiedenen Lösungen und der Durchsätze, bezogen auf die unterschiedlichen Perioden. Aufgrund von fehlenden Informationen über den zeitlichen Verlauf der Zusammensetzung der verschiedenen Salzlösungen wurden konstante Werte für die Betrachtungen herangezogen. Lediglich die Durchsätze unterscheiden sich.

Tabelle 8: Konzentrationen der verschiedenen Lösungskombinationen

		2018 - 01				2018 - 02				2030			
		MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl
<b>PV-A</b> PL+HW+ KDW	g/1000gH <sub>2</sub> O	158	74	53	136	163	74	53	132	148	76	53	132
	g/l	140	66	47	121	145	65	47	118	131	67	44	127
	m <sup>3</sup> /h	689				719				609			
<b>PV-B</b> PL+KDW	g/1000gH <sub>2</sub> O	239	57	63	88	243	57	63	85	240	55	63	85
	g/l	211	50	55	78	215	50	55	75	212	49	51	79
	m <sup>3</sup> /h	375				405				295			
<b>PV-B</b> HW	g/1000gH <sub>2</sub> O	62	95	41	192	62	95	41	192	62	95	41	192
	g/l	55	85	37	172	55	85	37	172	55	85	37	172
	m <sup>3</sup> /h	314				314				314			
<b>PV-C</b> PL	g/1000gH <sub>2</sub> O	306	50	62	49	305	51	62	49	334	45	62	49
	g/l	269	44	54	43	268	45	55	43	294	40	47	31
	m <sup>3</sup> /h	281				312				201			
<b>PV-C</b> HW+KDW	g/1000gH <sub>2</sub> O	57	91	47	195	57	91	46,5	195	57	91	47	195
	g/l	51	81	42	174	51	81	42	174	51	81	42	174
	m <sup>3</sup> /h	408				408				408			

Die Beschreibung der verschiedenen Prozessvarianten zeigt eine Reihe von wichtigen Prozessschritten, die bei der Verarbeitung der Salzlösungen durchlaufen werden müssen. Zu den wichtigsten gehören die folgenden Abschnitte

- Eindampfen der Prozesslösungen PL
- Abtrennung von NaCl aus Mischsalz NaCl/Kainit
- Laugentiefkühlung
- Schönit-Prozess zur K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herstellung
- Glaserit-Prozess zur K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herstellung



Das Eindampfen der Prozesslösungen in Kombination mit den Kieserit-Deckwässern entsprechend der Prozessvariante PV-A ist in der Abbildung 1 anhand des Gleichgewichtsdiagrammes dargestellt.

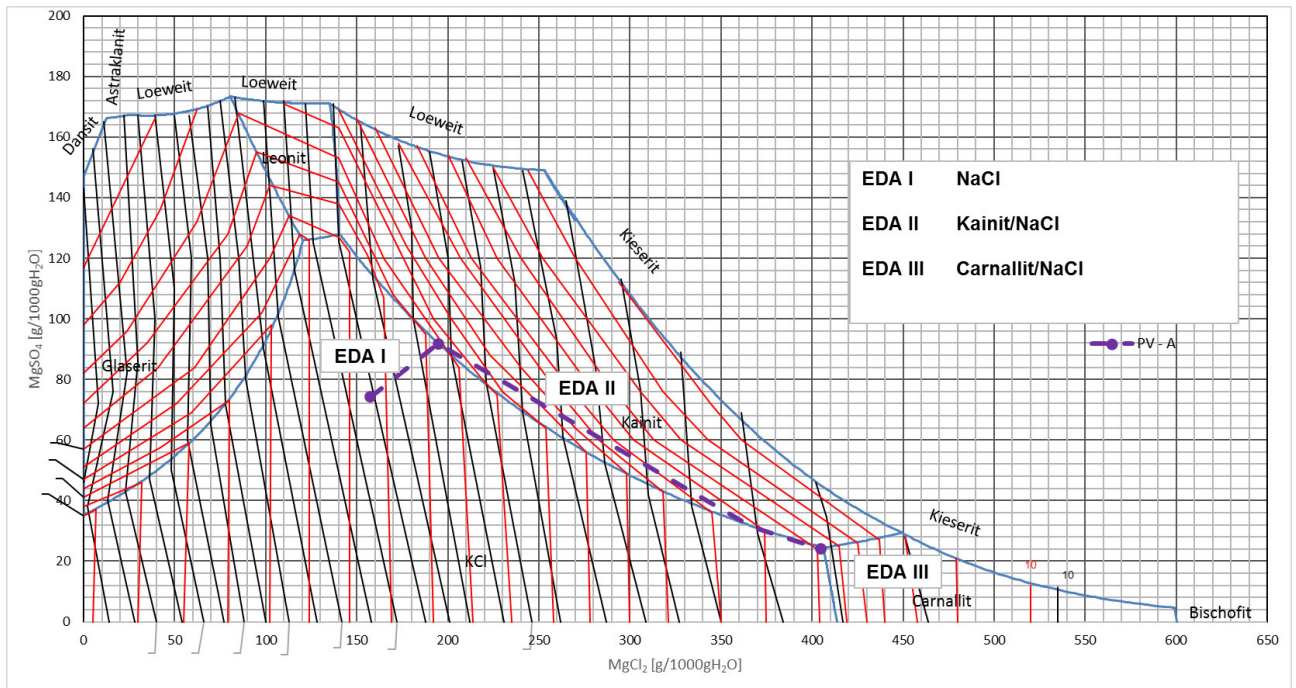


Abbildung 1: PV-A Eindampfung der Mischlösung; Gleichgewichtsdiagramm 55 °C

Ausgehend von der Mischlösung (PL+KDW+HW) wird in der ersten Eindampfanlage (EDA I) der Lösung nur so viel Wasser entzogen, dass in diesem Prozessabschnitt die Grenzkonzentration für  $\text{MgCl}_2$  von  $\approx 200 \text{ g/1.000g H}_2\text{O}$  ( $< 200 \text{ g/l}$ ) nicht überschritten wird und somit ausschließlich NaCl kristallisiert. Die Lösung ist untersättigt an KCl, so dass bis zum Erreichen der Kainit-Gleichgewichtslinie nicht die Gefahr der Kristallisation von KCl besteht. Diese Vorabtrennung an NaCl scheint sinnvoll, um die Kristallisation von NaCl in der zweiten Eindampfanlage (EDA II) zu minimieren. Es kristallisiert ein Mischsalz, bestehend aus NaCl und Kainit (nachfolgend als KTMS bezeichnet, **KainitTypMischSalz**). Dieses Mischsalz dient als Ausgangsprodukt für die Herstellung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  über den Schönit-Prozess.

In der Regel ist der NaCl-Gehalt im KTMS zu hoch. Die Herstellung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  über den Schönit-Herstellungsprozess ist nur eingeschränkt möglich. Demzufolge muss notwendigerweise die Abtrennung von NaCl erfolgen. Grundsätzlich existieren für dieses Problem zwei Möglichkeiten:

1. Flotative Abtrennung nach dem KKF-Verfahren (von K+S KALI bereits entwickelt)
2. Nassklassierung und Trennung von Kainit als Feinfraktion und NaCl als Grobfraktion (von K-UTEC erfolgreich im Technikum angewandt)

Die Betrachtungen in dieser Studie gehen davon aus, dass die Abtrennung von NaCl aus dem KTMS durch eine Nasssiebung vorgenommen wird. Bei der K-UTEC liegen im Technikumsmaßstab ent-

sprechende Erfahrungen vor, dass eine solche mechanische Trennung möglich ist. Die Versuchsergebnisse zeigen eine Abtrennung von NaCl von  $\approx 90\%$  und sind im Kapitel 7.8 (Seite 71) detailliert beschrieben. Im Rahmen dieser Studie kann derzeit jedoch nicht garantiert werden, dass die mechanische Trennung im kontinuierlichem technischen Betrieb ausreicht, um die notwendige Trennung von NaCl und Kainit zu erreichen. Sollte ein solcher Verfahrensschritt in der Praxis nicht möglich sein bzw. nicht die notwendige Effektivität aufweisen, so wäre derzeit die einzige Alternative zur NaCl-Abtrennung die Flotation, oder die Kombination beider Methoden.

Aus diesem Grunde wird eine Trennstufe zur Abtrennung von NaCl durch Flotation vorgesehen. Diese findet bei der Abschätzung der Investitionskosten für alle Nebenanlagen Berücksichtigung (Kapitel 10.3 Kostenschätzung Nebenanlagen (K+S KALI; Seite 92).

Auf die Flotation wird in den Verfahrensbeschreibungen jedoch nicht näher eingegangen, da der Fokus auf der Weiterverarbeitung eines an NaCl abgereicherten (beispielhaft durch die mechanische Trennung) Kainits liegt.

Als Trägermedium für die Nasssiebung dient die Schönit-Mutterlauge aus der Kainit-Umsetzung zu Schönit. Die  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration dieser Mutterlauge ist so eingestellt (Wasserzugabe in PA 340), dass die Zersetzung von Kainit zu Schönit stattfindet. Folge der Wasserzugabe ist eine Untersättigung der Lösung an NaCl.

Bei einer gesunkenen Effektivität der mechanischen Abtrennung von NaCl (80 %) aus dem KTMS ändern sich die entsprechenden Stoffströme und deren Verteilung auf die verschiedenen Prozessabschnitte. Ein solcher Fall, mit einer NaCl Abtrennung von 80 %, wird im Kapitel 6.5 (Seite 35) kurz diskutiert. Die zwangsläufig auftretende Bildung von feinem KCl stellt die verschiedenen Prozessabschnitte nicht grundsätzlich in Frage. Zusätzliche Verluste an Kalium treten dadurch nicht auf, da die entstehenden Zwischenprodukte in anderen Prozessstufen weiter verarbeitet werden.

Die in EDA II entstehende Q 55-Lösung erreicht eine  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration von  $\approx 400 \text{ g}/1.000 \text{ g H}_2\text{O}$  (320 - 330 g/l), ohne dass Carnallit kristallisiert. In der dritten Eindampfanlage (EDA III) liegt Konzentration der Finallösung an  $\text{MgCl}_2$  bei  $> 500 \text{ g}/1.000 \text{ g H}_2\text{O}$  ( $\approx 450 \text{ g/l}$ ). Es kristallisiert ein Carnallit/NaCl-Gemisch. Die Endkonzentrationen für KCl und NaCl belaufen sich auf  $\approx 6 \text{ g}/1.000 \text{ g H}_2\text{O}$  ( $< 5 \text{ g/l}$ ).

Ein weiterer wichtiger Verfahrensschritt ist die Laugentiefkühlung, die in den Prozessvarianten PV-B2 und PV-C zur Anwendung kommt. Das Gleichgewichtsdiagramm für diesen Prozessschritt zeigt die Abbildung 2.

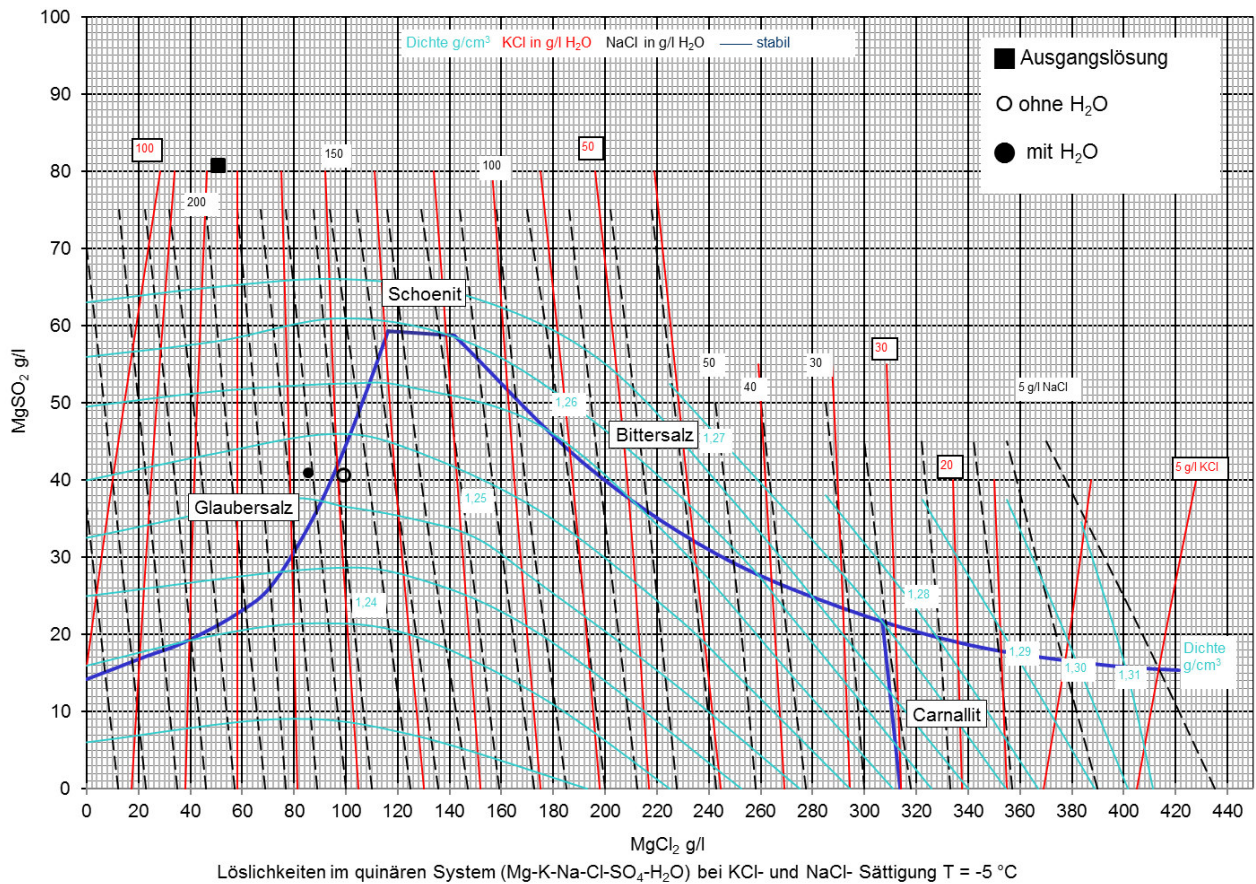


Abbildung 2: PV-B2, PV-C Laugentiefkühlung bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Zusammensetzung der Ausgangslösung (HW+KDW) liegt eindeutig im Glaubersalzfeld, so dass bei Abkühlung auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) kristallisieren müsste. Das Glaubersalz dient dann als Ausgangsmaterial für die Umsetzung mit KCl zur Herstellung von Glaserit ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) als Vorstufe für das  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Zielprodukt.

Zur Bestätigung der Durchführbarkeit einzelner Verfahrensschritte erschien es als unumgänglich, dass wichtige Zwischenstufen mit originalen Lösungen in praktischen Technikumsversuchen durchgeführt werden. Diese Versuche sind im Kapitel 7 (ab Seite 44) beschrieben und die Ergebnisse dargestellt.

In den nachfolgenden Abschnitten des Kapitels 6 sind die verschiedenen Prozessvarianten beschrieben. Grundlage für die Prozessbeschreibungen sind die Blockfließbilder sowie die Massenbilanzen mit den entsprechenden Stoffstromnummern.

## 6.2 Prozessvariante A (PV-A)

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 01\_170623 KU138-FS-BFD-PVA-01-rev02
- Anlage 06\_PV-A\_MB 170627

Die von den verschiedenen Standorten stammenden Salzlösungen werden einem Zentralstandort zugeführt und in Ponds gelagert. In einem kleineren Umfang werden Lösungen in einem Tanklager (PA 100) schon vorgemischt und zwischen gestapelt. Die 741 m<sup>3</sup>/h zu verarbeitenden Tagesmengen [1.01 – 1.08] betragen:

- ca. 9500 m<sup>3</sup>/d HW + KDW
- ca. 7500 m<sup>3</sup>/d PL

Hinzu kommen die 45 m<sup>3</sup>/h prozessintern anfallende KCl-Decklauge [1.16] aus PA 430A, 58 t/h NaCl-Grobsalz [1.19|61.02] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320A und 3 t/h KCl [1.17] aus PA 430A. Das KCl wird zugeführt, um die Sättigung an KCl zu erreichen. Das ist die Grundvoraussetzung für die spätere Kristallisation von Kainit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$ ). Diese Lösungsmenge von etwa 830 m<sup>3</sup>/h wird nach Vorwärmung einer Eindampfanlage zugeführt. Die erste Eindampfung (PA 210A) arbeitet mehrstufig im Gegenstrom bei einer Eindampftemperatur bis ca. 75 °C. Dabei wird gerade so viel Wasser (218 t/h) [1.10] entzogen, dass nur reines NaCl kristallisiert, nicht aber Kalium- und sulfathaltige Salze. Die in Prozessabschnitt PA 210A kristallisierte Natriumchloridmenge [1.11] von 85 t/h wird von der heißen Konzentratlösung abgetrennt und als Feuchtsalz aus dem Prozess ausgeführt. Dieses NaCl dient derzeit lediglich als Versatzmaterial.

Dieser heißen, an KCl und  $\text{MgSO}_4$  sowie  $\text{MgCl}_2$  angereicherte 747 t/h Lösung [1.12], wird in der Prozessstufe PA 310A zusammen mit den 217 t/h Schönit-Mutterlauge [1.18|61.04] in einer zweistufigen Eindampfanlage (Gleichstromeindampfung) so viel Wasser (251 t/h) [1.13] entzogen, dass 173 t/h Salzgemisch aus KCl, Kainit und NaCl (KTMS) kristallisiert [1.14].

Nach der Eindampfanlage ist für die Suspension eine Nachrührzeit von ca. 2 h vorgesehen. In dieser Zeit werden Übersättigungen besonders an  $\text{MgSO}_4$  abgebaut und die Gleichgewichtsbedingungen erreicht. Die Konzentration der resultierenden 423 m<sup>3</sup>/h Lösung [1.15|51.01] liegt abschließend bei ca. 325 – 330 g/l  $\text{MgCl}_2$ . Das entstehende KTMS wird abgetrennt und muss einer Nachbehandlung unterzogen werden, um den NaCl Anteil zu minimieren. Die Betrachtungen in dieses Prozessabschnittes gehen davon aus, dass die Abtrennung von NaCl aus dem KTMS durch eine Nasssiebung vorgenommen wird.



Das KTMS wird in 217 t/h Schönit-Mutterlauge [61.07] suspendiert und NaCl und Kainit können über den vorhandenen Korngrößenunterschied voneinander getrennt werden. Aus den Versuchen ist bekannt, dass bei einer Trennkorngröße von 125 µm grobkörniges NaCl [61.02|1.19] vom feinkörnigen Kainit [61.03] abgetrennt werden kann. Die 58 t/h abgetrenntes NaCl-Grobsalz [61.02|1.19] werden zur Eindampfung PA 210A zurückgeführt, um Verluste an Kalium zu vermeiden.

Die 115 t/h KTMS [61.03] (NaCl abgereicherten) werden zweistufig PA 330A in 171 m³/h K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mutterlauge [61.11] bei etwa 25 °C zu Schönit (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) umgesetzt. Die Schönit-Mutterlauge [61.07] dient zunächst als Traglauge bei der NaCl-Abtrennung im Prozessabschnitt PA 320 A, bevor die Lösung [1.18|61.04] anschließend in der Stufe PA 310A eingedampft wird.

Es entstehen 105 t/h Schönit [61.08], der bei 25 °C in Prozessstufe PA 340A zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zusatz von 29 t/h KCl [61.09], 115 t/h Wasser [61.10] und 17 t/h K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Decklösung [61.14] umgesetzt wird. Das erforderliche Kaliumchlorid stammt entweder aus der KCl-Rückgewinnung (PA 430A) oder wird als Fremd-KCl bereitgestellt. Das notwendige Prozesswasser wird direkt oder über die K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Deckstufe eingeführt, in welcher Roh-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Wasser gereinigt und auf > 52,5 % K<sub>2</sub>O eingestellt wird. Das erzeugte Feucht-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelangt in die Prozessstufe PA 350A wird dort getrocknet und schließlich in der Prozessstufe PA 360A konfektioniert.

Sämtliches primär eingeführtes und bei der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herstellung aus MgSO<sub>4</sub> gebildetes MgCl<sub>2</sub> verlässt die Prozessstufe PA 310A in 423 m³/h als Lösung [1.15|51.01] der Zusammensetzung Q 55, welche an NaCl und KCl gesättigt ist. Die KCl-Konzentration beträgt ≈ 60 g/l, welche in der Prozessstufe PA 410A auf eine Finalkonzentration < 3 g/l KCl abgebaut wird. Dazu muss diese Q 55-Lösung (539 t/h) [51.01|1.15] zusammen mit 180 t/h Carnallit-Zersetzungslösung [51.07] in einem dritten Eindampfprozess in einer Vakuum-Gleichstromanlage (PA 410A) eingedampft werden. Durch den weiteren Wasserentzug von 165 t/h [51.03] kristallisiert zunächst 141 t/h Carnallit/NaCl-Gemisch [51.05]. Dieses wird in PA 420A mit 76 t/h Wasser [51.06] zersetzt, die entstehenden 180 t/h Carnallit-Zersetzungslösung [51.07] der Eindampfung PA 410A zugeführt und 37 t/h Roh-KCl [51.08] in PA 430A mit 38 t/h Wasser [51.09] gedeckt.

Wie eingangs beschrieben, werden die 45 m³/h KCl-Decklösung [51.10|1.16] in der Eindampfanlage PA 210A eingedampft. Das gewonnene KCl wird als feuchtes Salz in den Prozessabschnitten PA 210A und PA 340A dem Prozess wieder zugeführt. In diesen beiden Prozessabschnitten wird auch das zusätzlich benötigte KCl eingeführt, um das KCl-Defizit auszugleichen.

Die 308 m³/h MgCl<sub>2</sub>-Finallösung [51.04] der Eindampfung PA 410A enthalten etwa 450 g/l MgCl<sub>2</sub> und etwas MgSO<sub>4</sub> in der gleichen Relation von 0,07 kg MgSO<sub>4</sub>/kg MgCl<sub>2</sub> wie in der Lösung Q 55. Die Temperatur der Finallösung beträgt nach der Eindampfung ≈ 45 °C und muss auf 25 °C gekühlt werden, um die Wärmebelastung in der Grube zu reduzieren.

Die 308 m<sup>3</sup>/h MgCl<sub>2</sub>-Finallösung [51.04] als auch das NaCl sind für eine Entsorgung in der Gruben vorgesehen.

Detaillierte Informationen sind in einem gesonderten Bericht zu möglichen Versatzkonzepten zu finden.

### 6.3 Prozessvariante B1 (PV-B1)

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 02\_170623 KU138-FS-BFD-PVB1-rev02
- Anlage 07\_PV-B1\_MB 170627

Im Unterschied zur PV-A erfolgt bei den Prozessvarianten B (PV-B1 bzw. PV-B2) keine gemeinsame Verarbeitung der verschiedenen Salzlösungen. Es werden die Prozesslösungen und Kieserit-Deckwässer vereinigt PL + KDW und separat von den Haldenwässern HW verarbeitet.

Die aus dem Tanklager PA 100 stammenden 534 t/h Mischungslösung PL + KDW [21.01 – 21.05] wird zusammen mit den 55 t/h der KCl-Decklösung [21.16|521.10], und im Bedarfsfall dem zusätzlichem KCl [21.17] beides aus Abschnitt PA 430B1 und den 59 t/h NaCl-Grobsalz [21.19|621.02] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320B1 eingedampft. Die KCl-Zugabe dient wieder der Sättigung der Lösung an KCl, um in der nächsten Eindampfung die Kristallisation von Kainit zu gewährleisten. In der Eindampfanlage PA 210B1 wird dem System wieder nur so viel Wasser (100 t/h) [21.10] entzogen, dass ausschließlich 64,1 t/h an NaCl [21.11] kristallisieren. Eine nachfolgende Reinigung ist derzeit nicht vorgesehen, da das NaCl nach gegenwärtigen Überlegungen ausschließlich zur Verwahrung der Grubenhohlräume eingesetzt werden soll.

Die aus der PA 210B1 resultierende Lösung 370 m<sup>3</sup>/h [21.12] wird gemeinsam mit den 173 m<sup>3</sup>/h Schönit-Mutterlauge [21.18|621.04] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320B1 eingedampft, PA 310B1. In dieser Eindampfanlage wird die Lösung soweit aufkonzentriert durch 137 t/h Wasserentzug [H<sub>2</sub>O:21.13], dass die resultierenden 473 t/h Q 55-Lösung [21.15] einen MgCl<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 320 – 330 g/l aufweist und das 92 t/h KTMS [21.14] kristallisieren.

Die 473 t/h Lösungen [21.15], die 183 t/h Carnallit-Zersetzungslösung [521.07] aus PA 420B1 und die 65 t/h Q 55-Lösung [21.28] aus PA 530B1 werden in PA 410B1 zu gemischt. Die Eindampfung der resultierende Lösung erfolgt in PA 410B1. Der Wasserentzug von 165 t/h [521.03] führt zu 413 t/h Finallösung [521.04] mit  $\approx$  450 g/l MgCl<sub>2</sub>.

Die 308 m<sup>3</sup>/h MgCl<sub>2</sub>-Finallösung [51.04] als auch das NaCl sind für eine Entsorgung in der Gruben vorgesehen.

Detaillierte Informationen sind in einem gesonderten Bericht zu möglichen Versatzkonzepten zu finden.

Beim Herstellen der Finallösung kristallisieren in diesem Prozessschritt PA 410B1 144 t/h eines Carnallit/ $\text{NaCl}$ -Gemisches [521.05]. In Abschnitt PA 420B1 erfolgt die Zersetzung des Carnallits mit 77 t/h Wasser [521.06]. Die entstehenden 144,6 m<sup>3</sup>/h Zersetzungslösung [521.07] wird wie beschrieben, in PA 410B1 eingedampft.

38 t/h Roh-KCl [521.08] werden im Deckprozess PA 430B1 gereinigt und 20 t/h als feuchtes Salz [521.11] in den Prozessabschnitten PA 210B1 (1.Eindampfung), PA 330B1 (Umsetzung zu Schönit) und PA 340B1 (Umsetzung zu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) dem Prozess wieder zugeführt und die 44 m<sup>3</sup>/h KCl-Decklösung [521.10|21.16] in PA 210B1 eingedampft. In den genannten Prozessabschnitten erfolgt auch die Einführung des zusätzlich benötigten KCl, um das Defizit an Kalium auszugleichen.

Die 404 t/h Haldenwässer HW [21.06 – 21.08] werden separat aufgearbeitet. Die Variante PV-B1 sieht als ersten Abschnitt eine Eindampfung PA 510B1 vor. Hier wird 7,9 t/h KCl [21.22] zugeführt, um in der folgenden zweiten Eindampfung in PA 530B1 die Sättigung an KCl zu erreichen, damit die Kristallisation von Kainit gewährleistet ist.

Der Wasserentzug von 114 t/h [21.23] der Eindampfanlage in PA 510B1 ist so bemessen, dass wiederum ausschließlich 26 t/h  $\text{NaCl}$  [21.24] kristallisieren. Dieses  $\text{NaCl}$ -Feuchtsalz dient derzeit lediglich als Versatzmaterial.

Die folgende Eindampfstufe PA 530B1 (mit 120 t/h Wasserentzug [ $\text{H}_2\text{O}$ :21.26]) dient zur Kristallisation von 88 t/h KTMS [21.27]. Die resultierenden 65,3 t/h Q 55-Lösung [21.28] werden, wie bereits beschrieben, der Eindampfanlage PA 410B1 zugeführt, die 88 t/h KTMS [21.27] werden zur KTMS-Nasssiebung PA 320B1 transportiert. Zusammen mit dem 92 t/h KTMS [21.14] aus PA 310B1 erfolgt die gemeinsame Abtrennung von  $\text{NaCl}$ -Grobsalz, dass in den PA 210B1 zurück geführt wird, um die Verluste an Kalium zu minimieren.

Die 121 t/h Feinsalz [621.03] enthalten hauptsächlich Kainit und werden in PA 330B1 in den 56 m<sup>3</sup>/h  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Mutterlauge [621.08] und im Bedarfsfall unter Zusatz von Wasser [621.06] und KCl [621.05] zu Schönit umgewandelt. Anschließend erfolgt in PA 340B1 die Umsetzung zu  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . In diese Umsetzung einbezogen sind 26 t/h zusätzliches KCl [621.09], 117 t/h Wasser [621.10] sowie 15 t/h Decklösung [621.14] aus dem Deckprozess PA 340B1 für die  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Reinigung. 61 t/h Roh- $\text{K}_2\text{SO}_4$  [621.12] wird dem Deckprozess PA 340B1 zugeführt, um die geforderte Qualität > 52,5 %  $\text{K}_2\text{O}$  einzustellen. Die Trocknung von 56,5 t/h gereinigten Produkts [621.16] erfolgt in PA 350B1 und in der PA 360B1 die Lagerung.

## 6.4 Prozessvariante B2 (PV-B2)

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 03\_170623 KU138-FS-BFD-PVB2-rev02
- Anlage 08\_PV-B2\_ MB 170627

Wie bereits im vorherige Kapitel 6.3 (Seite 30) für die Variante PV-B1 beschrieben, werden auch in dieser Prozessvariante die Prozesslösungen zusammen mit den Kieserit-Deckwässern PL + KDW separat von den Haldenwässern HW verarbeitet.

Die vereinigten Salzlösungen PL + KDW durchlaufen die gleichen Verarbeitungsetappen, wie sie bereits beschrieben wurden. Die Behandlung der Haldenwässer unterscheidet sich in dieser Variante PV-B2 jedoch grundsätzlich von der vorher beschriebenen Eindampfung. Die Behandlung der Haldenwässer in der Prozessvariante PV-B2 beginnt mit einer Laugentiefkühlung (LTK) auf – 5 C. Neben den 404 t/h Haldenwässern HW [22.06 – 22.08] werden in die Tiefkühlung auch 2 t/h rückgeführte Glaserit-Mutterlauge [22.39|822.18] aus PA 730B2 und 28 t/h NaCl-Grobsalz [22.19|622.02] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320B2 integriert. Der 32 t/h-Wasserzusatz [22.09] in diesem Prozessabschnitt dient der Kompensation des Wasserverlustes durch das Kristallwasser im Glaubersalz.

Die aus dem Tanklager PA 100 stammenden 418 m³/h Mischungslösung PL + KDW [422.01 – 422.05] werden zusammen mit 45 m³/h KCl-Decklösung [422.16|522.10], im Bedarfsfall zusätzlichem KCl [422.17] und der Glaubersalz-Mutterlauge eingedampft. Beide Lösungen stammen aus Abschnitt PA 430B2. Die KCl-Zugabe dient wieder der Sättigung der Lösung an KCl, um in der nächsten Eindampfung die Kristallisation von Kainit zu gewährleisten. In der Eindampfanlage PA 210B2 wird dem System wieder nur so viel Wasser (134 t/h Wasserentzug [422.10]) entzogen, dass ausschließlich 27 t/h NaCl [422.11] kristallisiert. Eine nachfolgende Reinigung ist derzeit nicht vorgesehen, da das NaCl nach gegenwärtigen Überlegungen ausschließlich zur Verwahrung der Gruben Hohlräume eingesetzt werden soll.

800 t/h der Lösung aus PA 210B2 [422.09] wird gemeinsam mit 120 t/h der Schönit-Mutterlauge [422.18|622.04] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320B2 im Abschnitt PA 310B2 eingedampft. In dieser Eindampfanlage wird die Lösung soweit aufkonzentriert (durch 124 t/h Wasserentzug [H<sub>2</sub>O:422.13]), dass die entstehenden 540 t/h Lösung-Q 55 [422.15|522.01] einen MgCl<sub>2</sub>-Gehalt von ca. 320 – 330 g/l aufweist und ausschließlich 96 t/h KTMS [422.14|622.01] kristallisiert.

Das KTMS wird zusammen mit 120 t/h Schönit-Mutterlauge [622.07] aus der Schönit-Zersetzung PA 330B2 der Nasssiebung PA 320B2 zugeführt. Grundlage für das Teilungsverhältnis von Kainit/NaCl sind die Versuchsergebnisse der Nasssiebung im Technikumsmaßstab (Kapitel 7.8,



Seite 71) von KTMS aus Originallösungen. Bei den Versuchen konnten  $\approx 90\%$  des NaCl als Grobsalz abgetrennt werden.

Die Weiterverarbeitung der abgetrennten 28 t/h NaCl-Grobsalz [622.02|22.19] erfolgt im Abschnitt PA 610B2, der Laugentiefkühlung. Die Integration des Grobsalzes in diesem Prozessabschnitt dient der Minimierung der Verluste an Wertstoffen. Diese Maßnahme erhöht die Produktionskapazität der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Herstellung über den Glaseritweg.

69 t/h Kainit-Feinsalz [622.03] werden im Prozessabschnitt PA 330B2 im Bedarfsfall unter Zuführung von KCl [622.05], Wasser [622.06] in den 95 m<sup>3</sup>/h der zurückgeführten K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mutterlauge [622.11] zu 63 t/h Schönit [622.08] umgesetzt. In PA 340B2 erfolgt dann die Zersetzung zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter weiterer Zugabe von 11 t/h KCl [622.09], 65 t/h Wasser [622.10] und 9 t/h der rückgeführten K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Decklösung [622.14]. 34 t/h Roh-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [622.12] werden in einem Deckprozess mit 8 t/h Wasser [622.13] unterzogen. Die 32 t/h feuchten Produkts [622.15] werden in PA 350B2 getrocknet und 31 t/h Endprodukt [622.16] konfektioniert und gelagert in PA 360B2.

420 m<sup>3</sup>/h Q 55-Lösungen [422.15|522.01] und die 145 m<sup>3</sup>/h Carnallit-Zersetzungslösung [21.28] aus PA 420B2 werden in PA 410B2 zu 561 m<sup>3</sup>/h Lösung gemischt und in PA 410B2 eingedampft. Der Wasserentzug von 166 t/h [522.03] führt zu 308 m<sup>3</sup>/h Finallösung [522.04] mit  $\approx 450$  g/l MgCl<sub>2</sub>.

Die 308 m<sup>3</sup>/h MgCl<sub>2</sub>-Finallösung [51.04] als auch das NaCl sind für eine Entsorgung in der Gruben vorgesehen.

Detaillierte Informationen sind in einem gesonderten Bericht zu möglichen Versatzkonzepten zu finden.

Beim Herstellen der MgCl<sub>2</sub>-Finallösung kristallisiert in diesem Prozessschritt PA 410B2 144 t/h Carnallit/NaCl-Gemisch [522.05]. In Abschnitt PA 420B2 erfolgt die Zersetzung des Carnallits mit 77 t/h Wasser [522.06]. Die 145 m<sup>3</sup>/h entstehende Zersetzungslösung [522.07] wird wie beschrieben, in PA 410B2 eingedampft.

Die 38 t/h Roh-KCl [522.08] werden im Deckprozess PA 430B2 gereinigt und 20 t/h als feuchtes Salz [522.11] in den Prozessabschnitten PA 210B2, PA 330B2 sowie PA 340B2 wieder in den Prozess integriert. Das Eindampfen von 44,7 m<sup>3</sup>/h KCl-Decklösung [522.10|422.16] erfolgt in der Eindampfanlage PA 210B2. In den genannten Prozessabschnitten erfolgt auch die Einführung des zusätzlich benötigten KCl, um das Defizit an Kalium auszugleichen.

Die separate Verarbeitung der 404 t/h Haldenwässer HW [22.06 – 22.08] erfolgt in einer Laugentiefkühlung bis  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  in PA 610B2 gemeinsam mit 28 t/h des NaCl-Grobsalzes [22.19|622.02] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320B2, 2 t/h rückgeführter Glaserit-Mutterlauge [22.39|822.19] aus PA 730B2, 1 t/h der rückgeführten Schmelzlauge [22.38] aus der Thenardit-Herstellung PA 640B2

und falls notwendig, 32 t/h zusätzlichen Wassers [22.09], das der Kompensation des Kristallwassers im Glaubersalz dient.

Dieser Prozessabschnitt PA 610B2 ermöglicht nahezu eine Halbierung des  $\text{MgSO}_4$ -Gehaltes, indem 154 t/h Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) [22.11] auskristallisieren. Das gewonnene Glaubersalz wird einem Reinigungsschritt PA 610B2 unterzogen und 49 t/h feuchtes Produkt [22.15] durch Schmelzen und Eindampfen von 27 t/h Wasser [22.16] PA 640B2 in 21 t/h wasserfreies Natriumsulfat (Thenardit) [22.17|722.01] umgewandelt. Aus dem Thenardit entsteht  $\text{K}_2\text{SO}_4$  über die Zwischenstufe Glaserit ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) durch Reaktion mit KCl bei 25 °C. Die Überführung von Glaubersalz in wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erscheint zunächst ein überflüssiger Schritt zu sein, da die Weiterverarbeitung in einem wässrigen System erfolgt. Praktische Erfahrungen beim Betrieb entsprechender Anlagen haben jedoch gezeigt, dass die Prozessführung geringerem Einfluss durch Lösungs- und Kristallisationsreaktionen unterliegt. Eine isotherme Prozessführung ist durch die Nutzung der Lösungswärme der Thenardit-Auflösung möglich. Unabhängig davon, ob Glaubersalz oder Thenardit bei der Umsetzung zu Glaserit eingesetzt wird, erfolgt eine Eindampfung dieses Wassers. Wenn nicht bei der Umwandlung von Glaubersalz zu Thenardit, dann bei der Eindampfung der Glaserit-Mutterlauge [722.04] in PA 710B2.

Die 251 m<sup>3</sup>/h Glaubersalz-Mutterlauge [22.12.1] und die 86 m<sup>3</sup>/h Glaubersalz-Waschlösung [22.14] aus PA 610B2 werden zu 338 m<sup>3</sup>/h vereinigt [22.12.2] und in PA 620B2 eingedampft. Hierbei wird nur soweit eingedampft (mit 163 t/h Wasserentzug [ $\text{H}_2\text{O}$ :22.27]) das ausschließlich NaCl kristallisiert. Die 46 t/h NaCl [22.28] dienen wiederum nur zu Versatzzwecken, so dass eine Weiterbehandlung derzeit nicht vorgesehen ist. Die Weiterverarbeitung der 163,5 m<sup>3</sup>/h eingedampften Lösung [22.29|422.19] erfolgt wie bereits beschrieben in PA 210B2.

Die Umsetzung der 21,3 t/h des Thenardit [22.17|722.01] aus der Verarbeitungsstufe PA 640B2 erfolgt in 71 t/h  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Mutterlauge [722.09] aus der Glaseritumsetzung zu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im Abschnitt PA 660B2 durch Umsetzung mit 10 t/h KCl [722.02] und Zugabe von 10 t/h Wasser [722.03].

Die anschließende Umsetzung der 24 t/h kristallisierten Glaserit 1 [722.05] findet in PA 660B2 bei 25 °C statt, zusammen mit 11 t/h zusätzlichem Glaserit 2 [722.08|822.22], der über die Verarbeitung der Glaserit-Mutterlauge 1 in der Stufe PA 730B2 gewonnen wird.

Die 30 t/h entstandenen Roh- $\text{K}_2\text{SO}_4$  [722.10] werden in einem Deckprozess mit 29 t/h Wasser [722.11] gereinigt und die 26 t/h feuchten Produkts [722.13] in Prozessabschnitt PA 350B2 überführt und dort gemeinsam mit dem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [622.15] aus dem Schönit-Prozess getrocknet und in PA 360B2 konfektioniert. Beide Teilströme [622.16+722.15] ergeben 56 t/h  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit > 52,5 %  $\text{K}_2\text{O}$ .

Die Mutterlauge [722.04|822.01] (89 t/h) aus der Glaseritkristallisation wird bei Temperaturen > 100 °C in PA 710B2 durch Wasserentzug von 85 t/h [822.04] eingedampft wobei 46 t/h Natriumchlorid [822.06] kristallisieren. Dieses NaCl wird einem Waschprozess unterzogen, um die Verluste

an Kalium zu minimieren. Das Waschen erfolgt mit einer NaCl-Lösung, die durch teilweises auflösen des Produktes entsteht. Nach der Reinigung dienen die 17 t/h NaCl [822.08] aber wiederum ausschließlich für Versatzzwecken.

Die 199 t/h der eingedampften Lösung [822.05] der Stufe PA 710B2 werden einer Vakuumkühlung unterzogen, um über diesen Weg zusätzlich 11 t/h KCl und Glaserit [822.22|722.08] zu kristallisieren und damit die Ausbeute an  $K_2SO_4$  zu verbessern.

## 6.5 Prozessvariante C (PV-C)

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 04\_170627 KU138-FS-BFD-PVC-rev02
- Anlage 09\_PV-C\_MB 170627
- Anlage 09-01\_PV-C\_MB 170814 (Kainit Qualität)

Diese Variante PV-C beruht auf der separaten Aufarbeitung der PL sowie HW + KDW. Die Zusammenführung von HW + KDW beruht auf der Überlegung, dass beide Lösungen sehr ähnliche Zusammensetzungen aufweisen, wie in Tabelle 3 und Tabelle 4 ersichtlich.

Die 410 t/h Mischlösung aus PL [43.01 – 43.03] wird in Variante PV-C mit 264 t/h der rückgeführten Glaubersalz Mutterlauge [43.19|3.29] und 56 t/h der KCl Decklösung [43.16|53.10] aus der KCl Reinigungsstufe PA 430C und im Bedarfsfall zusätzlichem KCl [43.17] vereinigt und in PA 210C unter 79 t/h Wasserentzug eingedampft [43.10]. Die dabei kristallisierenden 12,9 t/h NaCl [43.11] dienen wiederum ausschließlich zu Versatzzwecken.

Die weitergehende Eindampfung der 490 m<sup>3</sup>/h Lösung [43.12] erfolgt zusammen mit 81 m<sup>3</sup>/h der rückgeführten Schönit-Mutterlauge [43.18|63.04] in der Prozessstufe PA 310C. Die entzogene Wassermenge von 113 t/h [43.13] führt zur Kristallisation von 87 t/h KTMS [43.14|63.01]. Die 81 m<sup>3</sup>/h Mutterlauge [63.04|43.18] werden der Eindampfung PA 310C zugeführt.

Die sich anschließende Nasssiebung der abgetrennten 87 t/h KTMS [43.14|63.01] in 81 m<sup>3</sup>/h rückgeführter Schönit-Mutterlauge [63.07] im Abschnitt PA 320C dient der Abtrennung von 26 t/h NaCl-Grobsalzes [63.02|3.19]. Dieses wird der Laugentiefkühlung PA 610C zugeführt, um Verluste an KTMS zu minimieren. Grundlage für das Teilungsverhältnis von Kainit/NaCl sind die Versuchsergebnisse der Nasssiebung (Kapitel 7.8, Seite 71) von KTMS aus Originallösungen. Bei den Versuchen konnten  $\approx 90\%$  des NaCl als Grobsalz abgesiebt werden.

Im Rahmen dieser Machbarkeitsstudie kann nicht garantiert werden, dass auch in einer Produktionsanlage die Ergebnisse der Technikumsversuche bei der mechanischen Trennung von Kainit/NaCl reproduziert werden können. Aus diesem Grunde wurde in einer separaten Massenbilanz

(Anlage 09-01\_PV-C\_MB 170814) das Teilungsverhältnis von NaCl/Kainit dahingehend verändert, dass nur 80 % des NaCl [63.02|3.19] durch die Nasssiebung aus dem KTMS abgetrennt werden. Diese Prozessvariante wurde gewählt, da sie am besten die Komplexität des Gesamtprozesses aufzeigt, und der Einfluss des Trennungsverhältnisses von NaCl/Kainit auf den Gesamtprozess sichtbar wird. Die resultierenden Veränderungen sind in der nachfolgenden Tabelle 9 anhand ausgewählter Stoffströme dokumentiert.

Tabelle 9: Vergleich von Stoffströmen bei unterschiedlicher NaCl-Abtrennung bei Nasssiebung

Bezeichnung	Stoffstrom-Nr.	NaCl Abtrennung 90%	NaCl Abtrennung 80%
KTMS	43.14	86,6 t/h	91,4 t/h
Grobsalz	63.02	25,6 t/h	33,1 t/h
Feinsalz	63.03	60,9 t/h	58,3 t/h
Schönit	63.08	56,2 t/h	51,1 t/h
NaCl in Schönit - ML	63.07	25,6 g/l	78,7 g/l
Glaserit	73.05+73.08	40,7 t/h	46,1 t/h
$\Sigma$ H <sub>2</sub> O-Verdampfung		726 t/h	724 t/h
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ff (Schönitprozess)	63.15	27,5 t/h	24,0 t/h
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ff (Glaseritprozess)	73.13	31,2 t/h	34,8 t/h
$\Sigma$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ff	63.15+73.13	58,7 t/h	58,8 t/h

Die Stoffströme haben sich durch das veränderte Trennungsverhältnis NaCl/Kainit verändert. Die Menge an KTMS [43.14] ist angestiegen und die Menge an entstehendem Schönit [63.08] hat sich verringert. Hintergrund ist die gestiegene NaCl-Konzentration in der Schönit-ML [63.07]. NaCl wird in einem größeren Umfang im Kreislauf geführt. Über die erhöhte Menge an Grobsalz gelangt mehr KCl in die LTK, so dass schlussendlich mehr Glaserit [73.05+73.08] entsteht. Dementsprechend wird über den Glaserit-Prozess mehr K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produziert als über den Schönit-Prozess. Die Gesamtproduktion an K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bleibt natürlicherweise konstant.

Die Berechnungen haben gezeigt, dass die Veränderung des Trennungsverhältnisses von NaCl/Kainit Einfluss auf verschiedenen Stoffströme hat, die grundsätzlichen Verfahrenswege der PV-C aber unbeeinflusst bleiben.

Die weiteren Betrachtungen und Abschätzungen basieren in dieser Phase deshalb weiterhin auf den Versuchsergebnissen im Technikums Maßstab zur Nasssiebung (Kapitel 7.8, Seite 71) von KTMS, dass aus Originallösungen hergestellt wurde.

Die an Kainit angereicherten 61 t/h Feinsalz [63.03] gelangen mit im Bedarfsfall zusätzlichem KCl [63.05] und Wasser [63.06] zur Umsetzung in 81 m<sup>3</sup>/h rückgeführter Schönit-Mutterlauge [63.11] im Abschnitt PA 330C. Es entstehen 56 t/h Schönit [63.08], der mit 56 t/h Wasser [63.10], 8 t/h zusätzlichem KCl [63.09] und 7 t/h rückgeführter K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Decklösung [63.14] aus dem Deckprozess PA 340C zersetzt wird. Die K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Mutterlauge wird, wie beschrieben, zur Umsetzung zu Schönit PA 330C zurückgeführt. Das Roh-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unterliegt einer Reinigungsstufe mit 6 t/h Wasser [63.13] und nach dem Trocknen in PA 350C erfolgt die Konfektionierung und Lagerung in PA 360C von 26 t/h des Endproduktes [63.16].

Die 420 t/h Q 55-Lösungen [43.15|53.01] und die 145 t/h Carnallit-Zersetzungslösung [53.07] aus PA 420C werden in PA 410C zur 725 t/h Lösung [53.02] gemischt und eingedampft. Der Entzug von 167 t/h Wasser [53.03] führt zur 413 t/h Finallösung [53.04] mit  $\approx 450$  g/l MgCl<sub>2</sub>.

Die 308 m<sup>3</sup>/h MgCl<sub>2</sub>-Finallösung [51.04] als auch das NaCl sind für eine Entsorgung in der Gruben vorgesehen.

Detaillierte Informationen sind in einem gesonderten Bericht zu möglichen Versatzkonzepten zu finden.

Beim Herstellen der 308 m<sup>3</sup>/h MgCl<sub>2</sub>-Finallösung [53.04] kristallisiert in diesem Prozessschritt PA 410C 145 t/h Carnallit/NaCl-Gemisch [53.05]. In Abschnitt PA-C erfolgt die Zersetzung des Carnallits mit 76 t/h Wasser [53.06]. Die entstehenden 184 t/h Zersetzungslösung [53.07] werden wie beschrieben, in PA 410C eingedampft.

Das Roh-KCl mit 38 t/h [53.08] wird im Deckprozess PA 430C gereinigt und als 20 t/h feuchtes Salz [53.11] in den Prozessabschnitten PA 210C, PA 330C sowie PA 340C wieder in den Prozess integriert. Das Eindampfen der 56 t/h KCl-Decklösung [53.10|43.16] erfolgt in der Eindampfanlage PA 210C. In den genannten Prozessabschnitten erfolgt auch die Einführung von zusätzlich benötigtem KCl [43.17], um das Defizit an Kalium auszugleichen.

Die separate Verarbeitung der Lösungen HW + KDW [3.04 – 3.08] erfolgt in einer Laugentiefkühlung LTK bis  $-5$  °C in PA 610C gemeinsam mit dem NaCl-Grobsalz [3.19|63.02] aus der KTMS-Nasssiebung PA 320C, rückgeführter Glaserit-Mutterlauge [3.39|83.19] aus PA 730C, der rückgeführten Schmelzlauge [3.38] aus der Thenardit-Herstellung PA 640C und falls notwendig, zusätzlichem Wasser [3.09], das der Kompensation des Kristallwassers im kristallisierten Glaubersalz dient. Bei der LTK in PA 610C werden die Löslichkeitsgrenzen weder von KCl noch NaCl oder anderer Salze außer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> überschritten, so dass reines Glaubersalz (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10 H<sub>2</sub>O) kristallisiert.

Glaubersalz [3.11] wird zu 181 t/h gewonnen und dient als Einsatzmaterial für die Kaliumsulfatherstellung im Prozessabschnitt PA 650C. Diese 181 t/h Roh-Glaubersalz [3.11] müssen zunächst einem Waschprozess unterzogen und diese 58 t/h Feuchtsalz [3.15] anschließend in wasserfreies

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  umgewandelt. Im Abschnitt PA 640C erfolgt das Aufschmelzen des Glaubersalzes und die anschließende Eindampfung der Schmelze durch 32 t/h Wasserentzug [ $\text{H}_2\text{O}$ :3.16]. 25 t/h Natriumsulfat [3.17|73.01] kristallisieren als wasserfreies Salz (Thenardit). Die Überführung von Glaubersalz in wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erscheint zunächst ein überflüssiger Schritt zu sein, da die Weiterverarbeitung in einem wässrigen System erfolgt. Praktische Erfahrungen beim Betrieb entsprechender Anlagen haben jedoch gezeigt, dass die Prozessführung geringerem Einfluss durch Lösungs- und Kristallisationsreaktionen unterliegt. Eine isotherme Prozessführung ist durch die Nutzung der Lösungswärme der Thenardit-Auflösung möglich. Unabhängig davon, ob Glaubersalz oder Thenardit bei der Umsetzung zu Glaserit eingesetzt wird, erfolgt eine Eindampfung dieses Wassers. Wenn nicht bei der Umwandlung von Glaubersalz zu Thenardit, dann bei der Eindampfung der Glaserit-Mutterlauge [722.04] in PA 710C. Zusammen

Aus den 25 t/h Thenardit [3.17|73.01] entstehen 31 t/h  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [73.13]. Das erfolgt über die Zwischenstufe Glaserit ( $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) [73.05] mit 28 t/h, die durch Reaktion von 12 t/h KCl [73.02] bei 25 °C in PA 650C entstehen. Die Reaktion findet in der  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Mutterlauge [73.09] aus der Glaserit-Zersetzung zu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (PA 660C) unter Verwendung von 12 t/h zusätzlichem Wassers [73.03] statt.

Die Umsetzung der 28 t/h Glaserit 1 [73.05] erfolgt unter Zusatz von weiterem 14 t/h KCl [73.06] und 27 t/h Wasser [73.07] gemeinsam mit 13 t/h Glaserit 2 [73.08|83.22], gewonnen durch Eindampfung (PA 710C) und Vakuummühlung (PA 730C) der 84 m<sup>3</sup>/h Glaserit-Mutterlauge 1 [73.04|83.01]. Die 36 t/h produzierten Roh- $\text{K}_2\text{SO}_4$  [73.10] durchlaufen einen Deckprozess PA 660C mit 34 t/h Wasser [73.11]. Die anschließende Trocknung erfolgt zusammen mit dem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [63.15] aus dem Schönit-Prozess. Zusammen entstehen  $\approx 56$  t/h  $\text{K}_2\text{SO}_4$  [63.16+73.15] die in PA 360C konfektioniert und gelagert werden.

Die 84 m<sup>3</sup>/h Mutterlauge [73.04|83.01] aus der Glaseritkristallisation PA 650C werden in Stufe PA 710C eingedampft (100 t/h Wasserentzug [ $\text{H}_2\text{O}$ :83.04]) wobei 54 t/h Natriumchlorid [83.06] auskristallisiert, das gewaschen wird, um Verluste an Kalium zu minimieren. Das Waschen erfolgt mit einer NaCl-Lösung, die durch teilweises auflösen des Produktes entsteht. Diese 20 t/h NaCl-Kristallisat [83.08] dient ebenfalls nur dem Versatz in der Grube.

Die 235 t/h heiße eingedampfte Lösung [83.05] wird im mehrstufigen Vakuummühlprozess PA 730C auf etwa 25 °C gekühlt und die 13 t/h aus KCl und Glaserit bestehenden Kühlkristallisat [83.22|73.08] werden in den Prozessabschnitt PA 660C zur Gewinnung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zurückgeführt. Die Ausbeute an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  wird dadurch verbessert.



## 6.6 Prozessvariante C 02 (PV-C 02)

### 6.6.1 Allgemeine Bemerkungen

Die möglichst vollständige Nutzung der Wertstoffe Kalium und Sulfat in den anfallenden Salzlösungen zur Herstellung von SOP setzt ein ausgewogenes Verhältnis zwischen diesen Komponenten voraus. Dieses Verhältnis ist in den Lösungen jedoch zugunsten des Sulfates verschoben. Die Intensität bei den bisher beschriebenen Prozessvarianten bestand immer darin, die maximal mögliche Produktion an  $K_2SO_4$  zu realisieren. Auf der Basis des Sulfatgehaltes könnten so theoretisch mehr als 400.000 t/a  $K_2SO_4$  hergestellt werden. Aus diesem Grunde wurde der Überschuss an Sulfat durch zusätzliches KCl ausgeglichen. In dieser Prozessvariante PV-C 02 gehen die Überlegungen davon aus, den verschiedenen Prozessabschnitten (PA) kein zusätzliches KCl zuzufügen. Hintergrund sind die Betriebskosten, die durch das zusätzliche KCl erhöht sind. Der Anspruch, das Kalium als Wertstoffe vollständig zu gewinnen, setzt voraus, Sulfat auszuschleusen. Das wäre theoretisch über  $MgSO_4$ ,  $MgSO_4$ -Mischsalze oder aber auch über  $Na_2SO_4$  möglich. Die Zusammensetzung der Salzlösungen und die Betrachtung der Gleichgewichte ergaben, dass reine Produkte, die  $MgSO_4$  enthalten, auf direktem Wege nicht zu gewinnen sind. Als einfachste Möglichkeit ein reines Sulfat zu separieren, erwies sich die Laugentiefkühlung. Dort kristallisiert ausschließlich Glaubersalz, dass durch Aufschmelzen und Eindampfen der Lösung in wasserfreies  $Na_2SO_4$  umgewandelt werden kann.

Die Variante PV-C 02 beruht ansonsten auf allen Prozessschritten, die schon in der Variante PV-C beschrieben wurden. Die Produktionslösungen PL werden separat verarbeitet und die Haldenwässer HW zusammen mit den Kieserit-Deckwässern KDW (HW+KDW). Die Unterschiede bestehen lediglich darin, dass kein zusätzliches KCl eingesetzt wird und überschüssiges  $Na_2SO_4$  ausgeschleust wird. Dadurch verändert sich der Ablauf in der Verarbeitung des  $Na_2SO_4$  mit KCl zu Glaserit und nachfolgend zu  $K_2SO_4$  (PA 650, PA 660) dahingehend, dass nur eine Teilmenge von 11 t/h an  $Na_2SO_4$  [3.17] im Glaserit-Prozess verarbeitet wird. Diese Menge wird durch die zur Verfügung stehende Menge an KCl bestimmt, das aus der Zersetzung von Carnallit (PA 410, PA 420) stammt. Abzüglich der benötigten Menge an KCl bei der Zersetzung von Schönit zu  $K_2SO_4$ . Dieser Prozessabschnitt soll wie bei PV-C beschrieben, unbeeinflusst bleiben.

Der Überschuss an  $Na_2SO_4$  steht nun für eine weitere Verwendung zur Verfügung:

- Versatzmaterialien als feuchtes  $Na_2SO_4$
- Verkaufsprodukt als getrocknetes  $Na_2SO_4$
- Umwandlung zu Bittersalz  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  [4] als Verkaufsprodukt

---

[4] DE 103 04 251 Herstellung von Magnesiumsulfat aus Magnesiumchlorid; K-UTEC AG Salt Technologies

Diese drei Möglichkeiten der Nutzung sind denkbar, jedoch ist die Herstellung der Verkaufsprodukte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Bittersalz mit zusätzlichem Aufwand an Investitionen und Energie verbunden. Beide Produkte gehören aber zum Niedrigpreissektor.

Der Vollständigkeit halber sind in diesem Kapitel 6.6 (Seite 39) die Prozesse zur Herstellung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Bittersalz ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) beschrieben.

### 6.6.2 Prozessvariante C 02 - Natriumsulfat (Feuchtsalz)

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 04\_170627 KU138-FS-BFD-PVC-rev02
- Anlage 05\_170629 KU138-FS-BFD-PVC 02-rev00
- Anlage 09\_PV-C\_MB 170627
- Anlage 10\_PV-C 02\_MB 170627  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ff

Wie bereits vorher beschrieben, beruht diese Prozessvariante auf der Variante PV-C, in der PL sowie HW+KDW separat verarbeitet werden. Die einzelnen Prozessschritte sind identisch, lediglich die Verarbeitung des gewonnenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  unterscheidet sich. In den Prozessvarianten PV-C 02 existiert ein Überschuss an Sulfat, da kein zusätzliches KCl in den Prozess eingeführt wird. Dementsprechend muss der Sulfat-Überschuss ausgeschleust werden, in diesem Falle als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [3.18] mit  $\approx 15$  t/h Feuchtsalz.

Für ein solches Produkt existiert kein Absatzmarkt, so dass dieses Material entsorgt wird, indem es als zusätzliches Versatzmaterial in der Grube dient. Diese Art der Entsorgung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bedarf jedoch der Untersuchung dieses Systems im Labor, um seine mögliche Eignung als Versatzmaterial zu prüfen.

### 6.6.3 Prozessvariante C 02 - Natriumsulfat (Produkt; getrocknet)

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 04\_170627 KU138-FS-BFD-PVC-rev02
- Anlage 05\_170629 KU138-FS-BFD-PVC 02-rev00
- Anlage 09\_PV-C\_MB 170627
- Anlage 11\_PV-C 02\_MB 170627  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  trocken

Im vorherigen Abschnitt 6.6.2 (Seite 40) wurde das überschüssige  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [3.18], das keine Verwendung zur Herstellung von Glaserit findet, als Versatzmaterial für die Grube angesehen. Eine



mögliche Weiterverarbeitung dieser 15 t/h  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [3.18] besteht darin, es zu trocknen und 14 t/h Produkt [3.23] herzustellen.

#### 6.6.4 Prozessvariante C 02 - Bittersalz

Grundlagen der Prozessbeschreibung:

- Anlage 04\_170627 KU138-FS-BFD-PVC-rev02
- Anlage 05\_170629 KU138-FS-BFD-PVC 02-rev00
- Anlage 09\_PV-C\_MB 170627
- Anlage 12\_PV-C 02\_MB 170627 Bittersalz

Die dritte Möglichkeit, das überschüssige  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu verarbeiten, besteht in der Umsetzung mit  $\text{MgCl}_2$  zu Bittersalz ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Diese Umwandlung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  erfolgt in wässriger Phase in einem zweistufigen Prozess.

Die Ausgangsmaterialien für diese Umsetzung sind 62 m<sup>3</sup>/h der Finallösung [93.01|53.12] mit 450 g/l  $\text{MgCl}_2$  und 15 t/h des überschüssigen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [93.02|3.20] als Feuchtsalz.

Grundsätzlich erfolgt die Konversion von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{NaCl}$  und  $\text{MgSO}_4$  bei  $\approx 35^\circ\text{C}$  in wässriger Lösung, wobei 11 t/h  $\text{NaCl}$  [93.04] auskristallisieren. Die Konzentrationen von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  in der Lösung werden so eingestellt, dass noch kein  $\text{MgSO}_4$ -haltiges Doppelsalz, Astrakanit, ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) kristallisieren kann. Danach wird die an  $\text{NaCl}$  und Sulfat gesättigte Lösung auf etwa 0 bis  $-5^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei 26 t/h Magnesiumsulfat als Epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) [93.08] auskristallisieren. Als trockenes Verkaufsprodukt [93.10] stünden etwa 25 t/h zu Verfügung.

Die vom Bittersalzkristallisat abgetrennten 58 m<sup>3</sup>/h Mutterlauge [93.13] können entweder durch Eindampfung (z.B. durch Rückführung zu PA 410C) wieder auf die ursprüngliche Konzentration von 450 g/l  $\text{MgCl}_2$  aufkonzentriert oder zusammen mit den 216 m<sup>3</sup>/h unbehandelten Finallösung [53.13] gemischt werden. Das Mischen dieser 58 m<sup>3</sup>/h Mutterlauge [93.13|53.17] mit der größeren Teilmenge an Finallösung [53.13] würde zum Absinken der  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration der 274 m<sup>3</sup>/h entstehenden Mischlösung [53.18] auf  $\approx 415$  g/l führen.

## 6.7 Membrandestillation

Die K-UTEC hat im Vorfeld zur Beauftragung durch K+S Versuche zur Konzentrierung von Haldenlauge mittels Membrandestillation in einer Pilotanlage durchgeführt. Die Anlage hatte eine effektive Membranfläche von 52 m<sup>2</sup>.

Bei diesen Versuche, die ohne jegliche energetische Optimierung des Prozesses durchgeführt wurden, konnte ein spezifischer Energieverbrauch für den Eindampfprozess erzielt werden, der etwa einer zwei-stufigen Vakuumverdampfung entspricht. Der Prozess konnte über eine Dauer von 72 Stunden stabil betrieben werden. Aufgrund dieser ermutigenden Ergebnisse hat die K-UTEC im Rahmen eines Gesamtkonzeptes die Option angeboten die Membrandestillation mit konventionellen Aufbereitungsverfahren zu verknüpfen. Dafür waren Versuche im ersten Halbjahr des Jahres 2017 geplant.

Aufgrund von Umstrukturierungen bei dem Anbieter entsprechender Pilotanlagen stand im Zeitraum von Anfang Januar bis Juni keine Pilotanlage zum Kauf zur Verfügung, so dass die Versuche nicht wie geplant durchgeführt werden konnten. Mittlerweile wurde eine Pilotanlage bestellt, die bis Mitte Juli am Standort der K-UTEC ausgeliefert wird, so dass das Versuchsprogramm begonnen werden kann. Damit besteht nun die Möglichkeit die notwendigen Versuche durchzuführen und eine technisch ökonomische Bewertung des Verfahrens vorzunehmen. Versuche und Bewertung sollen bis zum Ende 2017 abgeschlossen sein.

## 6.8 Sulfathaltige Doppelsalze

Das Verarbeiten von komplexen sulfatischen Lösungen, die auch Calcium enthalten, birgt immer die Gefahr in sich, dass bei erhöhten Temperaturen, wie beispielsweise in Wärmetauschern, etwa Polyhalit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) oder Syngenit ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ) gebildet werden können. Dies führt gegebenenfalls zu Verkrustungen an den Oberflächen der Wärmetauscher was deren Wirksamkeit drastisch eingeschränkt.

Anhand von Gleichgewichtsrechnungen wurde untersucht, in welchen Prozessabschnitten die Bildung von Polyhalit auftreten kann. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 10 zusammengefasst.

Die Konzentrationen an  $CaSO_4$ , die für die Berechnungen zugrunde gelegt wurden, beruhen auf den Analysen der originalen Salzlösungen, die von K+S Kali zur Verfügung gestellt wurden.

Tabelle 10: Polyhalitbildung bei verschiedenen Eindampfprozessen (rechnerisch ermittelt)

Prozessvariante	Nr. Massenbilanz	NaCl	Polyhalit	Polyhalit
PV-A (PL + KDW + HW) EDA 1 (PA 210A)	1.09	(1.11) 89,9 t/h	280 kg/h	0,3 %
PVB1 (PL + KDW EDA 1 (PA 210B)	21.09	(21.11) 64,1 t/h	20 kg/h	0,03 %
PV-B1 (HW) EDA 1 (PA 510B1)	21.21	(21.24) 25,8 t/h	219 kg/h	0,8 %
PV-B2 (PL + KDW) EDA 1 (PA 210B2)	422.09	(422.11) 26,7 t/h	45 kg/h	0,2 %
PV-B2 (Glaubersalz ML) EDA 1 (PA 620B2)	22.26	(22.28) 45,8 t/h	193 kg/h	0,4 %
PV-C (PL) EDA 1 (PA 210C)	43.09	(43.11) 12,9 t/h	---	---
PV-C (Glaubersalz ML) EDA 1 (PA 620C)	3.26	(3.28) 56,5 t/h	300 kg/h	0,5 %

PL – Prozesslösungen

HW – Haldenwässer

KDW – Kieserit Deckwasser

## **7 Verarbeitung originaler Salzlösungen - K+S Verbundwerk „Werra“**

### **7.1 Allgemeine Bemerkungen**

Alle Versuche zur Verarbeitung der Salzlösungen wurden mit den von K+S bereitgestellten Originallösungen durchgeführt. Die Ausführung der Versuche erfolgte in den Technikumshallen der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen (März und April 2017).

Die Versuche tragen dabei Modellcharakter und dienen lediglich der Demonstration einer generellen Machbarkeit, der von der Fa. K-UTEC AG in den Prozessvarianten aufgeführten Verfahrensschritte. Eine Übertragbarkeit der daraus abgeleiteten Ergebnisse ist nicht direkt möglich. Zu beachten ist, dass die Versuche analog den Prozessabschnitten aufeinander aufbauen. Dementsprechend werden zum Teil die Lösung aus voran beschriebenen Versuchen eingesetzt. Im Rahmen der Projektphase wurden die angelieferten Lösungen in jenen Prozessstufen verarbeitet, um Zwischenprodukten zu erzeugen, die zu verkaufsfähigen Produkten oder inerten Versatzmaterialien für die Verwahrung der Salzbergbaugruben weiterverarbeitet werden konnten.

Alle Versuche sind im Hinblick auf die Projektphase einer Machbarkeitsstudie nicht auf optimale Ausbeuten und ökonomische Faktoren hin optimiert worden. Als eine Folge der diskontinuierlich durchgeführten Versuche und den verwendeten Versuchsanlagen können die Untersuchungen hinsichtlich Verbrauchskennziffern und daraus abgeleiteten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen nur bedingt in Betracht gezogen werden.

### **7.2 Vorversuch – Laugentiefkühlung mit synthetischer Lösung**

Für die Verarbeitung der sulfathaltigen Lösungen mit geringeren  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen (Haldenwässer HW; Kieserit-Deckwässer KDW) stellt die Laugentiefkühlung eine Verfahrensvariante dar. Hierbei findet eine teilweise Entsulfatisierung statt. Diese Entsulfatisierung erfolgt über die Kristallisation von Glaubersalz. Um die Plausibilität eines solchen Verfahrensschrittes zu überprüfen, wurde mittels einer synthetischen Lösung die Laugentiefkühlung im Technikumsmaßstab mit einer Charge diskontinuierlich (40 l Reaktor) untersucht.

Eine Ausgangslösung wurde synthetisiert, die ähnliche Konzentrationen an  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$  aufweist, wie sie auch in den Haldenwässern oder Kieserit-Deckwässern zu finden sind. Entsprechend des Gleichgewichtsdiagrammes für dieses quaternäre System sollte bei  $-5\text{ °C}$  ausschließlich Glaubersalz kristallisieren. Aus diesem Grunde wurden zwei Ansätze vorbereitet. Der erste Ansatz entsprach der Ausgangslösung. Beim zweiten Ansatz wurde der Ausgangslösung Wasser zugesetzt, etwa in der Menge wie es gemäß des Gleichgewichtsdiagrammes im Glaubersalz als Kristallwasser gebunden werden würde.

Diese Lösungen wurde auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, das kristallisierte Salz zentrifugiert und sowohl die Lösungen als auch das Salz analysiert. In der Tabelle 11 sind die Lösungsanalysen zusammengefasst. Erwartungsgemäß sind die Konzentrationen in der Lösung, der vorab die zusätzliche Wassermenge zugeführt wurde niedriger. Lediglich die  $\text{MgSO}_4$ -Konzentration ist in beiden Lösungen nach der Kühlung identisch.

Tabelle 11: Lösungskonzentrationen

g/l	Startlösung	ohne Zusatz $\text{H}_2\text{O}$ (Kristallwasser)	Zusatz $\text{H}_2\text{O}$ (Kristallwasser)
$\text{MgCl}_2$	50,8	99,2	85,7
$\text{MgSO}_4$	80,7	40,7	40,9
KCl	42,0	44,8	39,7
NaCl	175	138	127
$\text{Na}_2\text{SO}_4$			
$\text{H}_2\text{O}$	895	884	905
$\text{CaSO}_4$		0,27	0,27
Dichte	1,246	1,207	1,198

Die Analysen der Salze zeigt die Tabelle 12. Wie erwartet konnte durch die Tiefkühlung ein reines Glaubersalz kristallisiert werden.

Tabelle 12: Zusammensetzung des Kristallisates nach Laugentiefkühlung

	Kristallisat	
	ohne Zusatz $\text{H}_2\text{O}$ (Kristallwasser)	Zusatz $\text{H}_2\text{O}$ (Kristallwasser)
$\text{MgCl}_2$	0,3%	0,4%
$\text{MgSO}_4$	1,1%	0,8%
KCl	0,2%	0,2%
NaCl	1,0%	0,7%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	41,5%	42,9%
$\text{H}_2\text{O}$	55,9%	55,0%
Glaubersalz	94,2%	97,3%

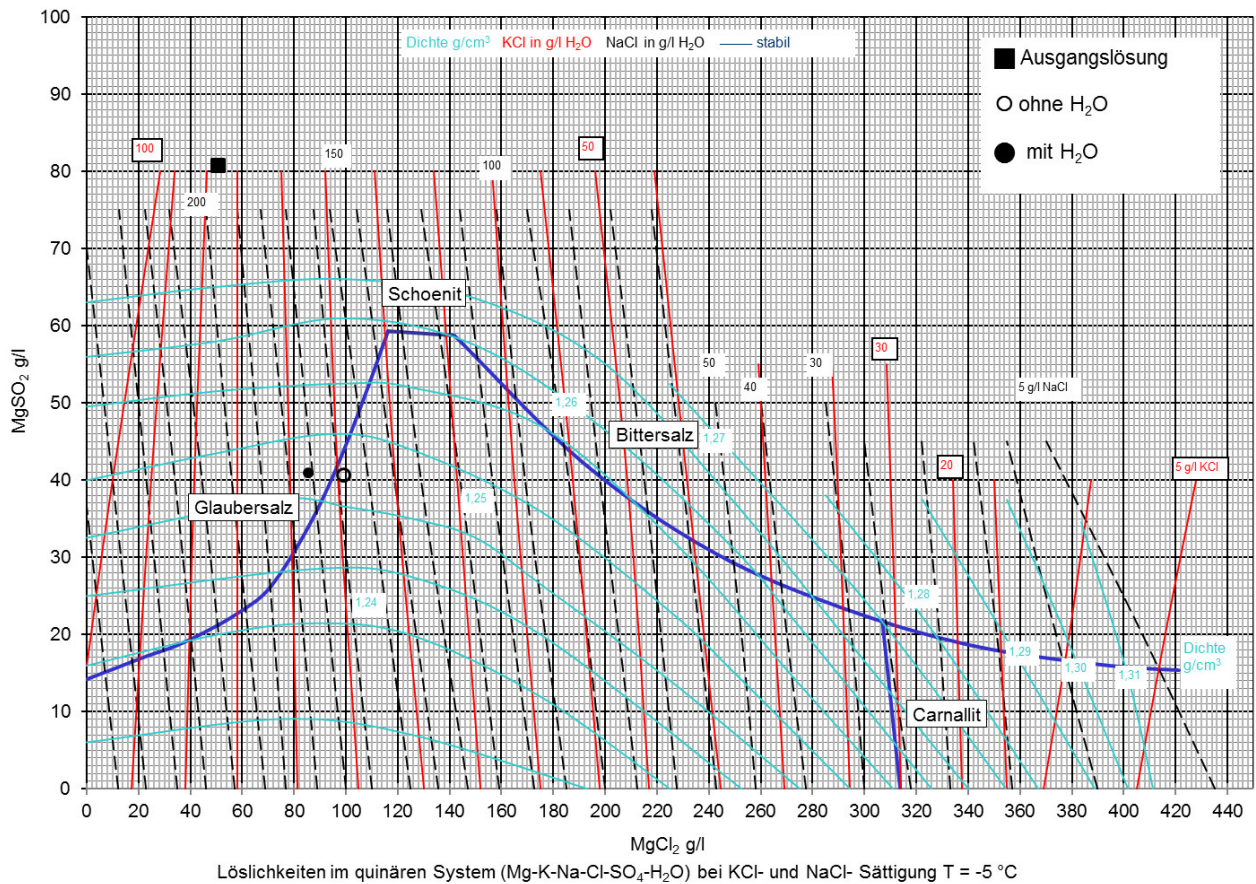


Abbildung 3: Lage der Lösungskonzentrationen im Gleichgewichtsdiagramm bei – 5 °C

Betrachtet man die Lage der Lösungszusammensetzungen im Gleichgewichtsdiagramm (dargestellt in Abbildung 3) liegen die Punkte der teilentsulfatisierten Lösungen tatsächlich nahe der Glaubersalz-Gleichgewichtslinie. Die Abweichung von der Gleichgewichtslinie ist der Tatsache geschuldet, dass das Diagramm für die Sättigung an KCl und NaCl gültig ist. Die untersuchten Lösungen sind jedoch besonders bezogen auf das KCl weit entfernt von der Sättigungskonzentration.

Dieser Versuch zeigt, dass eine Teilentsulfatisierung über die Glaubersalzkristallisation möglich scheint. Den Ergebnissen ist weiterhin zu entnehmen, dass die Kompensation des Verlusts an Kristallwasser keinen Einfluss auf die MgSO<sub>4</sub>-Endkonzentration hat. Dementsprechend führt die Zugabe von Wasser ausschließlich zur Erhöhung der notwendigen Ausdampfleistung, nicht aber zu einer erhöhten Kristallisation an Glaubersalz.



### **7.3 Laugentiefkühlung originaler Salzlösungen des K+S Verbundwerkes „Werra“**

#### **7.3.1 Allgemeine Bemerkungen**

Alle Versuche zur Verarbeitung der Salzlösungen wurden mit den von K+S bereitgestellten Originallösungen aus dem K+S Verbundwerk „Werra“ durchgeführt. Dies erfolgte in den Technikumshallen der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen im März und April 2017. Alle Versuche haben dabei Modellcharakter und dienen lediglich zur Demonstration einer generellen Machbarkeit, der von der Fa. K-UTEC AG in den Prozessvarianten aufgeführten Verfahrensschritte. Im Rahmen der Projektphase wurden dabei lediglich die Prozessstufen nachgebildet, welche die angelieferten Lösungen dahingehend verarbeiten, dass daraus entsprechende Zwischenprodukte erzeugt werden konnten, welche zu verkaufsfähigen Produkten oder inerten Versatzmaterialien für Salzgruben weiterverarbeitet werden können. Alle Versuche sind im Hinblick auf die Projektphase einer Machbarkeitsstudie nicht auf optimale Ausbeuten und ökonomische Faktoren hin optimiert worden. Als eine Folge der diskontinuierlich durchgeführten Versuche und den verwendeten Versuchsaapparaturen können die Untersuchungen hinsichtlich Verbrauchskennziffern und daraus abgeleiteten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen nur bedingt in Betracht gezogen werden.

#### **7.3.2 Aufgabenstellung**

Ziel dieses Versuches war der Betrieb einer Laugentiefkühlung, zur Kristallisation von Natriumsulfat in Form von Glaubersalz, aus original Salzlösungen des Kaliwerks „Werra“. Der Versuch wurde mit den von K+S gelieferten Haldenwässern und Kieserit-Deckwässern durchgeführt. Es sollte dabei geprüft werden, wie die Reinheit des entstandenen Salzes nach dem Abtrennen von der kalten Mutterlauge ist. Mit Hilfe dieses Versuchs sollte die generelle Demonstration des Verfahrensschritts Sulfatkristallisation durch Laugentiefkühlung von Haldenwässern und Kieserit-Deckwässern nach der Prozessvariante C bzw. B2 (PA 610) erfolgen.

#### **7.3.3 Versuchsdurchführung**

Die Versuche zur Laugentiefkühlung wurden vom 13.03. und 17.03.2017 in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen durchgeführt.

Für die Laugentiefkühlung im kontinuierlichen Versuch wurden etwa 1000 Liter Rohsole aus den verschiedenen Prozess- und Haldenwässern von K+S entsprechend deren Mengenaufkommen miteinander gemischt. Zuzüglich dieser Mengen wurden noch 5 % Leitungswasser zugegeben, welche bei der Kristallisation von Glaubersalz als Kristallwasser ausgetragen werden. Mit diesen zusätzlichen Wassermengen sollte ein Anstieg an  $MgCl_2$  und der damit verbundenen erhöhten Löslichkeit



an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entgegengewirkt werden. Diese Wasserzugabe erfolgte, da K+S mitgeteilt hatte, dass den Prozesslösungen Wasser zugesetzt wird, um eine Kristallisation zu vermeiden.

Für die Herstellung dieser Mischlösung wurden folgende Mengen an Salzlösungen gemischt:

1. 110 Liter Kieserit-Deckwasser Hattorf (KDW HA)
2. 110 Liter Kieserit-Deckwasser Wintershall (KDW WI)
3. 210 Liter Haldenwässer Neuhoof-Ellers
4. 260 Liter Haldenwässer Hattorf
5. 260 Liter Haldenwässer Wintershall
6. 50 Liter Leitungswasser

Vor Mischung der Lösungen wurden diese folgendermaßen vorbehandelt:

1. Aufwärmen auf ca. 20 bis 25 °C um evtl. auskristallisierte Salze zurück zu lösen
2. Aufrühren des Bodensatzes, Messung von Dichte und Temperatur
3. Entnahme des jeweiligen Volumens der homogenisierten Suspension und Einfüllen in einen leeren IBC
4. Homogenisieren der eingefüllten Lösungen unter Zugabe von 50 l Leitungswasser
5. Beproben und analysieren der filtrierten Lösung

Der Versuchsaufbau der Anlage zur Laugentiefkühlung bestand aus einer 3-Stufigen Rührreaktor-kaskade. Das Betriebsvolumen eines Reaktors beträgt dabei 90 Liter. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4 zu sehen. Dabei wurden die Reaktorstufen 2. und 3. im Gegenstrom mittels Kühlmittel R404a aus einem Kälteaggregat gekühlt. Die 1.Stufe wurde mit kalter Mutterlauge und einem zusätzlichen Plattenwärmetauscher, zur Lösungsvorkühlung ebenfalls über das Gegenstromprinzip gekühlt.

Der Wärmeübergang in den Kühlreaktoren erfolgte über die Wandoberfläche (Doppelmantel) unterstützt durch Rührwerkseinbauten.

Der Volumenstrom in die Kühlkaskade des Versuchs wurde auf 40 l/h eingestellt. Die Vorlauftemperatur des Kältemittels lag bei -7 °C. Bei einer Verweilzeit von etwa 6 Stunden konnte die Mischung aus Haldenwässer und Kieserit-Deckwässern (KDW) auf -5 °C in der letzten Kühlstufe gekühlt werden.

Die letzte Kühlstufe war mit Einbauten zur Separation von Kristallisat und Mutterlauge ausgestattet. Die vorgeklärte Lösung gelangte über eine Überlaufrinne in einen Mutterlaugentank, von wo aus ein Teilstrom über die 1. Stufe und den Plattenwärmeübertrager als Kühlsole gepumpt wurden.

Das Kristallisat aus der letzten Kühlstufe wurde diskontinuierlich am Unterlauf des Reaktors abgezogen und einer Batchzentrifuge zugeführt. Das gewonnene Glaubersalz wurde in der Zentrifuge

von der Mutterlauge getrennt und das filterfeuchte Salz in Behältern gesammelt. Das Filtrat gelangte zum Mutterlaugentank.



Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Kühlungskristallisation mit Zentrifuge (grün); (Kühlaggregat am linken Bildrand)

Von den Eingesetzten und gewonnen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- vor der Kühlungskristallisation  
Masse, Dichte, Zusammensetzung der Mischlösung
- nach der Kühlungskristallisation  
Masse, Dichte, Zusammensetzung der kalten Mutterlauge
- Kristallisiertes Glaubersalzes  
Masse, Zusammensetzung

### 7.3.4 Ergebnisse

Im kontinuierlichen Versuch zur Tiefkühlung von Haldenwässern und Kieserit-Deckwässern konnten aus 1.000 Litern Mischlösung insgesamt 112,32 kg Glaubersalz kristallisiert werden. Die Zusammensetzung des Salzes ist in Tabelle 13 aufgeführt. Die Reinheit des gewonnen Salzes lag  $\geq 98\%$ . Reines Glaubersalz setzt sich dabei zu 44,1% aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 55,9 % aus Wasser zusammen. Die röntgenographische Mineralphasenbestimmung ergab nur die Mineralphasen Mirabilit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) und Thenardit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Der nachgewiesene hohe Gehalt an Thenardit im untersuchten Glaubersalz ist offenbar beim Präparieren der Probe entstanden.

Ausgehend von der Mischlösung mit einer Dichte von  $1,224 \text{ g/cm}^3$ , bei  $15,1 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 6,84 konnte im Versuch der Laugentiefkühlung die Konzentration an Sulfat von 60 g/l auf 34 g/l reduziert werden. Die Konzentration an Natrium wurde, bedingt durch die Kristallisation von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , von 59 g/l auf 55 g/l gesenkt. In Gegenzug konnte durch die in der Lösung verbliebenen Magnesium- und Chlorid-Ionen, die  $\text{MgCl}_2$ - Konzentration von 58 g/l auf 94,9 g/l angereichert werden. Die Glaubersalz-Mutterlauge hatte nach dem Prozess der Kühlungskristallisation eine Dichte von  $1,202 \text{ g/cm}^3$  bei  $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$  und einen pH-Wert von 6,84. Der Kristallisationspunkt des Salzes lag bei Temperaturen um  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Während des Versuchszeitraums über 4 Tage, wobei über die Nachstunden die Materialzufuhr gestoppt wurde, konnten keine übermäßigen Verkrustungen an den Reaktoren ermittelt werden.

Tabelle 13: Zusammensetzung der Lösungen und des Salzes aus der Laugentiefkühlung  
K- UTEC Prüfbericht 17-0443

Komponenten	Konzentrationen		
	Mischlösung vor der Kühlungskristallisation	Glaubersalz Mutter- lauge	Glaubersalz
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	0,2 g/l	0,56 g/l	n.n.
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	74,70 g/l	42,60 g/l	0,09 %
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	58,00 g/l	94,90 g/l	0,29 %
<b>KCl</b>	36,80 g/l	42,00 g/l	0,16 %
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-	-	42,08%
<b>NaCl</b>	151,00 g/l	139,00 g/l	0,61 %
<b>Wasser</b>	903 g/l	883 g/l	56,73 %
<b>Calcium</b>	0,06 g/l	0,166 g/l	0,752 g/l

\*Wassermenge wurde über Dichte errechnet

Die dazugehörige Röntgenanalyse des Produktes ist in der Anlage 15.

## 7.4 Umsetzung von Glaubersalz zu wasserfreiem Natriumsulfat

### 7.4.1 Aufgabenstellung

Ziel dieses Versuchsteils war die Umwandlung von Glaubersalzes ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) zu wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Thenardit) durch Umsetzung im eigenen Kristallwasser. Als Ausgangsstoff für diesen Versuch diente das im Kapitel 7.3 (Seite 47) gewonnene Glaubersalz, welches wiederum aus den von K+S gelieferten Haldenwässern und Kieserit-Deckwässern kristallisiert wurde. Mit Hilfe dieses Versuches sollte, neben der Simulation der Prozessvarianten PV-C bzw. PV-B2, auch das Mengenausbringen an Thenardit untersucht werden.

### 7.4.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden am 21.03. und 24.03. in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen durchgeführt.

Die Umsetzung von Glaubersalz erfolgte im Batchversuch in einem emaillierten Rührreaktor, welcher mit Glashaube, beheizbaren Doppelmantel und angeschlossener Vakuumerzeugung zum Ausdampfen von Wasser genutzt wurde. Die verwendete Apparatur ist in Abbildung 5 zu sehen.

Zum Umsetzten von Glaubersalz wurde zunächst eine synthetische  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Lösung hergestellt, um das Glaubersalz zu Thenardit zu zersetzen. Für die Herstellung dieser Lösung wurden auf 25 Liter Wasser 12 kg wasserfreies Natriumsulfat gegeben. Die Lösung wurde dabei auf 35 °C temperiert. In die so entstandene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lauge wurde anschließend so viel Glaubersalz eingetragen, bis ein Lösungsvolumen von 50 Liter erreicht war, was wiederum der Sättigungskonzentration der Lösung entsprach. Diese Lösung wurde im nächsten Schritt auf ca. 80 °C erwärmt. Die dabei notwendige Wärmezufuhr erfolgte über Frischdampf im Doppelmantel des Rührreaktors. Anschließend wurden insgesamt 35 kg Glaubersalz eingetragen. Diese Salzmenge wurde in der heißen Lösung im eigenen Kristallwasser zu wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  umgesetzt.

35 kg Glaubersalz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) bestehen zu etwa 20 kg aus Wasser, welches als Kristallwasser gebunden ist und bei der Umsetzung zu wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  frei wird. Dieses freie Kristallwasser würde wiederum ein Teil des entstandenen Salzes lösen. Durch die Erzeugung eines Vakuums bei Temperaturen von 80 °C, wurde die während der Umsetzung freiwerdende Menge an Kristallwasser verdampft und so die Umsetzungsrate zu wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gesteigert.

Der entstandene Salzbrei wurde bis auf ein Volumen von etwa 30 Liter eingedampft, heiß abgelassen und zentrifugiert. Das Filtrat gelangte nun als originale  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Mutterlauge zurück in den Schmelzreaktor und wurde für den zweiten Batchversuch zum Schmelzen von Glaubersalz genutzt. Das in diesem Versuch gewonnene wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  stellt die Sulfat-Basis für eine Umwandlung zu Glaserit durch Zugabe von KCl dar.



Von den Eingesetzten und gewonnenen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- Masse des gewonnenen Thenardits
- Salzvollanalyse und Calcium-Gehalte des Thenardits
- Laugenanalyse der Mutterlauge nach dem Filtrieren



Abbildung 5: Eindampfapparatur mit Kondensator

### 7.4.3 Auswertung

Im ersten Versuchsdurchgang konnten aus der eingesetzten Menge von 50 Liter an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, unter Ausdampfen von 20,7 kg Wasser insgesamt 15,66 kg filterfeuchtes Natriumsulfat gewonnen werden. Die Masse an Mutterlauge nach dem Zentrifugieren lag bei 34,27 kg. Im 2. Versuchsdurchgang wurden aus 50 l Lösung bei der Zugabe von 35 kg Glaubersalz weitere 14,26 kg filterfeuchtes Natriumsulfat gewonnen. Die Ausgedampfte Wassermenge lag dabei 19,5 kg, bei 33,40 kg Mutterlauge. Das bedeutet, dass 94 % des mit dem Glaubersalz eingetragenen Natriumsulfats als wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wiedergewonnen werden konnten. Der entstandene Thenardit hatte eine Reinheit von 97,6 %, wobei  $\text{MgSO}_4$  mit einem Anteil von 1,8 %, die wesentliche Verunreinigung darstellt. In Tabelle 14 sind die Zusammensetzungen der Lösung und des Salzes dargestellt.

Tabelle 14: Analytik der Eingesetzten Lösungen

Salz	Thenardit	Mutterlauge
$\text{CaSO}_4$	0,41 %	0,41 g/l
$\text{MgSO}_4$	1,78 %	20,50 g/l
$\text{MgCl}_2$	0,02 %	n.n.
KCl	0,03 %	4,64 g/l
NaCl	0,07 %	25,80 g/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	96,06 %	381,35 g/l
Wasser	2,18 %	nicht bestimmt

### 7.4.4 Messwerte

Tabelle 15: Messwerte der Eindampfung 1 Teil

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	56,1	520	-
30	77,6	340	1,784
60	77,4	340	5,882
90	77,7	340	10,540
120	78,0	330	14,740
150	77,6	330	20,70
Siedepunkt der Lösung: 70,0°C		Kristallisierte Salzmenge: 15,66 kg	

Tabelle 16: Messwerte der Eindampfung 2 Teil

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	30,7	60	-
30	33,3	20	-
60	55,1	90	3,478
90	47,8	50	8,665
120	49,9	50	11,897
150	50,2	50	15,636
180	50,5	50	19,505
Siedepunkt der Lösung: 45,2°C		Kristallisierte Salzmenge: 14,26 kg	

## 7.5 Herstellung von Glaserit und Kaliumsulfat

### 7.5.1 Herstellung von Glaserit und Glaserit-Mutterlauge

In einer ersten Etappe erfolgte die Umsetzung durch kontinuierliches Mischen von wasserfreiem Natriumsulfat, festem Kaliumchlorid und synthetischer Kaliumsulfat-Mutterlauge. Diese enthält 255 g/l KCl, 45 g/l NaCl sowie 20 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Durch die Reaktion des KCl mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht Glaserit (3K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eine Glaserit-Mutterlauge. Diese Mutterlauge diente in der zweiten Etappe als Reaktionslösung zur Herstellung von Glaserit.

In einem 100 l Reaktor mit aktivem Volumen von 70 l wurden durch kontinuierliche Reaktion Glaserit und Glaserit-Mutterlauge hergestellt. Die Reaktionstemperatur betrug 25 °C und der Versuch lief über 16 h. Der Feststoffgehalt betrug zwischen 500 bis max. 700 g/l. Dazu mussten stündlich durchschnittlich 16 – 20 Liter Suspension abgezogen und zentrifugiert werden. Alle 30 Minuten wurde das entsprechende Volumen aus dem Bodenablass des Reaktors abgelassen und zentrifugiert.



Tabelle 17: Überblick über den Versuchsverlauf zur Herstellung von Glaserit (Etappe I)

	Dosierung			Reaktor			
Dauer [h]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kg/h]	KCl [kg/h]	Lösung [l/h]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Temp. [°C]	Abzug [l/h]	Glaserit [kg/h]
1	10	3	26		25,4		
2	10	3	29	1,2504	24,1	20 l	10,975
3	10	3	27,8	1,2479	22,7	20 l	9,752
4	10	3	27	1,2476	25,5	20 l	9,326
5	10	3	26	1,2463	24,5	20 l	9,474
6	10	3	26	1,2465	23,4	20 l	9,172
7	10	3	26	1,2474	22,2	20 l	8,579
8	10	3	26	1,2466	24,8	20 l	8,813
9	10	3	27	1,2475	19,8	20 l	9,108
10	10	3	27	1,2480	21,9	16 l	7,425
11	10	3	24,5	1,2474	25,1	16 l	7,807
12	10	3	25	1,2494	23,7	16 l	8,169
13	10	3	26	1,2510	26,6	16 l	8,313
14	10	3	25,5	1,2521	24,3	16 l	8,487
15	10	3	26,8	1,2519	25,1	16 l	8,805
16	10	3	25	1,2512	24,8	16 l	8,633

Tabelle 18: Überblick über den Versuchsverlauf zur Herstellung von Glaserit (Etappe II)

	Dosierung			Reaktor			
Dauer [h]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kg/h]	KCl [kg/h]	Lösung [l/h]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Temp. [°C]	Abzug [l/h]	Glaserit [kg/h]
1	10	3	26	1,2491	22,9	16	8,267
2	10	3	26	1,2479	24,3	16	8,647
3	10	3	26	1,2527	24,9	16	9,152
4	10	3	26	1,2553	24,8	16	9,227
5	10	3	26	1,2546	24,9	16	9,208

Tabelle 19: Zusammensetzung vom Glaserit

	Glaserit I	Glaserit II
CaSO <sub>4</sub>	0,68 %	0,48 %
KCl	0,86 %	1,09 %
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70,64 %	71,65 %
NaCl	n.n	n.n
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,55 %	24,71 %
H <sub>2</sub> O, gesamt	1,97 %	1,96 %
H <sub>2</sub> O-Unlösliches	0,27 %	0,08 %

Tabelle 20: Zusammensetzung der Glaserit-Mutterlaugen

	Synth. Mutterlauge [g/l]	Mutterlauge I [g/l]	Mutterlauge II [g/l]
Calcium	0,18	0,04	0,0
Magnesium	0,05	0,15	0,12
Kalium	61,3	48,5	48,9
Natrium	89,4	107	112
Chlorid	189	170	186
Sulfat	27,3	62,9	50

Im Ergebnis der Versuche ist ein Glaserit hoher Qualität entstanden. Der KCl-Gehalt in der Mutterlauge war jedoch zu gering, so dass ein Überschuss an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> existiert. Vor der Eindampfung der Mutterlauge ist diese noch durch Zusatz von KCl zu entsulfatisieren, wodurch die Ausbeute an K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhöht wird.

### 7.5.2 Herstellung von Kaliumsulfat

In den leeren Reaktor wurden 78 l einer KCl-Lösung eingefüllt und innerhalb eines Zeitraumes von 3 h 30 kg Glaserit zudosiert. Danach begann der kontinuierliche Versuch mit der Zufuhr von 26 l/h der KCl-Lösung sowie 10 kg/h Glaserit. Der Abzug der Salzsuspension begann ca. 5 h nach Versuchsbeginn, nachdem die Feststoffkonzentration 500 – 600 g/l erreicht hatte.

Tabelle 21: Überblick über den Versuchsverlauf zur Herstellung von Glaserit (Etappe II)

	Dosierung		Reaktor			
Dauer [h]	Glaserit [kg/h]	KCl-Lösg. [l/h]	Dichte [g/cm³]	Temp. [°C]	Abzug [l/h]	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [kg/h]
1	10			20,2		
2	10			23,3		
3	10		1,187	24		
4	10	23,5				
5	10	26	1,1875	23,4		
6	10	25,2	1,1882	24,9	15	9,591
7	10	27	1,861	25	15	9,542
8	10	27	1,1873	25,2	15	9,514
9	10	26	1,1865	24,5	15	9,408
10	10	23	1,1863	24,9	15	9,363
11	10	26	1,1879	24,7	15	9,541
12	10	26	1,1868	25	15	9,798

Zur Herstellung eines Musters von gereinigtem Kaliumsulfat wurde 20 kg Roh-Kaliumsulfat mit 15 l gesättigter Kaliumsulfatlösung gerührt und das gereinigte Kristallisat wieder abzentrifugiert. Die Herstellung der K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung erfolgte aus 1,50 kg reinem Kaliumsulfat und 15 l destilliertem Wasser. Die Rührzeit betrug 15 Minuten bei ca. 20 °C.

Tabelle 22: Zusammensetzung von Roh-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und getrocknetem Endprodukt

Komponente	Roh-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gereinigt
CaSO <sub>4</sub>	1,63 %	1,05 %
MgSO <sub>4</sub>	n.n.	n.n.
MgCl <sub>2</sub>	n.n.	n.n.
KCl	0,90 %	0,07 %
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90,32 %	97,52 %
NaCl	n.n.	n.n.
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,92 %	0,74 %
H <sub>2</sub> O, gesamt	2,93 %	0,28 %
H <sub>2</sub> O-Unlösliches	0,37 %	0,28 %
K <sub>2</sub> O-Gehalt	48,8 %	52,7 %
Cl-Gehalt	0,43 %	0,03 %

Die Daten in der Tabelle 22 zeigen, dass die Herstellung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der üblichen Standardqualität möglich ist. Sowohl der geforderte K<sub>2</sub>O-Gehalt als auch die zulässige Chlorid-Konzentration werden eingehalten.

## **7.6 Eindampfung von Glaubersalz-Mutterlauge**

### **7.6.1 Aufgabenstellung**

Ziel dieses Versuchs war die Eindampfung der Glaubersalz-Mutterlauge, welche aus den von K+S angelieferten original Haldenwässern und Kieseritdeckwässern, nach der Laugentiefkühlung im Kapitel 7.3 (Seite 47) entstanden war. Mit Hilfe der Eindampfung sollte neben der Volumenreduktion, auch das für die weitere Verarbeitung der Prozesslösungen hinderliche NaCl abgetrennt werden. Bei der Eindampfung der Mutterlauge sollte bis nah an die Sättigungsgrenze von Kalium und Sulfat eingedampft werden, so dass lediglich reines Natriumchlorid als festes Salz auskristallisiert, bevor die eingedampfte Lösung mit den restlichen Produktionslösungen in einem nächsten Schritt gemischt und zur Kristallisation von Kainit genutzt werden sollte.

Neben grundlegenden Demonstration des Verfahrensschritts PA 620 in Prozessvariante B2 und C sollte so auch die Reinheit des kristallisierten NaCl geprüft werden.

Dieser Versuch wurde, in Hinblick auf die Temperaturen und der damit verbundenen Löslichkeiten einmal unter Vakuum, als auch unter Normaldruckbedingungen durchgeführt.

### **7.6.2 Versuchsdurchführung der Eindampfung unter Vakuum**

Die Eindampfversuche wurden am 22.03. und 23.03.2017 in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen im Batchverfahren durchgeführt. Die verwendete Eindampfapparatur ist ein emaillierter Rührreaktor mit Doppelmantel und Glashaube. Die Wärmezufuhr erfolgt mittels Frischdampf im Doppelmantel des Rührreaktors. Die Kondensation des Brüdens erfolgt in einen Glascylinderschlängenkühler durch Kühlwasser. Die Eindampfapparatur ist in Abbildung 5 zu sehen.

Es wurden vier Eindampfversuche unternommen, bei denen insgesamt 347,2 kg Glaubersalz-Mutterlauge aus dem Versuch der Laugentiefkühlung (Kapitel 7.3; Seite 47) eingedampft wurden. Je Versuch etwa 72 Liter Glaserit-Mutterlauge. Ausgehend von der Analyse der gewonnenen Glaubersalz-Mutterlauge erfolgte dabei eine Volumenreduktion auf 50 % des Ausgangsvolumens durch die Verdampfung von Wasser, bei gleichzeitiger NaCl-Kristallisation. Das entsprach je Charge einer Verdampfung von ca. 28,5 Liter Wasser, bei einem Druck von ca. 100 mbar(a) und etwa 75 °C.

Nach dem Ausdampfen der errechneten Wassermenge, die Kontrolle erfolgte über die Rückwiegung der Menge an Kondensat, wurde die heiße Suspension abgelassen und zentrifugiert. Aus dem heißen Filtrat kristallisierte beim Abkühlen weiteres Salz aus, welches gesondert gesammelt und filtriert wurde.

Von den eingesetzten und gewonnenen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- vor Eindampfung Glaubersalz-Mutterlauge  
Masse, Dichte, Zusammensetzung der Mischlösung
- heiße Mutterlauge 75 °C  
Masse, Dichte, Zusammensetzung der kalten Mutterlauge
- nach Abkühlung der Mutterlauge (Aussalzen)  
Masse, Zusammensetzung
- NaCl Kristallisat (aus der heißen Lösung)  
Masse, Zusammensetzung
- NaCl nach Abkühlung der Mutterlauge (Aussalzen)  
Masse, Zusammensetzung

### **7.6.3 Versuchsdurchführung der Eindampfung unter Atmosphärendruck**

Die Eindampfversuche wurden am 10.04.2017 in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen im Batchverfahren durchgeführt. Für diesen Versuch wurde der Versuchsaufbau in Abbildung 2 verwendet und bei Atmosphärendruck betrieben

Die Eingesetzte Lösungsmenge lag wieder bei 87 kg bzw. 72 Liter, wobei etwa 28,5 Liter Wasser ausgedampft wurden. Die Eindampfung unter Atmosphärendruck resultierte in einen Siedepunkt von 105,2 °C. Nach dem Eindampfen wurde die Lösung heiß filtriert und Proben vom Kristallisat und der Mutterlauge genommen.

### **7.6.4 Auswertung**

#### **7.6.4.1 Auswertung der Versuche bei Eindampfung unter Vakuum**

Die Eingesetzte Glaubersalz-Mutterlauge hatte eine Dichte von 1,217 g/cm<sup>3</sup>, bei einer Temperatur von 16,9 °C und einen pH-Wert von 7,01. Bei der Eindampfung zeigte sich, dass die Lösung bei einem Unterdruck von 100 mbar, bei Temperaturen um etwa 50 °C zu sieden begann.

Während des Eindampfens auf etwa 50 % des Ursprungsvolumens konnten bei gleichzeitiger Überschreitung der Sättigungskonzentration für NaCl die restlichen Komponenten in der Lösung aufkonzentriert werden. Die Dichte der heißen Mutterlauge stieg dabei auf 1,285 g/cm<sup>3</sup>. Der pH-Wert dieser Lösung lag anschließend bei 6,44. Die Zusammensetzungen aller im Versuch eingesetzten Lösungen sind in Tabelle 23 ersichtlich.

Insgesamt wurden in den 4 Versuchen aus 347,2 kg Lösung, 114 kg Wasser ausgedampft. Dabei konnten 20,79 kg NaCl kristallisiert werden. Die Reinheit des zentrifugierten NaCl-Salzes lag bei

98,9 %. Die Gehalte an  $\text{MgCl}_2$  lagen bei 0,6 %, an  $\text{MgSO}_4$  bei 0,23 %, während die Verluste an Kalium in Form von KCl bei 0,29 % lagen. Die Restfeuchte des Salzes lag bei 2,45 %.

Tabelle 23: Analysen der eingesetzten Lösungen

Komponenten	Konzentrationen		
	Glaubersalz Mutterlauge	Heiße Mutterlauge nach Eindampfen	Kalte Mutterlauge nach Eindampfen
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	0,56 g/l	0,85 g/l	0,26 g/l
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	42,60 g/l	66,70 g/l	76,80 g/l
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	94,90 g/l	164,00 g/l	179,00 g/l
<b>KCl</b>	42,00 g/l	68,80 g/l	73,40 g/l
<b>NaCl</b>	139,00 g/l	111,00 g/l	86,00 g/l
<b>Calcium</b>	0,166 g/l	0,251 g/l	0,752 g/l

Das nach dem 4. Versuchsdurchgang, durch Abkühlen der eingedampften Lösung entstandene NaCl-Mischsalz wurde ebenfalls analysiert. Die Menge dieses NaCl-Mischsalzes betrug, bezogen auf 54,03 kg heiße Lösung 4,13 kg. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist in Tabelle 24 ersichtlich. Entgegen den Erwartungen zeigte das Salz nicht vermehrte KCl-Gehalte, sondern bestand zum überwiegenden Teil aus NaCl mit einer Reinheit von 86,8 % (trocken) und einer Feuchte von 13,17 %. Als Verunreinigungen traten unter anderem 5,8 % Polyhalit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 3 %  $\text{MgCl}_2$  und lediglich 0,36 % KCl auf.

Die kalte Mutterlauge wurde vom Salz durch zentrifugieren getrennt und hatte eine Dichte von  $1,303 \text{ g/cm}^3$  bei  $20,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der pH- Wert der Lösung lag bei 6,61.

Betrachtet man die Lösungen vor und nach dem Eindampfen, so sanken die Konzentrationen an NaCl von ursprünglichen 139,0 g/l in der kalten Glaubersalz-Mutterlauge auf 111,0 g/l NaCl nach der Eindampfung, bzw. 86,0 g/l bei der erkalteten Lösung. Im Gegenzug konnten, wie gewünscht, die Konzentrationen an  $\text{MgCl}_2$  von 94,9 g/l auf 164,0 g/l bzw. 179 g/l bei der kalten Lauge nach der Eindampfung erhöht werden.



Tabelle 24: Analysen der gewonnenen Salze

Komponenten	Zusammensetzung	Zusammensetzung
	Salz aus der Eindampfung	Salz aus Laugenabkühlung
CaSO <sub>4</sub>	-	2,62 %
MgSO <sub>4</sub>	0,23 %	0,74 %
MgCl <sub>2</sub>	0,6 %	3,05 %
KCl	0,29 %	0,36 %
NaCl	96,78 %	75,74 %
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	4,37 %
Wasser	2,45 %	13,17 %
Unlösliches	0,02 %	0,85 %

Mit Hilfe der Eindampfung von Glaubersalz-Mutterlauge konnte gezeigt werden, dass bei einer Volumenreduktion auf 50 %, unter gleichzeitiger Kristallisation von NaCl, ein Salz mit einer Reinheit von 98,9 % aus den Haldenwässern und Kieserit-Deckwässern kristallisiert. Nach dem Abkühlen der Lösung konnten insgesamt ca. 38 % des NaCl aus der Lösung gewonnen werden. Bei einer derzeit in den Prozessvarianten nicht geplanten Abkühlung der heißen Mutterlauge könnte weiteres NaCl mit geringen Verunreinigungen (86 % rein) in vergleichbaren Mengen aus der Lösung abgetrennt werden. Entscheidend dabei ist jedoch, dass das Salz aus der Abkühlung fast 3 % CaSO<sub>4</sub> enthält, das über einen Kühlschritt aus dem Prozess entfernt werden könnte.

#### 7.6.4.2 Auswertung der Versuche bei Eindampfung unter Atmosphärendruck

Bei der Eindampfung konnten aus der gleichen Menge Glaubersalz-Mutterlauge, bei ebenfalls vergleichbaren Menge an ausgedampften Wasser eine Menge von 4,107 kg Salz kristallisiert werden. Auch in diesem Versuch kristallisierten nach dem Abkühlen der Lösung weitere 2,186 kg Salz aus der Mutterlauge. Die Lösungsdichte der kalten Lösung lag bei 1,282 g/cm<sup>3</sup>, bei 22,0 °C und einem pH-Wert von 7,41. Die Zusammensetzung der Lösungen nach der Eindampfung und der anschließenden Kühlung sind in Tabelle 25 ersichtlich.

Die Zusammensetzungen der Lösungen entsprechen jenen aus der Vakuum eindampfung.

Tabelle 25: Analysen der eingesetzten Lösungen

Komponenten	Konzentrationen	
	Heiße Mutterlauge nach Eindampfen	Kalte Mutterlauge nach Eindampfen
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	0,82 g/l	0,20 g/l
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	74,00 g/l	71,20 g/l
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	178,00 g/l	174,00 g/l
<b>KCl</b>	77,30 g/l	74,70 g/l
<b>NaCl</b>	101,00 g/l	85,80 g/l

Die Analysen der Salze nach dem Eindampfen und der anschließenden Kühlung sind in Tabelle 26 ersichtlich. Die Zusammensetzung des aus der Eindampfung unter Atmosphärendruck kristallisierten NaCl-Salzes ist vergleichbar mit jenem NaCl aus der Vakuumverdampfung, das mit 98,5 % Reinheit nur geringe Verunreinigungen an Kalium und Sulfat aufweist.

Tabelle 26: Analysen der gewonnenen Salze aus Eindampfung unter Normaldruck

Komponenten	Zusammensetzung	
	Salz aus der Eindampfung	Salz aus Laugenabkühlung
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	-	0,82 %
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	0,35 %	1,757 %
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0,69 %	1,43 %
<b>KCl</b>	0,34 %	1,16 %
<b>NaCl</b>	95,63 %	87,48 %
<b>Wasser</b>	3,33 %	7,49 %
<b>Unlösliches</b>	-	0,03 %

### 7.6.5 Schlussfolgerung

Vergleicht man die Eindampfungen mit und ohne Vakuum miteinander so fallen bei den Mutterlauge keine signifikanten Veränderungen auf. Die Reinheit der NaCl-Kristallisate aus der Eindampfung ist in beiden Fällen mit > 98 % hoch, was durchaus eine Vermarktung der Salze in Betracht ziehen lässt. Das NaCl aus der anschließenden Abkühlung ist im Falle der Eindampfung unter Normaldruck mit 94,5 % qualitativ hochwertiger, als es bei der Eindampfung unter Vakuum mit 86 % der Fall ist. Soll hingegen das NaCl entsorgt werden und das Calcium gezielt ausgetragen werden, so erscheint

die Variante Eindampfen unter Vakuum mit anschließender Kühlungskristallisation, als eine geeignete Verfahrensvariante, da mit dem Kristallisat etwa 3 %  $\text{CaSO}_4$  abgeschieden werden können.

### 7.6.6 Messwerte

Tabelle 27: Messwerte der 1. Eindampfcharge

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	17,6	1000	-
30	55,2	60	2,344
60	54,6	60	6,506
90	60,6	90	12,739
120	60,4	95	19,745
150	62,2	100	25,867
170	62,6	100	28,499
Siedepunkt der Lösung: 61,3°C		Kristallisierte Salzmenge: 5,255 kg	

Tabelle 28: Messwerte der 2. Eindampfcharge

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	24,8	250	-
30	54,7	50	2,698
60	61,5	95	9,718
90	61,9	100	14,620
120	64,6	100	22,289
150	64,1	100	28,546
Siedepunkt der Lösung: 47,1°C		Kristallisierte Salzmenge: 5,944 kg	

Tabelle 29: Messwerte der 3. Eindampfcharge

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	23,0	80	-
30	53,4	50	2,383
60	52,8	50	6,285
90	67,2	60	10,919

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
120	60,7	95	17,739
150	61,5	95	24,286
170	61,9	95	28,583
Siedepunkt der Lösung: 60,2°C		Kristallisierte Salzmenge: 4,764 kg	

Tabelle 30: Messwerte der 4. Eindampfcharge

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	23,6	195	-
30	50,8	50	0,873
60	51,3	50	4,200
90	57,5	70	8,931
120	60,9	100	14,501
150	61,3	95	21,656
180	61,6	95	28,548
Siedepunkt der Lösung: 50,3°C		Kristallisierte Salzmenge: 4,830 kg	

Tabelle 31: Messwerte der Eindampfung unter Normaldruck

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	19,9		-
30	41,5		-
60	88,2		-
90	107,6		2,840
120	108,3		6,927
150	110,0		11,380
180	111,3		15,311
210	111,9		20,916
240	112,2		24,488
260	112,5		28,583
Siedepunkt der Lösung: 105,2°C		Kristallisierte Salzmenge: 4,107 kg	

## 7.7 Eindampfen von Prozesslaugen - Kristallisation von KTMS

### 7.7.1 Aufgabenstellung

Mit diesem Versuch sollten, neben einer Simulation der Prozessstufen PA 530 nach der Prozessvariante B1 (Versuchsteil a) und PA 310 nach Prozessvariante B2 und C (Versuchsteil b), im Techniksmaßstab auch Ergebnisse über die Zusammensetzung der kristallisierten Salze gewonnen werden.

### 7.7.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche zur weiteren Eindampfung von Prozesslaugen erfolgten am 27.03. und 28.03.2017 in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen.

Der Versuch selbst bestand aus 2 Teilen. Der **Teil a** betrachtet eine weitere Eindampfung von Glaubersalz-Mutterlauge nach der Abtrennung von NaCl bis auf  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen um etwa 330 g/l. (Vgl. Prozessvariante PV-B1)

Der **Teil b** sieht hingegen ein gemeinsames Eindampfen von Glaubersalz-Mutterlauge nach der Abtrennung von NaCl, zusammen mit den restlichen Prozesslösungen aus den im K+S Werk „Werra“ anfallenden Lösungen vor. (Vgl. Prozessvariante PV-B2 und PV-C)

Die für beide Versuche verwendete Eindampfapparatur (Abbildung 5) ist ein emaillierter Rührreaktor mit Doppelmantel und Glashaube.

#### Durchführung Teil a:

Die eingedampfte Glaubersalz-Mutterlauge aus Kapitel 7.6; Seite 59, wurde zunächst von 60 °C auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Das erfolgte in Analogie zur 4. Charge beim Versuch zur Eindampfung von Glaubersalz-Mutterlauge unter Auskristallisieren von NaCl, durch ruhenlassen der Lösung bei Umgebungstemperatur. Nach Abtrennung des dabei auskristallisierten NaCl-Salzgemisches wurde die Lösung bis nah an die Sättigungskonzentration von Carnallit eingedampft. Die eingesetzte Lösung wurde dabei auf etwa 55 % des ursprünglichen Volumens eingedampft, was einer entzogenen Wassermenge von 33,1 kg, bezogen auf die im Versuch eingesetzten 87 kg Lösung entspricht. Neben der erstandenen Lauge (Q 55-Lauge) kristallisierte ein Salzgemisch aus, welches durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt wurde. Die Eindampfung erfolgte bei einem Vakuum von etwa 60 mbar, wobei die Lösung bei Temperaturen um 63 °C eingedampft werden konnte.

Von den eingesetzten und gewonnenen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- Masse des gewonnenen Salzes aus der Eindampfung
- Salzvollanalyse des Salzes aus der Eindampfung
- Laugenanalyse der Mutterlauge nach dem Filtrieren

### Durchführung Teil b:

Eine komplette Mischung der originalen Lösungen konnte für diesen Versuch nicht erfolgen, da die zu verarbeitende Flotationslauge aus der KKF-Anlage im K+S Werk „Werra“ noch nicht zur Verfügung stand. Aus diesem Grund wurde eine Mischlösung mit vergleichbarer Zusammensetzung aus den vorhandenen Originallösungen erzeugt. Deren Zusammensetzung ist in Tabelle 32 ersichtlich. Die Mischungsverhältnisse der drei vorhandenen Lösungen wurde dahingehend geändert, dass die Zusammensetzung der erzeugten Mischlösung, jener Mischlösung entspricht, welche aus der zu erwartenden Zusammensetzung aus allen vier Lösungen, also inklusive der HA E Lösung KKF, in reellen Mischungsverhältnissen resultiert. Die für diesen Versuch erzeugte Lösung setzte sich aus ausfolgenden Anteilen der drei vorhandenen Lösungen zusammen.

- 50 Teilen WEWI-FC KNZ Lauge  $\triangleq$  43,5 kg
- 10 Teilen WEWI-FC HML Lauge  $\triangleq$  8,7 kg
- 40 Teilen eingedampfter Glaubersalz-Mutterlauge  $\triangleq$  34,8 kg

Analog zum Versuchsteil a wurden aus 87 kg Lösung 33,1 kg Wasser ausgedampft, die Suspension anschließend heiß abgezogen und zentrifugiert. Die Eindampfung erfolgte analog zum Versuchsteil a unter Vakuum, bei etwa 60 mbar absolut, wobei die Lösung bei ca. 63 °C eingedampft wurde.

Von den eingesetzten und gewonnenen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- Masse des gewonnenen Salzes
- Salzvollanalyse des Salzes
- Laugenanalyse der Mutterlauge nach dem Filtrieren

Nach diesen Versuchen wurden beide KTMS-Mutterlaugen vereint, wobei infolge des Abkühlens Salz aus der heißen Lösung auskristallisierte. Von diesem Salz wurden Masse und die Zusammensetzung bestimmt.

## **7.7.3 Auswertung**

### **7.7.3.1 Auswertung Versuchsteil a**

Eine Analyse des Salzes, welches beim Abkühlen der Lösungen entstanden ist, ist bereits im Versuch Eindampfung Glaubersalz-Mutterlauge (Kapitel 7.6; Seite 59) beschrieben und soll an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden.

Die eingesetzte Startlösung hatte eine Dichte von 1,279 g/cm<sup>3</sup>, bei 16,4 °C und einem pH-Wert von 7,33. Aus den 87 kg Lösung konnten bei einer Wasserverdampfung von 33,1 kg, 15,47 kg KTMS

(Kainitisches Mischsalz) gewonnen werden. Die Zusammensetzung der Lösungen und des Salzes sind in Tabelle 32 ersichtlich. Die filtrierte Mutterlauge nach der Eindampfung hatte eine Dichte von  $1,317 \text{ g/cm}^3$ , bei  $40,3 \text{ °C}$  und einem pH-Wert von 6,23.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Lösungen und des kristallisierten Salzes aus der Eindampfung Teil a

	Kalte Mischlösung	KTMS-Mutterlauge	KTMS Versuchsteil a
CaSO <sub>4</sub>	0,19 g/l	0,25 g/l	n.n.
MgSO <sub>4</sub>	72,00 g/l	46,10 g/l	25,37 %
MgCl <sub>2</sub>	178,00 g/l	319,00 g/l	2,09 %
KCl	66,90 g/l	56,00 g/l	14,91 %
NaCl	83,00 g/l	28,90 g/l	43,14 %
Wasser	878,00 g/l*	866,00 g/l*	15,08 %

\*Wassermenge wurde über Dichte errechnet

Das Kristallisat bestand dabei im Wesentlichen zu etwa 48,5 % aus Kainit und 43 % aus NaCl. Mit dieser Eindampfstufe, konnte bei der Kristallisation eines Kainit-NaCl-Salzgemisches (KTMS), die Konzentration an NaCl in der Lösung um ca. 2/3 reduziert werden. Betrachtet man die Konzentrationen der KTMS-Mutterlauge gegenüber jener der Glaubersalz-Mutterlauge nach der Kristallisation von Glaubersalz mit 139 g/l NaCl, so konnten etwa 4/5 der Menge an NaCl entfernt werden. Die hohen Sulfat-Konzentrationen in der Mutterlauge mit 46,1 g/l deuten auf eine nicht vollständige Kristallisation von Kainit hin, so dass ein gezieltes Ausrühren von Kainit, mit der damit einhergehenden Senkung der Sulfat-Konzentrationen, als sinnvoll erscheint.

Für die Weiterverarbeitung des KTMS muss das NaCl vom Kainit abgetrennt werden. Der Versuch ist in Kapitel 7.8, Seite 71 beschrieben.

### 7.7.3.2 Auswertung Versuchsteil b

Die eingesetzte Startlösung hatte eine Dichte von  $1,286 \text{ g/cm}^3$ , bei einer Temperatur von  $18,4 \text{ °C}$  und einem pH-Wert von 7,07. Aus der eingedampften Lösung, mit einem Startvolumen von 87 kg, konnten bei einer Wasserverdampfung von 33,1 kg, 20,29 kg KTMS (Kainitisches Mischsalz) gewonnen werden. Die Zusammensetzung des Salzes ist in Tabelle 33 ersichtlich. Die filtrierte Mutterlauge nach der Eindampfung hatte eine Dichte von  $1,328 \text{ g/cm}^3$ , bei einer Temperatur von  $56,9 \text{ °C}$  und einem pH-Wert von 5,54.



Tabelle 33: Zusammensetzung der Lösungen und des kristallisierten Salzes aus der Eindampfung Teil b

	Kalte Mischlösung	KTMS-Mutterlauge	KTMS Versuchsteil b
CaSO <sub>4</sub>	0,18 g/l	0,24 g/l	n.n.
MgSO <sub>4</sub>	66,80 g/l	30,40 g/l	25,45 %
MgCl <sub>2</sub>	219,00 g/l	369,00 g/l	11,76 %
KCl	58,40 g/l	34,30 g/l	22,75 %
NaCl	63,70 g/l	17,70 g/l	13,65 %
Wasser	878,00 g/l*	876,00 g/l*	26,88 %

\*Wassermenge wurde über Dichte errechnet

Analog zum Versuchsteil a kristallisierte im Versuchsteil b ein Kainit-NaCl-Gemisch infolge der Eindampfung. Davon waren 55,8 % Kainit, 13,65 % NaCl und 17,4 % MgCl<sub>2</sub>, in Form von Bischofit, sowie 10,5 % Carnallit. Die Menge an Carnallit deutet dabei auf eine Eindampfung über die Carnallit-Sättigung hin. Dennoch konnten auch im Versuchsteil b die Mengen an NaCl um das 3,5-Fache (auf 12 % in Bezug zur Glaubersalz-Mutterlauge) reduziert werden. Im Gegenzug ist die Konzentration an MgCl<sub>2</sub> mit 369 g/l zu weit aufkonzentriert worden und bestätigt damit eine Lösungszusammensetzung im Carnallit-Feld. Bei einer etwas kürzeren Eindampfung würde die in den Carnallit kristallisierte Menge KCl, zusammen mit der für die Trennung von Kainit und NaCl unerwünschte Menge MgCl<sub>2</sub> im Lösungssystem verbleiben.

Für die Weiterverarbeitung des KTMS muss das NaCl vom Kainit abgetrennt werden. Der Versuch ist in Kapitel 7.8, Seite 71 beschrieben.

### 7.7.3.3 Messwerte

Tabelle 34: Messwerte der Eindampfung Versuchsteil a

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	19,3	200	-
30	61,0	70	3,577
60	61,1	60	10,09
90	64,0	60	15,856
120	64,4	60	21,945
150	63,7	60	27,189
180	63,0	100	33,089
Siedepunkt der Lösung: 49,1°C		Kristallisierte Salzmenge: 15,474 kg	

Tabelle 35: Messwerte der Eindampfung Versuchsteil b

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	20,8	40	-
30	58,5	50	2,698
60	59,8	60	9,718
90	60,0	50	14,620
120	61,4	60	22,289
150	63,8	60	
180	62,3	60	
210	62,5	50	
240	64,1	50	28,546
Siedepunkt der Lösung: 53,1°C		Kristallisierte Salzmenge: 20,289 kg	

## **7.8 Trennung von NaCl aus KainitTypMischSalz**

### **7.8.1 Aufgabenstellung**

Mit diesem Versuch sollen, neben einer Simulation der Prozessstufe PA 320 nach den Prozessvarianten A, B1, B2 und C im Technikumsmaßstab, auch Ergebnisse über den Erfolg der Trennung von Salzen über die Technik der Nasssiebung gewonnen werden. Dabei sollte eine gezielte Trennung von NaCl und Kainit über die spezifische Korngröße erfolgen. Der Fokus dieser Versuche lag einer Ermittlung des generellen Trennerfolgs beider Salze.

### **7.8.2 Versuchsdurchführung**

Die Versuche zur Nasssiebung von KTMS aus der Eindampfung der originalen Prozesslaugen von K+S Werk „Werra“ erfolgten am 30.03.2017 in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen.

Die beiden Kristallisate aus dem Versuchsteilen a (weitere Eindampfung von Glaubersalzmutterlauge) und dem Versuchsteil b (weitere Eindampfung von Glaubersalzmutterlauge zusammen mit Prozesslösungen) aus Abschnitt 7.7 wurden getrennt aufbereitet.

Die Siebung wurde mit je 1 kg Mischprobe aus dem gewonnenen Salzen durchgeführt. Die Feuchte des Salzes lag bei 3,8 %. Als Siebapparat wurden Laborsiebe mit den Standardmaschenweiten 0,5 mm, 0,25 mm und 0,125 mm genutzt, welche händisch in Schwingung versetzt wurden. Die Siebung wurde in drei Schritten, mit je einer Maschenweite durchgeführt. Um eine saubere Trennung des Salzgemisches gewährleisten zu können, wurde die Siebung im Nassverfahren durchgeführt. Als Lösungsmedium wurden 3,5 Liter einer vorhandenen Schönit-Mutterlauge verwendet. Diese wurde in eine Schüssel gegeben, in welche beim Sieben der Siebboden mit Salz eintauchte. Es wurde versucht die Versuche zügig durchzuführen, um eine Umsetzung von Kainit zu Schönit in dem Laugensystem und der damit verbundenen Korngrößenänderung weitgehend zu unterbinden. Je Siebboden kann mit einer reinen Siebzeit von etwa 2 min gerechnet werden, wobei der Siebdurchgang weitere ca. 3 min in Kontakt mit der Mutterlauge stand, bevor dieser abfiltriert wurde. Daraus folgt eine Kontaktzeit für die Feinfraktion < 0,125 mm von insgesamt etwa 15 min, in Schönit-Mutterlauge.

Von den Eingesetzten und gewonnen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- Masse der gewonnenen Fraktionen an Salz
- Salzvollanalyse der einzelnen Fraktionen

### 7.8.3 Auswertung

Nach der Siebung der einzelnen Fraktionen in Schönit-Mutterlauge konnten die beidem Salzgemische in folgende Fraktionen abgesiebt werden.

Tabelle 36: Massenverteilung nach der Nasssiebung von KTMS aus Versuchen a & b (aus Kapitel 7.7)

Fraktionen	Rückstand KTMS Versuch a	Rückstand KTMS Versuch b
> 0,5 mm	13,84 g (ff)	8,87 g (ff)
0,5 – 0,25 mm	516,60 g (ff)	254,00 g (ff)
0,25 – 0,125 mm	33,05 g (ff)	15,87 g (ff)
< 0,125 mm	319,80 g (ff)	598,40 g (ff)

Nach der Siebung der Fraktionen fallen deutlich 2 Kornbänder auf, in welche sich das KTMS klassieren lässt. Eine Fraktion mit einem Größenbereich von 0,25 - 0,5 mm und eine 2. Fraktion die sich aus Feinkorn < 0,125 mm zusammensetzt. Bei der Fraktion < 0,125 mm aus dem Versuch b zeigte sich dieses Feinkorn als wässriger Salzbrei. Die Feuchten der Salzfraktionen wurden nach der Absiebung und Filtration durch Trocknen im Trockenschrank bei 30 °C bestimmt und lagen bei 8,83 % für die Fraktion > 0,5 mm bzw. 9,87 % für die Fraktion 0,5 – 0,25 mm. Die Feuchten der feineren Fraktionen lagen etwa doppelt so hoch wie im Grobkorn und betrugen 16,97 % bei 0,25 – 0,125 mm und 16,76 % für < 0,125 mm.

Bei der chemischen Analyse der gewonnenen Siebfraktionen fällt bei beiden Versuchen auf, dass die Zusammensetzungen der Fraktionen > 0,125 mm ähnlich sind und zum überwiegenden Teil  $\approx 90$  % aus NaCl bestehen. Die Verteilung der jeweiligen Salze auf die einzelnen Siebfraktionen, aus den Versuchen a und b sind in Abbildung 6 bzw. Abbildung 7 ersichtlich. Die zugehörigen chemischen Analysen der jeweiligen Siebfraktionen sind in Tabelle 37 und Tabelle 38 ersichtlich.

Tabelle 37: Zusammensetzung der einzelnen Siebfractionen aus Versuch a

Komponenten	Kornfraktionen			
	> 0,5 mm	0,5 – 0,25 mm	0,25 – 0,125 mm	< 0,125 mm
MgSO <sub>4</sub>	2,45 % ≈ 0,33 g	1,05 % ≈ 5,42 g	2,14 % ≈ 0,71 g	27,29 % ≈ 87,27g
MgCl <sub>2</sub>	1,09 % ≈ 0,15 g	1,99 % ≈ 10,28 g	2,14 % ≈ 0,71 g	4,52 % ≈ 14,45 g
KCl	2,19 % ≈ 0,30 g	1,47 % ≈ 7,59 g	2,42 % ≈ 0,8 g	24,29 % ≈ 77,68 g
NaCl	89,14 % ≈ 12,33g	87,91 % ≈ 452,6g	85,24 % ≈ 28,17g	4,19 % ≈ 13,4 g
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	9,92 % ≈ 31,72 g
Wasser	5,41 % ≈ 0,75 g	7,70 % ≈ 39,77 g	8,17 % ≈ 2,7 g	29,66 % ≈ 94,85 g

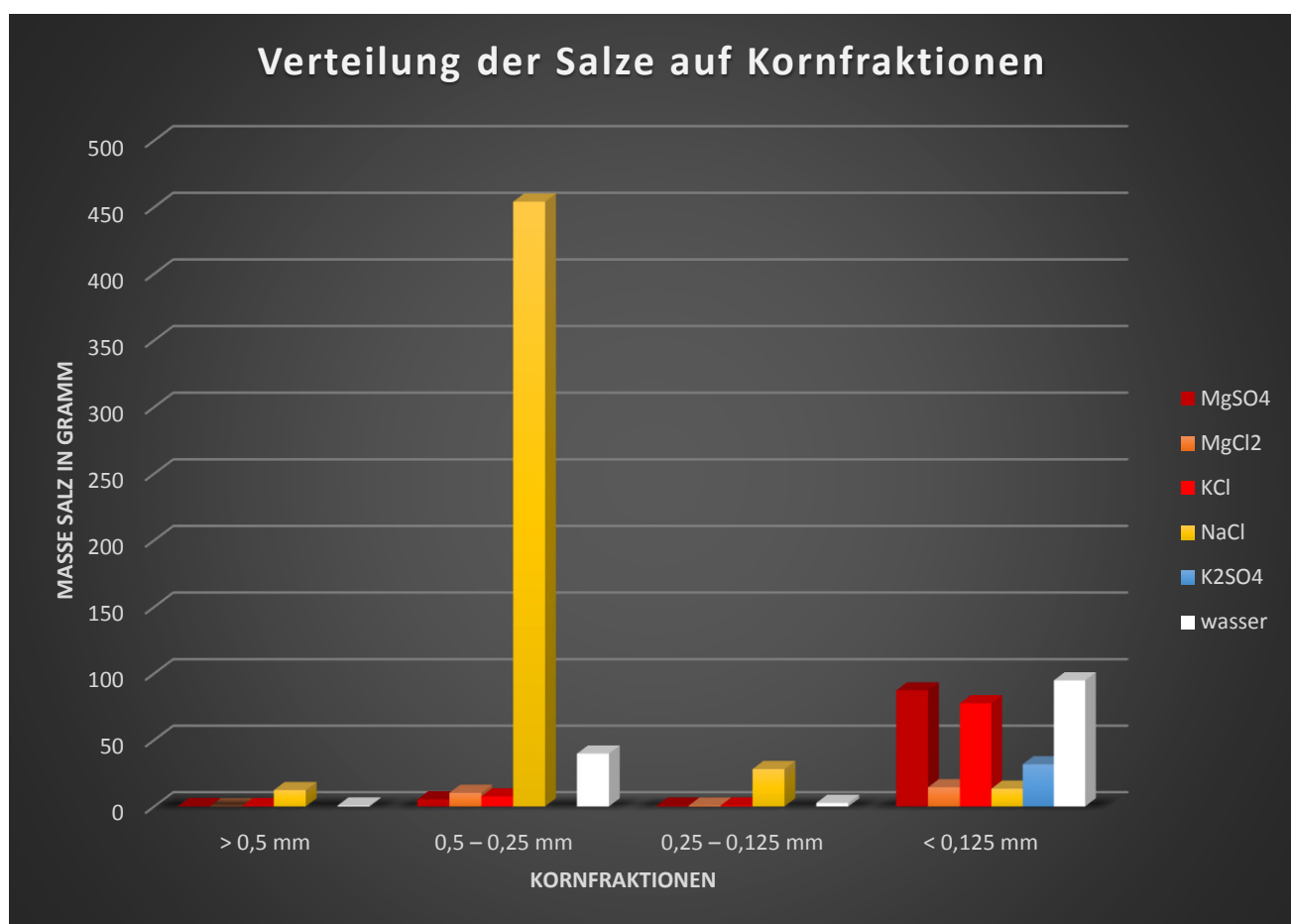


Abbildung 6: Verteilung der Salze auf die jeweiligen Korngrößen im Versuch a

Tabelle 38: Zusammensetzung der einzelnen Siebfractionen aus Versuch b

Komponenten	Kornfraktionen			
	> 0,5 mm	0,5 – 0,25 mm	0,25 – 0,125 mm	< 0,125 mm
MgSO <sub>4</sub>	5,40 % ≈ 0,47 g	1,63 % ≈ 4,14 g	4,14 % ≈ 0,65 g	29,00 % ≈ 173,53g
MgCl <sub>2</sub>	1,50 % ≈ 0,13 g	1,00 % ≈ 2,54 g	1,40 % ≈ 0,22 g	5,47 % ≈ 32,73 g
KCl	5,24 % ≈ 0,46 g	1,45 % ≈ 3,68 g	4,84 % ≈ 0,78 g	28,14 % ≈ 168,39 g
NaCl	80,49 % ≈ 7,14 g	89,06 % ≈ 226,2g	82,90 % ≈ 14,15g	5,49 % ≈ 32,85 g
Wasser	7,69 % ≈ 0,68 g	7,01 % ≈ 17,8 g	6,57 % ≈ 1,04 g	32,49 % ≈ 194,4g

Auf die Salze bezogen bedeutet das, dass 97,4 % des NaCl sich in der Fraktion > 0,125 mm befinden. Der Kainit hingegen befindet sich zu 91,6 % in der Fraktion < 0,125 mm.

Die Gehalte an KCl und MgSO<sub>4</sub> aus der Versuchsreihe a (weitere Eindampfung der Glaubersalz-Mutterlauge) liegen hingegen bei Werten unter 2 %.

Im Versuchsteil b ist der Gehalt an KCl und MgSO<sub>4</sub>, in der Volumenfraktion 0,5 – 0,25 mm mit ca. 1,5 % vergleichbar gering. Lediglich in den massenmäßig untergeordneten Fraktionen, mit weniger 3 % der Gesamtmasse, mit Korngrößen von > 0,5 mm und 0,25 – 0,125 mm, war ein signifikanter Anstieg an KCl und MgSO<sub>4</sub> mit etwa 5 % zu verzeichnen. Die Verteilung der jeweiligen Salze auf die einzelnen Siebfractionen ist in Abbildung 7 ersichtlich.

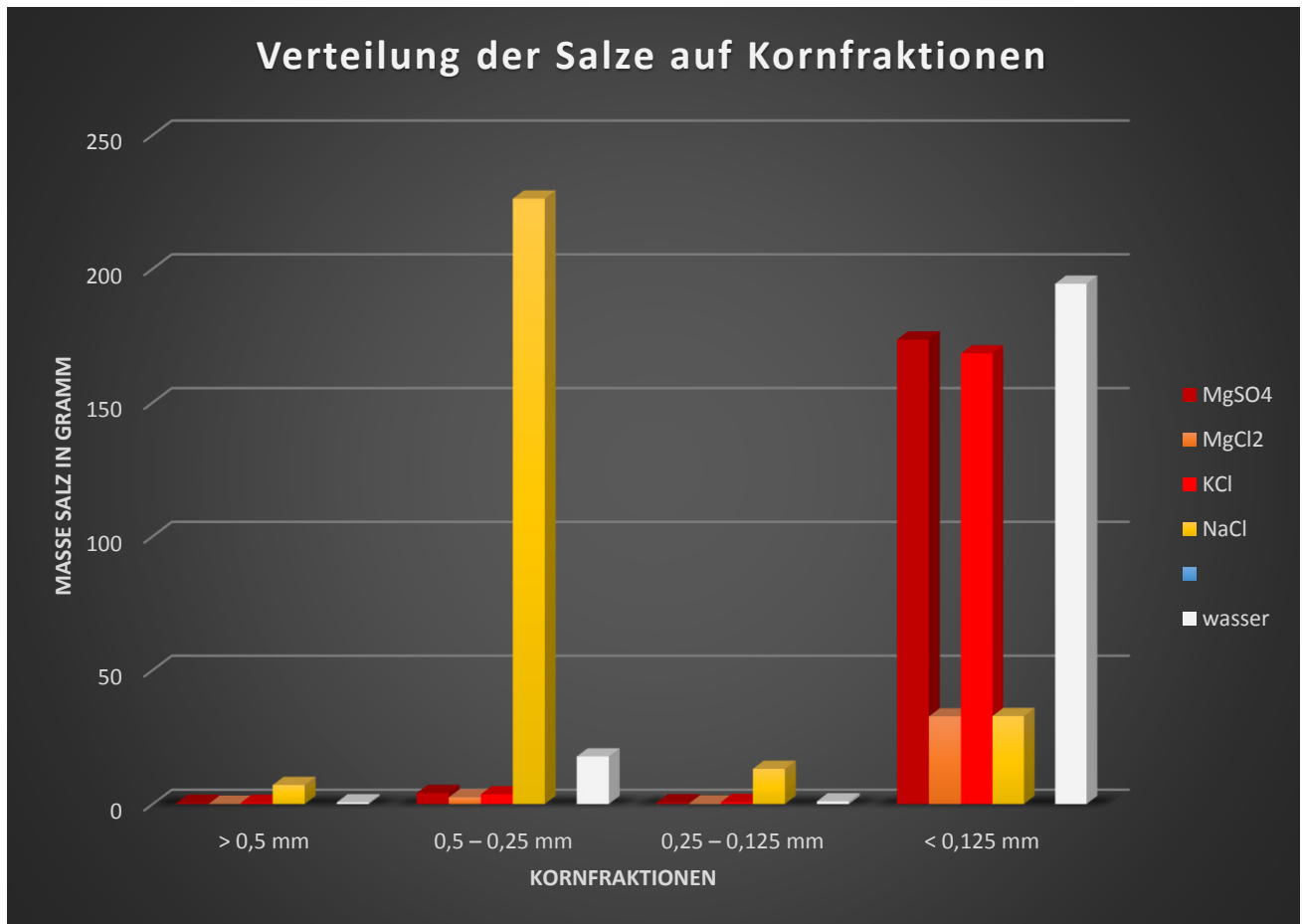


Abbildung 7: Verteilung der Salze auf die jeweiligen Korngrößen im Versuch b

Im Gegensatz zu den Fraktionen  $> 0,125$  mm hat die feuchte Feinfraktion aus beiden Versuchen eine deutlich andere Zusammensetzung. So befinden sich in der Feinkornfraktion mit kleiner  $< 0,125$  mm lediglich 4 % des NaCl (Versuch a) bzw. 5,5 % des NaCl (Versuch b). Im Gegenzug befinden sich jedoch 41,5 % Kainit (Versuch a) und 58 % Kainit (Versuch b) in der Feinkornfraktion. Neben dem Kainit konnte KCl in Mengenanteilen um 12 % (a) bzw. 11 % (b) im feuchten Salz detektiert werden. Die Mengen an  $MgCl_2$  hingegen lagen mit etwa 5 % vergleichsweise niedrig, so dass der größte Teil dieses Salzes bei der Kristallisation des KTMS in der Mutterlauge angereichert werden konnte.

Auf die Masse der Salze bezogen bedeutet das, dass 88,2 % des NaCl-Salzes sich in der Fraktion  $> 0,125$  mm befinden. Der Kainit hingegen befindet sich zu 97 % in der Fraktion  $< 0,125$  mm.

Die 9,92 % an ausgewiesenen  $K_2SO_4$  in der Feinfraktion des Versuchsteils a deuten auf eine Umsetzung von Kainit in Schönit-Mutterlauge zu 22,9 % Schönit hin.

Mit dem Versuch der Nasssiebung zur Trennung von KTMS in Kainit und NaCl konnte gezeigt werden, dass über den Verfahrensschritt der Nasssiebung im Batchversuch der größte Teil an NaCl (97 %er Gesamtmenge im Versuch a) über die spezifische Korngröße vom Kainit getrennt werden



konnten. Über 91 % des Kainits befinden sich dagegen in der Fraktion < 0,125 mm. Bei dem Kristallinat aus der gemeinsamen Eindampfung von Prozesslaugen und Glaubersalz-Mutterlauge aus Versuchsteil b befanden sich 88 % des gesamten NaCl in der Fraktion > 0,125 mm und 97 % des Kainits konnten über das Feinkorn ausgetragen werden.

## **7.9 Eindampfen von KTMS-Mutterlauge auf $\text{MgCl}_2$ -Finallösung**

### **7.9.1 Aufgabenstellung**

Mit diesem Versuch sollen, neben der Simulation der Prozessstufe PA 410 der Prozessvarianten A, B1, B2 und C, im Technikumsmaßstab, die bei der Abkühlung und anschließenden Eindampfung der KTMS-Mutterlaugen (Q 55-Lösung) entstandenen Salze auf deren Zusammensetzung untersucht werden.

### **7.9.2 Versuchsdurchführung**

Die Versuche zur weiteren Eindampfung der KTMS-Mutterlauge (Q 55-Lösung) wurden in der Versuchshalle der Fa. K-UTEC AG in Sondershausen am 29.03.2017 durchgeführt.

Die aus dem Versuchsteil a (Kapitel 7.7, Seite 66), zur Eindampfung der Glaubersalz-Mutterlauge gewonnene heiße Lösung wurde dabei zunächst in den Verdampfer gegeben. Die Lösung aus dem Versuchsteil b wurde vorher durch abkühlen auf Umgebungstemperatur einer Kühlungskristallisation unterzogen, um eine, derzeit nicht in den Prozessvarianten berücksichtigte Abtrennung von Salz an dieser Stelle des Prozesses zu untersuchen. Nach der Analyse des gewonnenen Salzes aus der kalten Lösung (Versuchsteil b) wurden diese mit der Lauge aus Versuchsteil a vermischt. Diese Mischlauge wurde anschließend ebenfalls in die Eindampfapparatur gegeben und auf eine  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration von etwa 450 g/l eingedampft. Das entspricht, bezogen auf 87 kg Lösung, einer ausdampfenden Menge an Wasser von 16,8 kg.

Die Eindampfung wurde bei Temperaturen um 70 °C und einem Vakuum von 70 mbar durchgeführt. Nach dem Eindampfen wurde die Mutterlauge vom Kristallbrei getrennt.

Von den Eingesetzten und gewonnen Stoffen wurden folgende Proben zur Analyse genommen:

- Masse des gewonnenen Salzes nach dem Abkühlen der Lauge
- Salzvollanalyse des Salzes aus der kalten Lauge
- Masse des gewonnenen Salzes nach dem Eindampfen
- Salzvollanalyse des Salzes des Eindampfsalzes
- Laugenanalyse der heißen Mutterlauge nach dem Filtrieren

### 7.9.3 Auswertung

Beim Abkühlen der KTMS-Mutterlauge, mit einer Masse von 54,59 kg aus dem Versuchsteil b kristallisierten 8,493 kg filterfeuchtes Salz aus, welches sich nach der Analyse als eine Mischung aus Carnallit und KCl zeigte. Eine Analyse des Salzes ist in Tabelle 39 zu sehen.

Tabelle 39: Zusammensetzung des Salzes aus der Kühlung der KTMS Mutterlauge

Salze	Anteil
MgSO <sub>4</sub>	0,31 %
MgCl <sub>2</sub>	30,12 %
KCl	26,12 %
NaCl	6,53 %
Wasser	36,82 %

Die Dichte der eingesetzten Mischlösung betrug 1,303 g/cm<sup>3</sup>, bei einer Temperatur von 20,1 °C und einem pH-Wert von 6,61. Aus 87 kg dieser eingedampften Lösung, konnten bei weiterer Wasserverdampfung von 16,8 kg, 7,23 kg Carnallit gewonnen werden. Die Zusammensetzung des Salzes ist in Tabelle 40 ersichtlich. Die filtrierte Mutterlauge nach der Eindampfung hatte eine Dichte von 1,317 g/cm<sup>3</sup>, bei einer Temperatur von 40,3 °C und einem pH-Wert von 6,23. Die Masse der eingedampften Lösung lag bei 62,94 kg.

Tabelle 40: Zusammensetzung von Mutterlauge und Salz

Salze	Mutterlauge nach Eindampfung	Kristallisat nach Eindampfung
MgSO <sub>4</sub>	56,70 g/l	0,23 %
MgCl <sub>2</sub>	439,00 g/l	29,84 %
KCl	1,81 g/l	20,73 %
NaCl	4,56 g/l	13,42 %
Wasser	814,93 g/l*	36,11 %

\*Wasseranteil aus Dichte errechnet

Wie aus der Analyse des Salzes in Tabelle 40 hervorgeht, besteht das feuchte Kristallisat zu 77,2 % aus Carnallit und 13,4 % aus NaCl, sowie geringen Anteilen an MgCl<sub>2</sub> (3,4 %).

Die Mutterlauge nach dem Eindampfen (MgCl<sub>2</sub>-Finallösung) weist neben der gewünschten hohen Konzentration an MgCl<sub>2</sub> und 56,7 g/l MgSO<sub>4</sub> nur mehr geringe Gehalte an NaCl (4,5 %) und dem Wertstoff KCl (< 2 %) auf. Die hohe Konzentration an MgSO<sub>4</sub> ist auf eine unvollständige Aussalzung von Kainit beim Eindampfen der Prozesslaugen unter Kristallisation von KTMS zurückzuführen

(vgl. Kapitel 7.7; Seite 66).  $\text{MgSO}_4$  sollte nur etwa 50 % der Konzentration aufweisen. Längere Verweilzeiten und ein gezieltes Ausrühren des Kainits werden die Sulfat-Konzentrationen in der Finallösung weiter senken. Abgesehen von der erhöhten Sulfat-Konzentration entspricht die Lösung dennoch der gewünschten Zusammensetzung, um als inertes Versatzmaterial im Salzbergbau genutzt zu werden.

#### 7.9.4 Messwerte

Tabelle 41: Messwerte der Eindampfung

Zeit [min]	Temperatur [°C]	Druck [mbar]	Kondensat gesamt [kg]
0	20,3	50	-
30	63,7	60	1,850
60	67,5	70	7,096
90	70,0	60	12,303
120	78,0	100	14,877
150	70,9	70	16,100
180	69,8	70	16,800
Siedepunkt der Lösung: 53,2°C		Kristallisierte Salzmenge: 7,231 kg	

## 8 Massenbilanzen

### 8.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Grundlage für die Berechnung der Massenbilanzen bilden die unterschiedlichen Salzlösungen, wie sie im Vertrag genannt sind und in den Kapiteln 3 und 4 (Seite 13 bzw. 18) bereits beschrieben wurden. In den Massenbilanzen wird die Zusammensetzung der Stoffströme tabellarisch erfasst. Sie geben die Lösungs- und Kristallisationszusammensetzungen zwischen den einzelnen Prozessstufen bezüglich der einzelnen Salzmengen und Wasser in unterschiedlichen, praktikablen Darstellungen bzw. Einheiten. Die Stoffstromnummern sind mit den Bezeichnungen in den BFDs und PFDs konsistent und zuordenbar. In der Tabelle 2 (Seite 13) sind die verschiedenen Lösungen genannt und die Tabelle 7 (Seite 22) gibt eine Übersicht über die Kombinationen der Prozesslösungen, wie sie für die unterschiedlichen Verfahrensvarianten kombiniert wurden.

Tabelle 3 (Seite 14) und Tabelle 4 (Seite 14) geben einen Überblick über den prognostizierten Anfall an Salzlösungen bis in das Jahr 2030, sowohl hinsichtlich der Konzentrationen als auch der Mengen. Die Konzentration von  $\text{CaSO}_4$  als wichtiger, störender Begleitstoff fand keine Berücksichtigung bei den Ausgangsdaten.

Die vorliegenden Massenbilanzen berücksichtigen alle Stoffströme der eingehenden Lösungen sowie prozessinterne Rückführung von Lösungen und Salzströme, die als Zwischenprodukte weiterverarbeitet werden oder als Produkte den Prozess verlassen. Vereinfachungen wurden dahingehend vorgenommen, dass beispielsweise der Feststoffanteil im Fugat nicht berücksichtigt wurde oder auch der Überlauf von Eindickern als feststofffrei angesehen wurde. Diese Vereinfachungen fanden bei der Berechnung aller Massenbilanzen Anwendung. Die getroffenen Annahmen und Festlegungen wurden bereits im Kapitel 4 (Seite 18) diskutiert.

Die Berechnungsgrundlage der Massenbilanzen für die verschiedenen Lösungskombinationen sind in der Tabelle 8 (Seite 24) zusammengefasst.  $\text{CaSO}_4$  findet als Begleitstoff keine Berücksichtigung. Eine abschätzende Betrachtung über den Einfluss von  $\text{CaSO}_4$  wurde jedoch anhand der Bildung von Polyhalit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) rechnerisch vorgenommen (Kapitel 6.7, Seite 42). Für die relevanten Prozessabschnitte mit Eindampfanlagen wurden die Mengen an Polyhalit berechnet, die theoretisch entstehen können. Die angenommen Konzentrationen beruhen auf den Analysenergebnissen der Originallösungen, wie sie für die praktischen Versuche zur Verfügung gestellt wurden. Weitere Hinweise über den Einfluss von  $\text{CaSO}_4$  auf den Prozessverlauf ergaben die praktischen Eindampfversuche (Kapitel 7.7, Seite 66; Kapitel 7.9; Seite 76).  $\text{CaSO}_4$ -haltige Salze konnten nachgewiesen werden, hatten im Technikumsmaßstab aber keinen gravierenden Einfluss auf die Eindampfung.

Die Massenbilanz für die Prozessvariante PV-C 02 beruht auf der Variante PV-C, lediglich mit dem Unterschied, dass bei der separaten Aufarbeitung der Mischung aus Haldenwässern und Kieserit-

Deckwässern HW + KDW kein zusätzliches KCl verarbeitet wird und demzufolge  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgeschleust werden muss. Dieser Tatsache wurde dahingehend Rechnung getragen, dass Teil-Massenbilanzen berechnet wurden, die das Ausschleusen vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und dessen mögliche Weiterverarbeitung berücksichtigen. Die wichtigsten Massenströme für die verschiedenen Varianten sind in den nachfolgenden Kapiteln zusammengefasst.

## 8.2 Prozessvariante A (PV-A)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 06\_Massenbilanz PV-A

Tabelle 42: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-A

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
1.9	Mischlösung	1.055 t/h	PL + KDW + HW + KCl-Decklösung + Grobsalz + zusätzl. KCl
1.11	ff. NaCl	90 t/h	Roh-NaCl
1.14/61.01	KTMS	173 t/h	Mit Haftlauge
61.12	ff. Roh- $\text{K}_2\text{SO}_4$	61 t/h	
61.16	$\text{K}_2\text{SO}_4$ Produkt	56 t/h	SOP
51.05	ff. Carnallit	141 t/h	Zur Zersetzung
1.17 + 61.09	KCl-Zusatz	32 t/h	
51.11	ff. KCl	19 t/h	Gewonnenes KCl
51.13	Finallösung	278 m <sup>3</sup> /h	Zum Versatz

### 8.3 Prozessvariante B1 (PV-B1)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 07\_Massenbilanz PV-B1

Tabelle 43: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-B1

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
21.09	Mischlösung	647 t/h	PL + KDW + KCl-Decklösung + Grobsalz + zusätzl. KCl
21.21	Haldenwässer + KCl	412 t/h	HW + zusätzl. KCl
21.11 + 21.24	ff. NaCl	90 t/h	Zum Versatz
21.14	KTMS 1	92 t/h	Mit Haftlauge
21.27	KTMS 2	88 t/h	Mit Haftlauge
621.12	ff. Roh-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61 t/h	
621.16	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produkt	57 t/h	SOP
521.05	ff. Carnallit	144 t/h	Zur Zersetzung
521.11	ff. KCl	20 t/h	Gewonnenes KCl
521.13	Finallösung	278 m <sup>3</sup> /h	Zum Versatz

## 8.4 Prozessvariante B2 (PV-B2)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 08\_Massenbilanz PV-B2

Tabelle 44: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-B2

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
422.09	Mischlösung	647 t/h	PL + KDW + KCl-Decklösung + Grobsalz + zusätzl KCl
22.10	Haldenmischlösung	467 t/h	HW + zusätzl. Wasser + Grobsalz + Abstoß Schmelzlauge + Abstoß Glaserit-Mutterlauge
22.28 + 422.11 + 822.08	ff NaCl	90 t/h	Zum Versatz
422.14/622.01	KTMS	96 t/h	Mit Haftlauge
522.11	ff. KCl	20 t/h	Gewonnenes KCl
522.05	Carnallit	144 t/h	Zur Zersetzung
522.13	Finallösung	278 m³/h	Zum Versatz
22.15	ff. Glaubersalz	49 t/h	Zur Schmelze
722.05	ff. Glaserit 1	24 t/h	Zur Konversion zu K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
622.12 + 722.10	ff. Roh-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64 t/h	
622.16 + 722.15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produkt	56 t/h	SOP



## 8.5 Prozessvariante C (PV-C)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 09\_Massenbilanz PV-C

Tabelle 45: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
43.09	Mischlösung	729 t/h	PL + Glaubersatz-Mutterlauge + KCl-Deckwässer + zusätzliches KCl
3.10	Mischlösung	575 t/h	KDW + HW + Grobsalz + Abstoß Glasurit-Mutterlauge + Abstoß Schmelzlauge
3.28 + 43.11 + 83.08	ff. NaCl	90 t/h	Zum Versatz
43.14/63.01	KTMS	173 t/h	Mit Haftlauge
63.12 + 73.10	ff. Roh-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64 t/h	
63.16 + 73.15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produkt	56 t/h	SOP
53.05	ff. Carnallit	145 t/h	Zur Zersetzung
53.11	ff. KCl	20 t/h	Gewonnenes KCl
53.13	Finallösung	278 m <sup>3</sup> /h	Zum Versatz

## 8.6 Prozessvariante C (PV-C 02)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 09\_Massenbilanz PV-C
- Anlage 10\_Massenbilanz PV-C 02 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ff

Tabelle 46: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C 02 Variante ff. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
3.10	Mischlösung	456 m <sup>3</sup> /h	Hauptsächlich HW + KDW
3.17-1	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gesamt	25 t/h	Massestrom wird geteilt
3.17	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1	11 t/h	Zum Glaseritprozess
3.18	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2	15 t/h	Zur weiteren Verwendung
73.02/73.06	KCl-Zusatz	5 t/h	Zum Glaseritprozess
83.08	ff. NaCl	9 t/h	Aus Glaseritprozess
73.15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produkt	13 t/h	Aus Glaseritprozess

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 09\_Massenbilanz PV-C
- Anlage 11\_Massenbilanz PV-C 02 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocken

Tabelle 47: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C 02 Variante Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
3.10	Mischlösung	456 m <sup>3</sup> /h	Hauptsächlich HW + KDW
3.17-1	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gesamt	25 t/h	Massestrom wird geteilt
3.17	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1	11 t/h	Zum Glaseritprozess
3.18	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2	15 t/h	Zur Trocknung
73.02/73.06	KCl-Zusatz	5 t/h	Zum Glaseritprozess
83.08	ff. NaCl	9 t/h	Aus Glaseritprozess
73.15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produkt	13 t/h	Aus Glaseritprozess
3.23	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> trocken	14 t/h	Nach Trocknung

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 09\_Massenbilanz PV-C
- Anlage 12\_Massenbilanz PV-C 02 – Bittersalz

Tabelle 48: Hauptstoffströme Prozessvariante PV-C 02 Variante Bittersalz

Stoffstr.-Nr	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
3.10	Mischlösung	456 m³/h	Hauptsächlich HW + KDW
3.17-1	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gesamt	25 t/h	Massestrom wird geteilt
3.17	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1	11 t/h	Zum Glaseritprozess
3.18	ff. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2	15 t/h	Zur Bittersalzgewinnung
73.02/73.06	KCl-Zusatz	5 t/h	Zum Glaseritprozess
83.08	ff. NaCl	9 t/h	Aus Glaseritprozess
73.15	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Produkt	13 t/h	Aus Glaseritprozess
53.12	MgCl <sub>2</sub> -Finallösung	62 m³/h	Zur Bittersalzgewinnung
93.10	MgSO <sub>4</sub> trocken	25 t/h	Bittersalz

## 9 Hauptaggregate

### 9.1 Allgemeine Bemerkungen

Im Rahmen einer Studie sind die detaillierten Verfahrenswege einerseits noch nicht endgültig festgelegt, andererseits wird eine möglichst realistische Abschätzung der Investitionskosten erwartet. Vor diesem Hintergrund wurden bereits in diesem Stadium des Projektes **ProzessFließDiagramme** PFD für die Anlagen zur Behandlung der Salzlösungen im Entwurf erstellt. Diese PFD's tragen vorläufigen Charakter, beinhalten aber im Detail alle Aggregate und Einrichtungen, die für die Verarbeitung der anfallenden Salzlösungen in den einzelnen Prozessabschnitten notwendig sind. Unter Berücksichtigung der Massenbilanzen erfolgte die Festlegung der Dimension und Anzahl der Aggregate, die für die Verarbeitung der Stoffströme notwendig sind. Dabei wurde ein modularer Aufbau bevorzugt, um gegebenenfalls auch im Teillastbetrieb problemlos die Anlagen betreiben zu können. Eine Orientierung über das notwendige Ausmaß der Anlagen zur Verarbeitung von jährlich über 5.000.000 m<sup>3</sup> Salzlösungen ist gegeben.

Die Prozessvariante PV-C 02 weicht von dem Konzept der anderen Varianten dahingehend ab, dass auf die zusätzliche Einführung von KCl zu quantitativen Umwandlung des Sulfates zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verzichtet wird. Andererseits verlaufen alle Prozessschritte, wie sie in der Variante PV-C beschrieben sind. Dementsprechend sind auch alle entsprechenden Aggregate notwendig. Einzig die Durchsätze für die Verarbeitung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zunächst zu Glaserit und später zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verringern sich, da in PV-C 02 die Herstellung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwa halbiert ist im Vergleich zu PV-C. Ungeachtet dieser Tatsache wurde auf die Erstellung von detaillierten PFD's für PV-C 02 verzichtet. Entsprechend existiert keine eigenständige Ausrüstungsliste für diese Variante. Zusätzliche Prozessabschnitte sind bei PV-C 02 nur dann notwendig, wenn eine Weiterverarbeitung des ausgeschleusten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angestrebt wird. Soll dieses Zwischenprodukt, das primär als Feuchtsalz anfällt, zu einem Verkaufsprodukt weiterverarbeitet werden, wird eine Trocknung für die ≈ 100.000 t/a benötigt.

Die Weiterverarbeitung des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Bittersalz (MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) erfordert einen weiteren separaten Prozessabschnitt. Die Hauptausrüstung für die Umwandlung zu den ≈ 177.000 t/a Bittersalz wird eine weitere Laugentiefkühlung. Weitere Aggregate sind Rührreaktoren, Zentrifugen sowie ein Trockner.

Die Überlegungen gehen gegenwärtig allerdings davon aus, dass keine zusätzlichen Produkte hergestellt werden sollen. Dementsprechend wird das Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in gleicher Weise als Versatzmaterial für die Grube angesehen, wie das zu ≈ 630.000 t/a anfallende NaCl.

Nachfolgend sind in Tabelle 49 bis Tabelle 52 die Hauptaggregate tabellarisch zusammengefasst.

## 9.2 Prozessvariante A (PV-A)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 06 Massenbilanz PV-A
- Anlage 14 PFD – PV-A

Tabelle 49: Hauptaggregate der PV-A

Prozessabschnitt	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
PA 210A	1. Eindampfung	1055 t/h	3 Stufen, 3 parallele Linien
PA 310A	2. Eindampfung	964 t/h	2 Stufen, 3 parallele Linien
PA 410A	3. Eindampfung	719 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 440A	Eindampfung $MgCl_2$ -Finallösung (Teilstrom)	40 t/h	2 Stufen, 1 Linie

## 9.3 Prozessvariante B1 (PV-B1)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 07 Massenbilanz PV-B1
- Anlage 15 PFD PV-A

Tabelle 50: Hauptaggregate der PV-B1

Prozessabschnitt	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
PA 210B	1. Eindampfung (PL + KDW)	645 t/h	3 Stufen, 2 parallele Linien
PA 310B	2. Eindampfung (PL + KDW)	702 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 410B	3. Eindampfung (PL + KDW)	722 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 440B1	Eindampfung $MgCl_2$ -Finallösung (Teilstrom)	40 t/h	2 Stufen, 1 Linie
PA 510B	1. Eindampfung (HW)	412 t/h	1 Stufe, 3 parallele Linien
PA 530B	2. Eindampfung (HW)	272 t/h	1 Stufe, 1 Linie

## 9.4 Prozessvariante B2 (PV-B2)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 08 Massenbilanz PV-B2
- Anlage 16 PFD PV-B2

Tabelle 51: Hauptaggregate der PV-B2

Prozess-abschnitt	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
PA 210B2	1. Eindampfung (PL + KDW)	800 t/h	3 Stufen, 2 parallele Linien
PA 310B2	2. Eindampfung (PL + KDW)	640 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 410B2	3. Eindampfung (PL + KDW)	723 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 440B2	Eindampfung MgCl <sub>2</sub> -Finallösung (Teilstrom)	40 t/h	2 Stufen, 1 Linie
PA 620B2	1. Eindampfung (HW, mit BK)	420 t/h	1 Stufe, 2 parallele Linien
PA 640B2	Schmelzen von Glaubersalz	49 t/h	3 Stufen, 1 Linie
PA 710B2	Verdampfung (Brüdenkompression)	329 t/h	1 Stufe, 1 Linie

## 9.5 Prozessvariante C (PV-C)

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 09 Massenbilanz PV-C
- Anlage 17 PFD PV-C

Tabelle 52: Hauptaggregate der PV-C

Prozess-abschnitt	Bezeichnung	Durchsatz	Bemerkungen
PA 210C	1. Eindampfung (PL)	729 t/h	3 Stufen, 2 parallele Linien
PA 310C	2. Eindampfung (PL)	637 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 410C	3. Eindampfung (PL)	725 t/h	2 Stufen, 2 parallele Linien
PA 440C	Eindampfung MgCl <sub>2</sub> -Finallösung	40 t/h	2 Stufen, 1 Linie
PA 620C	1. Eindampfung (HW, mit BK)	520 t/h	1 Stufe, 3 parallele Linien
PA 640C	Schmelzen von Glaubersalz	58 t/h	3 Stufen, 1 Linie
PA 710C	Verdampfung (mit BK)	389 t/h	1 Stufe, 1 Linie

## 10 Investitionsbedarf

### 10.1 Allgemeine Bemerkungen

Der vorliegende Bericht beinhaltet eine Studie, die Wege zur Verarbeitung von Salzlösungen aufzeigt, wie sie in der Kaliindustrie üblicherweise anfallen bzw. als Haldenwässer entstehen. Es handelt sich um Salzlösungen unterschiedlicher Konzentrationen und Zusammensetzung. Sie enthalten sämtlich die Wertstoffe Kalium und Sulfat, die einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden sollten. Welche Wege zur Verarbeitung denkbar sind, wird im Rahmen dieser Studie betrachtet.

Es werden unterschiedliche Verfahrensvarianten aufgezeigt, die durch Kombination verschiedener Prozesstechniken diese zwangsweise anfallenden Salzlösungen verarbeiten. Alle vorgestellten Prozessvarianten verfolgen die gleichen Ziele:

- Aufarbeitung der Salzlösungen zur Gewinnung von Kaliumsulfat
- Vermeidung von Abfallprodukten
- Bereitstellung von  $\text{MgCl}_2$ -Finallösung für mögliche Entsorgung in der Gruben
- Herstellung verkaufsfähiger Produkte, hauptsächlich  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in Düngemittelqualität, einem hochpreisigem Produkt

Das Konzept der Herstellung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als Verkaufsprodukt muss als ein wichtiger ökonomischer Faktor angesehen werden. Mit diesem Konzept verursacht eine Verarbeitungsanlage für die Salzlösungen nicht ausschließlich Kosten. Der Verkauf des  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (SOP) und die Gegenrechnung der reduzierten Entsorgungskosten für die Salzlösungen wird einen Beitrag zur Deckung der Betriebskosten leisten.

Ein wichtiges Kriterium für die Umsetzung eines Projektes sind die notwendigen Investitionskosten. Sie stellen eine Grundlage für die ökonomische Bewertung eines Prozesses dar. Auf der Basis von Schätzungen der Investitionskosten können Projekte oder Verfahrensvarianten miteinander verglichen werden.

Im Rahmen dieser Studie werden die verschiedenen Prozessvarianten zur Behandlung der anfallenden Salzlösungen auch auf der Grundlage der Investitionskosten miteinander verglichen. Die Schätzung der Kosten basiert auf den PFD's, in denen sämtliche Aggregate aufgeführt sind, die in den einzelnen Prozessabschnitten benötigt werden. Die Dimensionierung der Aggregate erfolgte anhand der Massenbilanzen, aus denen die notwendigen Durchsätze entnommen wurden. Die aus der Anzahl und Größe der Aggregate resultierenden Kosten basieren auf vorhandenen und vergleichbaren Angeboten anderer Projekte, Angeboten von Einzelaggregaten und Hochrechnungen unter Benutzung von CEPCI-Faktoren



Die Investitionskosten werden auf der Grundlage von Faktoren berechnet, in Anlehnung an Lang bzw. in Erweiterung durch Chilton und Hand. Ausgangspunkt für die Abschätzung durch Faktoren sind die eigentlichen Apparatekosten.

Im Kapitel 4 (Seite 18) wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Beitrag der K-UTEC zur Schätzung der Investitionskosten sich auf die reinen Kosten der Verarbeitungsanlage beschränkt. Alle Versorgungsanlagen, Lager, Pipelines oder auch die Bereitstellung des Grundstückes fallen in die Zuständigkeit von K+S KALI, gemäß der in Abbildung 8 festgelegten Schnittstellen.

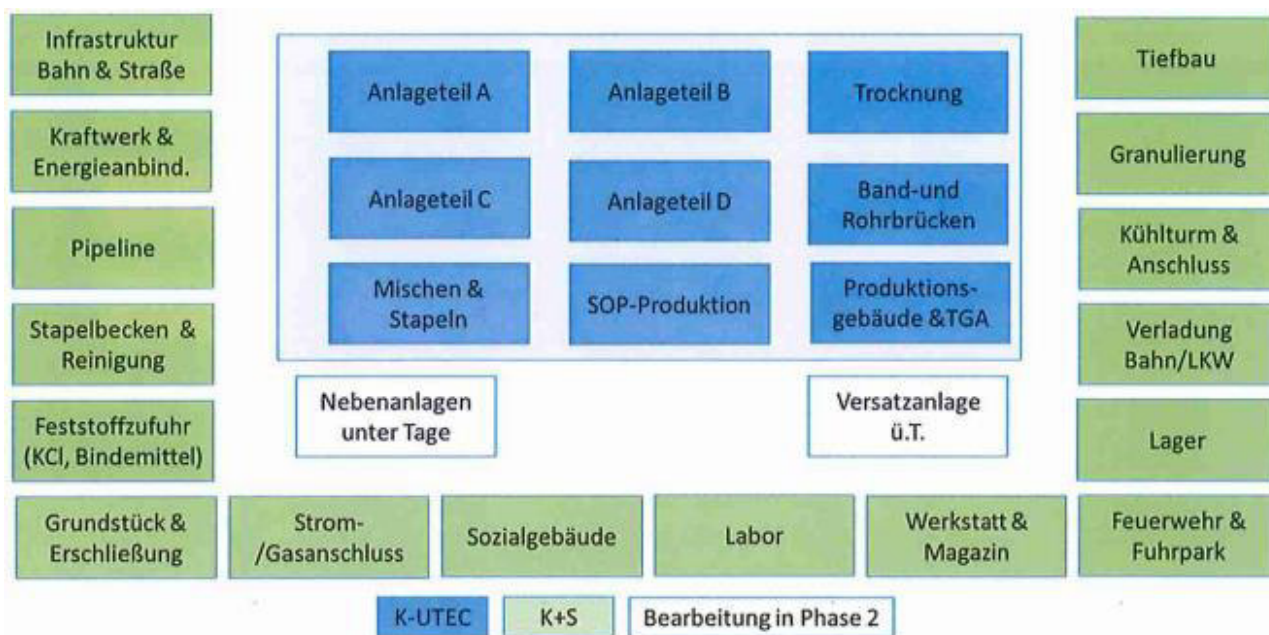


Abbildung 8: Festlegung der Schnittstellen gemäß K+S KALI

Die von K+S KALI vorgenommenen Abschätzungen werden gesondert im Kapitel 10.3 (Seite 92) dargestellt.

## 10.2 Prozessvarianten PV-A bis PV-C

Grundlage der Beschreibung:

- Anlage 06 Massenbilanz PV-A
- Anlage 07 Massenbilanz PV-B1
- Anlage 08 Massenbilanz PV-B2
- Anlage 09 Massenbilanz PV-C
- Anlage 14 PFD - PV-A
- Anlage 15 PFD PV-B1
- Anlage 16 PFD PV-B2
- Anlage 17 PFD PV-C

Tabelle 53: Investitionsbedarf für die Prozessvariante PV-A

Gesamtübersicht	Faktor	PV - A	PV - B1	PV - B2	PV - C	PV - C02
<b>1. Apparate &amp; Ausrüstung</b>	<b>100%</b>	<b>129.623.990 €</b>	<b>171.109.323 €</b>	<b>180.799.444 €</b>	<b>189.274.549 €</b>	<b>189.274.549 €</b>
Installation von (1)	15%	19.443.598 €	25.666.399 €	27.119.917 €	28.391.182 €	28.391.182 €
<b>2. Installierte Apparate</b>	<b>115%</b>	<b>149.067.588 €</b>	<b>196.775.722 €</b>	<b>207.919.361 €</b>	<b>217.665.731 €</b>	<b>217.665.731 €</b>
<b>3. Rohrleitungen &amp; Armaturen</b>	<b>10%</b>	<b>12.962.399 €</b>	<b>17.110.932 €</b>	<b>18.079.944 €</b>	<b>18.927.455 €</b>	<b>18.927.455 €</b>
Installation von (3)	25%	3.240.600 €	4.277.733 €	4.519.986 €	4.731.864 €	4.731.864 €
<b>4. Instrumentierung</b>	<b>20%</b>	<b>25.924.798 €</b>	<b>34.221.865 €</b>	<b>36.159.889 €</b>	<b>37.854.910 €</b>	<b>37.854.910 €</b>
Installation von (4)	10%	2.592.480 €	3.422.186 €	3.615.989 €	3.785.491 €	3.785.491 €
<b>5. Gebäude</b>	<b>20%</b>	<b>25.924.798 €</b>	<b>34.221.865 €</b>	<b>36.159.889 €</b>	<b>37.854.910 €</b>	<b>37.854.910 €</b>
Bauarbeiten von (5)	15%	3.888.720 €	5.133.280 €	5.423.983 €	5.678.236 €	5.678.236 €
<b>6. Versorgungseinrichtungen</b>	<b>25%</b>	<b>32.405.997 €</b>	<b>42.777.331 €</b>	<b>45.199.861 €</b>	<b>47.318.637 €</b>	<b>47.318.637 €</b>
Installation von (6)	15%	4.860.900 €	6.416.600 €	6.779.979 €	7.097.796 €	7.097.796 €
<b>7. Verbindungsleitungen</b>	<b>10%</b>	<b>12.962.399 €</b>	<b>17.110.932 €</b>	<b>18.079.944 €</b>	<b>18.927.455 €</b>	<b>18.927.455 €</b>
<b>8. Investitionen</b>	<b>211%</b>	<b>273.830.679 €</b>	<b>361.468.446 €</b>	<b>381.938.826 €</b>	<b>399.842.484 €</b>	<b>399.842.484 €</b>
<b>9. Planung [v.12]  *</b>	<b>10%</b>	<b>42.127.797 €</b>	<b>55.610.530 €</b>	<b>58.759.819 €</b>	<b>58.759.819 €</b>	<b>58.759.819 €</b>
<b>10. Genehmigung [v.12]  *</b>	<b>5%</b>	<b>21.063.898 €</b>	<b>21.063.898 €</b>	<b>29.379.910 €</b>	<b>29.379.910 €</b>	<b>29.379.910 €</b>
<b>11. Unvorhergesehenes [v.12]</b>	<b>20%</b>	<b>84.255.593 €</b>	<b>84.255.593 €</b>	<b>117.519.639 €</b>	<b>117.519.639 €</b>	<b>117.519.639 €</b>
<b>12. Investment Kapital</b>	<b>325%</b>	<b>421.277.967 €</b>	<b>556.105.301 €</b>	<b>587.598.193 €</b>	<b>615.142.283 €</b>	<b>615.142.283 €</b>

### 10.3 Kostenschätzung Nebenanlagen (K+S KALI)

Neben den Investitionskosten für die eigentliche Verarbeitungsanlage sind zusätzliche Investitionen für die vielfältigsten Nebenanlagen notwendig. Die Energieversorgung in Form von Strom, Dampf und Elektroenergie, Bereitstellung von Kühlwasser sowie allgemein für die Infrastruktur.

Die Kostenschätzung für all diese Einrichtungen wurde entsprechend der vereinbarten Schnittstellen in Abbildung 8 (Seite 90) von K+S KALI vorgenommen. Diese Aufstellung dieser Kosten für die grundsätzlichen Prozessvarianten PV-A und PV-C sind in der Tabelle 54 zusammengefasst.

Tabelle 54: Kostenschätzung der Nebenanlagen von K+S

Kosten (gerundet)	K+S	K+S
Anlagenkomponente	PV-A	PV-C
Grundstück & Erschließung	11.050.000 €	11.050.000 €
Tiefbau	17.817.000 €	17.817.000 €
Infrastruktur Bahn & Straße	20.485.000 €	20.485.000 €
Pipeline	57.191.000 €	57.191.000 €
Stapelbecken & Reinigung	23.428.000 €	23.428.000 €
Feststoffzufuhr (KCl, Bindemittel)	6.797.000 €	6.797.000 €
Flotation Anlagentechnik	44.243.000 €	27.119.000 €
Flotation Gebäude	17.237.000 €	10.566.000 €
Kühlturm &/ Anschluss	26.910.000 €	23.920.000 €
Kompaktierung inkl. Gebäude	37.252.000 €	37.252.000 €
Schuppen / Lager	26.356.000 €	26.356.000 €
Verladung Bahn / LKW	22.935.000 €	22.935.000 €
Sozialgebäude	12.558.000 €	12.558.000 €
Labor	5.494.000 €	5.494.000 €
Werkstatt & Magazin	11.942.000 €	11.942.000 €
Feuerwehr & Fuhrpark	10.653.000 €	10.653.000 €
Kraftwerk + Energieanbindung (inkl. Schaltheus)	217.720.000 €	264.140.000 €
Nebenbestimmung (z.B. Online-Monitoring)	1.200.000 €	1.200.000 €
Ausgleichs- und Ersatzmaßnahmen	3.600.000 €	3.600.000 €
	<b>574.868.000 €</b>	<b>594.503.000 €</b>

\*inkl. Planungskostenpauschale (Engineering & Genehmigung)

## 11 Verbrauchskennziffern

Die hier dargestellten Verbrauchsdaten beziehen sich ausschließlich auf die Verarbeitung der unterschiedlichen Salzlösungen entsprechend der verschiedenen Prozessvarianten. Sie sind in den nachfolgend in Tabelle 55 bis Tabelle 57 vergleichend zusammengefasst. Die Eingangsstoffströme der Varianten PV-A bis PV-C unterscheiden sich nicht, da sich die Varianten nur in den Verarbeitungswegen unterscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen Verfahrenswege sind andere Aggregate notwendig und die Stoff- bzw. Energieverbräuche variieren.

Tabelle 55: Vergleich der stündlichen Stoffströme und Verbrauchsdaten

7.000 h/a	pro h	PV-A	PV-B1	PV-B2	PV-C	PV-C02
$\Sigma \text{K}_2\text{SO}_4$		55,9	56,5	56,3	56,2	38,9
Schönit - Prozess	t	55,9	56,5	31,0	26,4	26,4
Glaserit - Prozess	t			25,3	29,8	12,5
KCl aus Carnallit	t	19,0	18,7	18,7	18,7	18,7
KCl (Bedarf)	t	32,3	33,5	33,2	33,2	18,7
$\Delta \text{KCl (Zusatz)}$	t	13,3	14,9	14,5	14,5	---
$\Sigma \text{H}_2\text{O Prozesswasser}$	t	244	246	315	323	250
$\Sigma \text{H}_2\text{O-Verdampfung}$	t	656	636	706	709	656
$\Delta \text{H}_2\text{O}$	t	412	390	391	386	386
$\Sigma \text{NaCl}$	t	89,8	89,9	89,6	89,6	83,6
Finallösung	t	412	413	413	413	404  *
	m <sup>3</sup>	308	308	308	308	304  *
MgCl <sub>2</sub> in Finallösung	t	136	137	137	137	127  *
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	---	---	---	---	14,2
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	t	---	---	---	---	25,3
Kühlwasser (Kreislauf)	m <sup>3</sup>	14.195	8.449	9.379	9.415	8.711
Kühlwasser (Verluste)  **	m <sup>3</sup>	284	169	188	188	174
$\Sigma \text{Dampf}$	t	343	266	285	286	272
Kesselspeisewasser  ***	t	17	13	14	14	14
Elektroenergie	MWh	10,1	29,1	32,1	38,2	39,9
L Erdgas (Trocknung)	m <sup>3</sup>	508	514	505	504	344
	MWh	4,8	4,8	4,9	4,9	5,3

|\* bei Herstellung von Bittersalz; |\*\* Kühlwasserverluste: 2,0 %; |\*\*\* Kondensatrücklauf: 95 %

Abweichungen zeigt lediglich die Variante PV-C 02. Der Unterschied besteht darin, dass kein zusätzliches KCl verarbeitet wird, so dass auch die Produktion an  $K_2SO_4$  einen geringeren Umfang aufweist.

Tabelle 56: Vergleich der jährlichen Stoffströme und Verbrauchsdaten

7.000 h/a	pro a	PV-A	PV-B1	PV-B2	PV-C	PV-C 02
$\Sigma K_2SO_4$	t	391.304	395.726	394.071	393.587	272.425
Schönit - Prozess	t	391.304	395.726	217.055	184.925	184.925
Glaserit - Prozess	t	---	---	177.015	208.661	87.500
KCl aus Carnallit	t	132.938	130.625	130.625	130.935	130.935
$\Sigma KCl$ (Bedarf)	t	226.237	234.658	232.307	232.300	130.935
$\Delta KCl$ (Zusatz)	t	93.298	104.033	101.682	101.365	---
$\Sigma H_2O$ Prozesswasser	t	1.704.896	1.721.499	2.203.200	2.259.168	1.752.788
$\Sigma H_2O$ -Verdampfung	t	4.589.794	4.451.904	4.941.613	4.960.710	4.589.429
$\Delta H_2O$	t	2.884.898	2.730.405	2.738.413	2.701.543	2.701.543
$\Sigma NaCl$	t	628.917	629.100	627.242	627.242	584.911
Finallösung	t	2.886.361	2.889.800	2.891.988	2.893.087	2.826.167  *
	m <sup>3</sup>	2.153.031	2.157.331	2.158.402	2.159.053	2.127.286  *
MgCl <sub>2</sub> in Finallösung	t	954.200	956.341	956.740	957.006	887.706  *
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	---	---	---	---	99.338
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	t	---	---	---	---	177.100
Kühlwasser (Kreislauf)	m <sup>3</sup>	99.366.052	59.144.124	65.649.980	65.903.687	60.977.000
Kühlwasser (Verluste)	m <sup>3</sup>	1.987.321	1.182.882	1.313.000	1.318.074	1.219.540
$\Sigma$ Dampf	t	2.397.709	1.860.574	1.992.863	2.000.524	1.902.911
Kesselspeisewasser  ***	t	119.885	93.029	99.643	100.026	95.146
Elektroenergie	MWh	70.467	203.775	224.685	267.088	279.109
L Erdgas (Trocknung)	m <sup>3</sup>	3.556.043	3.596.651	3.532.209	3.526.172	2.410.495
	MWh	33.562	33.928	34.101	34.046	37.093

|\* bei Herstellung von Bittersalz; \*\* Kühlwasserverluste: 2,0 %; |\*\*\* Kondensatrücklauf: 95 %

Tabelle 57: Vergleich der spezifische Kennziffern aller Varianten

7.000 h/a	pro t K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PV-A	PV-B1	PV-B2	PV-C	PV-C02
Σ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [t/a]		391.304	395.726	394.071	393.587	272.425
KCl aus Carnallit	t	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
Σ KCl Zusatz	t	0,6	0,6	0,6	0,6	---
Δ KCl	t	0,24	0,26	0,26	0,26	---
Σ H <sub>2</sub> O Prozesswasser	t	4,4	4,4	5,6	5,7	6,4
Σ H <sub>2</sub> O-Verdampfung	t	11,7	11,2	12,5	12,6	16,8
Δ H <sub>2</sub> O	t	7,4	6,9	6,9	6,9	9,9
Σ NaCl	t	1,6	1,6	1,6	1,6	2,1
MgCl <sub>2</sub> (Finallösung)	t	7,4	7,3	7,3	7,4	10,4  *
	m <sup>3</sup>	5,5	5,5	5,5	5,5	7,8  *
MgCl <sub>2</sub> in Finallösung	t	2,4	2,4	2,4	2,4	3,3  *
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	---	---	---	---	0,4  **
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	t	---	---	---	---	0,7  **
Kühlwasser (Kreislauf)	m <sup>3</sup>	254	149	167	167	224
Kühlwasser (Verluste)  **	m <sup>3</sup>	5,1	3,0	3,3	3,3	4,5
Σ Dampf	t	6,1	4,7	5,1	5,1	7,0
Kesselspeisewasser  ***	t	0,31	0,24	0,25	0,25	0,35
Elektroenergie	MWh	0,18	0,51	0,57	0,68	1,0
L Erdgas (Trocknung)	m <sup>3</sup>	9,1	9,1	9,0	9,0	8,8
	kWh	86	86	87	87	136

Vergleicht man die spezifischen Kennziffern der Varianten in Tabelle 57 so fallen die Unterschiede im Dampf- und Verbrauch an Elektroenergie auf. PV-A weist den höchsten spezifischen Dampfverbrauch auf, während bei den anderen Prozessvarianten ein höherer Elektroenergieverbrauch zu beobachten ist. Ein wichtiger Grund sind die unterschiedlichen Techniken der Eindampfanlagen. In der Variante PV-A werden alle Salzlösungen miteinander gemischt und in klassischen Eindampfanlagen behandelt. Bei den anderen Varianten kommen Anlagen mit Brüdenkompression zum Einsatz, wenn die Zusammensetzungen der Lösungen es zulassen. Daraus resultiert ein bessere Verteilung

der Verbräuche an Dampf und Elektroenergie. Zusätzlicher hoher Bedarf an Elektroenergie entsteht durch die Kältemaschinen für die Laugentiefkühlung in PV-B2, PV-C und PV-C 02.

Die Prozessvariante PV – C 02 ist allerdings mit den anderen Varianten nicht direkt vergleichbar, da sich die spezifischen Verbrauchszahlen auf die produzierte Menge an  $K_2SO_4$  beziehen und hier die Produktion um ca. 100.000 t/a geringer als bei den anderen Varianten liegt, da diese Variante die Verarbeitung von zusätzlichem KCl nicht vorsieht. Infolgedessen muss wie bereits beschrieben  $Na_2SO_4$  ausgeschleust werden. Derzeitig sieht das Konzept aber keine Herstellung von weiteren Verkaufsprodukten außer  $K_2SO_4$  vor, so dass wie beim NaCl nur die Entsorgung als Versatzstoff in den Gruben zur Verfügung steht.

## 12 Personalbedarf

Das Personalkonzept für die Produktionsanlagen der verschiedenen Varianten sieht einen kontinuierlichen Schichtbetrieb vor. Der Personalbedarf in Tabelle 58 bezieht sich auf die Verarbeitungsanlagen für die K-UTEC verantwortlich zeichnet und wie sie in der Abbildung 8 (Seite 90) umrissen sind.

Die Anzahl der Mitarbeiter stellt eine Vorgabe von K+S KALI. Sie wurden aufgrund der vorliegenden Erfahrungen vom Auftraggeber abgeleitet.

Tabelle 58: Personalbedarf der Verarbeitungsanlagen

<b>Gesamt Personalbedarf</b>	<b>218</b>
Personal im Schichtbetrieb	200
Betriebsführer	1
Betriebsingenieur Technik Bau, E,M	3
Versand + Betriebsbüro	3
Betriebsassistenten	2
Controller/Anlagenbuchhaltung/Einkauf	3
Umwelt/ Genehmigungen	3
Personaler	2
Fabrikleiter	1

Die detaillierte Ausarbeitung des Personalkostenbedarfes ist als Anhang 23 beigelegt.



### 13 Bewertung der Prozessvarianten

Die Vorgestellten Prozessvarianten lassen sich formal in zwei Gruppen einteilen:

- Verarbeitung durch Eindampfung PV – A, PV – B1
- Kombination aus Eindampfung und Laugentiefkühlung PV – B2, PV – C, PV – C 02

Die Varianten, bei denen die Verarbeitung vorrangig über Eindampfung erfolgt, weisen die geringeren Investitionskosten auf. Die Vereinigung sämtlicher Salzlösungen und deren gemeinsame Aufarbeitung in PV – A wird als Grundvariante angesehen. Die separate Verarbeitung von Prozesslösungen und Kieserit-Deckwässern PL + KDW bzw. der Haldenwässer HW in PV – B1 weist einen um 30 % höhere Investitionskosten auf. Die spezifischen Verbrauchszahlen sind jedoch vergleichsweise niedriger.

Die Kombination von Eindampfung und Laugentiefkühlung zur separaten Verarbeitung der verschiedenen Salzlösungen führt zur Erhöhung des Investitionsbedarfes um etwa 40 %; PV – B2 und PV – C.

Vor diesem Hintergrund scheinen die Varianten, die ausschließlich die Eindampfung einsetzen die günstigeren Varianten zu sein.

Bezieht man die Energieverbräuche mit in die Betrachtungen ein, so gibt es grundlegende Unterschiede bezüglich Dampf- und Elektroenergieverbrauch. Variante PV – A setzt ausschließlich die klassische thermische Eindampfung ein und weist damit den höchsten Dampfverbrauch auf. Die anderen Varianten greifen auch auf die Brüdenkompression als Methode zum Eindampfen zurück. Dadurch sinkt der Dampfverbrauch und der Bedarf an Elektroenergie steigt. An dieser Stelle bedarf es einer genauen Analyse, in welchem Verhältnis Dampf und Elektroenergie hergestellt werden können, um ein ausgewogenes Verhältnis zwischen beiden Energiearten zu finden.

Aus verfahrenstechnischer Sicht bestehen die Unterschiede zwischen den beiden Gruppen dahingehend, dass, wenn die Verarbeitung der Salzlösungen hauptsächlich auf der Eindampfung basiert, das  $K_2SO_4$  sämtlich über den Schönit-Prozess hergestellt wird. Dieser Weg beinhaltet jedoch den Verfahrensschritt der notwendigen Abtrennung von NaCl vom intermediär entstehenden Kainit. Untersuchungen im Technikum zeigen die prinzipielle Machbarkeit der mechanischen Abtrennung durch Siebe oder Zykclone. Sollte ein solcher Verfahrensschritt in der Praxis jedoch nicht möglich bzw. nicht die notwendige Effektivität aufweisen, so wäre derzeit die einzige Alternative zur NaCl-Abtrennung die Flotation, oder die Kombination beider Methoden. Dies würde zusätzliche Investitionen und den Bedarf an Flotationshilfsmitteln hervorrufen.

Der Verfahrensschritt kann im Umfang reduziert werden, wenn ein Teil der Salzlösungen (HW und KDW) im ersten Schritt durch Laugentiefkühlung verarbeitet wird. Ein solcher Verfahrensschritt ermöglicht die Abtrennung von  $Na_2SO_4$  und somit könnte ein beträchtlicher Teil des  $K_2SO_4$  über den

Glaserit-Prozess hergestellt werden. Der Bedarf an Elektroenergie ist erhöht, aber der Verfahrensschritt Flotation entfällt bei diesem Prozessschritt. Die Laugentiefkühlung bietet weiterhin die Möglichkeit den Bedarf an KCl für die Herstellung von  $K_2SO_4$  zu steuern. Nicht benötigtes Sulfat kann über  $Na_2SO_4$ , ohne Einfluss auf den Gesamtprozess, ausgeschleust werden. Die Flexibilität ist deutlich gesteigert.

In der Tabelle 59 sind die Produktionskapazitäten für  $K_2SO_4$  und der Investitionsbedarf für die Verarbeitungsanlagen zusammengefasst. Im gegenwärtigen Stadium der Projektbearbeitung ist eine ökonomische Bewertung der unterschiedlichen Prozessvarianten nicht möglich, da keine konkreten Daten über die Kosten von beispielsweise den Energieträgern vorliegen. Mit der Bereitstellung der Kosten für KCl, Dampf, Elektroenergie und Wasser könnte ein Vergleich der Gestehungskosten für das  $K_2SO_4$  mit den in der Literatur veröffentlichten Daten vorgenommen werden.

Tabelle 59: SOP Produktionskapazitäten und Investitionsbedarf für die Verarbeitungs- und Nebenanlagen

		PV-A	PV-B1	PV-B2	PV-C	PV-C 02
$\Sigma K_2SO_4$	t/a	391.304	395.726	394.071	393.587	272.425
Schönit - Prozess	t/a	391.304	395.726	217.055	184.925	184.925
Glaserit - Prozess	t/a	---	---	177.015	208.661	87.500
<b>Investitionsbedarf Verarbeitungsanlagen</b>	€	421.277.967	556.105.301	587.598.193	615.142.283	615.142.283
<b>Investitionsbedarf Nebenanlagen  *</b>	€	574.868.000			594.503.000	

|\* Schätzung von K+S Kali

Die vorliegende Studie hat verschiedene Prozessvarianten betrachtet, um Salzlösungen verschiedener Herkunft aus der Kaliindustrie zu verarbeiten und die enthaltenen Wertstoffe Kalium und Sulfat in Form von  $K_2SO_4$  zu gewinnen. Bei der Empfehlung einer Prozessvariante müssen verschiedenen Faktoren wie Investitionskosten, Energieverbräuche, der zusätzliche Bedarf an KCl aber auch Flexibilität der Varianten oder potentiell zusätzlicher Betriebskosten (NaCl Abtrennung vom Kainit) berücksichtigt werden. Die bevorzugte Prozessvariante sollte auf einer separaten Verarbeitung der verschiedenen Salzlösungen basieren, da sich beispielsweise Prozesslösungen und Haldenwässer zu sehr in ihren Zusammensetzungen unterscheiden.

Vor dem Hintergrund der geschilderten Kriterien scheint die Prozessvariante PV-C die größte Flexibilität und Effektivität aufzuweisen, obwohl ein erhöhter Investitionsbedarf besteht. Die modulare Bauweise der Anlage ermöglicht einen Teillastbetrieb. Die Produktionslösungen werden unabhängig ebenfalls separat verarbeitet. Über die gemeinsame Eindampfung der Glaubersalz-Mutterlauge bzw. die Verarbeitung des NaCl-Grobsalzes der NaCl/Kainit-Trennung in der Laugentiefkühlung bestehen die Berührungspunkte zwischen den beiden Verfahrenszweigen.

## 14 Zusammenfassung

Die K+S KALI GmbH (K+S KALI) hat die K-UTEC AG Salt Technologies (K-UTEC) beauftragt, eine Machbarkeitsstudie über die Aufarbeitung von Salzlösungen zu erstellen, die bei der Kaliverarbeitung bzw. als Haldenwässern anfallen. Ab dem Jahr 2018 beträgt das Volumen der Salzlösungen noch  $\approx 5,5$  Mio. m<sup>3</sup>/a. Davon entfallen etwa 3 Mio. m<sup>3</sup> auf Produktionslösungen und ca. 2,5 Mio. m<sup>3</sup> auf Haldenwässer.

Diese Studie soll die technische und wirtschaftliche Machbarkeit verschiedener Verfahrenswege zur Aufbereitung der Salzlösungen aufzeigen und bewerten, die bei der Kaliverarbeitung bzw. als Haldenwässern anfallen. Bei einem positivem Ergebnis werden dadurch Wege aufgezeigt, die enthaltenen Wertstoffe zu nutzen. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um Salzlösungen handelt, die sowohl Sulfat als auch Kalium enthalten, liegt der Hauptschwerpunkt der Studie bevorzugt darin, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Düngemittelqualität herzustellen.

Die Ausgangssituation bezüglich des jährlichen Aufkommens an Prozesslösungen (PL), Kieserit-Deckwässer (KDW) und Haldenwässer (HW) ist in der Tabelle 5 zusammenfassend dargestellt. Die rot markierten Anteile weisen auf die Verteilung der enthaltenen Wertstoffe Sulfat und Kalium hin. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass besonders auch die Haldenwässer nutzbare Mengen an Wertstoffen enthalten.

Die für diese Studie untersuchten Prozessvarianten zur Aufbereitung der Salzlösungen sind in der Tabelle 7 aufgezeigt. Diese Varianten stellen Konzepte für eine Behandlungsanlage dar, die mit der in der Kaliindustrie vorherrschenden Verfahrensphilosophie kompatibel sind. Sie zeigen Wege auf, wie die enthaltenen Wertstoffe Kalium und Sulfat gewonnen werden können.

Die aufgezeigten Verfahrensvarianten unterscheiden sich durch Art und Abfolge verschiedener Prozesstechniken, um diese Salzlösungen zu verarbeiten. Sie verfolgen alle die gleichen Ziele:

- Aufarbeitung der Salzlösungen zur Gewinnung von Kaliumsulfat
- Vermeidung von Abfallprodukten
- Bereitstellung von MgCl<sub>2</sub>-Finallösung für mögliche Entsorgung in der Grube
- Herstellung verkaufsfähiger Produkte, hauptsächlich K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Düngemittelqualität, einem hochpreisigem Produkt

Tabelle 5: Verteilung der Hauptkomponenten in den Lösungen (jährlich)

7.000 h/a		2018 – 01				2018 - 02				2030			
		MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	KCl	NaCl
PL	kt/a	567,0	93,1	114,5	91,6	626,7	105,2	127,7	101,2	444,1	60,2	71,6	46,2
Gesamtanteil		78,4%	27,3%	47,4%	14,7%	80,1%	29,8%	50,1%	16,0%	74,0%	19,5%	36,0%	8,0%
	m³/a	2.110.000				2.340.000				1.510.000			
PL HA E-Lösg	kt/a	478,4	60,8	73,6	46,4	418,6	53,2	64,4	40,6	346,8	44,1	53,4	33,6
PL WI Q-Lösg	kt/a	58,0	27,2	35,2	41,2	58,0	27,2	35,2	41,2	0,0	0,0	0,0	0,0
PL WI E-Lösg	kt/a	30,6	5,1	5,7	4,0	150,1	24,8	28,1	19,4	97,3	16,1	18,2	12,6
KDW	kt/a	25,2	47,3	40,6	127,4	25,2	47,3	40,6	127,4	25,2	47,3	40,6	127,4
Gesamtanteil		3,5%	13,9%	16,8%	20,4%	3,2%	13,4%	15,9%	20,1%	4,2%	15,3%	20,4%	22,0%
	m³/a	700.000				700.000				700.000			
HA KDW	kt/a	13,0	17,5	20,0	57,4	13,0	17,5	20,0	57,4	13,0	17,5	20,0	57,4
WI KDW	kt/a	12,3	29,8	20,7	70,0	12,3	29,8	20,7	70,0	12,3	29,8	20,7	70,0
HW	t/a	130,7	200,4	86,7	405,5	130,7	200,4	86,7	405,5	130,7	200,4	86,7	405,5
Gesamtanteil		18,1%	58,8%	35,9%	64,9%	16,7%	56,8%	34,0%	63,9%	21,8%	65,1%	43,6%	70,0%
	m³/a	2.345.000				2.345.000				2.345.000			
NE Halde	kt/a	27,4	52,2	21,5	96,0	27,4	52,2	21,5	96,0	27,4	52,2	21,5	96,0
HA Halde	kt/a	47,0	66,3	30,2	158,6	47,0	66,3	30,2	158,6	47,0	66,3	30,2	158,6
WI Halde	kt/a	56,3	81,9	35,0	151,0	56,3	81,9	35,0	151,0	56,3	81,9	35,0	151,0
Σ	kt/a	722,9	340,7	241,8	624,5	782,6	352,9	255,0	634,2	600,0	307,8	198,9	579,2
	m³/a	5.155.000				5.385.000				4.555.000			

Tabelle 7: Kombinationen von Abfalllösungen – Grundlage verschiedener Prozesswege

Kennz.	Beschreibung
<b>PV-A</b> (KCl Zusatz)	Zusammenführung aller Lösungen - PL + KDW + HW PL + KDW + HW direkte Eindampfung
<b>PV-B1</b> (KCl Zusatz)	Vereinigung von KDW + PL    separate Vorbehandlung der Haldenwässer PL + KDW direkte Eindampfung
	HW direkte Eindampfung
<b>PV-B2</b> (KCl Zusatz)	Vereinigung von KDW + PL    separate Vorbehandlung der Haldenwässer PL + KDW direkte Eindampfung
	HW Laugentiefkühlung
<b>PV-C</b> (KCl Zusatz)	Separate Behandlung der PL    Vereinigung von Haldenwässer + KDW PL direkte Eindampfung (Zusammenführung mit ML der Laugentiefkühlung)
	HW + KDW Laugentiefkühlung
<b>PV-C 02</b> (kein zusätzli- ches KCl )	Separate Behandlung der PL    Vereinigung von Haldenwässer + KDW PL direkte Eindampfung (Zusammenführung mit ML der Laugentiefkühlung)
	HW + KDW Laugentiefkühlung
<b>PV-D</b>	Aufkonzentrierung ausgewählter Lösungen durch Membrandestillation

Die Varianten zeigen zwei prinzipielle Prozesswege auf, um  $K_2SO_4$  herzustellen.

Bei den Varianten PV – A und PV – B1 wird das Produkt ausschließlich über den Schönit-Prozess mit Kainit als Zwischenprodukt hergestellt.

Die Varianten PV – B2 und PV – C nutzen eine Laugentiefkühlung, um über die Zwischenprodukte Glaubersalz ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) und Glaserit ( $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ ) das  $K_2SO_4$  herzustellen.

All diese Varianten verarbeiten zusätzliches KCl, um das in den Salzlösungen enthaltene Sulfat vollständig zu nutzen.

Die Variante PV – C 02 stellt eine Modifikation der vorherigen Varianten dar, bei der kein zusätzliches KCl verarbeitet wird. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit  $Na_2SO_4$  auszuschleusen, da in den Salzlösungen Sulfat im Überschuss gegenüber Kalium vorhanden ist.

Die technische Machbarkeit der vorgeschlagenen Verfahrenswege konnte im Technikumsmaßstab (Reaktoren bis zu 100 l Maßstab) unter Verwendung von Originallösungen experimentell untermauert werden. Es konnte sowohl Kainit als Zwischenprodukt für den Schönit-Prozess hergestellt werden als auch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als Vorstufe für den Glaserit-Prozess. Beide Routen dienen der zur Herstellung von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Auf der Grundlage von detaillierten **ProzessFließDiagrammen** PFD wurden Investitionskosten für die Verarbeitungsanlagen ermittelt, die als Grundlage für die Bewertung der verschiedenen Prozessvarianten herangezogen werden. Einen zusammenfassenden Überblick über die Produktion an  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und den notwendigen Investitionsbedarf für die Verarbeitungsanlage gibt die Tabelle 59.

Tabelle 59: SOP Produktionskapazitäten und Investitionsbedarf für die Verarbeitungs- und Nebenanlagen

		PV-A	PV-B1	PV-B2	PV-C	PV-C 02
$\Sigma \text{K}_2\text{SO}_4$	t/a	391.304	395.726	394.071	393.587	272.425
Schönit - Prozess	t/a	391.304	395.726	217.055	184.925	184.925
Glaserit - Prozess	t/a	---	---	177.015	208.661	87.500
<b>Investitionsbedarf Verarbeitungsanlagen</b>	€	421.277.967	556.105.301	587.598.193	615.142.283	615.142.283
<b>Investitionsbedarf Nebenanlagen  *</b>	€	574.868.000			594.503.000	

|\* Schätzung von K+S Kali

Eine weitergehende ökonomische Bewertung, auch unter Einbeziehung der Betriebskosten, ist derzeit nicht möglich, da grundlegende Daten für beispielsweise die Kosten für Energie bisher nicht zur Verfügung stehen.

Die vorliegende Studie hat verschiedene Prozessvarianten betrachtet, um die bei der Kaliverarbeitung anfallenden Prozesslösungen sowie die Haldenwässer zu behandeln und die darin enthaltenen Wertstoffe Kalium und Sulfat in Form von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu gewinnen. Bei der Empfehlung einer Variante müssen verschiedenen Faktoren wie Investitionskosten, Energieverbräuche aber auch Flexibilität der Varianten oder potentiell zusätzlicher Betriebskosten (NaCl Abtrennung vom Kainit) berücksichtigt werden. Die bevorzugte Prozessvariante sollte auf einer separaten Verarbeitung der verschiedenen Salzlösungen basieren.

Bei Abwägung aller Faktoren zur Beurteilung der verschiedenen Prozessvarianten scheint die Variante PV-C die geforderten technischen und betrieblichen Kriterien am besten zu erfüllen. Die Aufarbeitung von Prozesslösungen und Haldenwässer kann unabhängig voneinander erfolgen. Eine alleinige Verarbeitung der noch über einen längeren Zeitraum anfallenden Haldenwässer ist möglich.