



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.I.1962 (P 98 183)

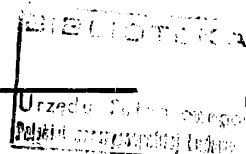
Pierwotność: _____

Opublikowano: 15.IX.1968

Kl. 12 I, 5/00

MKP C 01 d 5/00

UKD 661.833.52/
.53



Właściciel patentu: Sincat Societa Industriale Catanese S.p.A., Palermo
(Włochy)

**Sposób otrzymywania siarczanu potasowego lub siarczanu
potasowego i chlorku potasowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania K_2SO_4 lub K_2SO_4 i KCl z kainitu, karnalitu i ewentualnie sylwinitu.

Obróbkę kainitu w celu otrzymania samego K_2SO_4 prowadzi się zazwyczaj stosując kombinację procesów konwersji: kainit traktuje się ługiem macierzystym z następnego stadium produkcji siarczanu potasowego, w celu przekształcenia w pikromeryt. Otrzymany pikromeryt traktuje się wodą o temperaturze $45^\circ C$ w celu otrzymania siarczanu potasowego i ługów macierzystych, które zawraca się z powrotem do obróbki kainitu. Sposób ten nie jest jednak korzystny, ponieważ z dwóch cząsteczek kainitu $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ na jedną cząsteczkę K_2SO_4 zużywa się połowę jonów siarczanowych SO_4 , a pozostała ilość jest usuwana z produktami odpadowymi.

Ponadto w praktyce, jeżeli nie stosuje się kosztownych procesów odparowania, to prowadząc proces na drodze oczyszczania—flotacji kainitu, konwersji flotowanego kainitu w pikromeryt i wylugowania pikromerytu do siarczanu potasowego uzyskuje się K_2SO_4 z wydajnością nie przekraczającą 50%.

Wiadomo, że można podnieść zasadniczo wydajność K_2SO_4 z kainitu przez jednoczesne poddanie obróbce z kainitem również karnalitu i w razie potrzeby sylwinitu, które często występują łącznie z kainitem w złożu mineralnym. Ta połączona obróbka umożliwia uzyskanie wysokiej ogólnej

2

wydajności K_2O . Dalsza korzyść polega na możliwości stosowania zanieczyszczonych kainitem minerałów sylwinitowych, z których trudno jest, prowadząc ich obróbkę oddzielnie wyprodukować KCl wraz z K_2SO_4 o wysokim stopniu czystości.

Sposób według wynalazku umożliwia ekstrakcję większej ilości, około 73% siarczanów z minerału kainitowego i osiągnięcie wysokiej ogólnej wydajności (około 80%) K_2O . Poza tym umożliwia on obróbkę zanieczyszczonych minerałów sylwinitowych w celu otrzymania KCl o wysokim stopniu czystości. Dalszą korzyścią jest prowadzenie wszystkich stadiów procesu w temperaturze pokojowej.

Sposób według wynalazku, przedstawiony na schemacie, polega na tym, że minerał kainitowy ewentualnie zawierający również minerał sylwinitowy poddaje się flotacji. Następnie przeprowadza się, za pomocą solanki z reakcji podwójnej wymiany z poprzedniego cyklu, konwersję otrzymanego kainitu i ewentualnie sylwinitu, które wydzieli się z solanki w pikromeryt i KCl, po czym przeprowadza się reakcję podwójnej wymiany produktu konwersji z KCl w ilości potrzebnej do wytworzenia K_2SO_4 i solanki z reakcji podwójnej wymiany, przy czym tę ostatnią zawraca się do procesu konwersji. Na koniec ługuje się karnalit solanką z konwersji w celu otrzymania mieszaniny KCl i NaCl, które rozdziela się na drodze flotacji. KCl zawraca się do reakcji podwójnej

wymiany, albo uzyskuje jako końcowy produkt odpowiadający 60—62% K_2O , lub też częściowo zawraca i częściowo uzyskuje jako końcowy produkt.

Minerał kainitowy wzbogaca się przez flotację, prowadzoną w znany sposób. Jeżeli w złożu kainitowym znajduje się również sylwinit, zamiast wzbogacać go oddzielnie, co byłoby trudne i kosztowne ze względu na obecność kainitu, można flotować go łącznie z minerałem kainitowym w tym samym urządzeniu do wzbogacania.

Stosunek K_2O w sylwincie do K_2O w kainicie może wynosić 0—1.

Sposób według wynalazku przynosi następujące korzyści: stosowanie dwóch urządzeń flotacyjnych zamiast normalnie stosowanych trzech urządzeń oraz odzyskanie dużej ilości K_2O . Przy oddzielnej flotacji minerału sylwinitowego zanieczyszczonego kainitem otrzymuje się mniejszą ogólną wydajność K_2O , ponieważ co najmniej K_2O z kainitu traci się wraz z odpadami z flotacji.

Solankę z reakcji podwójnej wymiany, otrzymaną z poprzedniego cyklu produkcji, stosuje się do konwersji kainitu lub flotowanej mieszaniny obu minerałów, kainitu i sylwinitu, w pikromeryt i KCl, prowadzonej w temperaturze 25°C. Sylwinit wprowadzony razem z kainitem pozostaje niezmieniony, ponieważ solanka konwersyjna jest w równowadze z KCl.

Stosunek solanki w reakcji podwójnej wymiany do kainitu dobiera się tak, żeby otrzymać zawsze taką samą ilość pikromerytu z ostatniego stadium reakcji podwójnej wymiany.

Zwiększanie się podczas konwersji koncentracji $MgCl_2$ w solance sprzyja wytrącaniu KCl, co powoduje zmniejszenie w solance zawartości potasu.

Cała ilość KCl, wprowadzona w postaci sylwinitu z kainitem i wykrystalizowana z solanki jest zawarta w utworzonym pikromerycie. Nieprzekształcony kainit może być obecny tylko w przypadku niekompletnej konwersji.

Mieszaninę pikromerytu, KCl i ewentualnie nieprzekształconego kainitu, jeżeli został niecałkowicie skonwertowany w poprzednim stadium, odpowiednią skorygowaną przez KCl z flotacji karnalitu, miesza się w temperaturze 25°C z wodą, w ilości odpowiedniej do rozpuszczenia obecnego $MgCl_2$. Reakcja podwójnej wymiany prowadzi do wytworzenia K_2SO_4 pochodzącego z potasu w kainicie, potasu w karnalicie i z potasu w sylwincie, jeżeli sylwinit jest obecny, i z solanki, która po zawróceniu do obiegu znowu działa na kainit i sylwinit, o ile ten ostatni znajduje się w stadium konwersji.

Ługi macierzyste pochodzące z obróbki kainitu (solanka z konwersji) ługuja nieco surowego karnalitu w temperaturze 25°C. Stały produkt pochodzący z ługowania i składający się z KCl i NaCl przed zastosowaniem w reakcji podwójnej wymiany, lub gdy znajduje się w nadmiarze przed częściowym wydzieleniem jako produkt handlowy doprowadza się przez flotację do stężenia 60—62% K_2O . Karnalitowe ługi macierzyste skierowuje się do produktów odpadowych.

Operacja ługowania pozwala na odzyskanie potasu z solanki z konwersji, podnosząc w ten sposób wydajność K_2O w całym cyklu produkcyjnym oraz wytworzenie wysokoprocentowego technicznego chlorku potasowego pochodzącego z wylugowania samego karnalitu.

Należy przy tym mieć na uwadze, że KCl, który otrzymuje się przez ługowanie karnalitu ługami macierzystymi pochodzącymi z obróbki kainitu, może być obecny w wystarczającej ilości do przeprowadzenia reakcji podwójnej wymiany w cyklu operacyjnym kainit — K_2SO_4 . Dlatego, jeżeli kainit, co ma często miejsce w rudach, występuje łącznie z sylwinitem, to KCl otrzymany z ługowania karnalitu może być w nadmiarze o ilość KCl otrzymaną z sylwinitu, którą można odprowadzić jako gotowy produkt przemysłowy.

Wynalazek wyjaśniają podane niżej przykłady, nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Otrzymywanie samego siarczanu potasowego przy zastosowaniu kainitu i karnalitu:

Konwersja kainitu w pikromeryt. 100 g kainitu, flotowanego do 90% czystości traktuje się 172 g solanki z reakcji podwójnej wymiany pochodzącej z poprzedniego cyklu produkcyjnego, o składzie podobnym do składu solanki otrzymanej w dalszym ciągu niniejszego przykładu. Otrzymuje się 87 g stałego produktu konwersji (18% kainitu, 17% sylwinitu i 65% pikromerytu) oraz 185 g pikromerytowego ługu macierzystego o następującym składzie w procentach wagowych: K — 3,4, Mg — 4,71, Na — 2,12, Cl — 16,45, i SO_4 — 4,92.

Reakcja podwójnej wymiany (pikromeryt — KCl). 87 g stałego produktu konwersji o składzie: 18% kainitu, 17% sylwinitu i 65% pikromerytu dodanych do 24,4 g KCl traktuje się 108,4 g H_2O w ciągu 3-ch godzin w temperaturze 25°C. Otrzymuje się 47,5 g K_2SO_4 zawierającego 43,36% K i 172 g solanki z reakcji podwójnej wymiany o następującym składzie procentowym: K — 7,7, Mg — 2,84, Cl — 12,13 i SO_4 — 4,33, którą zawraca się z powrotem do traktowania kainitu.

Ługowanie karnalitu — 185 g ługów macierzystych pikromerytowych pochodzących z procesu konwersji, stosuje się do ługowania 112,4 g surowego karnalitu o zawartości 11,8% K_2O . Tworzy się 64,2 g mieszaniny KCl — NaCl o zawartości 25,2% K_2O ; przez flotację otrzymuje się 24,4 g KCl, który zawraca się z powrotem do obiegu. Końcowa solanka karnalitowa w ilości 233,2 g ma następujący skład procentowy wagowy: K — 1,65, Mg — 6,7, Na — 0,57, Cl — 19,4 i SO_4 — 3,99. Ogólna wydajność 77% obliczona jako stosunek K_2O w otrzymanym produkcie do K_2O w produktach wyjściowych.

$$\frac{K_2O \text{ (siarczan potasowy)}}{K_2O \text{ (kainit)} + K_2O \text{ (karnalit)}} = 0,77$$

Przykład II. Otrzymywanie K_2SO_4 i KCl przy użyciu kainitu z sylwinitem i karnalitu: Konwersja kainitu z sylwinitem do pikromerytu. Mieszaninę 124,4 g minerału kainitowego i sylwinitowego wzbogaca się przez flotację. Otrzymany produkt, o składzie 72,35% kainitu, 19,61% sylwinitu i 8,04% NaCl traktuje się 172 g solanki

z reakcji podwójnej wymiany z poprzedniego cyklu. Powstaje 111,4 g stałego produktu konwersji zawierającego 14,06% kainitu, 35,18% sylwinitu, 50,76% pikromerytu oraz 185 g pikromerytowego ługu macierzystego o następującym wagowym składzie procentowym: K — 3,4, Mg — 4,71, Na — 2,12, Cl — 16,45, i SO_4 — 4,92.

Reakcja podwójnej wymiany (pikromeryt — KCl), 111,4 g stałego produktu konwersji o zawartości 14,06% kainitu, 35,18% sylwinitu i 50,76% pikromerytu traktuje się 108,4 g H_2O w ciągu 3-ch godzin w temperaturze 25°C. Otrzymuje się 47,5 g K_2SO_4 zawierającego 43,36% K i solankę z reakcji podwójnej wymiany w ilości 172 g o wagowym składzie procentowym: K — 7,7, Mg — 2,84, Cl — 12,13 i SO_4 — 4,33, którą zwraca się z powrotem do obiegu do traktowania kainitu.

Ługowanie karnalitu — 185 g pikromerytowych ługów macierzystych pochodzących ze stadium konwersji kainitu stosuje się do ługowania 112,4 g surowego karnalitu o zawartości 11,8% K_2O . Tworzy się 64,2 g mieszaniny NaCl-KCl o zawartości 25,2% K_2O . W wyniku flotacji otrzymuje się 25,8 g 95-procentowego KCl, który odprowadza się jako gotowy produkt. Końcowa solanka karnalitowa, w ilości 233,2 g, ma następujący wagowy skład procentowy: K — 1,65, Mg — 6,7, Na — 0,57, Cl — 19,4 i SO_4 — 3,99. Ogólna wydajność 81,2%.

K_2O (siarczan potasowy + K_2C (chlorek potasowy))
 K_2O (sylwinit) + K_2O (kainit) + K_2O (Karnalit)
 = 0,812

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarczanu potasowego lub siarczanu potasowego i chlorku potasowego

przez łączną obróbkę minerałów kainitowych i karnalitowych, ewentualnie z sylwinitowym, **znamienny tym**, że minerał kainitowy, ewentualnie łącznie z minerałem sylwinitowym poddaje się flotacji oddzielając w ten sposób kainit i ewentualnie sylwinit od większej ilości chlorku sodowego, który pozostaje w odpadach, następnie kainit lub kainit i sylwinit zadaje się solanką z reakcji podwójnej wymiany, pochodzącą z poprzedniego cyklu operacji, w celu przeprowadzenia konwersji kainitu w pikromeryt i oddziela mieszaninę pikromerytu i KCl od pikromerytowego ługu macierzystego, po czym oddziela się pikromeryt i KCl ewentualnie z dodatkiem KCl pochodzącego z ługowania karnalitu i oddzielonego na drodze flotacji od NaCl i działa na nie wodą, otrzymując K_2SO_4 i solankę z reakcji podwójnej wymiany, przy czym oddziela się K_2SO_4 od solanki zwracanej do procesu konwersji, a pikromerytowym ługiem macierzystym ługuje się surowy karnalit, otrzymując stałą mieszaninę NaCl-KCl, którą poddaje się flotacji uzyskując KCl, który odprowadza się jako produkt końcowy, albo zwraca w całości lub częściowo do reakcji podwójnej wymiany jako dodatek do pikromerytu i KCl.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę poddaje się minerały w których stosunek K_2O sylwinitu do K_2O karnalitu wynosi 0—1.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że do reakcji podwójnej wymiany wprowadza się KCl pochodzący z minerału sylwinitowego poddanego flotacji.

