

И.И.Гончарик, Э.Ф.Коршук, канд. хим. наук
(ИОНХ АН БССР)

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ФЛОТАЦИИ БЕСХЛОРНОГО КАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ - ДВОЙНОЙ СОЛИ СУЛЬФАТА КАЛИЯ-АММОНИЯ

Конверсионный метод получения бесхлорных калийных удобрений из хлористого калия и природных сульфатсодержащих солей или отходов химических производств в последние годы приобретает все большее значение. В литературе по этому вопросу опубликовано несколько патентов с описанием различных технологических схем [1]. Нами предложен способ [2] получения таких удобрений путем реакции обменного разложения между KCl и $(NH_4)_2SO_4$ с образованием двойной соли сульфата калия-аммония, NH_4Cl и последующим их разделением методом флотации с применением в качестве реагента-собирателя лаурилсульфата натрия.

Обменное разложение солей по схеме

$$10KCl + 6(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 5K_2SO_4(NH_4)_2SO_4 + 10NH_4Cl$$

проводили в растворе, насыщенном по отношению к солям $5K_2SO_4(NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl при $20^\circ C$. Насыщенный раствор в тройной точке взаимной системы $KCl - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ со-

держит 4,2% сульфата калия-аммония и 21,2% NH_4Cl . Соли хлористого калия и сернокислого аммония в стехиометрических количествах загружали в этот раствор с таким расчетом, чтобы соотношение твердого к жидкому при флотации составило 1:5. На 100 г раствора указанного состава вводили на обменное разложение 9,7 г KCl и 10,3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для ускорения взаимодействия KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и достижения оптимальных условий отделения сульфата калия-аммония от NH_4Cl суспензию нагревали до 90°C , а затем охлаждали до 20°C . Отсутствие в конечном продукте конверсии исходных непрореагировавших компонентов подтверждалось данными рентгенографического анализа. Полученные соли разделялись методом флотации с применением реагента-собирателя лаурилсульфата натрия.

Результаты флотационного разделения двойной соли сульфата калия-аммония и NH_4Cl в лабораторной флотомашинке представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что избирательность процесса улучшается с повышением температуры конверсии и времени кристаллизации полученных солей. При температуре 20°C и перемешивании в течение 30–60 мин соли $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Cl кристаллизуются в виде мелких частиц ($< 0,1$ мм), в результате чего происходит их неполное разделение и ухудшение селективности процесса флотации за счет механического выноса с пеной мелкой фракции NH_4Cl . Из-

Табл. 1. Результаты флотационного разделения сульфата калия-аммония и NH_4Cl , полученных конверсией KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Температура нагрева, $^\circ\text{C}$	Время охлаждения, мин	Расход собирателя, г/г	Извлечение двойной соли в концентрат, %	Содержание в концентрате, %			Содержание двойной соли в камерном продукте, %
				Cl	NH_4Cl	двойной соли	
20	30	50	81,0	14,6	22,1	77,9	38,3
20	60	50	80,4	13,8	20,8	79,2	39,5
50	180	25	84,5	4,5	6,8	93,2	23,0
90	60	50	96,0	9,0	13,7	86,3	10,0
90	150	25	96,0	7,7	11,6	88,4	9,5
90	150	50	96,7	9,8	14,8	85,2	8,5
90	150	75	97,5	9,3	14,0	86,0	6,4
90	240	17	93,1	5,4	8,2	91,8	13,4
90	240	25	97,2	3,8	5,8	94,2	6,9

влечение двойной соли сульфата калия-аммония в концентрат в этом случае составляет 81% при ее содержании 77-79%. Содержание хлора в концентрате - 13,8%.

С повышением температуры конверсии до 90°C и последующим охлаждением суспензии до комнатной температуры за указанное выше время (60 мин) вследствие укрупнения кристаллов, и прежде всего NH_4Cl , разделение конечных продуктов реакции значительно улучшается. Извлечение двойной соли в концентрат возрастает до 96%, а качество последнего - до 86,3. С увеличением времени перемешивания суспензии до 4 ч (градиент охлаждения 0,3-0,35 град/мин) достигается хорошее флотационное отделение двойной соли от NH_4Cl . В этих условиях извлечение двойной соли в пенный продукт составляет 97% при содержании ее в концентрате 94%. Расход собирателя 25-50 г/т солей.

Наряду с бесхлорным удобрением получается хлорсодержащее азотное удобрение - хлористый аммоний с примесью сульфата калия-аммония. Маточный раствор после фильтрации пенного и камерного продуктов используется как оборотный.

В настоящее время алкилсульфаты натрия еще не нашли широкого применения при флотации растворимых солей. Так как выпускаемые промышленностью технические алкилсульфаты представляют собой смеси различного химического строения, представляло интерес изучить собирательное действие алкилсульфатов натрия различной длины углеводородной цепи при флотационном разделении конечных продуктов конверсии (указанной двойной соли и NH_4Cl).

Исследование проводили на искусственной смеси солей NH_4Cl и $5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при соотношении ж:т = 5:1 с применением в качестве реагентов-собирателей первичных алкилсульфатов натрия реактивной квалификации с длиной углеводородной цепи C_8 - C_{14} , которые использовались в виде растворов 0,5%-ной концентрации. Двойную соль сульфата калия-аммония получали по методике [3].

Данные по влиянию длины углеводородного радикала алкилсульфатов натрия на качественные показатели флотационного разделения двойной соли и NH_4Cl различной крупности представлены на рис. 1 и в табл. 2. Как видно из приведенных данных, извлечение сульфата калия-аммония в концентрат зависит от крупности солей и длины углеводородной цепи собирателя. Алкилсульфаты C_8 - C_{12} обладают почти равными собирательными свойствами при флотации частиц меньше 0,1 мм (см. табл. 2). Оптимальное извлечение двойной соли в концентрат, составляю-

шее 95-97%, достигается уже при их расходе 50, а C_{14} - 75 г/т. Содержание ее в готовом продукте для C_8, C_{10} составляет 90%, а C_{14} - 95%. При дальнейшем увеличении расхода собирателя извлечение сульфата калия-аммония возрастает до 97,5%. Однако при этом резко повышается выход концентрата и, естественно, ухудшается селективность процесса флотации, понижается качество удобрения и увеличивается содержание в нем

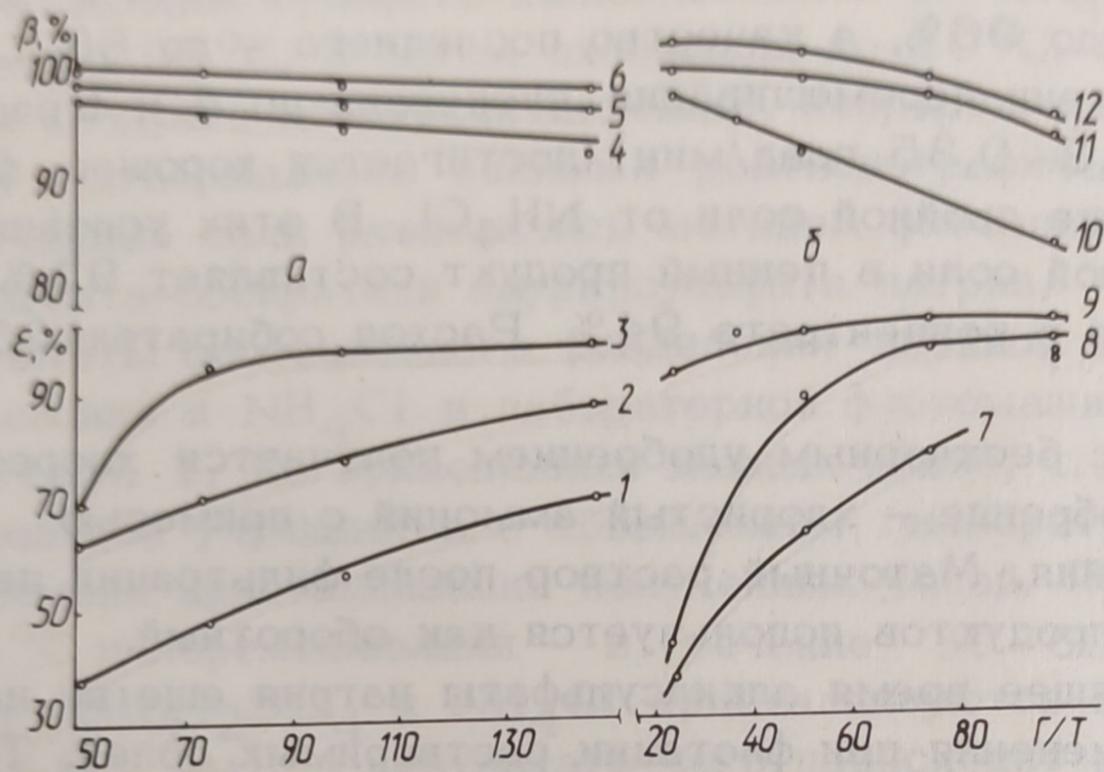


Рис.1. Зависимость степени извлечения (ϵ) и содержания (β) двойной соли в концентрате при флотации смеси сульфата калия-аммония и NH_4Cl крупностью $-0,5+0,25$ (а) и $-0,25+0,1$ мм (б) от расхода алкилсульфатов натрия: 3, 6, 9, 10 - C_8 ; 2, 5, 8, 12 - C_{12} ; 1, 4, 7, 11 - C_{14}

хлора, особенно при использовании октил-, децилсульфатов натрия, которые наряду с двойной солью сульфатом калия-аммония захватывают мелкокристаллический NH_4Cl . При расходе C_8-C_{10} 75 г/т содержание сульфата калия-аммония в пенном продукте уменьшается до 87%, а с использованием $C_{12}-C_{14}$ - до 92%.

Для гидрофобизации и флотационного разделения более крупных частиц ($-0,5+0,25$ мм) требуется большая плотность сорбционного покрытия двойной соли реагентом-собирателем и, следовательно, более высокий расход алкилсульфатов натрия, который тем выше, чем длиннее их углеводородный радикал (см. рис. 1, а). Так, высокое извлечение двойной соли в концентрат (95% для C_8 и 93% для C_{10}) уже достигается при расходе C_8, C_{10} 75 г/т солей, тогда как при использовании такого же количества C_{12}, C_{14} - 77 и 48% соответственно и даже при 150 г/т оно равно только 87 и 68%. Содержание $5K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ в концентрате при использовании октилсульфата натрия очень высокое (97-99%) во всем изученном интервале концентраций.

При флотации частиц средней крупности $-0,25+0,1$ мм на-

Табл. 2. Показатели флотационного разделения искусственной смеси сульфата калия-аммония и NH_4Cl крупностью $< 0,1$ мм алкилсульфатами натрия различной длины цепи

Длина цепи собирателя	Расход, г/т	Извлечение двойной соли в концентрат, %	Содержание в концентрате, %			Содержание двойной соли в камерном продукте, %
			Cl	NH_4Cl	двойной соли	
C_8	12	70,3	3,0	4,6	95,5	39,5
	25	89,7	4,3	6,6	93,5	19,5
	50	96,7	6,7	10,1	90,0	7,6
	75	97,5	8,3	12,5	87,5	6,5
C_{10}	25	92,0	4,8	7,2	92,8	15,8
	50	97,0	7,8	11,9	90,2	7,9
	75	97,5	8,5	12,8	87,2	6,0
C_{12}	12	70,7	1,5	2,3	97,7	38,5
	25	88,0	1,6	2,4	97,6	21,1
	50	95,0	3,2	4,8	95,2	10,0
	75	97,5	5,4	8,2	91,8	8,1
C_{14}	12	50,5	2,1	3,3	96,8	51,4
	25	72,3	3,6	5,5	94,5	37,3
	50	89,7	3,6	5,5	94,5	19,3
	75	95,0	5,6	8,6	91,4	11,3

блюдается та же закономерность, т. е. флотационная активность алкилсульфатов натрия с удлинением углеводородной цепи уменьшается, хотя и не так резко, как для более крупных классов. Извлечение сульфата калия-аммония при одном и том же расходе собирателя падает от C_8 к C_{14} , а качество, наоборот, несколько возрастает. Максимальное извлечение 96,5–97% и хорошее качество удобрения по сульфату калия-аммония 94–97% достигается с применением октил-, додецилсульфатов натрия уже в количестве 37–75 г/т солей соответственно.

Одной из причин уменьшения флотационной активности более длинноцепочечных алкилсульфатов натрия, как и в случае флотации KCl и глазерита [4, 5], являются значительно меньшая их растворимость, усиленное мицеллообразование, агрегация и высаливание из насыщенных растворов, в результате чего значительная их часть непроизводительно уносится в виде устойчивых флокул с пенным продуктом. Алкилсульфаты с короткой цепью имеют более высокую растворимость, меньшую склонность к мицеллообразованию, коагуляции и высаливанию из солевых растворов, вследствие чего их гидрофобизирующее действие и эф-

эффективность использования при флотации выше, чем длинноцепочечных гомологов. Кроме того, минимальная концентрация октилсульфата натрия в солевом растворе, необходимая для оптимального извлечения двойной соли в концентрат, ниже растворимости и критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Это обуславливает увеличение флотационной активности последнего по сравнению с высшими гомологами, флотационные концентрации которых значительно выше их растворимости и ККМ. Поэтому при флотации конечных продуктов конверсии с размером частиц более 0,25 мм октилсульфат натрия является наиболее эффективным собирателем двойной соли, при расходе которого 75–100 г/т солей извлечение сульфата калия–аммония в концентрат достигает 95–97%, а содержание 97–99%. При разделении частиц меньше 0,25 мм хорошие результаты получены при использовании как октил-, так и додецилсульфата натрия.

Л и т е р а т у р а

1. Соколов И.Д., Грабовенко В.А. Состояние и перспективы развития производства сульфата калия. – Хим. пром., 1977, № 2, с. 898.
2. А. с. 627110 (СССР). Способ получения бесхлорного азотсодержащего калийного удобрения / И.И.Гончарик. – Оpubл. в Б. И., 1978, № 29.
3. Получение бесхлорных калийных удобрений на базе KCl и фосфогипса Гомельского химзавода. II. Конверсия KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Э.Ф.Коршук, И.И.Гончарик, Х.М.Александрович, Т.Н.Кнак. – Изв. АН БССР. Серия хим. наук, 1979, № 6, с. 78.
4. Данилов Н.И., Коршук Э.Ф., Александрович Х.М. Исследование адсорбционной активности додецилсульфата натрия при флотации калийных солей. – Доклады АН БССР, 1975, 19, № 2, с. 153.
5. Гончарик И.И., Коршук Э.Ф. Применение алкилсульфатов натрия при получении бесхлорного калийного удобрения – глазерита. – В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1979, вып. 14, с. 8.