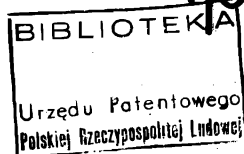


C05d 1/04



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

C05d 1/04

16c, 1/04

Nr 47068

Kl. 121, 13 16, 5
Kl. internat. C 01 d

Instytut Chemii Nieorganicznej*)

Gliwice, Polska

Sposób przeróbki soli potasowych zawierających magnez

Patent trwa od dnia 13 lipca 1962 r.

Przeróbka soli potasowych zawierających magnez, zwłaszcza soli, w których potas występuje w postaci karnalitu o wzorze $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ obok chlorku sodowego, siarczanu magnezowego i wapniowego itp., przebiega w znany sposób drogą moką. Sposób ten znany w różnych odmianach wymaga posługiwania się dużymi ilościami roztworów, przy czym powstają duże ilości cieczy odpadowych zawierających całą ilość soli magnezowych i większość chlorku sodowego, bardzo kłopotliwych do pozbycia się. Z tego względu przeróbka soli potasowych zawierających magnez na sole potasowe o dowolnym stopniu czystości uchodzi za opłacalną gdy zawartość potasu w surowcu mineralnym wynosi co najmniej 8% w przeliczeniu na K_2O .

Minerały uboższe nie są wykorzystywane w celach przemysłowych.

Znana jest przeróbka termiczna mineralnych surowców fosforowych na nawozy sztuczne zwane termofosforami. Polega ona na wyprażaniu lub stapianiu surowców fosforowych z różnymi dodatkami w celu odfluorowania bądź zniszczenia inną drogą struktury apatytowej i zamiany nierozpuszczalnego fluoroapatytu w związki fosforowe rozpuszczalne w 2%-owym kwasie cytrynowym i kwaśnym cytrynianie amonowym, a więc w produkty zawierające fosfor w formie przyswajalnej przez rośliny. Jako dodatki znane są krzemionka, alkalia, krzemiany magnezu i wapnia, siarczan magnezu itp. Najskuteczniejsze dodatki wywołujące rozkład kompleksu apatytowego stanowią węglany sodowy, potasowy, potasowo-magnezowy itp. Wystarczy bowiem ich spiekanie w mieszaninie z surowcami fosforowymi aby uzyskać prawie cały fosfor w postaci rozpuszczalnej, przy czym przemiana ta jest

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Jerzy Schroeder, Włodzimierz Bobrownicki, Kazimierz Stawski i Janusz Malik.

nieodwracalna. Zwłaszcza spiekanie lub stapianie z sodą zdobyło szerokie zastosowanie przemysłowe. Jakkolwiek wystarcza jedynie spiekanie, różne przyczyny np. posiadanie niewykorzystanych urządzeń do produkcji karbidu zdecydowały, że w niektórych wytwórniach produkowano lub produkuje się termofosfaty sodowe drogą stapiania. Stop wylany z pieca pozostawiony do skrzepnięcia i ostygnięcia poddaje się kruszeniu i mieleniu otrzymując nawóz sztuczny.

W niemieckim opisie patentowym nr 559050 opisany jest sposób wytwarzania termofosfatu przy udziale odpadów otrzymywanych przy obróbce soli potasowych zawierających NaCl i MgSO_4 . Celem tego sposobu jest przeprowadzenie soli zawartych w odpadach w skład termofosfatu a nie otrzymywanie jakiegś określonej soli potasowej.

Wynalazek dotyczy przeróbki soli potasowych typu karnalitowego połączonej z wytwarzaniem termofosfatów. Stwierdzono, że jeżeli jako dodatek do surowców fosforowych zastosuje się karnalit bynajmniej nie następuje rozkład chlorków alkalicznych z parą wodną zawartą w atmosferze pieca, o którym jest mowa w patencie niemieckim 559050, lecz chlorki te sublimują nierozłożone. Rozkładowi ulega jedynie chlorek magnezowy, przy czym powstałe tlenowe związki magnezu wiążą się z krzemionką na połączenia skłonne do tworzenia szkliwa. Produkt spiekania tej mieszaniny nie stanowi wartościowego nawozu fosforowego, gdyż zachowując strukturę apatytową zawiera fosfor w postaci trudno rozpuszczalnej. W dalszym ciągu stwierdzono, że jeżeli produkt ten stopić, można osiągnąć z niego wartościowy termofosfat pod warunkiem przeprowadzenia go w szkliwo przez gwałtowne schłodzenie. Przy chłodzeniu powolnym stopu jak również przy ogrzewaniu już otrzymanego szkliwa następuje krystalizacja apatytu i rozpuszczalność związków fosforu znacznie się zmniejsza.

Sposób według wynalazku opiera się na powyższych stwierdzeniach i wykorzystuje sublimację chlorków w celu wydzielania chlorku potasowego, a równocześnie prowadzi do wytworzenia termofosfatu magnezowego, w którym prawie cała zawartość fosforu jest w postaci rozpuszczalnej. Ponadto sposób ten daje jako produkty uboczne chlorek sodowy i kwas solny. Sposób według wynalazku nadaje się również do przeróbki soli potasowych ubogich w chlorek potasowy i nawet w tym przypadku

jest opłacalny, ponieważ koszt przeróbki rozkłada się na szereg produktów. Główna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, w porównaniu ze znanym sposobem przeróbki soli potasowych zawierających magnez, że nie powstają odpadowe roztwory soli magnezowych, gdyż cały magnez zostaje związany w termofosfacie.

Wspodobie według wynalazku miesza się surowce fosforowe z solami potasowymi zawierającymi magnez i piaskiem i praży mieszaninę w temperaturze 900—1000°C. Podczas prażenia ulatnia się z mieszaniny HCl , H_2O , NaCl i KCl . Przez pochłonięcie tych produktów z gazu odlotowego otrzymuje się roztwór łatwy do rozdzielania drogą krystalizacji. Najpierw krystalizuje czysty chlorek potasowy, następnie chlorek sodowy zawierający niewielką ilość chlorku potasowego, ciecz pozostała jest technicznym kwasem solnym zanieczyszczonym chlorkami w ilościach dopuszczalnych dla tego rodzaju kwasu. Również możliwa jest inna droga przeróbki gazów odlotowych z procesu prażenia. Przez stopniowe schładzanie otrzymuje się mieszaninę stałych chlorków potasowego i sodowego o bardzo wysokiej czystości, po czym dopiero pochłania się chlorowodór w celu otrzymania znacznie czystszej stężonej kwasu solnego. Mieszanina czystych chlorków potasowego i sodowego może być łatwo rozdzielona w znany sposób. Substancję wyprażoną poddaje się w dalszym ciągu stapianiu np. w piecu elektrycznym, szybowym lub wannowym. Stop wprowadza się do strumienia wody aby go gwałtownie chłodzić. Powstaje przy tym szkliwo drobnoziarniste, które poddaje się mieleniu. Otrzymany termofosfat zawiera praktycznie cały fosfor w postaci rozpuszczalnej zarówno w 2% kwasie cytrynowym jak i w kwaśnym cytrynianie amonowym. Jak wykazały badania rolnicze termofosfat ten odznacza się nawet lepszymi właściwościami nawozowymi niż znane nawozy fosforowe.

Stosunek surowców mineralnych w mieszaninie nie może być z góry ściśle ustalony ze względu na możliwy różny ich skład. Okazało się szczególnie korzystne dobieranie takiego stosunku surowców, aby stosunek molowy MgO do SiO_2 w mieszaninie wynosił jak około 1:0,5—1 oraz stosunek molowy P_2O_5 do MgO jak około 1:2—3,5. Dobór tych stosunków okazał się możliwy przy zastosowaniu różnych surowców fosforowych oraz soli potasowych o bardzo różnym składzie, gdyż może on być regulowany wielkością dodatku piasku. W zależności

od składu surowców i ich stosunku w mieszaninie reakcyjnej do ostatecznego stopienia potrzebne są różne temperatury od 1100 do 1400°C.

Przykład: 1000 kg karnalitu kłodawskiego, zawierającego 12% KCl (w przeliczeniu na K_2O około 7,5%), 52% $NaCl$, 1,66% $MgSO_4$, 14,8% $MgCl_2$, 15,4% H_2O krystalizacyjnej i 1,2% części nierozpuszczalnych, zmieszano z 217 kg koncentratu apatytowego Kola zawierającego 39% P_2O_5 oraz dodano 55 kg piasku zawierającego 95% SiO_2 . Mieszaninę prażono w piecu obrotowym w temperaturze około 950°C, przy czym nastąpiło odpędzenie chlorowodoru i pary wodnej oraz odsublimerowanie chlorków potasowego i sodowego. Produkty te pochłonięto w wodzie, z której następnie wydzielono przez krystalizację około 100 kg chlorku potasowego wysokiej czystości, około 490 kg chlorku sodowego zawierającego około 4% KCl oraz około 280 kg technicznego stężonego kwasu solnego.

Spiek otrzymany z pieca obrotowego przeniesiono do pieca elektrycznego w celu stopienia, co nastąpiło w temperaturze około 1220°C. Stop wlano do strumienia przepływającej wody otrzymując około 400 kg termofosfatu zawierającego 24,3% P_2O_5 całkowitego, a w tym 24,3% P_2O_5 rozpuszczalnego zarówno w 2% kwasie cytryno-

wym jak i w kwaśnym cytrynianie amonowym. Termofosfat ten zawierał ponadto 2,3% Na_2O , 0,67% K_2O , 0,67% F , 1,5% Cl i 20,0% MgO .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeróbki soli potasowych zawierających magnez przez prażenie ich z surowcem fosforowym i piaskiem, znamienny tym, że mieszaninę soli potasowej typu karnalitowego piasku i surowca fosforowego praży się w temperaturze 900 — 1000° odbierając chlorowódor oraz sublimat stanowiący chlorki potasowy i sodowy a następnie produkt wyprażony stapia się i otrzymany stop poddaje szybkiemu schłodzeniu w celu wytworzenia termofosfatu w postaci drobnoziarnistego szkliva.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w mieszaninie surowców ustala się stosunek molowy P_2O_5 do MgO wynoszący około 1:2—3,5 oraz stosunek molowy MgO do SiO_2 wynoszący około 1:0,5—1.

Instytut Chemii Nieorganicznej

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy