



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.IX.1965 (P 110 915)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.II.1973

Kl. 121, 5/10

MKP C01d 5/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hans Hoppe, Heinz Scherzberg

Właściciel patentu: Kali-Forschungsinstitut, Sondershausen (Niemiecka
Republika Demokratyczna).

Sposób wytwarzania siarczanów metali alkalicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczanów metali alkalicznych na drodze reakcji wymiany chlorku metalu alkalicznego z ewentualnie uwodnionym siarczanem magnezowym lub potasowo-magnezowym.

Do wytwarzania siarczanów metali alkalicznych jako rozpuszczalnik przy przemysłowej przeróbce soli potasowych stosowano dotychczas wyłącznie wodę. Wskutek wysokich strat wartościowych związków, wynikających z dużej rozpuszczalności soli w wodzie, proces ten jest wybitnie nieekonomiczny. Dotyczy to zarówno wytwarzania siarczanu sodu jak również siarczanu potasu i szenitu. Straty cennych związków metali alkalicznych, to jest chlorku potasu, chlorku sodu, chlorku magnezu, odwodnionego siarczanu magnezu i szenitu ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), wynikają z ich bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie, również na zimno, tak że w roztworze wodnym pozostaje znaczna ilość tych soli, obok chlorku magnezu wytworzonego w czasie reakcji.

Próby odzyskania tych soli z ich roztworów napotykały na poważne trudności, dlatego roztwory wymienionych wyżej soli były dotychczas odprowadzane do kolektorów kanalizacyjnych lub też stosowane w procesie wytwarzania chlorku potasu.

W polskim opisie patentowym nr 1571 zaproponowano sposób przeprowadzania reakcji chlorku potasu i siarczanu amonu w roztworze wodno-alkoholowym. Sposób ten dotyczy jednak tylko

2

otrzymywania siarczanu potasu i salmiaku, przy czym otrzymany osad siarczanu potasu wymaga dalszego oczyszczania od okludowanego siarczanu amonu. Sposób ten nie znalazł zastosowania w przemysłowej przeróbce soli potasowych do odzyskiwania chlorku potasu, chlorku sodu, chlorku magnezu, odwodnionego siarczanu magnezu i szenitu.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu całkowitego i ekonomicznego odzyskania z roztworów poreakcyjnych cennych substancji, jakimi są szenit i dwuwodny chlorek magnezu, który można stosować jako surowiec wyjściowy do otrzymywania MgO na drodze obróbki termicznej.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć, jeśli reakcję wymiany chlorku metalu alkalicznego z siarczanem magnezu lub wodzianem siarczanu magnezu albo wodzianem siarczanu potasowcomagnezowego prowadzi się w obecności metanolu albo mieszaniny metanolu z wodą, korzystnie w stosunku wagowym 85 : 15, stanowiących selektywny rozpuszczalnik chlorku magnezowego, przy czym metanolowy lub metanolowo-wodny roztwór $MgCl_2$ albo poddaje się odparowaniu w celu odzyskania metanolu i równoczesnego otrzymania stężonego wodnego roztworu $MgCl_2$, albo wodzianu chlorku magnezu lub też i otrzymany metanolowy lub metanolowo-wodny roztwór $MgCl_2$ stosuje się do selektywnego wysalania KCl lub szenitu z roztwo-

rów poreakcyjnych z przemysłowej przeróbki soli potasowych.

Można zastosować z korzyścią również inne rozpuszczalniki organiczne, zdolne do selektywnego rozpuszczenia chlorku magnezu, np. etanol, aceton i dwumetyloformamid, oddzielnie albo w mieszaninie ze sobą lub z metanolem albo wodą. Równocząsteczkową mieszaninę materiałów wyjściowych, chlorku metalu alkalicznego i siarczanu magnezu albo wodzianu siarczanu magnezu oraz szenitu miesza się z selektywnym rozpuszczalnikiem i po zakończeniu reakcji przemiany oddziela się znanymi sposobami. Do roztworu przechodzi wytworzony podczas reakcji chlorek magnezu, podczas gdy faza stała zawiera wyłącznie siarczan metalu alkalicznego. Korzystne jest dodawanie niewielkich ilości wody, która powoduje znaczne przyspieszenie reakcji i zostaje częściowo związana jako woda krystalizacyjna. Ilość dodawanej wody jest zależna od zawartości wody w surowcach wyjściowych. Mokry chlorek potasu stosuje się np. z zawartością 12,3% wody.

Regenerację rozpuszczalnika przeprowadza się przez destylację. Przy odparowywaniu otrzymuje się czysty dwuwodny chlorek magnezu.

Sposób według wynalazku obejmuje szereg wariantów w zależności od rodzaju surowca wyjściowego i ilości chlorku metalu alkalicznego, siarczanu magnezu lub stopnia jego uwodnienia jak też od zastosowanych rozpuszczalników. Tak np. na drodze reakcji wymiany bezwodnego siarczanu magnezu z chlorkiem potasu w stosunku molowym 1:1 w 85%-owym metanolu tworzy się podwójna sól szenit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Stosując 2 mole chlorku potasu na 1 mol $MgSO_4$ otrzymuje się siarczan potasu, jeśli ilość rozpuszczalnika jest tak duża, że stężenie $MgCl_2$ w roztworze nie przekracza 60 g/l. Jeśli stosuje się mniej rozpuszczalnika, wówczas otrzymuje się mieszaninę szenitu i KCl, potrzebną do wyrobu produktu zawierającego 16–30% K_2O , 26–30% $MgSO_4$, 14–20% $CaSO_4$, przy czym zawartość jonów chlorkowych w produkcie musi być mniejsza od 12,5%. Te same produkty można otrzymać stosując jako produkty wyjściowe sól gorzką albo kizeryt.

Przy zastosowaniu soli gorzkiej jako produktu wyjściowego można pominąć dodatek wody do rozpuszczalnika. Stosując szenit jako materiał wyjściowy można również otrzymać przez reakcję wymiany z chlorkiem potasu, przy zastosowaniu wystarczającej ilości 85–95%-owego metanolu, czysty siarczan potasu. W tym przypadku stężenie $MgCl_2$ powinno również pozostawać poniżej podanej granicy. Stosowanie świeżego rozpuszczalnika nie jest nieodzowne do wytwarzania soli podwójnych. Można stosować do tego celu z korzyścią roztwór metanolu zawierający $MgCl_2$, otrzymany np. przy wyrobie siarczanu metalu alkalicznego.

W analogicznych reakcjach, stosując jako materiał wyjściowy chlorek sodu, można otrzymać astrakanit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ albo tenardyt Na_2SO_4 . Przy stosowaniu odpowiednich mieszanin KCl i NaCl otrzymuje się zamiast siarczanu potasu sól podwójną glazeryt $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$. Glazeryt

jest solą nawozową o zawartości 40% K_2O , nie zawierającą chloru.

Sposób według wynalazku przedstawiono dokładnie w poniższych przykładach i na załączonym rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat procesu technologicznego według przykładu I, fig. 2 — odpowiedni schemat według przykładu II, a fig. 3 — schemat według przykładu III. Należy jednak zaznaczyć, że przykłady te objaśniają jedynie, lecz nie ograniczają zakresu wynalazku, i że w odniesieniu do szczegółów można przeprowadzić wiele zmian, które nie zmieniają w niczym istoty wynalazku.

Przykład I. Sposób wytwarzania soli potasowej o zawartości 16–30% K_2O , 26–30% $MgSO_4$, 14–20% $CaSO_4$, przy zawartości jonów chlorkowych mniejszej od 12,5% i dwuwodnego chlorku magnezu.

Do mieszalnika 2, zaopatrzonego w przelew 4, wprowadza się mieszaninę wysokoprocentowego mokrego chlorku potasu (83,3% KCl, 4,1% NaCl, 0,3% $MgCl_2$, 12,3% H_2O) i odwodnionego siarczanu magnezu ($MgSO_4$ 96,4%) oraz metanol. Ilości reguluje się w ten sposób, aby na 1 tonę K_2O odpowiadającą 1,9 tony mokrego chlorku potasu przypadało 1,35 t kizerytu o zawartości 96,4% $MgSO_4$ i 4 t 80%-owego metanolu. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę 490 kg KCl i 500 kg szenitu przesyła się przewodem 6 do zagęszczacza 8, w którym wydziela się te sole. Po oddzieleniu produkt stały doprowadza się poprzez zawór 12 przewodem 10 do wirówki 14 i stamtąd dalej do końcowego procesu suszenia. Po końcowym wysuszeniu otrzymuje się produkt stanowiący sól potasową o zawartości 16–30% K_2O , 26–30% $MgSO_4$, 14–20% $CaSO_4$, przy czym zawartość Cl jonów chlorkowych w produkcie jest mniejsza od 12,5%. Przesącz z wirówki składający się z roztworu 3200 kg CH_3OH , 459 kg H_2O , 510 kg $MgCl_2$, 78 kg NaCl i 16 kg KCl zawraca się przez przewody 16 i 6 do zagęszczacza 8.

Roztwór, zawierający $MgCl_2$, odprowadza się z zagęszczacza 8 przez przelew 20 przewodem 18 do wyparki próżniowej 22, w której zostaje odparowane 1500 kg metanolu i 120 kg wody. Opary metanolu przesyła się przewodem 28 do chłodnicy 30, z której po skondensowaniu par, metanol zwraca się przewodem 32 do mieszalnika 2. Część metanolu w ilości 5% zaokładowane w soli potasowej odzyskuje się w procesie przeponowego suszenia, w którym suszony materiał nie styka się bezpośrednio z gazem opałowym, np. w suszarce bębnowej lub tarczowej.

Zagęszczony roztwór $MgCl_2$ przepływa z wyparki próżniowej 22 przez przewód 26 do kolumny destylacyjnej 24. Przez dodanie 560 kg wody w postaci wdmuchiwanego pary grzejnej otrzymuje się resztę metanolu w postaci 98%-owego destylatu, który ogrzewa wyparkę 22 i sam ulega kondensacji. Odparowany metanol przesyła się z wyparki próżniowej 22 przez przewód powrotny 32 do pojemnika 2. Wolny od metanolu, gorący roztwór $MgCl_2$ doprowadza się do suszarki rozpyłowej, w której przeprowadza się go w znany sposób w dwuwodny chlorek magnezu, który stanowi materiał wyjściowy do wyrobu MgO . Otrzymuje się 729 kg

dwuwodzianu chlorku magnezu o zawartości 66,7% MgCl_2 .

Przykład II. Sposób wytwarzania K_2SO_4 z szenitu.

W mieszalniku 34 miesza się w sposób ciągły w normalnej temperaturze mieszaninę 2,2 t mokrego chlorku potasu, 8,5 t zawiesiny szenitu (= 1 t K_2O) oraz 20,6 t 90%-owego metanolu i 2,7 t wody. Zawiesinę wypływającą z mieszalnika 34 doprowadza się przez przelew 36 i przewód 38 do drugiego mieszalnika 40 o tak dobranej pojemności, że czas przebywania zawiesiny w tym mieszalniku wynosi 50–60 minut.

Mieszanina, składająca się z 4,11 t 97,5%-owego siarczanu potasu i 30 t roztworu metanolowego, wypływa z drugiego mieszalnika przez przelew 42 i przewód 44 do zagęszczacza 46. Po zagęszczeniu pulpe K_2SO_4 z zagęszczacza 46 przenosi się przez przewód 48 na filtr taśmowy 50 i suszy się wstępnie, po czym odsączony roztwór metanolu odprowadza się z filtru przewodem 82. Pozostałe jeszcze w osadzie K_2SO_4 resztki rozpuszczalnika oddziela się od soli w wielostopniowym procesie przeciwnieprądowego przemycania rozpryskowego, to znaczy, że źródła wody 52 rozpryskuje się pionowo wodę na placek filtracyjny, poruszający się na filtrze taśmowym 50 w kierunku poziomym.

Do przemycia placka filtracyjnego stosuje się natrysk 2,5 m³ wody na godzinę. Ten roztwór po przemycaniu, zawierający 306 kg rozpuszczonego K_2SO_4 , zawraca się przez przewód 54 do mieszalnika 34. Przesąc z filtra taśmowego 50 zawierający metanol łączy się ze strumieniem cieczy odprowadzanej przelewem 78 z zagęszczacza 46 i doprowadza się jako środek strącający przez przewód 82 do mieszalnika 56, gdzie następuje proces wysalania szenitu.

W mieszalniku 56 pracującym w sposób ciągły miesza się 28,5 t roztworu o składzie 13,1% MgCl_2 , 6,6% MgSO_4 , 6% KCl , 6,8% NaCl , 67,5% H_2O , 130 t roztworu metanolowego o składzie 4,9% MgCl_2 , 0% MgSO_4 , 1,3% KCl , 0,6% NaCl , 26,1% H_2O , 67,1% CH_3OH oraz 0,55 t soli gorzkiej zawierającej 46,9% MgSO_4 , 53,1% K_2O . Czas trwania procesu wynosi 20–25 minut.

Zawiesinę wypływającą w sposób ciągły z mieszalnika 56 doprowadza się przewodem 58 do zagęszczacza 60. Po zagęszczeniu uzyskuje się roztwór metanolowy i zawiesinę szenitu. Zawiesinę szenitu odprowadza się przez przewód 62, zaopatrzony w zawór 64, do mieszalnika 34. Roztwór metanolowy wypływa z zagęszczacza 60 przez przelew 66 i przez przewód 68 do kolumny destylacyjnej 70.

W kolumnie destylacyjnej 70 oddziela się metanol od roztworu soli. Odzyskuje się 20,6 t 90%-owego metanolu. Przeplewa on z kolumny destylacyjnej 70 przez przewód 72, chłodnicę kondensacyjną 74 i przewód 76 do mieszalnika 34. Z mieszalnika 34 metanol przepływa przewodem 38 do mieszalnika 40, a następnie przelewem 42 i przewodem 44 do zagęszczacza 46. Jak już wspomniano, metanol zawraca się następnie do mieszalnika 56, przy czym przepływa on przez przelew 78 zagęszczacza 46, przez przewód 80 i przewód zwrotny

82. Stałą fazę transportuje się przez przewód 48 na filtr taśmowy 50, jak to już opisano wyżej, otrzymując 4,3 t szenitu o wzorze $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Roztwór wypływający z kolumny 70 w ilości 30,0 t zostaje odrzucony.

Przykład III. Wytwarzanie siarczanu potasu z szenitu, otrzymanego przez reakcję wymiany.

Jeśli mieszaninę stałych substancji otrzymanych w przykładzie I z wirówki 14 traktuje się świeżym rozpuszczalnikiem, wówczas powstaje siarczan potasu. Jako rozpuszczalnik przy wytwarzaniu szenitu stosuje się korzystnie roztwór metanolu. Otrzymany w tym stadium roztwór można albo zagęścić przez odparowanie z uzyskaniem dwuwodzianu chlorku magnezu, albo można go stosować do wysalania chlorku potasu z roztworów, otrzymanych przy rozkładzie karnalitu. W tym przypadku wykorzystuje się metanol trzykrotnie, zanim regeneruje się go przez destylację. Proces przebiega następująco:

3,00 t mieszaniny chlorku potasu i szenitu (1,04 t K_2O , 0,54 t w postaci KCl , 0,5 t w postaci szenitu) zawieszona w 2,65 t roztworu metanolu poddaje się wymianie w sposób ciągły w układzie dwóch mieszalników 88 i 90, połączonych ze sobą przewodem 98. Mieszaninę poreakcyjną odprowadza się z tych mieszalników przez przewód 108 do zagęszczacza 110. Górną fazę w zagęszczaczu 110 kieruje się przez przelew 118 i przewód 120 do przewodu zwrotnego 122, który jest połączony z mieszalnikiem 84.

Zagęszczoną dolną fazę w zagęszczaczu 110 zawierającą K_2SO_4 przeprowadza się przez przewód 112, zaopatrzony w zawór 114, do wirówki 116. W celu całkowitego wysuszenia K_2SO_4 usuwa się z wirówki. Zaokludowany w mokrej soli rozpuszczalnik odzyskuje się w pośrednim procesie suszenia, np. w suszarce bębnowej lub tarczowej. Jako produkt końcowy otrzymuje się 1,86 t czystego siarczanu potasu, co odpowiada 1 t K_2O .

Roztwór metanolu z zagęszczacza 110 przeprowadza się do drugiego układu, złożonego z mieszalników 84 i 86 połączonych ze sobą przewodem 92, w którym tworzy się szenit z następujących składników: 1,54 t mokrego chlorku potasu, zawierającego 1,285 t KCl , 1,35 t kalcynowanego siarczanu magnezu zawierającego 1,290 t MgSO_4 oraz 0,75 t zawiesiny o składzie 50% KCl , 3,3% NaCl , 46,7% roztworu metanolu. Wypływającą zawiesinę doprowadza się przewodem 94 do zagęszczacza 100. Zagęszczane składniki stałe, jak wyżej wspomniano, kieruje się przewodem 96 do reakcji przemiany na K_2SO_4 do mieszalnika 88.

Roztwór wypływający z zagęszczacza 100 przelewem 102 przesyła się przewodem 104 do mieszalnika 106, który jest również zaopatrzony w przelew. Ten roztwór metanolu w ilości 9,9 t (0,6% KCl , 0,9% NaCl , 10,6% MgCl_2 , 15,7% H_2O i 72,2% CH_3OH) miesza się na zimno w mieszalniku 106 z 15,4 t roztworu soli pochodzącej z rozkładu karnalitu. Kryształizuje przy tym mieszanina KCl i NaCl , która znajduje się w zawieszynie w roztworze i przepływa przez przewód 126 do zagęszczacza 128.

Dolna faza, która jest stosowana do wyrobu szenitu, przechodzi przez przewód 122 i jest zawracana

do mieszalnika 84. Górna faza przepływa przez przelew 130 i przez przewód 132 do kolumny destylacyjnej 134. Po oddestylowaniu odzyskuje się 8,2 t metanolu (85%), który odprowadza się przez przewód 136 chłodnicą kondensacyjną 140 i przewód zwrotny 142 do mieszalnika 88. Ług wypływający z kolumny zawiera 2,4% $MgSO_4$, 31,4% $MgCl_2$, 1,3% KCl, 2,2% NaCl, 63,7% H_2O i 0,008% CH_3OH .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczanów metali alkalicznych na drodze reakcji wymiany chlorku metalu alkalicznego z siarczanem magnezu lub wodzianem siarczanu magnezu albo wodzianem siarczanu potasowco-magnezowego, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności metanolu albo

mieszaniny metanolu z wodą, korzystnie w stosunku wagowym 85:15, stanowiących selektywny rozpuszczalnik chlorku magnezowego, po czym osad siarczanu metalu alkalicznego oddziela się od wodno-metanolowego roztworu $MgCl_2$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór metanolowy lub metanolowo-wodny $MgCl_2$ poddaje się odparowaniu w celu odzyskania metanolu i równoczesnego otrzymania stężonego wodnego roztworu $MgCl_2$ albo wodzianu chlorku magnezu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że otrzymany metanolowy lub metanolowo-wodny roztwór $MgCl_2$ stosuje się do selektywnego wysalania z roztworów otrzymanych przy rozkładzie karnalitu, KCl lub szenitu, stosowanych jako substraty w procesie.

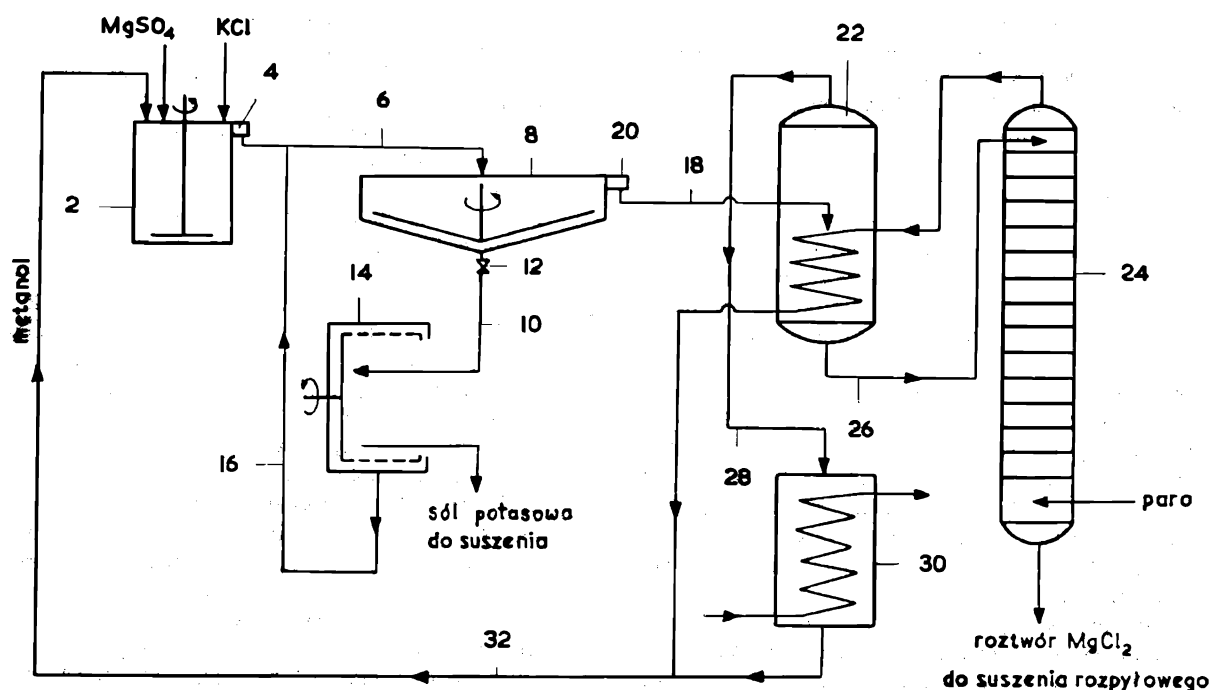


Fig. 1

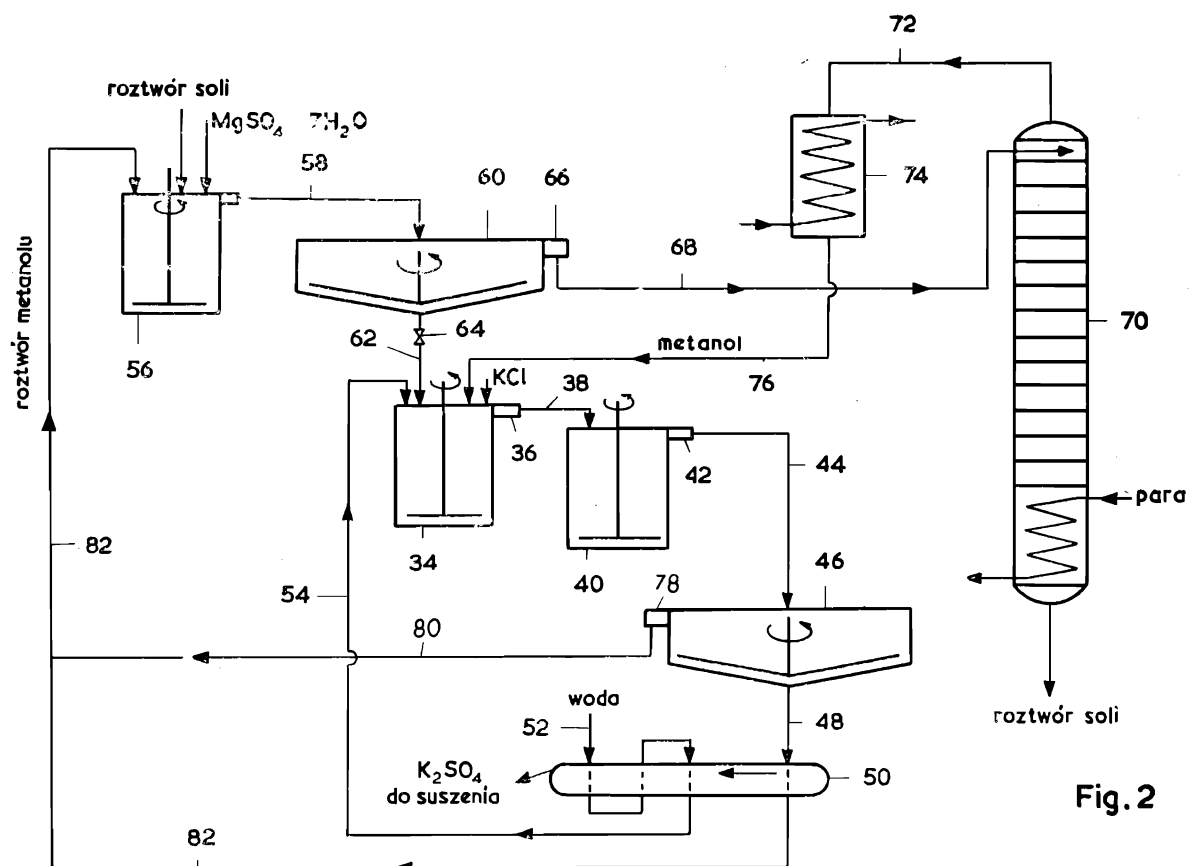


Fig. 2

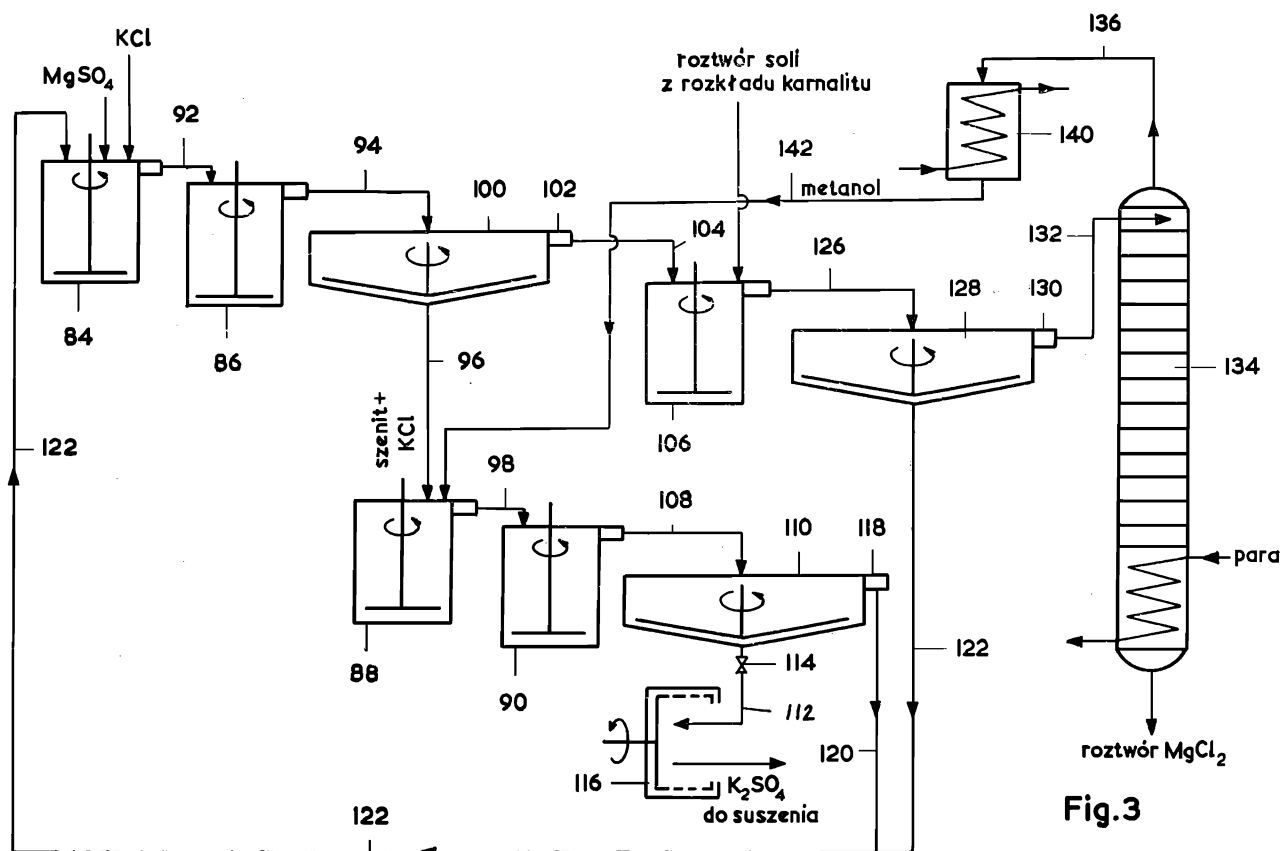


Fig.3