

БЕЗХЛОРИДНЕ КАЛІЙНЕ ДОБРИВО. ТЕХНОЛОГІЯ КОНВЕРСІЇ МІРАБІЛІТУ З КАЛІЙ ХЛОРИДОМ У ХЛОРИДМАГНІЄВОМУ РОЗЧИНІ

*О.М. Хацевич, к.т.н., М.І. Артус, *І.Ю. Костів, к.т.н.*

**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
м. Івано-Франківськ,**

***ДП «Науково-дослідний інститут галургії», м. Калуш**

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологію безхлоридного калійного добрива конверсією мірабіліту з калій хлоридом у хлоридмагнієвому розчині. Наведені схеми отримання калімагнезії та калій сульфату з розрахованими матеріальними потоками. Запропонована технологія дає змогу отримувати висококонцентроване безхлоридне добриво, використовуючи як сульфатну сировину соляні відкладення озер і природні поклади, які не мають застосування без додаткового очищення. За новою технологією витяги K^+ та Mg^{2+} із сировини в калімагнезії становлять відповідно 99,9 і 91,9%. Технологія є безвідходною, цінні компоненти вихідної сировини практично повністю переходять у добрива: калій сульфат і калімагнезію.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований разработана технология бесхлорного калийного удобрения конверсией мирабилита с хлоридом калия в хлормagneиевом растворе. Приведены схемы получения калимагнезии и сульфата калия с рассчитанными материальными потоками. Предлагаемая технология позволяет получать высококонцентрированное бесхлорное удобрение, используя как сульфатное сырье соляные отложения озер и природные отложения, которые не имеют применения без дополнительной очистки. По новой технологии извлечения K^+ и Mg^{2+} из сырья в калимагнезию составляют соответственно 99,9 и 91,9%. Технология является безотходной, ценные компоненты сырья практически полностью переходят в удобрения: сульфат калия и калимагнезию.

Калій сульфат - висококонцентроване безхлоридне калійне добриво, яке містить 48-52% K_2O і до 17% S. Отримують його шляхом комплексної переробки полімінеральних калійних руд, а також взаємодією калій хлориду із сульфатною кислотою або з природними сульфатами.

Промислове отримання калій сульфату із калій хлориду та епсоміту здійснювали в ФРН переробкою хартзальцевих руд [1]. Залишок після перероблення руд на калій хлорид, що містить галіт ($NaCl$), кізерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$) і ангідрит ($CaSO_4$), піддавали швидкому промиванню водою,

при цьому галіт практично повністю розчинявся. Потім розчиняли кізерит за температури 75°C . Отриманий розчин охолоджували, кристалізували епсоміт ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), який конвертували із KCl в K_2SO_4 через шеніт ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) у дві стадії. Конверсійні методи отримання калій сульфату в США ґрунтуються на переробленні калій хлориду з лангбейнітом ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) або беркеїтом ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$). У Канаді організовано виробництво калій сульфату на базі природного мірабіліту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) і калій хлориду. Під час конверсії на калій сульфат астраханітових солей процес ведуть через проміжну сполуку – глазерит ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), який повністю розкладали на калій сульфат. Розчини після виділення глазериту можуть бути перероблені на харчову або технічну сіль, а зворотні калійні солі (суміш глазериту та калій хлориду), що виділяються, використовують в основному циклі перероблення природної сировини [2].

Природний мірабіліт є поширеним мінералом. Потужні поклади його (близько 100 млн т) залягають поблизу провінції Саскачеван у центральній частині Канади. Поклади мірабіліту виявлені поблизу р. Тбілісі, (площею близько $55\,000\text{ м}^2$) з пластом мірабіліту товщиною до 5 м. У зимовий час, коли температура води Каспійського моря знижується до $5,5\text{--}6,0^{\circ}\text{C}$, мірабіліт викристалізовується у великих кількостях з вод затоки Кара-Богаз-Гол (Туркменістан), осідаючи на дні і берегах затоки. Це є одним із найбільших покладів мірабіліту у світі.

Мірабіліт також є в озері Кучук (Східний Сибір, Росія), у соляних озерах Томської області, озері Ван (Туреччина, Східна Анатолія). В інших родовищах, наприклад, у Каліфорнії (США), Сицилії, Німеччині, у Великому Маліновському озері (Астраханська область), мірабіліт зустрічається з домішками астраханіту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), левеїту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), вантгоффіту ($\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$), глаубериту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$), глазериту.

Дуже рідко зустрічається в природі безводний натрій сульфат – мінерал тенардит. Такі поклади виявлені в Чилі, у Центральній Азії, у штаті Арізона

(США), а також в Іспанії (долина річки Ебро). В Аральському морі природний натрій сульфат зустрічається у вигляді мінералу тенардиту Na_2SO_4 , мірабіліту, глаубериту, що утворюють тверді відкладення або розсоли.

Глауберову сіль також отримують охолодженням розчину з технологічного потоку або з відходів, що утворилися під час перероблення полімінеральних калійних руд [3].

Натрій сульфат високої якості використовується як компонент мийних засобів, у виробництві скла, шкіряному виробництві, у целюлозно-паперовій промисловості, для фарбування тканин, у медицині та ветеринарії, у харчовій промисловості. Для отримання сульфатних калійних добрив можна використовувати природні натрій сульфат або мірабіліт без додаткового очищення.

Розроблено спосіб оброблення відходів натрій сульфату реакцією обміну з калій хлоридом у воді з отриманням калій сульфату [3]. Реакція обміну перебігає в одну стадію за $5-50^{\circ}\text{C}$ з отриманням суспензії калій сульфату (K_2SO_4) і маточного розчину, склад якого в розрахунку на 1000 кмоль H_2O відповідає наступному: 11,5-15,0 кмоль Na_2Cl_2 ; 2,4-3,0 кмоль Na_2SO_4 і 23,0-43,6 кмоль K_2Cl_2 . Калій сульфат, що утворився, відділяють від маточного розчину і висушують. Маточний розчин калій сульфату перемішують із сумішшю $\text{KCl} + \text{NaCl}$ у такому кількісному співвідношенні, щоб утворилися калій хлорид та розчин, насичений KCl і майже насичений NaCl . Калій хлорид також вводять у процес у вигляді вологої солі з вмістом не менше 95 % KCl або концентрованого розчину.

Спосіб отримання калій сульфату [4] з конверсією калій хлориду натрій сульфатом в одну стадію призводить до низького виходу готового продукту, тому конверсійний процес ведуть через проміжний продукт – глазерит. Процес перебігає за 25°C . Час, необхідний для завершення першої стадії, становить 1 год, другої – 30 хв. Згідно з технологічною схемою конверсії калій хлорид та натрій сульфат подають у реактор. Сюди ж надходять

мірабіліт і випарений розчин, отриманий на стадії утилізації глазеритових розчинів. Глазеритову суспензію згущують і піддають 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 калій хлориду. Відфільтрований розчин охолоджують до 0-5 °С і викристалізований мірабіліт подають на першу стадію процесу. Конверсією калій хлориду натрій сульфатом одержують калій сульфат з масовою часткою солей, %: K_2SO_4 – 84,22; Na_2SO_4 – 8,37; KCl – 3,83; H_2O – 3,58. Недоліком цього способу є низька якість продукції, зумовлена підвищеним вмістом домішок Cl^- і Na^+ , підвищена вологість, громіздкість схеми, необхідність використання додаткової енергії для охолодження технологічних розчинів до 0-5 °С [5]. Через низький вихід K_2SO_4 в одностадійному процесі, його проводять у дві стадії: на першій отримують глазерит, на другій стадії його розкладають до K_2SO_4 .

Відомий спосіб [6], за яким безводний натрій сульфат спочатку вводять для взаємодії з маточним розчином калій сульфату з подальшою конверсією в глазерит у присутності маточного розчину глазериту. Відфільтрований глазерит вводять в розчин калій хлориду для отримання калій сульфату, який потім висушують. Маточний розчин глазериту на наступній стадії процесу охолоджують до 0 °С для кристалізації глауберової солі. Після її відділення маточний розчин нагрівають до температури кипіння і випаровують введену в процес воду. Отриманий розчин, що складається з натрій хлориду і кристалізату, після випарювання з'єднують з глауберовою сіллю з процесу охолодження, і цю суміш направляють на стадію кристалізації глазериту. Високі витрати енергії на глибоке охолодження і нагрівання розчину, а також на повне випарювання води роблять цей спосіб неефективним.

Розроблена технологія отримання калій сульфату конверсією калій хлориду з мірабілітом у магнійхлоридному розчині, який служить для отримання шеніту. Шенітовий розчин потім повністю повертається в процес

конверсії. За цією схемою вибирають таке співвідношення солей і склад рідкої фази, щоб конверсія проходила в полі кристалізації шеніту, з наступним розкладанням його до калій сульфату.

Дослідили також процес конверсії кристалогідрату натрій сульфату і кристалічного калій хлориду в шенітовому розчині з введенням бішофітового розчину в межах температур 50-80 °С [7]. Розчинення кристалогідрату натрій сульфату супроводжується утворенням та кристалізацією шеніту і натрій хлориду за реакцією (1).



За температури 50 °С вміст сульфат-іонів знижується через 30 хв від 29,81% (у чистому мірабіліті) до 9,39%. Вміст хлорид-іонів у твердій фазі при цьому зростає до 41,98%. За температури 60 °С вміст сульфат-іонів в осаді знижується до 3,44%, а хлорид-іонів зростає до 54,61%, за 80 °С – відповідно 1,81 і 56,94%. Отже, зі збільшенням температури конверсії вміст сульфат-іонів у твердій фазі зменшується, а хлорид-іонів збільшується за рахунок конвертування натрій сульфату в натрій хлорид.

Найвище значення ступеня виділення в тверду фазу натрій хлориду досягається за температури 50 °С і становить 26,4% через 20 хв. Зі збільшенням температури ступінь виділення натрій хлориду зменшується через збільшення розчинності калій хлориду.

Ступінь конверсії калій хлориду в сульфатні мінерали за температури 70 °С через 10 хв становить 5,8%, через 20 хв – 61,6%, через 30 хв – 65,7% і через 45 хв – 67,2%. Отже, оптимальна тривалість процесу конверсії становить 30 хв. Результати досліджень та розрахунків показують, що найвищий ступінь конверсії досягається за температури 60 °С і дорівнює через 30 хв 69,5%. Зі збільшенням температури до 80 °С він зменшується до 25,3%, що можна пояснити збільшенням розчинності хлоридних солей і утворенням вторинного лангбейніту в п'ятикомпонентній сольовій системі. За температури 60 °С вдається висолити з системи частину NaCl, а наступним охолодженням до температури 20 °С виділити шеніт.

Комплекс теоретичних та експериментальних досліджень послужив основою для розроблення функціональної технологічної схеми отримання калій сульфату конверсією мірабіліту з калій хлоридом у хлоридмагнієвому розчині. Реалізація способу здійснюється за схемою, зображеною на рис. 1.

Подрібнену мірабілітову породу подають на змішування і конверсію (1) з калій хлоридом та хлоридмагнієвим розчином. На конверсію також подають шенітовий розчин із стадії кристалізації шеніту. Суміш після конверсії (1) поступає на відстоювання та висолювання технічної солі (2), яка виводиться з процесу. Насичений сольовий розчин після відділення технічної солі подають на випаровування, у результаті якого видаляється надлишок води (3). Після цього суспензію охолоджують (4) і подають на відстоювання (5) з наступним розділенням шеніту та шенітового розчину, який повертають на стадію розчинення. Шеніт подають на фільтрування (6) і розкладання водою (7) у співвідношенні 0,6:1. Отриману суспензію відстоюють (8), сульфатний розчин повертають на стадію охолодження (4) випареного розчину. Осад калій сульфату подають на стадію фільтрування (9), фільтрат повертають на попередню стадію відстоювання, а калій сульфат – на висушування (10), у результаті чого отримують сульфатне добриво із вмістом K_2O не менше 50%.

За розрахованими матеріальними потоками на конверсію подають 100 т мірабіліту і 45,6 т KCl та отримують ~53,7 т калій сульфату. Розрахунки матеріальних балансів переробки руди за відомим складом потоків виконували в спеціальній програмі за допомогою ПК IBM.

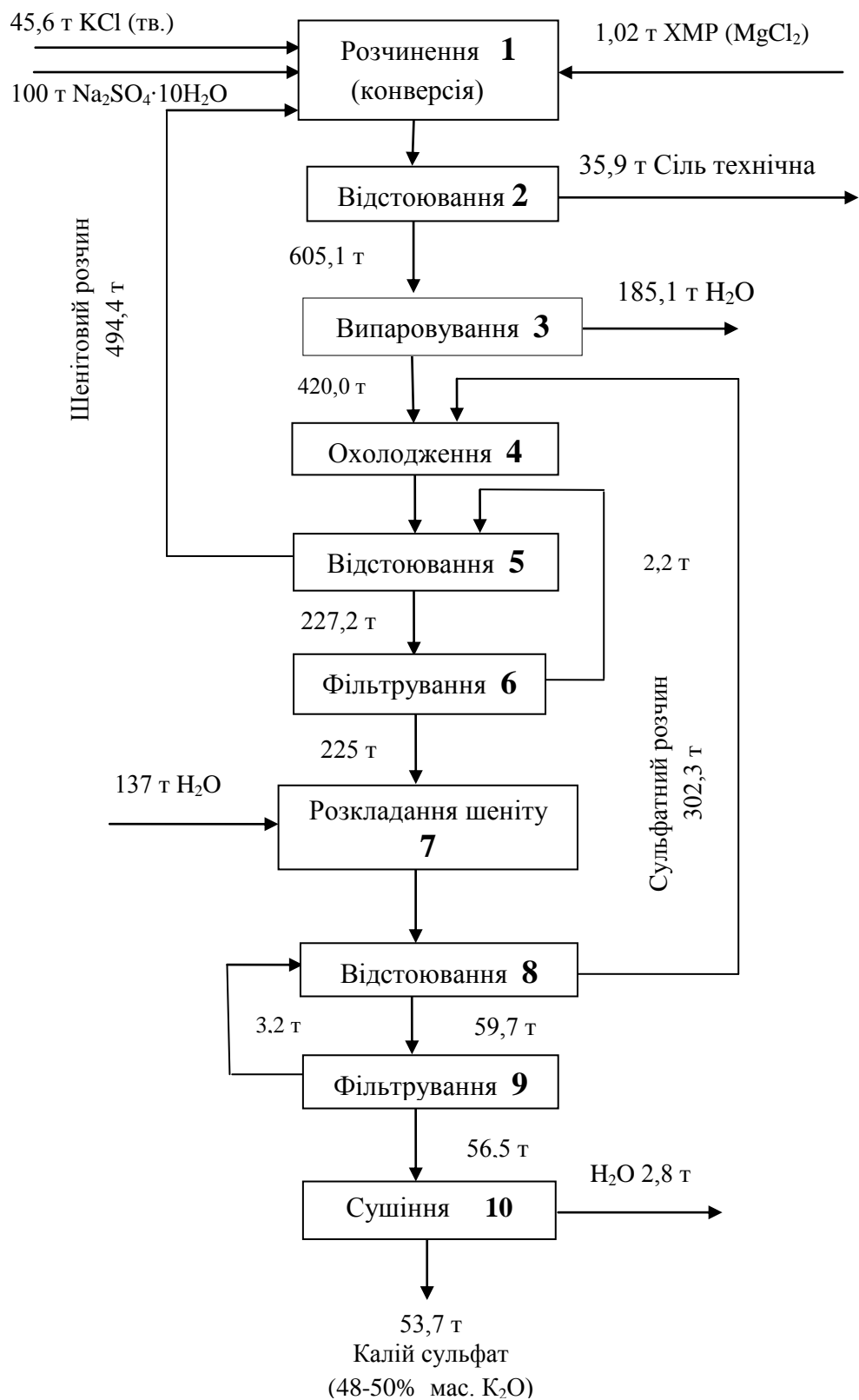


Рис. 1. Функціональна схема отримання калій сульфату конверсією калій хлориду з мірабілітом у хлоридмагнієвому розчині (з матеріальними потоками)

Склад мірабілітової породи, калій хлориду, хлоридмагнієвого розчину і калій сульфату наведений у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад матеріалів, прийнятий для розрахунку матеріальних балансів

Назва	Йонний склад, % мас.						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
Мірабіліт	0,15	0,75	0	12,75	0,65	29,4	56,30
KCl	48,61	0	0	2,32	47,72	0	1,35
Хлоридмагнієвий розчин	0,30	7,91	0	0,10	22,55	0,80	68,34
K_2SO_4	41,5	1,40	0	0,91	1,90	53,97	0,32
Калімагнезія	25,74	8,32	0	0,7	2,93	56,35	5,95
Шеніт	17,44	5,62	0	0,48	2,01	42,39	32,06
Шенітовий розчин	3,70	3,61	0	4,28	15,53	5,15	67,73
Насичений розчин	5,24	3,73	0	4,01	14,63	8,73	63,64
Технічна сіль	0,08	0,28	0	37,25	58,32	0,80	3,27
Сульфатний розчин	6,18	3,27	0	0,37	1,1782	19,71	69,40

Також розроблена функціональна схема отримання калімагнезії конверсією мірабіліту з калій хлоридом у хлоридмагнієвому розчині (рис. 2). Перевагою цієї схеми є відсутність стадії розкладу шеніту водою і, відповідно, стадії випаровування. Калімагнезія містить 28-30% мас. K_2O і 8-10% мас. MgO , масова частка хлоридів складає менше 3%, вміст води – не більше 6% мас., що відповідає якості продукції ФРН (Патенткалі, 30% мас. K_2O , 10% мас. MgO і не більше 3% мас. Cl^-) [8].

Вміст поживних елементів $K_2O+MgO+S$ в отриманій калімагнезії становить 64,6%, а в калій сульфаті відповідно – 70,3%. Витяг K^+ та Mg^{2+} в калімагнезії становить відповідно 99,9 і 91,9%.

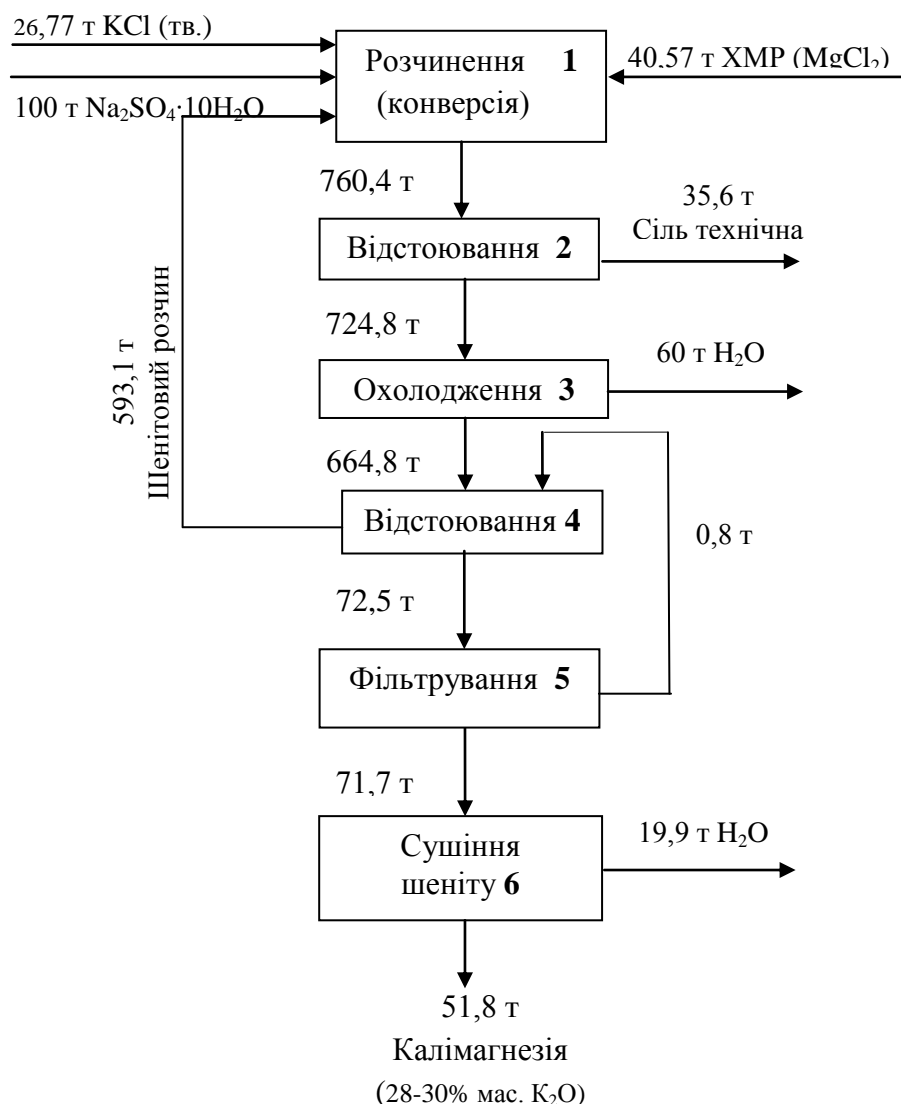


Рис. 2. Функціональна схема отримання калімагnezії конверсією калій хлориду з мірабілітом у хлоридмагнієвому розчині

За вище наведеною технологією калій хлорид можна брати галургійний чи флотаційний [9]. Як сульфатну сировину використовувати відкладення кримських соляних озер чи інші природні поклади мірабіліту довільної якості без додаткового їх очищення, а також відходи виробництва віскозного волокна, синтетичних мийних засобів, що містять натрій сульфат. Як джерело магній хлориду можна використовувати бішофітові розчини Полтавських і Ніжинських розсолопромислів, яких є достатня кількість. Отже, запропоновані технології безхлоридних добрив конверсією натрій сульфату з калій хлоридом у хлоридмагнієвому розчині є перспективними

способами отримання безхлоридних калійних добрив з доступної сировини за незначних енерговитрат.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Грабовенко В.А.* Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Патент РФ № 95116496/12, 2144500, C01D5/06. Способ получения сульфата калия / В.И. Данилов, А.А. Кузнецов, В.Н. Терешенков, В.А. Липин, В.К. Новожилова; заявл. 22.09.1995 ; опубл. 20.01.2000.
3. *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.
4. *Кашкаров О.Д.* Технология калийных удобрений / О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов. – Л.: Химия, 1987. – 248 с.
5. Способ обработки отходов в виде сульфата натрия: Патент РФ 2108972, C01D5/06. / Хайнц Шерцберг, Райнер Шмитц [DE]. – № 94042250/25 ; Заявл. 24.11.1994 ; Опубл. 20.04.1998.
6. Способ получения сульфата калия, сульфата натрия и хлорида натрия: Патент РФ № 97112480/12, 2157791, C01D5/06 - C01D3/04 / Ицхак Эфраим (IL), Шалом Ламперт (US), Курт Холденгрэйбер ; заявл. 13.11.1995 ; опубл. 20.10.2000.
7. *Костів І.Ю.* Полімінеральні калійні руди Прикарпаття. Перероблення з гідратацією лангбейніту і конверсією хлоридних калійних мінералів із мірабілітом у шеніт / І.Ю. Костів, М.І. Артус // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 5. – С. 17-25.
8. Переработка природных солей и рассолов: Справочник [Под ред. И.Д. Соколова]. – Л.: Химия, 1985. – С. 80-85.

9. *Лунькова Ю.Н.* Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.