

Э.Ф. Коршук (канд.хим.наук), И.И. Гончарик,
Х.М. Александрович (докт.хим.наук)

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСХЛОРНОГО КАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ - ГЛАЗЕРИТА КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

В настоящее время калийные удобрения в нашей стране выпускаются в основном в виде хлористого калия. Применение его в сельском хозяйстве из-за присутствия в нем хлора отрицательно сказывается на урожайности культур и качестве продуктов. Поэтому исследования по получению бесхлорных калийных удобрений на базе хлористого калия являются весьма актуальными.

С учетом огромных запасов мирабилита и КС1 как основного продукта промышленности минеральных удобрений одним из реальных путей получения бесхлорных калийных удобрений является конверсия хлористого калия и сернокислого натрия. Обменная реакция на основе этих солей изучалась многими исследователями [1 - 3], но практической реализации в нашей стране до сих пор не нашла.

Нами предложен новый способ получения бесхлорного калий-содержащего удобрения, основанный на реакции обменного разложения хлористого калия и сернокислого натрия в насыщенном растворе с последующим разделением конечных продуктов реакции методом классификации [4].

Обменное разложение солей проводится в растворе, насыщенном при 25°С солями глазерита, хлористого и сернокислого натрия по схеме $3\text{КС1} + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{aq} = \text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{NaCl} + \text{aq}$. Состав раствора: K_2 - 2,89%; Na_2 - 10,2%; Cl_2 - 14,48%; SO_4 - 5,15; H_2O - 67,28%.

В насыщенный раствор этого состава вводится КС1 и Na_2SO_4 в стехиометрических количествах при соотношении твердого вещества к жидкому 1:5. Для ускорения взаимодействия хлористого калия с сульфатом натрия и для получения более крупных продуктов реакции суспензия после загрузки

Табл. 1. Влияние температуры и скорости охлаждения на 0,25 мм

Фракция, мм	Температура реакции, °С	Градиент охлаждения, град/мин	Время реакции, мин	Выход, %
-0,25	25,0	-	120	93,9
+0,25				6,1
-0,25	50	0,28	90	92,7
+0,25				7,3
-0,25	75	0,56	90	87,6
+0,25				12,4
-0,25	90	1,08	60	-
+0,25				-
-0,25	90	0,72	90	75,0
+0,25				25,0
-0,25	90	0,55	120	66,1
+0,25				33,9
-0,25	90	0,43	150	65,8
+0,25				34,2

ки KCl и Na_2SO_4 нагревается при перемешивании до $90^\circ C$ (практически до полного растворения солей), затем подвергается охлаждению до исходной температуры.

При охлаждении кристаллизуются глазерит и хлористый натрий. Отсутствие в смеси исходных компонентов реакции вытекает из изотермы для взаимной четвертной системы $KCl - Na_2SO_4 - H_2O$ при $25^\circ C$, оно доказано нами рентгенографическим анализом, фиксирующим в твердой фазе только глазерит и $NaCl$. Исследования показали, что реакция обменного разложения в этих условиях протекает быстро, и конверсия полностью заканчивается уже в течение 15 мин, т.е. протекает необратимо слева направо почти на 100%.

Разделение конечных продуктов нами рекомендуется проводить методом классификации по крупности 0,25 мм. Для определения оптимальных условий кристаллизации с целью успешного разделения глазерита и хлористого натрия было изучено

показатели разделения конечных продуктов реакции по крупности

Содержание, %		Извлечение, %		K ₂ O:Cl
NaCl	K ₃ Na(SO ₄) ₂	NaCl	K ₃ Na(SO ₄) ₂	
31,5	68,5	85,5	98,4	-
83,5	16,5	14,5	1,6	-
28,8	71,2	79,8	99,5	-
93,5	6,5	20,2	0,5	-
24,1	75,9	65,5	98,6	-
92,0	8,0	34,5	1,4	-
16,0	84,0	38,8	96,0	3,65
88,1	8,5	61,2	4,0	0,067
12,6	87,3	27,1	97,0	4,8
92,8	7,2	72,9	3,0	0,06
3,0	97,0	6,1	97,1	23,0
94,3	5,7	93,9	2,9	0,04
3,2	96,8	5,5	97,4	21,0
94,7	5,3	94,5	2,6	0,04

влияние температуры и скорости охлаждения на селективность разделения конечных продуктов реакции. Результаты разделения частиц глазерита и хлористого натрия классификацией в зависимости от температуры и времени охлаждения представлены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что максимальное разделение конечных продуктов реакции достигается только при нагревании исходной суспензии до 90°С с последующим медленным ее охлаждением при перемешивании в течение 2 – 2,5 ч с градиентом охлаждения 0,4 – 0,6 град/мин. При таких условиях ведения процесса NaCl кристаллизуется в виде более крупных (выше 0,25 мм) частиц, представленных прочными сrostками кристаллов различной ориентации, в то время как глазерит из сильно пересыщенного раствора образует кристаллы крупностью менее 0,25 мм. Это позволяет разделять конечные продукты реакции методом классификации зерен по крупности 0,25 мм.

Исследования показали, что осуществление кристаллизации при указанных выше условиях позволяет затем разделить твердую фазу на отдельные компоненты - глазерит и NaCl. В мелкий продукт переходит практически весь глазерит, в крупный - весь хлористый натрий. Извлечение глазерита во фракцию менее 0,25 мм является максимальным и составляет 97 % (содержание глазерита 97%). Содержание NaCl в этой фракции не превышает 3%. В крупную фракцию (> 0,25 мм) извлекается до 94% NaCl при его содержании 94,5%. Следовательно, подрешетный продукт после отделения, фильтрации и сушки представляет собой бесхлорное удобрение, которое содержит 41% K₂O, 1,8% Cl при отношении K₂O:Cl ~ 23, а надрешетный хлористый натрий с примесью глазерита. Маточный раствор после отделения солей является оборотным и используется для конверсии последующих порций хлористого калия и сульфата натрия.

При снижении температуры и увеличении скорости кристаллизации селективность разделения резко уменьшается, а при 25 - 50° разделение вообще невозможно. Следовательно, температура 90°С и градиент охлаждения 0,4 - 0,6 град/мин являются оптимальными для эффективного разделения конечных продуктов реакции.

Наряду с применением метода классификации нами для разделения конечных продуктов реакции использован также метод флотации с применением в качестве реагента-собираателя додецилсульфата натрия. Результаты флотационного отделения глазерита от хлористого натрия, полученные конверсией солей KCl и Na₂SO₄ в зависимости от расхода лаурилсульфата натрия и времени кристаллизации, приведены на рис. 1,2. Из этих данных следует, что с увеличением расхода собирателя возрастает как селективность, так и собирательность процесса флотации. Извлечение глазерита в пенный продукт повышается и при расходе додецилсульфата натрия 100 - 200 г/т исходных солей достигает 95 - 96% (время охлаждения и кристаллизации 30 мин).

Аналогичным образом изменяется качество готового продукта, содержание глазерита в котором составляет 82 - 87%. Потери глазерита в хвостах флотации достигают 12 - 19,5%. Содержание NaCl в концентрате равно 12 - 17,5%. Повышенное содержание NaCl в пенном продукте объясняется тем, что при малом времени кристаллизации образуются мелкие частицы NaCl, которые за счет адсорбции собирателя на их поверхности и механического выноса в пену флотируются вместе с глазеритом. С уменьшением скорости охлаждения (градиент

охлаждения 0,56 град/мин) в результате образования более крупных частиц NaCl селективность процесса флотации возрастает, и при расходе собирателя 150–200 г/т содержание глазерита в концентрате составляет уже 94,5%, извлечение глазерита в пенный продукт – 96,5%. Содержание NaCl в концентрате в

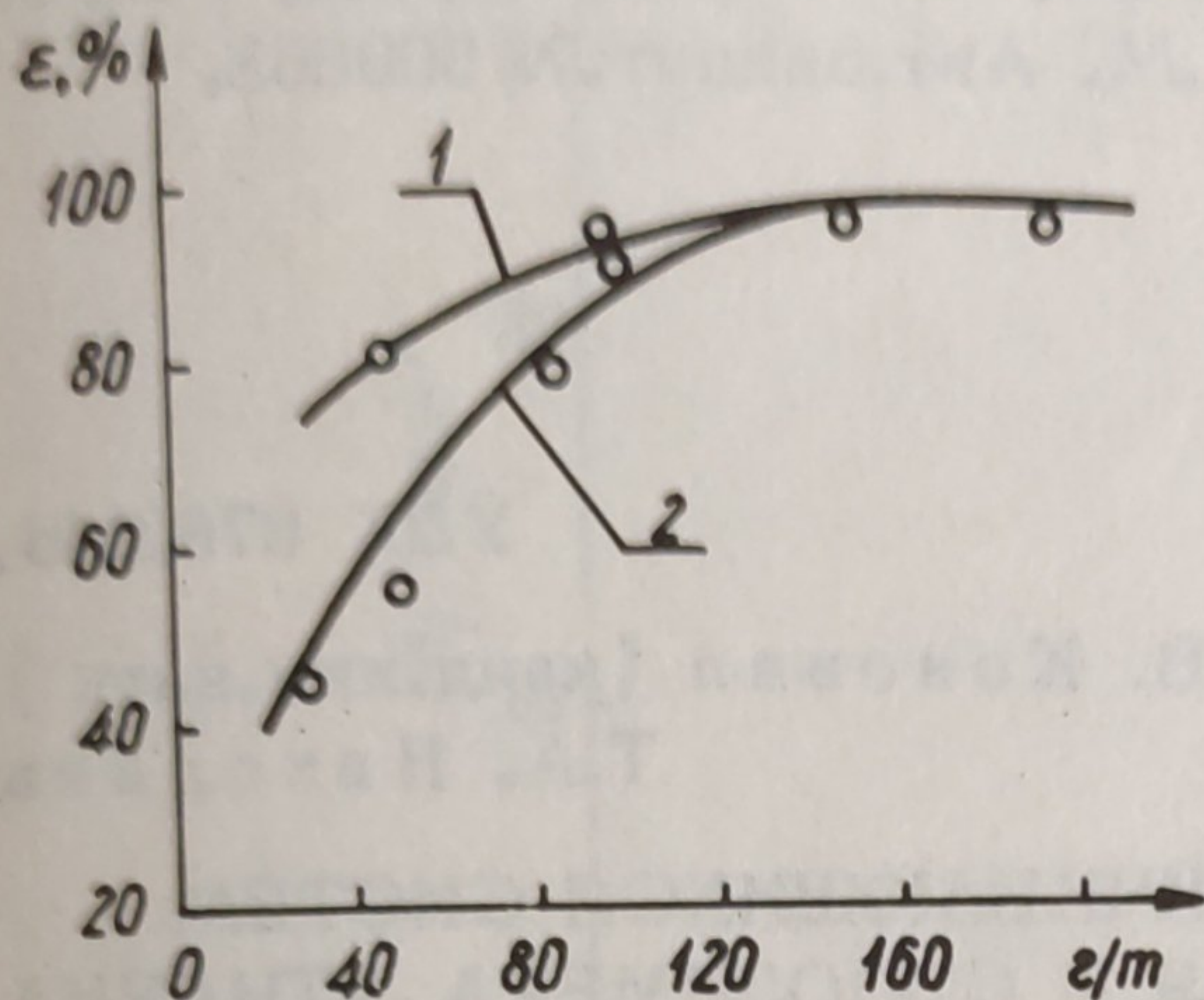


Рис. 1. Зависимость степени извлечения глазерита в концентрат от расхода додецилсульфата натрия: 1, 2 — время охлаждения 120 и 30 мин соответственно.

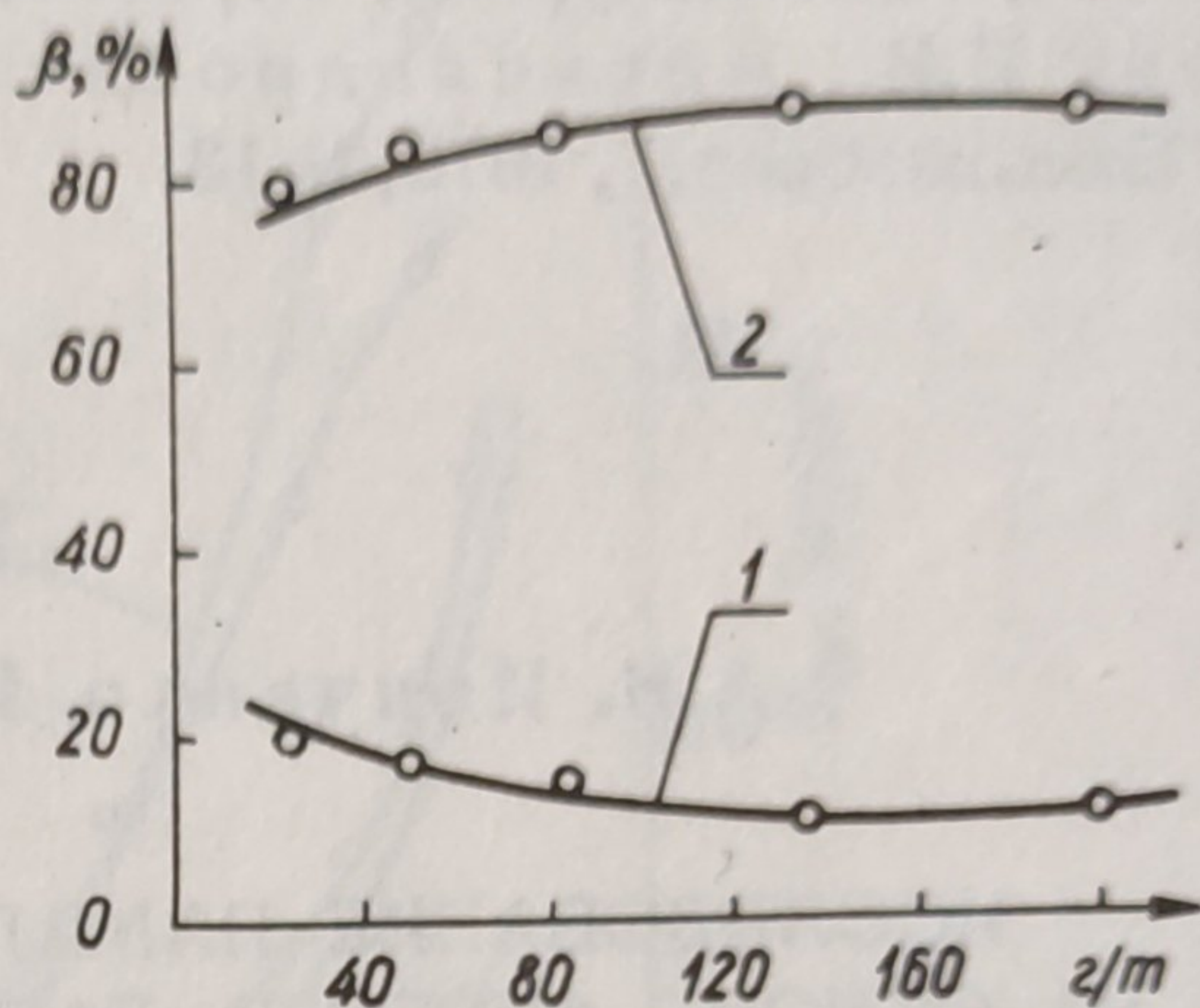


Рис. 2. Влияние расхода додецилсульфата натрия на содержание глазерита (2) и NaCl (1) в концентрате. Время охлаждения 30 мин.

этом случае составляет 5 – 6%, потери глазерита в хвостах флотации около 8 – 10%. Следовательно, пенный продукт представляет собой бесхлорное удобрение с содержанием 40% K_2O с небольшой примесью хлористого натрия. Отношение $K_2O:Cl = 12$. Маточный раствор после отделения концентрата и хвостов используется как оборотный.

Сравнивая показатели разделения конечных продуктов реакции по крупности частиц и методом флотации, замечаем, что применением каждого из них можно получить бесхлорное калийсодержащее удобрение с высоким содержанием полезного компонента и низким – хлора.

В ы в о д

Предложены и изучены способы получения бесхлорного калийного удобрения путем конверсии хлористого калия и сернокислого аммония с последующим разделением конечных продуктов реакции методами классификации по крупности частиц или флотации.

Л и т е р а т у р а

1. Заславский А.И., Синани С.С., Соколова Л.А. Получение сульфатно-калиевых удобрений из хлористого калия и мирабилита. - "Изв. АН СССР. Сер. хим. наук", 1938, 47, № 1.
2. Печковский В.В., Александрович Х.М., Пинаев Г.Ф. Технология калийных удобрений. М., 1968, с. 187.
3. Здановский А.Б. Галургия. Л., 1972, с. 490.
4. Коршук Э.Ф., Гончарик И.И., Александрович Х.М. Авт.свидет. № 509568. - "Бюл.изобрет.", 1976, № 13.