

Лекція 13

Тема. Отримання калій сульфату.

Мета. Розглянути хімічні процеси, що лежать в основі отримання калій сульфату та способи практичної реалізації.

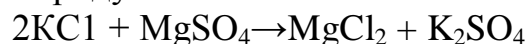
План

1. Хімічні процеси, що лежать в основі конверсійних методів одержання калій сульфату.
2. Отримання сульфату калію конверсією калій хлориду та мірабіліту.
3. Схема перероблення каїніту з отриманням калій сульфату.

Світовий рівень споживання калійних добрив, особливо їх сульфатної форми, зростає з кожним роком. Незважаючи на значні запаси полімінеральних калійних руд на Прикарпатті, в Україні не виробляють ці необхідні для аграрної галузі добрива і тому потреби нашої країни в них задовольняються, в основному, імпортом калію хлоридом. Однак для деяких сільськогосподарських культур, чутливих до хлорид-іонів, слід використовувати калімагnezію, яка є ціннішим і дорожчим добривом. Тому для забезпечення потреб народного господарства актуальним є виробництво власних безхлоридних калійних добрив, конкурентно спроможних на світовому ринку.

1. Хімічні процеси, що лежать в основі конверсійних методів одержання калій сульфату.

Конверсійний спосіб отримання калій сульфату можна розглядати на прикладі взаємодії калій хлориду із епсомітом:



Процес проходить у дві стадії, на першій з яких утворюється шеніт. Для отримання максимального виходу шеніту точка S_1 (рис. 1) складу вихідної суміші повинна бути розташована на промені кристалізації ШР, який виходить із полюса шеніту Ш в точку Р, розташування якої відповідає складу маточного розчину, насиченого шенітом, калій хлоридом і каїнітом. Розчин Р — розчин, який утворюється після обробки шенітом калій хлориду у водному середовищі, внаслідок якої утворюється калій сульфат і маточний розчин А, насичений калій хлоридом, калій сульфатом і шенітом. Цей розчин повністю використовують на першій стадії конверсії, що зумовлює замикання циклу.

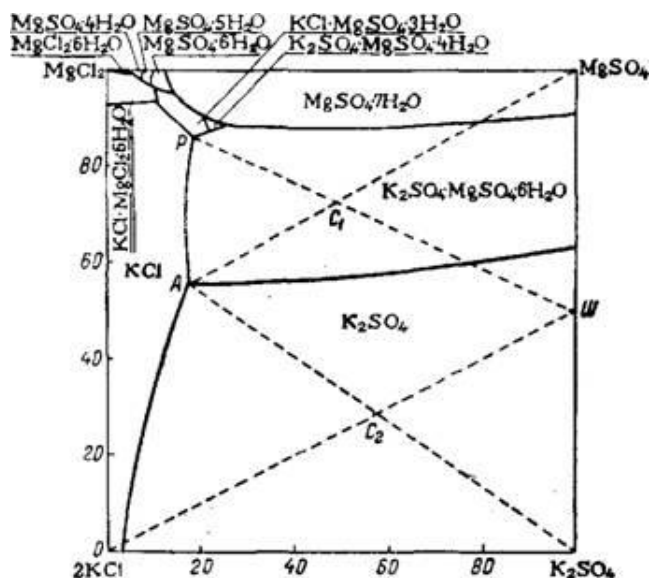


Рис.1. Розчинність у водній системі $2\text{KCl} + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ за 25°C .

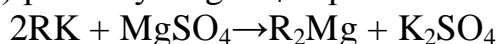
Для отримання високоякісного калій сульфату ($\sim 52\% \text{K}_2\text{O}$), як основної речовини розроблено декілька варіантів розглянутої схеми. Для підвищення ступеня поглинання калію проводять випарювання та охолодження шенітів, внаслідок чого виділяються калійні солі у вигляді калій хлориду і леоніту, які повертають у цикл. Випарювання та охолодження маточних розчинів із виділенням солей можуть бути проведені також при одностадійній конверсії із прямим отриманням калій сульфату. При отриманні частини шеніту без розкладу, ступінь використання калію підвищується. Так, наприклад, при отриманні всієї продукції у вигляді калій сульфату він складає 70% , а при отриманні товарного шеніту — 87% . Підвищення ступеня використання калію до 87% із отриманням тільки калій сульфату можливе при випарюванні шеніту: витрата пари при цьому складає $0,45 \text{ т}$ на 1 т K_2O .

Процес конверсії мірабіліту (чи безводного сульфату) із калій хлоридом аналогічний розглянутому. Конверсію здійснюють у дві стадії із утворенням проміжної сполуки — глазериту. Глазерит повністю або частково розкладають на калій сульфат. Маточні розчини після виділення глазериту можуть застосовуватися для отримання кухонної солі, при чому виділяються калійні солі (суміш глазериту та калій хлориду), які використовують в основному циклі переробки. Промислове отримання калій сульфату на основі калій хлориду і епсоміту здійснюється на калійних підприємствах при комплексній переробці хартзальцевих руд. Після переробки отриману суміш галіту, кізериту та ангідриту швидко промивають водою, а галіт, швидкість розчинення якого значно вища, ніж у кізериту, практично повністю розчиняється. Потім розчиняють кізерит при 75° . При охолодженні розчину кристалізується епсоміт, який конвертують з KCl в K_2SO_4 , у дві стадії через шеніт. Частину шеніту змішують з ангідритом і випускають як товарну

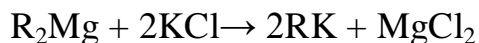
продукцію із назвою «реформкалій»; вміст K_2O у цьому продукті складає 26—30 %. У товарному калій сульфаті після сушки міститься 48 % K_2O .

Конверсійні методи отримання калій сульфату в США ґрунтуються на переробці калій хлориду із лангбейнітом чи беркейтом. Останнім часом у Канаді організоване виробництво калій сульфату на базі природного натрій сульфату і калій хлориду. При конверсії на калій сульфат астраханітових солей процес можна проводити через проміжні сполуки —шеніт, глазерит чи їх суміш. Калій сульфат можна отримати також із стехіометричної суміші калій хлориду та амоній сульфату. При цьому утворюється амоній хлорид, який відганяють у потоці інертного газу чи водяної пари.

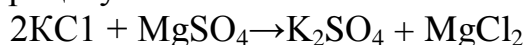
Калій сульфат можна отримати іонообмінним способом, наприклад при пропусканні гарячого (90°) розчину $MgSO_4$ через K -катіоніт:



При охолодженні розчину до $10^\circ C$ із нього кристалізується K_2SO_4 . Регенерацію катіоніту можна здійснити, обробляючи його розчином калій хлориду:



Сумарне рівняння процесу:



Більше 90 % калійних солей, що добуваються з надр та виготовлених заводськими методами, використовують як мінеральні добрива.

2. Отримання сульфату калію конверсією калій хлориду та мірабіліту

Вартим уваги є також процес конверсії мірабіліту (безводного сульфату) з калій хлоридом, через необмеженість та дешевизну сировини. Цей процес пропонують здійснювати в дві стадії з утворенням проміжної сполуки — глазериту. Глазерит повністю або частково розкладають на сульфат калію. Маточні розчини після виділення глазериту можуть бути перероблені на харчову або технічну сіль, при цьому виділяються зворотні калійні солі (суміш глазеритута калій хлориду), які можна використовувати в основному циклі перероблення природної сировини.

Природний мінерал глауберової солі називається мірабіліт. Поклади близько 100 млн. тонн мірабіліту виявлено поблизу провінції Саскачеван в центральній частині Канади. У 19 столітті мірабіліт був виявлений за 30 км від р. Тбілісі. Ці поклади були висохлим солоним озером площею близько 55000 м². Пласт мірабіліту товщиною близько 5 метрів зверху покритий пластом піщаної глини завтовшки від 30 см до 4,5 м. У зимовий час, коли температура води Каспійського моря опускається до 5,5—6°C, мірабіліт випадає у великих кількостях з вод затоки Кара-Богаз-Гол в Туркменії, осідаючи безбарвними кристалами на дні і берегах затоки. Свинцево-сірий залив, що називають «морем білого золота», через те що зимою на його берегах кристалізується мірабіліт є одним із найбільших покладів мірабіліту.

Мірабіліт також міститься в озері Кучук (Зхідний Сибір, Росія), в соляних озерах Томської області. У інших родовищах, наприклад, в Каліфорнії (США), Сицилії, Німеччині, у Великому Маліновському озері (Астраханська область), мірабіліт зустрічається з домішками інших мінералів — астраханіту, левейту вантгоффіту, глаубериту, глазериту.

У розчиненому вигляді глауберова сіль в значній кількості присутня в морській воді і в багатьох мінеральних водах, наприклад, курортів Карлові Вари в Чехії і Марієнбад в Австрії. Карловарська сіль, яку отримують з мінеральних вод Карлових Вар на 44 % складається з сульфату натрію, на 36 % з гідрокарбонату натрію, на 18 % з хлориду натрію і на 2 % з сульфату калію. Також мірабіліт зустрічається у вигляді нальоту і кірок на покладах гіпсу і кам'яної солі. Дуже рідко в природі зустрічається безводний сульфат натрію — мінерал тенардит, названий на честь французького хіміка Ж.Тенара. Для його збереження в безводному вигляді необхідні посушливі пустинні зони. Тому такі поклади виявлені в Чилі, в Центральній Азії, в штаті Арізона (США), а також в Іспанії в долині річки Ебро. В Арельському морі природний сульфат натрію зустрічається у вигляді мінералу тенардиту Na_2SO_4 (безводний сульфат натрію), мірабіліту $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ глаубериту $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, залягає у вигляді твердих відкладень або утворює розсоли, при випарюванні яких кристалізується сульфат натрію. []

Відомі різні способи отримання сульфату натрію з природного розчину та відходів і побічних продуктів, де як компонент міститься натрію сульфат. Поклади природної глауберової солі ("мірабіліту") зустрічаються часто у озерах та морях. Охолодження виконують у басейнах або в кристалізаторах (з поверхневим охолодженням або з охолодженням під вакуумом), безперервно або періодично. Масова частка компонентів у вологому осаді мірабіліту на дні басейну з урахуванням залишкового вмісту маточного розчину в порах осаду становить, % Na_2SO_4 - 28,9, NaCl - 7,0-7,8, MgCl_2 – 4-5,2. Глауберову сіль отримують з природних відкладень ("мірабіліту"), що зустрічається в зонах холодного клімату. Глауберову сіль також отримують охолодженням природного розсолу, або розчину з технологічного потоку. Охолодження здійснюють в басейнах або в кристалізаторах (з поверхневим охолодженням або з охолодженням під вакуумом).

Безводний сульфат натрію, як правило, отримують із глауберової солі випаровувальною кристалізацією в багатокорпусній випарній установці або у випарці з механічною рекомпресією пари (MVR), дегідратацією в сушильному барабані або плавленням з наступним випаровуванням чи висолюванням натрій хлоридом. Плавлення глауберової солі для отримання осаду безводного сульфату натрію зазвичай приводить до отримання кінцевого продукту дуже дрібних розмірів. Крім того, глауберова сіль містить нерозчинну речовину, яка неприйнятна в безводному сульфаті натрію вищих сортів. Тому для отримання продукту високої якості необхідними операціями є розчинення, фільтрування, кристалізація з випарюванням. Як правило, значну частину маточного розчину очищають, щоб попередити осадження домішок з продуктом. За іншим способом,

глауберову сіль розплавляють для отримання сульфату натрію низької якості так званий "сольовий брикет". Насичений маточний розчин фільтрують і випарюють для отримання сульфату натрію вищого гатунку. Сульфат натрію використовується як компонент миючих засобів, у виробництві скла. Також застосовується в шкіряному виробництві, в целюлозно-паперовій промисловості, при виробництві тканин. Може використовуватися в харчовій промисловості (за міжнародною номенклатурою - E514). Застосовується при в лабораторному практикумі, як осушувач різних органічних сполук. Сульфат натрію використовується в медицині та ветеринарії.

Для отримання калій сульфату через шеніт запропоновано використати реакцію лангбейніту з натрій сульфатом або його мінералами. Конверсія відбувається у присутності вологи на поверхні кристалів лангбейніту з утворенням шеніту за рівнянням:



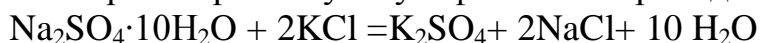
Поверхнева волога і кристалізаційна вода мірабіліту поступово зв'язується в інший кристалогідрат – шеніт, а зволожена суміш тужавіє. Поверхнева волога є реакційним середовищем. Йони з поверхні кристалів мірабіліту і калій хлориду дифундують у міжкристалічну рідку фазу, реагують з йонами кристалів лангбейніту, що супроводжується кристалізацією твердої фази шеніту. Шеніт виділяється на твердій поверхні зерен лангбейніту. Відомо, що шеніт утворюється у вигляді білих, жовтуватих, рожевих порошкових мас, які покривають поверхню каїніт-лангбейнітових порід, а також у вигляді дрібно- або крупнозернистих утворень чи жовтих волокнистих агрегатів, які заповнюють тріщини. Інколи шеніт розвивається настільки, що від зерен лангбейніту залишаються лише дрібні релікти. У розчинах шеніт утворюється у вигляді призматичних кристалів з добре сформованими гранями. Кристали шеніту, які утворюються у результаті реакції конверсії на поверхні лангбейніту і в об'ємі розчину, відрізняються між собою. Отже, за структурою порошковий твердий продукт реакції конверсії лангбейніту з натрій сульфатом і калій хлоридом відрізняється від прозорого призматичного кристалу шеніту, який утворюється в розчині.

Запропоновано спосіб обробки відходів сульфату натрію реакцією обміну з хлоридом калію з отриманням сульфату калію в присутності води. [6] Реакцію обміну здійснюється в одну стадію при 5 - 50° з отриманням суспензії сульфату калію (K₂SO₄) і маточного розчину, склад якого в розрахунку на 1000 кмоль H₂O відповідає наступному: 11,5 - 15,0 кмоль Na₂Cl₂, 2,4 - 3,0 кмоль Na₂SO₄ і 23,0 - 43,6 кмоль K₂Cl₂. Сульфат калію, що утворився, відокремлюють від маточного розчину і висушують. Маточний розчин сульфату калію перемішують з (KCl – NaCl) сумішшю, в такому кількісному співвідношенні, щоб утворювалися чистий кристалізація хлориду калію, насичений KCl і майже насичений NaCl-розчин, причому в разі потреби утворюється KCl-кристалізація цілком або частково у вигляді

сировини, яку вводять на стадію отримання сульфату калію і утворений насичений KCl і майже насичений NaCl-розчин подають на циркуляцію.

Сульфат калію промивають щонайменше половиною необхідної для здійснення процесу води, промивний розчин, що утворився відділяють від кристалів сульфату калію та подають на стадію отримання сульфату калію. Хлорид калію вводять у процес у вигляді вологої солі з вмістом не менше 95 % KCl в твердій речовині, або у формі розчину хлориду калію.

Конверсія мірабіліту в сульфат калію проходить за рівнянням:



Відомий спосіб (патент ФРН, PS 2820445), за яким безводний сульфат натрію спочатку вводиться для взаємодії з маточним розчином сульфату калію для перетворення в глазерит і з маточним розчином глазериту. Після відділення кристалізату глазериту останній вводять у взаємодію з розчином хлориду калію при отриманні сульфату калію і маточного розчину сульфату калію. Відокремлений від сульфату калію, що викристалізувався маточний розчин служить для отримання глазериту. Сульфат калію висушують. Маточний розчин глазериту в наступній стадії процесу охолоджують приблизно до 0°C, причому викристалізується глауберова сіль. Після відділення глауберової солі маточний розчин глауберової солі нагрівають від 0°C до температури кипіння і випаровують всю введену в процес воду. Після відділення розчин складається з твердого хлориду натрію і кристалізату після випарювання, гарячий розчин від випарювання об'єднують з глауберовою сіллю з процесу охолодження і цю суміш вводять на стадію кристалізації глазериту. Високі витрати енергії на глибоке охолодження і нагрівання розчину, а також на повне випаровування води і витрати на контролювання та регулювання численних, пов'язаних між собою стадій роблять цей спосіб не вигідним. На тонну (вимірюваного у вигляді K₂O) сульфату калію потрібно випарувати приблизно 4,4 - 5 т води, коли застосовується безводний сульфат натрію. При використанні глауберової солі кількість води, що випаровується підвищується ще на 2 т на тонну K₂O, внаслідок чого неможливе рентабельне використання у вигляді відходів сульфату натрію для отримання калій сульфату, згідно відомого способу перетворення.

Запропонований також спосіб отримання калій сульфату, що включає конверсію хлориду калію сульфатом натрію. Здійснення процесу в одну стадію призводить до низького технологічного виходу готового продукту, тому конверсійний процес ведуть через проміжний продукт – глазерит Na₂SO₄·3K₂SO₄. Процес протікає при 25°C. Час, необхідний для завершення першої стадії, становить 1 год, на другий - 30 хв. Згідно з технологічною схемою конверсії хлорид калію і сульфат натрію подають у реактор конверсії. Сюди ж надходять мірабіліт і упарений розчин, отримані на стадії утилізації оборотних розчинів. Глазеритова суспензія згущується до співвідношення Р:Т = 0,7-1,2 і піддається центрифугуванню. Відфільтрований глазерит для збагачення обробляють розчином, отриманим

на другій стадії конверсії. Освітлений розчин після відділення збагаченого глазериту подають на першу стадію конверсії, а збагачений глазерит обробляють 28 % розчином хлориду калію. Відфільтрований розчин охолоджують до 0-5° С і викристалізований мірабіліт подають на першу стадію конверсії. При конверсії хлориду калію сульфатом натрію одержують сульфат калію з масовою часткою, %: K_2SO_4 - 84,22; Na_2SO_4 - 8,37; KCl - 3,83; H_2O - 3,58%.

Отже, важливим є раціональне застосування способу отримання калій сульфату із відходів сульфату натрію чи мірабеліту.

2.1. Натрій хлорид, як побічні продукти отримання калій сульфату, способи використання.

Побічним продуктом отримання калій сульфату, описаним вище способом є натрій хлорид, для якого як і для галітових відходів необхідне раціональне використання, що є досить актуальним і невирішеним завданням. За кордоном сольові відходи в невеликих об'ємах використовують як вторинну сировину для одержання кухонної солі, практикують їхнє скидання в поверхневі водотоки та у море, частину твердих відходів спрямовують на закладку виробленого простору рудників. Галітові відходи, що містять до 90 % $NaCl$, можуть бути використані як сировина для содового, хлорного і деяких інших виробництв. Однак це доцільно тільки для підприємств, розташованих поблизу розроблених калійних родовищ, тому що перевезення такої дешевої сировини економічно недоцільне. Слід також зазначити, що безпосереднє використання цих відходів у хлоридній промисловості ускладнене підвищеним вмістом у них сульфатів, нерозчинних речовин і присутністю KCl . У відходах, що утворюються при флотаційному збагаченні KCl , небажаними домішками є також аміни, використовувані як флотореагенти. Перераховані обставини і той факт, що основну кількість сировини для виробництва соди і хлору одержують шляхом підземного вилуговування кам'яної солі, обумовлюють порівняно мале застосування відходів переробки сильвініту. У даний час ведуться роботи, спрямовані на виключення збереження сольових відходів на земній поверхні. До них належать удосконалення технології гірських робіт, пов'язане зі скороченням виїмки із шахт галіту і порожньої породи (селективний видобуток калійних руд), а також розробка заходів щодо повернення відходів флотації у вироблені порожнини рудників. На калійних підприємствах освоюються методи комплексного використання калійної сировини - одержання методами галургії та механічної обробки, поряд з калійними добривами, розсолів для содового виробництва, сировини для харчової, кормової та технічної солі, сульфату натрію, сировини для виробництва магнію та деяких інших продуктів. Проводяться також промислові випробування підземного скидання розсолів для заводнення нафтових шарів, а також у відпрацьовані газоносні шари і підсолеві місця в районах калійних підприємств із використанням існуючих порожнин.

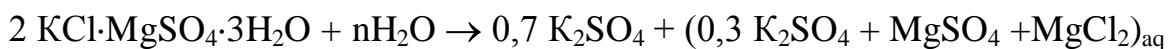
.....

3. Схема перероблення каїнітової руди з отриманням калій сульфату.

Природна каїнітова руда містить до 15 % глинистого мулу, при відділенні якого втрачається до 30 % K^+ від загальної кількості в калійній породі. Якщо порівняти лангбейнітову породу, то в ній менший вміст глини і відповідно отримана при конверсії штучна каїнітова руда міститиме менше глинистих домішок, отже, будуть менші втрати K^+ .

Конверсія лангбейніту в хлоридмагнієвому розчині відбувається в суспензії, після закінчення процесу конвертована суміш залишається суспензією. Процес треба здійснювати на спеціальних майданчиках при перемішуванні. Під час перероблення такої суспензії не можна використовувати транспортне обладнання для сипучих матеріалів. Крім того, взаємодія $MgCl_2$ і лангбейніту не проходить до кінця, процес зупиняється за концентрації $MgCl_2$ в розчині 16 %. Отже, для повного переведення лангбейніту в каїніт потрібний надлишок магнію хлориду. При наступному розчиненні конвертованої руди невтрачений магнію хлорид знижує швидкість розчинення і розчинність калійно-магнієвих мінералів.

Відомий успішний досвід перероблення природної каїнітової породи, що складалася переважно з каїніту і галіту в Італії. За цією технологією отримували калію сульфат із сульфатних руд Сіцилійського родовища. При переробленні використовували процес кристалізації, розроблений і запатентований фірмою Montekatini [5-6], що описується рівнянням реакції



Ступінь витягу K^+ із вихідної каїнітової руди становить 70 %. Технологічний процес складається з таких стадій:

- конверсія каїніту в шеніт за нормальної температури в каскаді вертикальних реакторів;
- розділення шенітової суспензії;
- розклад шеніту водою до K_2SO_4 за температури 48-50 °С;
- розділення сульфатної суспензії з отриманням готового продукту – K_2SO_4 ;
- вакуум-кристалізація сульфатного розчину з метою додаткового витягу калію у шеніт, що повертається на розклад. Маточний розчин з цієї стадії подається в процес на конверсію каїніту.

Таким способом отримували калію сульфат із вмістом 50,6 % K_2O . При переробленні бідної каїнітової руди передбачалося її попереднє збагачення до вмісту K_2O не менше 15 %. Щоб збільшити витяг калію, каїнітовий розчин розбавляли сульфатним і контактували з гіпсом, при цьому основна кількість калію осідала у вигляді сингеніту, який відділяли від $MgCl_2$ і розкладали водою на розчин калію сульфату і гіпс, останній повертали на отримання сингеніту.

Досвід перероблення природної каїнітової руди є і в Україні. На каїнітовій руді працював дослідно-експлуатаційний цех калію сульфату в місті Калуші. Схема перероблення каїнітової руди складалася з двох циклів:

А. Цикл виробництва K_2SO_4 , що охоплював такі операції:

- розчинення сільвініто-каїнітової руди в оборотних маточних розчинах і промивній воді з отриманням концентрованого гарячого розчину і галітового залишку;
- освітлення гарячого розчину;
- протитечійне промивання мулу, охолодженого в згущувачі при освітленні гарячого розчину;
- охолодження насиченого гарячого розчину і кристалізація шеніту;
- розклад шеніту водою з отриманням K_2SO_4 .

Б. Цикл випарювання надлишкових маточних розчинів:

- перша стадія випарювання з отриманням кухонної солі;
- друга стадія випарювання з отриманням штучного каїніту;
- знезсульфачення випареного розчину з отриманням гіпсу;
- третя стадія випарювання з отриманням штучного карналіту, що повертається з штучним каїнітом у цикл виробництва;
- четверта стадія випарювання з отриманням кристалічного бішофіту.

За вищеописаною технологією отримували шеніт із вмістом K^+ - 16,83 %; Mg^{2+} - 5,34 %; Cl^- - 1,36 % і калію сульфат із вмістом не менше 45 % K_2O .

Недостатня швидкість розчинення лангбейніту та інших важкорозчинних мінералів у воді та водних розчинах солей, а також низький ступінь витягу цінних компонентів полімінеральної калійної руди призвели до пошуку нових способів їх підвищення. Такими можуть бути способи перероблення руди з використанням активніших розчинників.

Література

1. Хацевич О.М., Артус М.І., Костів І.Ю. Технологія безхлоридного калійного добрива конверсією мірабіліту з калію хлоридом у хлоридмагнієвому розчині // Хімічна промисловість України. – 2015. – № 3. – С. 37-41.
2. Мальований М.С. Метод виморожування. Застосування для виділення сульфату натрію із розсолів Стебниківського ДГХП «Полімінерал»/ М.С. Мальований, Ю.Й. Ятчишин, С.Б. Мараховська // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 6. – С. 11-14.
3. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с. ISBN 966-553-466-1.
4. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
5. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.