

CO1d 5/06



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47729

12.6.5/06

Kl. ~~12.1.4~~

Kl. internat. C 01 d

Sincat — Soc. Industriale Catanese S. p. A.*)

Palermo, Włochy

Sposób przeróbki minerałów kainitowych

Patent trwa od dnia 23 czerwca 1962 r.

Pierwszeństwo: 28 czerwca 1961 r. dla zastrz. 1—4 (Włochy)

Przedmiotem wynalazku jest sposób przeróbki minerałów kainitowych w celu otrzymania siarczanu potasowego i/lub chlorku potasowego.

Znane sposoby mokrej przeróbki kainitu w celu otrzymania soli potasowych i/lub magnezowych są ograniczone przez niemożliwe do osiągnięcia w praktyce stany równowagi, które wynikają z teorii układów solnych zawierających sześć składników: K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , H_2O (J. D'Ans; Die Losungsgleichgewichte der System der Salze Ozeanischer Salzablagerungen, Berlin 1933).

Świadczy o tym fakt, że stałe równowagi podane przez Autenrietha (Neue für die Kalirch-salze Verarbeitung etc. Kali und Steinsalz 1955, zeszyt 11) odnoszą się do czasu reakcji 15 dni.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Alberto Scarfi i Emanuele Gugliotta.

W wielu mokrych sposobach przeróbki kainitu jako pierwszą fazę stosuje się przemianę kainitu jako $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ w szenit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Przemianę tę prowadzi się przez działanie na kainit wodą lub solanką pozostałą z poprzedniego cyklu przeróbki kainitu.

Podczas omawianego procesu faza wodna stopniowo wzbogaca się w chlorek magnezowy z kainitu. Szybkość przemiany silnie obniża się wraz ze wzrostem stężenia chlorku magnezowego w fazie wodnej i praktycznie spada do zera dla stężeń chlorku magnezowego bliskich tym, które odpowiadają stanom równowagi przemiany.

Szybkość rozpuszczania się kryształów kainitu obniża się dodatkowo, jeżeli proces prowadzi się z surowym minerałem kainitowym, który zawiera chlorek sodowy. Chlorek sodowy rozpuszcza się szybciej niż kainit, co powoduje wzrost stężenia jonów chlorkowych, a tym samym ob-

niżenie rozpuszczalności kainitu w następstwie prawa działania mas.

Z powyższego względu wszystkie znane sposoby przeróbki kainitu przewidują wstępne wzbogacanie surowego minerału kainitowego przez oddzielenie większej części zawartego w nim chlorku sodowego. Wzbogacanie polega zwykle na flotacji. Powoduje ono poważne koszty i pociąga za sobą znaczne straty potasu.

Wskutek niemożności osiągnięcia w praktyce przemysłowej teoretycznego stanu równowagi, wydajność w przeliczeniu na potas w procesach przeróbki kainitu jest znacznie niższa od wydajności przewidywanej przez teorię. Na przykład proces, który daje największą teoretyczną wydajność siarczanu potasu, polegający na reakcji między kainitem i sylwitem w obecności wody (według znanych metod) pozwala na uzyskanie w praktyce wydajności około 72%-owej w porównaniu do 83,18%-owej wydajności obliczonej teoretycznie.

Ponieważ trudność osiągnięcia równowagi jest związana z właściwościami strukturalnymi kryształu kainitu, nie można oczekiwać istotnego postępu od wpływu takich czynników jak przeciwną, mieszanie, temperatura reakcji, stopień rozdrobnienia itp.

Obecnie stwierdzono według wynalazku, że jeżeli poddać kainit obróbce cieplnej przed zastosowaniem któregoś z procesów przeróbki mokrej, staje się możliwe nie tylko szybkie osiągnięcie stanów równowagi teoretycznej takich jak np. stan równowagi przemiany kainitu w szenit, lecz także osiągnięcie stanów równowagi niestabilnych w tychże przemianach, które to stany są bardziej korzystne z punktu widzenia wydajności potasu, a także staje się możliwe stosowanie surowego minerału kainitowego o wysokiej zawartości chlorku sodowego, z wynikiem tak samo dobrym, jak przy stosowaniu kainitu wzbogaconego.

Obróbka termiczna niszczy strukturę krystaliczną minerału przez częściowe lub całkowite odwodnienie i umożliwia osiągnięcie w roztworze równowag korzystnych z punktu widzenia wydajności potasu przewidywanych przez teorię dotyczącą mieszanin KCl i $MgSO_4$.

Minerał kainitowy musi być poddany aktywacji termicznej według wynalazku w temperaturze powyżej $70^{\circ}C$. Im wyższa jest temperatura aktywacji, tym krótszy czas potrzebny do osiągnięcia pożądanego stopnia odwodnienia.

Doskonałe wyniki osiągnięto w procesie rozkładu kainitu na szenit przez poddanie wstępnej obróbce cieplnej minerału kainitowego zło-

żonego z 65% kainitu i 35% chlorku sodowego i rozdrobnionego tak, aby przechodził przez sito o oczkach 4,7 mm, w piecu obrotowym z bezpośrednim ogrzewaniem płomieniowym w temperaturze $130-190^{\circ}C$ i w czasie rzędu 5–20 minut. Jak stwierdzono, w tych warunkach zostaje odpędzone około jednej czwartej wody krystalizacyjnej zawartej w kryształach kainitu bez znacześniejszych strat HCl . Wielkość i kształt ziarna pozostają praktycznie bez zmiany: kryształ kainitu staje się nieprzezroczysty z powodu drobnych pęknięć widocznych pod mikroskopem.

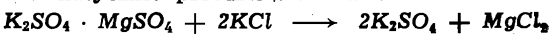
Obok pieców obrotowych, dobre cieplne warunki aktywacji osiągnięto stosując piece fluidalne. Dobre wyniki uzyskuje się także w innych piecach, np. wielopoziomowych.

Doskonałe rezultaty osiągnięto przez jednocześnie rozdrabnianie (zawsze do wielkości ziaren przechodzących przez sito o wymiarach oczek 4,7 mm) i przez aktywację w młynie obrotowym typu „Aerofall“ o zamkniętym układzie gorącego powietrza w temperaturze $150-190^{\circ}C$.

Wynalazek objaśniono poniżej za pomocą kilku przykładów przemiany kainitu w szenit, w której na minerał kainitowy działa się solankami pozostałymi z dwóch znanych procesów: procesu wymiany podwójnej i procesu wymiany kombinowanej.

Podane przykłady nie ograniczają zakresu wynalazku. Proces wymiany podwójnej w przeróbce kainitu opiera się na wykorzystaniu kainitu i chlorku potasowego do produkcji siarczanu potasowego.

Istotę procesu można określić następująco: Pierwsza faza procesu polega na wytwarzaniu siarczanu potasowego: mieszaninę szenitu i chlorku potasowego otrzymaną w drugiej fazie traktuje się w temperaturze $20-35^{\circ}C$ dodatkową ilością chlorku potasowego w obecności wody. Zachodzi przy tym reakcja podwójnej wymiany między chlorem potasowym i siarczanem magnezowym zawartym w szenicie, którą można schematycznie przedstawić równaniem:



Otrzymuje się stały siarczan potasowy, podczas gdy chlorek magnezowy pozostaje w stanie rozpuszczonym w solance, którą nazwano „solanką z podwójnej wymiany“.

Druga faza procesu polega na wytwarzaniu mieszaniny szenitu i chlorku potasowego: wzbogacony minerał kainitowy zawierający mniej niż 10% $NaCl$ traktuje się w temperaturze $20-30^{\circ}C$ solanką z podwójnej wymiany pocho-

dzącą z fazy pierwszej. Kainit przechodzi przy tym w szenit, wytrąca się jednocześnie pewna ilość KCl, gdyż wzbogacanie solanki w $MgCl_2$, będące wynikiem przemiany kainitu powoduje stan przesylenia solanki w KCl. Otrzymuje się mieszaninę szenitu i KCl, która jest dalej przetwarzana w fazie pierwszej, oraz solankę zwaną solanką szenitową.

W praktyce według znanych sposobów nie jest możliwe osiągnięcie całkowitej przemiany kainitu w szenit, tak że stopień podwójnej wymiany (stopień I) prowadzi się w obecności kainitu, a to pociąga za sobą obniżenie wydajności potasu z całego procesu.

Pierwszy przykład dotyczy przemiany kainitu wzbogaconego przez flotację, zaś drugi przemiany kainitu surowego.

Przykład I. 104,98 g koncentratu kainitowego (100 g kainitu i 4,98 g NaCl), otrzyma-

$$\text{Wydajność przemiany} = \frac{\text{Potas w KCl} + \text{Potas w szenicie}}{\text{Potas w wyjściowym kainicie} + \text{Potas w solance z podwójnej wymiany}} = 85,18\%$$

Jeśli ten sam minerał kainitowy, lecz nie poddany uprzednio obróbce cieplnej użyje się jako surowiec w tej samej reakcji przemiany w identycznych warunkach, z tą tylko różnicą, że czas reakcji przedłuży się do 5 godzin, to pozostanie 31,38 g nieprzereagowanego kainitu, a wydajność potasu wyniesie tylko 74,77%.

Korzyści wynikające ze sposobu według wynalazku są więc następujące: wzrost wydajności przemiany z 74,77% do 85,18% oraz całkowite wykorzystanie kainitu przy jednoczesnym skróceniu czasu przemiany z 5 do 2 godzin.

Przykład II. Jeżeli proces prowadzi się z surowym kainitem, otrzymuje się następujące rezultaty:

153,85 g surowego kainitu zawierającego 65% kainitu i 35% chlorku sodowego, o ziarnach

$$\text{Wydajność przemiany} = \frac{\text{Potas w KCl} + \text{Potas w szenicie}}{\text{Potas w wyjściowym kainicie} + \text{Potas w solance z podwójnej wymiany}} = 83,80\%$$

Jeśli jednak ten sam minerał kainitowy, lecz nie poddany uprzednio obróbce cieplnej użyje się jako surowca w tej samej reakcji przemiany w identycznych warunkach z tą tylko róż-

nego przez flotację surowego minerału kainitowego o składzie 65% kainitu i 35% NaCl, o ziarnach przechodzących przez sito o oczkach 0,59 mm i zatrzymywanych przez sito o oczkach 0,06 mm poddaje się obróbce cieplnej przez 10 minut w temperaturze 150°C w piecu obrotowym z bezpośrednim ogrzewaniem płomieniowym. Ogrzewanie powoduje stratę 5,51% ciężaru minerału kainitowego.

Uaktywniony produkt poddaje się następnie działaniu 159,54 g solanki z podwójnej wymiany o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: K 7,61%, Mg 2,81%, Na 0,36%, Cl 12,48%, SO_4 4,30%, H_2O 72,43%. Po dwugodzinnym mieszaniu w temperaturze 25°C tworzy się 92,03 g osadu złożonego z 74,30 g szenitu i 17,73 g KCl. Otrzymuje się przy tym 166,70 g solanki szenitowej o następującym składzie procentowym w procentach wagowych: K 2,47%, Mg 5,87%, Na 1,51%, SO_4 6,01%, Cl 17,25%, H_2O 66,87%.

przechodzących przez sito o oczkach 0,59 mm i zatrzymywanych przez sito o oczkach 0,06 mm poddaje się obróbce cieplnej przez 10 minut w temperaturze 150°C w piecu obrotowym z bezpośrednim ogrzewaniem płomieniowym. Ogrzewanie powoduje stratę ciężaru minerału kainitowego wynoszącą 3,60%.

Uaktywniony produkt traktuje się następnie 159,54 g solanki z podwójnej wymiany o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: K 7,61%, Mg 2,81%, Na 0,36%, Cl 12,48%, SO_4 4,30%, H_2O 72,43%. Po dwóch godzinach mieszania w temperaturze 25°C tworzy się 127,96 g osadu o składzie: 74,30 g szenitu, 17,00 g KCl, 48,88 g NaCl oraz 167,43 g solanki szenitowej o składzie: wyrażonym w procentach wagowych: K 2,69%, Mg 5,85%, Na 1,51%, Cl 17,39%, SO_4 5,98% i H_2O 66,58%.

nicą, że czas reakcji przedłuży się do 5 godzin, to pozostanie 43,24 g nieprzereagowanego kainitu, a wydajność potasu wyniesie tylko 71,59%.

Jak widać wstępna obróbka cieplna kainitu

i w tym przypadku pozwala osiągnąć korzyści wspomniane już w przykładzie I. Należy ponadto zauważyć, że w przypadku aktywowanego niewzbogaconego kainitu dwugodzinny czas prowadzenia procesu (przykład II) mimo obecności znacznych ilości chlorku sodowego jest wystarczający do osiągnięcia niemal tego samego stanu równowagi co w przypadku aktywowanego kainitu wzbogaconego (przykład II).

Proces przemiany kombinowanej w przeróbce kainitu opiera się na zastosowaniu samego kainitu do wytwarzania siarczanu potasowego. Proces może być w skrócie określony jak następuje:

Stopień I — wytwarzanie K_2SO_4 i ługu macierzystego po siarczanie potasowym przez reakcję między szenitem pochodzącym z poprzedniej reakcji i wodą, w temperaturze 25–50°C, najkorzystniej w temperaturze 45°C.

Stopień II — wytwarzanie szenitu i solanki szenitowej przez reakcję przebiegającą w temperaturze 20–30°C między wzbogaconym kainitem (zawierającym mniej niż 10% $NaCl$) i ługiem macierzystym po siarczanie potasowym pochodzącym ze stopnia I. Otrzymany tym sposobem szenit jest całkowicie lub częściowo zwracany do stopnia I do wytwarzania K_2SO_4 ,

zaś solanka szenitowa jest usuwana i stosowana w innych procesach.

Trzeci przykład dotyczy przemiany kainitu wzbogaconego przez flotację, a przykład czwarty — przemiany kainitu surowego.

Przykład III. 104,61 g koncentratu kainitowego (100 g kainitu, 4,61 g $NaCl$) otrzymanego przez flotację surowego minerału kainitowego zawierającego 65% kainitu i 35% $NaCl$ i mającego postać ziaren przechodzących przez sito w oczkach 0,59 mm oraz zatrzymywanych przez sito o oczkach 0,06 mm poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 150°C w piecu obrotowym o bezpośrednim ogrzewaniu płomieniowym, przy czasie zetknięcia wynoszącym 10 minut. Ogrzewanie powoduje 3,60%-ową stratę ciężaru materiału.

Na uaktywniony materiał działa się 129,28 g ługu macierzystego po siarczanie potasowym o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: K 5,70%, Mg 3,20%, SO_4 19,64%, H_2O 71,46%. Po dwugodzinnym mieszanii papki w temperaturze 25°C otrzymuje się 121,92 g osadu złożonego z 105,22 g szenitu i 16,70 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ oraz 106,18 g ługu macierzystego po szenicie o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: K 2,48%, Mg 5,56%, Na 1,71%, Cl 16,05%, SO_4 6,84%, H_2O 67,36%.

$$\text{Wydajność przemiany} = \frac{\text{Potas w szenicie}}{\text{Potas w kainicie} - \text{Potas w ługu posiarczanowym}} = 88,59\%$$

Jeżeli ten sam minerał kainitowy, lecz nie poddany uprzednio obróbce termicznej użyć jako surowca w tej samej przemianie, w identycznych warunkach, z tą tylko różnicą, że czas procesu zostanie przedłużony do 5 godzin, to otrzymuje się 32,89 g nieprzereagowanego kainitu, zaś wydajność potasu wyniesie tylko 82,06%.

Przykład IV. 153,85 g surowego minerału kainitowego zawierającego 65% kainitu i 35% $NaCl$ i będącego w postaci ziaren przechodzących przez sito o oczkach 0,59 mm i zatrzymywanych przez sito o oczkach 0,06 mm poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze 150°C

przez 10 minut w piecu obrotowym ogrzewanym bezpośrednim płomieniem. Ogrzewanie powoduje stratę ciężaru minerału kainitowego wynoszącą 3,60%.

Uaktywniony produkt poddaje się następnie działaniu 129,28 g solanki siarczanowej o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: K 5,70, Mg 3,20%, SO_4 19,64%, H_2O 71,46%. Po dwugodzinnym mieszanii w temperaturze 25°C otrzymuje się 171,14 g osadu złożonego z 104,82 g szenitu, 17,22 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ i 49,10 g $NaCl$ oraz 106,20 g solanki szenitowej o następującym składzie wyrażonym w procentach wagowych: K 2,25%, Mg 5,53%, Cl 16,12%, SO_4 6,83%, H_2O 67,21%.

$$\text{Wydajność przemiany} = \frac{\text{Potas w szenicie}}{\text{Potas w kainicie} + \text{Potas w solance siarczanowej}} = 88,26\%$$

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarczanu potasowego i/lub chlorku potasowego z minerałów kainitowych surowych lub wzbogaconych przez flotację, metodą mokrą, znamieny tym, że przed obróbką w fazie wodnej minerał kainitowy rozdrabnia się i poddaje obróbce cieplnej w temperaturze wyższej od 70°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że obróbkę cieplną prowadzi się w temperaturze 130–190°C.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że obróbkę cieplną prowadzi się dopóty, dopóki minerał kainitowy nie utraci 1/4 – 1/3 części swej wody krystalizacyjnej.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamieny tym, że minerał kainitowy przed obróbką cieplną rozdrabnia się na ziarna przechodzące przez sito o oczkach o boku 4,7 mm.
5. Sposób według zastrz. 1–4, znamieny tym, że rozdrabnianie i aktywowanie termiczne prowadzi się w jednej operacji w młynie o zamkniętym układzie gorącego gazu.

Sincał – Soc. Industriale
Catanese S. p. A.

Zastępca: mgr inż. Aleksander Zetel
rzecznik patentowy