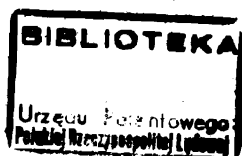


Co1d 3/08



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44540

126,3/08
Kl. 12-1, 13

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin*)

Berlin-Adlersdorf, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób przerabiania karnalitowych soli mineralnych bez odrzucania ługów końcowych

Patent trwa od dnia 4 września 1958 r.

Pierwszeństwo: 12 czerwca 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Istnieje szereg metod, o różnych odmianach przerabiania mineralnych soli potasowych pochodzenia oceanicznego, zawierających chlorek magnezowy (i wapniowy), zwłaszcza znaczne ilości karnalitu. Niektóre dzięki znaczeniu gospodarczemu zrealizowano w skali technicznej i częściowo znowu porzucono. Przy wszystkich dotychczasowych metodach przerobu odpadały znaczne ilości ługów, zawierających $MgCl_2$, KCl , $NaCl$ i $MgSO_4$. Jeżeli spuszczano je do rzek lub górskich rozpadlin, to powstały znaczne straty chlorku potasowego. Wyrzekano się zarazem otrzymywania co raz bardziej przybierającego na wartości biszofitu lub wielkich ilości jeszcze bardziej cennego kizarytu. Odprowadzanie ługów końcowych do rzek prowadziło poza tym do

silnego zasolenia rzek, co przy stale wzrastającej ilości ługów budziło obawy znacznych szkód gospodarczych. Również wprowadzenie ługów końcowych do rozpadlin górskich jest niekorzystanie ze względów geologiczno-morfologicznych.

Przy dotychczas sporadycznie prowadzonym frakcjonowanym odparowywaniu takich ługów, do których należą także ługi potasowo-magnezowe, wzbogacone poprzez karnalit, wydziela się większa lub mniejsza część rozpuszczonych soli ubocznych: sól kamienna, karnalit i duże ilości kizerytu lub siarczanowych soli podwójnych. Mieszaninę można było częściowo doprowadzić z powrotem do procesu przeróbki karnalitu, a częściowo musiała być usunięta z pozostałością. W najlepszym przypadku otrzymywano stosunkowo ubogi w alkalia roztwór chlorku magnezowego tak zwany ług końcowy, który w celu otrzymania biszofitu trzeba by-

*)Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest prof. Dr Fritz Serovy.

to najpierw uwolnić od pozostałego siarczanu magnezowego przez dodanie soli wapniowych, a następnie odparować w wysokiej temperaturze. Przeprowadzano to dotychczas w pan-
niach, podnosząc temperaturę do około 160°C. Próbowano też otrzymać krystalizowany biszofit przez odparowywanie w próżni, z odzyskiwaniem ciepła w nieco niższych temperaturach — maksymalnie w temperaturze 140°C. W obu przypadkach był więc potrzebny znaczny nakład ciepła, który w wymienionym zakresie temperatur możliwy był tylko przy zastosowaniu pary o wysokiej prężności.

Przy stale wzrastających ilościach przerabianych karnalitowych soli mineralnych, zwłaszcza mieszanych soli surowych, rezygnowano w znacznym stopniu z kosztownego odparowywania. Wielokrotnie głównym punktem problemu była kwestia ługów końcowych, którą zamierzano rozwiązać przez wybudowanie kanału do morza. Tym samym rezygnowano z odzyskiwania chlorku potasowego, zawartego w ługach, w ilościach odpowiadających stosunkom równowagi. Wydajności spadły znacznie w zależności od zawartości chlorku magnezowego w ługach końcowych i były o wiele niższe od wydajności uzyskiwanych w zwykłym przerobie sylwinitu i soli twardej. Wreszcie tracono również w ługach znaczne ilości $MgSO_4$.

Stwierdzono, że przy przerobie karnalitowych soli mineralnych można radykalnie rozwiązać problem ługów końcowych i straty potasu znacznie obniżyć, to znaczy ograniczyć je do nieuniknionych strat w pozostałości i w szlamie. Zamiał dotąd stosowanego zimnego lub gorącego roztworu rozkładającego do „gorącego ługowania”, ewentualnie ługu rozpuszczającego do całkowitego rozpuszczenia karnalitu, stosuje się jako rozpuszczalnik roztwór końcowy o stale zmniejszającej się zawartości chlorowodoru aż do praktycznie wolnego od HCl , który otrzymuje się przy procesie wysalania za pomocą chlorowodoru ługu macierzystego z krystalizacji soli potasowej.

W ten sposób można gospodarę wodną procesu praktycznie uregulować tak, że unika się wszelkiego odrzucania ługów i zostaje zapewniona przeróbka równorzędna procesowi przerobu sylwinitu i soli twardej, z możliwymi w nim dużymi wydajnościami.

Dalej stwierdzono, że przy wspomnianym procesie wysalania oprócz znanego oddzielania chlorków metali alkalicznych od chlorków metali ziem alkalicznych można również oddzielić

rozpuszczony w ługach macierzystych siarczan magnezowy. Wydziela się on w sposób według wynalazku, w odpowiednim stadium procesu jako kizeryt.

Nie można było przewidzieć, że w warunkach temperatur i stężeń, które należy przestrzegać przy oddzielaniu chlorków metali ziem alkalicznych, procesy, które w znanym układzie $MgSO_4 - HCl - H_2O$ przebiegają specyficznie, zależnie od temperatur i stężeń, będą oddziaływać korzystnie na cały proces. Jak stwierdzono w procesie wysalania biszofitu z chwilą osiągnięcia granicy nasycenia dla siarczanu magnezowego w temperaturze poniżej 30°C zachodzi przemiana według równania $MgSO_4 + 2HCl \rightleftharpoons MgCl_2 + H_2SO_4$, przy czym dodatkowo wydziela się biszofit. Tworzący się kwas siarkowy reaguje w procesie usuwania chlorowodoru, w temperaturze powyżej 40°C, zwłaszcza w temperaturze 90°C, z obecnym jeszcze $MgCl_2$, dając znowu $MgSO_4$ i wydziela się po osiągnięciu granicy nasycenia w zależności od ustalającej się w sposób ciągły nie stałej równowagi w roztworze, wyłącznie jako kizeryt. Przez to nie następujące trudności oddzielenie chlorków od siarczanów zaoszczędza się wyżej wspomnianego procesu wytrącania siarczanu magnezowego za pomocą soli potasowych i oddzielania tworzącego się siarczanu wapniowego.

Wszystkie części procesu przebiegają w wymaganym w sposób według wynalazku zakresie temperatur między 0° i 100°C. Nie potrzebna jest zatem także przy odpędzaniu chlorowodoru wysokoprężna para, lecz wyłącznie tania para odlotowa, np. z urządzeń do wytwarzania energii całego zakładu. Prócz tego w obiegu kołowym obok ciepła do ogrzewania roztworu potrzeba tylko ciepła odparowywania wprowadzanego chlorowodoru i małych ilości wody, zależnie od ciśnień cząsteczkowych nad roztworem, gdy w normalnym procesie odparowywania musiano w celu otrzymania stałych soli odparować całą wodę ługu macierzystego, aż do wody krystalizacyjnej biszofitu. Można przy tym liczyć, że przy odparowywaniu całej wody osiąga się oszczędność w kaloriach co najmniej 35% oczywiście w ostatnim przypadku w razie odzyskiwania ciepła odpowiednio mniej.

Odpędzanie chlorowodoru, po wysoleniu biszofitu, przebiega według znanego sposobu.

Otrzymywane pozostałości, zawierające sól kuchenną i kizeryt można także za pomocą kwasu solnego, np. 12%-owego, przerobić na zdolny do reakcji siarczan magnezowy. Daje się on mia-

nowicie za pomocą kwasu solnego z pozostałości, bez naruszania soli kuchennej i tworzenia się soli podwójnej i przy dalszym doprowadzeniu chlorowodoru w temperaturach powyżej 40°C wydzielić jako kizeryt. W temperaturach poniżej 30°C powstaje, jak wspomniano wyżej, po osiągnięciu granicy nasycania, kwas siarkowy z wydzieleniem biszofitu. W połączeniu ze sposobem wysalania ługu macierzystego byłoby możliwe w ten sposób otrzymanie całego kizerytu z surowej soli. Tym samym problem przemycania i ługów zostaje radykalnie rozwiązany. Ługi macierzyste z rozpuszczania karnalitu można przed ich wysoleniem odbromować, gdyż chlorowódz w reakcji fotochemicznej wydziela w niewielkich ilościach wolny brom z obecnych bromków.

Znaczenie sposobu według wynalazku polega na umożliwieniu przeróbki karnalitowych soli mineralnych pochodzenia oceanicznego bez wszelkiego odrzucania ługów końcowych, na znacznym zwiększeniu wydajności chlorku potasowego aż do 93% i wyżej oraz na poprawieniu jakości produktów ubocznych, otrzymywanych przez selektywne oddzielanie, a mianowicie biszofitu i kizerytu — cennych materiałów podstawowych przemysłu soli potasowych.

Przykład. Ług krystalizacyjny, otrzymywany jako ług macierzysty przy normalnym rozpuszczaniu karnalitu, stanowi przy najkorzystniejszym składzie roztwór równowagi Q Vant Hoff'a, zawierający nieco ponad 300 g/litr $MgCl_2$ w temperaturze 20°C. Zawartość chlorku potasowego wynosi około 40 g/litr. Ług macierzysty dopływa do naczynia I. Pobiera on tam w temperaturze 20°—30°C niewielkie ilości resztkowego HCl , zawarte w gazie uchodzącym z włączonego dalej naczynia II oraz ze strumienia powietrza dochodzącego z urządzenia kondensacyjnego VI. Udaje się tym samym oddzielić w sposób pewny gaz obojętny.

Z naczynia I roztwór, zawierający maksymalnie 1% HCl , przechodzi do naczynia II. W naczyniu tym, pod wpływem dodatku dających się regulować ilości chlorowodoru z przestrzeni parowej włączonego dalej naczynia III i pewnej ilości stężonego kwasu solnego z przelewu odbieralnika urządzenia kondensacyjnego VI, następuje całkowite wysolenie chlorków metali alkalicznych. Natomiast siarczan magnezowy pozostaje, przy zastosowanym stężeniu około 12% HCl , w stanie rozpuszczonym. Osad usuwa się w sposób ciągły w oddzielaczach soli, odsącza i przeprowadza do naczyń V lub VII.

Roztwór z naczynia II, prawie wolny od chlor-

ków metali alkalicznych, przepływa do następnego naczynia III. Do naczynia tego doprowadza się ubogi w wodę chlorowódz z przestrzeni parowej włączonego dalej naczynia do odpędzania IV po przejściu przez odbieralnik urządzenia kondensacyjnego VI. Przy silnym chłodzeniu do temperatury pokojowej lub niższej zachodzi daleko idące wysolenie technicznie czystego biszofitu. Usuwa go się tak jak poprzednio chlorki, w sposób ciągły w oddzielaczach soli i odsącza. Tak wysolony roztwór zawiera jeszcze około 60 g/litr $MgCl_2$. Siarczan magnezowy pozostaje tym razem w roztworze. Jeśli granica nasycenia zostaje osiągnięta, wówczas zachodzi odpowiednia przemiana z chlorowodem na chlorek magnezowy i kwas siarkowy, z wydzieleniem biszofitu.

Roztwór z naczynia III przepływa z kolei do naczynia IV, którego zawartość podgrzewa się do temperatury 95°C lub wyższej ciepłem z obiegu. Wydziela się przy tym chlorowódz aż do stężenia około 17%, odpowiadającego zawartości pozostałego chlorku magnezowego w roztworze. Uchodzącą mieszaninę gazów, która obok niewielkich ilości pary wodnej zawiera głównie chlorowódz, doprowadza się do odbieralnika urządzenia kondensacyjnego VI. Zwiększa on tam stężenie kwasu solnego i przewodzi stamtąd do naczynia do wysalania III.

Kwas siarkowy utworzony ewentualnie w naczyniu III przechodzi w wysokiej temperaturze w naczyniu IV z powrotem w $MgSO_4$ i wydzielą się, po osiągnięciu granicy nasycenia, wyłącznie jako kizeryt oddziela się w oddzielaczu soli.

Gorący kwaśny roztwór ubogi w HCl , przechodzi z naczynia IV do naczynia V. W naczyniu tym reszta chlorowodoru zostaje w temperaturze 90° — 100°C prawie całkowicie wypędzona przez ciągłe dodawanie większych regulowanych ilości karnalitowych soli mineralnych i ewentualnie chlorków metali alkalicznych wytrąconych w naczyniu II. W celu przyspieszenia tego procesu można przepuszczać słaby strumień powietrza.

Uchodząca mieszanina gazów przechodzi do urządzenia kondensacyjnego VI z chłodnicą zwrotną, gdzie daje bardziej lub mniej stężony kwas solny. Kwas ten wzbogaca się ubogim w wodę chlorowodem, odpędzanym z naczynia IV, aż do najwyższego stężenia w panujących warunkach i oddaje nadmiar chlorowodoru do naczynia III. Utworzony na skutek zwiększania objętości nadmiar stężonego kwasu solnego prowadzi się do naczynia II, gdzie uczestniczy on w wysalaniu chlorków metali alkalicznych.

Mieszanie roztworu i soli prowadzona z naczynia V do naczynia VI zawiera jeszcze powyżej 1% HCl w fazie ciekłej i zostaje zubożona drobno zmielonym kamieniem wapniowym.

Dalszą przeróbką na sole potasowe przeprowadza się w znany sposób, otrzymując roztwór krystalizacyjny, odprowadzany z powrotem do działu wysalania. Tym samym obieg kołowy zostaje zamknięty.

Pozostałość i szlam z rozpuszczania na gorąco traktuje się w jednym lub kilku naczyniach, zaopatrzonych w dna sitowe, kwasem solnym o zawartości ponad 12% HCl z pobocznego działu urządzenia kondensacyjnego VI, prowadzonym współprądowo lub przeciwprądowo. Kizeryt rozpuszcza się — przy korzystnym wpływie przebiegającego jednocześnie uwodnienia — aż do stężenia około 200 g/litr $MgSO_4$ w temperaturze pokojowej. Sól kuchenna i inne składniki uboczne, anhydryt, glinika itd. zostają tylko w nieznacznym stopniu naruszone. Nie tworzą się też sole podwójne. Po doprowadzeniu ubożego w wodę chlorowodoru z przestrzeni parowej odbieralnika urządzenia kondensacyjnego VI wysala się, przy wykorzystaniu znacznych ilości ciepła kondensacyjnego, w temperaturze ponad $40^{\circ}C$ czysty, drobnoziarnisty kizeryt, który oddziela się w oddzielaczach soli i odsacza. Pozostały roztwór wykazuje, w temperaturze $40-60^{\circ}C$ i przy najwyższym możliwym do osiągnięcia stężeniu HCl , zawartość $MgSO_4 = 100$ g/litr.

Roztwór prowadzi się do naczynia IV urządzenia do wysalania karnalitowych ługów macierzystych, gdzie w obecności rozpuszczonego chlorku magnezowego i pod wpływem wyższych temperatur ponad $90^{\circ}C$ wydziela się dalsza ilość czystego kizerytu. Uchodzący chlorowódor prowadzi się z powrotem, czym zamyka się obieg kołowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przerabiania karnalitowych soli mineralnych bez odrzucania ługów końcowych, znamieny tym, że rozkład i rozpuszczenie karnalitu przeprowadza się w obiegu kołowym roztworu końcowego otrzymywanego przy

procesie wysalania ługu macierzystego, jako rozpuszczalnika i chlorowodoru, za pomocą roztworu, który pozostaje po wysoleniu ługu macierzystego z przeróbki karnalitu i który zawiera mało chlorowodoru, lecz dużo chlorku magnezowego, przy czym wspomniany ług macierzysty z rozkładu i rozpuszczania karnalitu poddaje się stopniowo przeprowadzanemu procesowi wysalania za pomocą chlorowodoru, przy którym po znanych selektywnym oddzielaniu chlorków metali alkalicznych od chlorków metali ziem alkalicznych, zwłaszcza chlorku magnezowego, odpędza się chlorowódor przez ogrzanie otrzymanego roztworu i wydziela nagromadzony siarczan magnezowy z ługu macierzystego lub z roztworu pozostałego po przeróbce pozostałości, jako kizeryt, a odpędzanie chlorowodoru przeprowadza w urządzeniu kondensacyjnym z chłodnicą zwrotną oraz odbieralniku do wzbogacania chlorowodoru, przez co uzyskuje się chlorowódor ubogi w wodę do procesu wysalania, a można odprowadzać ubogi w chlorowódor gaz obojętny, przy czym przez doprowadzenie karnalitowych soli mineralnych wypędza się chlorowódor z pozostałościowego roztworu aż do poniżej 1% HCl , przy czym następuje rozkład i rozpuszczanie na gorąco karnalitu, a następnie mieszanie roztworu i soli, po zubożeniu drobno zmielonym kamieniem wapniowym przerabia się według znanych sposobów na sole potasowe, a ług macierzysty prowadzi z powrotem do wysalania.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że pozostałość w ługu macierzystym przerabia się na czysty kizeryt w procesie prowadzonym równolegle i połączonym z procesem wysalania ługów macierzystych i odpędzania chlorowodoru albo w samoistnie prowadzonym procesie z kołowym obiegiem rozpuszczalnika i chlorowodoru.

Deutsche Akademie der
Wissenschaften zu Berlin

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

