

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, зокрема стосується технології одержання сульфатних калійно-магнієвих добрив, і може знайти застосування у виробництві сульфатних калійних і калійно-кальцієвих добрив на базі природної сировини хлоридно-сульфатного типу, гіпсу і інших матеріалів.

Відомий спосіб одержання сульфатних калійно-магнієвих добрив із полімінеральної калійно-магнієвої сировини, який включає її розчинення з одержанням насиченого розчину, його взаємодію з гіпсом, фільтрування осаду і сушіння продукту (див., напр., книгу авторів: Г.П. Алексантров, В.М. Дудник, В.І. Кітик, Г.Д. Суржок. Калушит - нове калійне добриво. Київ, АН УРСР - 1962, с. 48-82), який за сукупністю ознак є близьким до заявлюваного способу.

Спільними ознаками аналога і способу, який заявляється, є взаємодія гіпсу і розчину, що містить калій і сульфати з одержанням подвійної калійно-кальцієвої солі - сингеніту.

Недоліком цього способу є низький вихід сульфатного добрива, необхідність виведення із процесу натрію хлориду шляхом випарювання частини розчинів, а також високі затрати енергоносіїв на нагрівання та охолодження розчинів.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, який заявляється, є спосіб одержання добрива сульфату калію, який включає обробку калію хлориду і натрію сульфату водою або маточним розчином, додавання до реагуючої суміші кальцію сульфату, перемішування суспензії і фільтрування утвореного осаду (див., напр., заявку Японії № 57-123880, кл. CO5D 1/00.

Опубл. 2.08.1983 - Р.Ж. Хімія, 19 Л. № 20Л132 П - Прототип.

Недоліком цього способу є необхідність нагрівання розчинів для проведення реакції за температури 50-80 °С, виведення із процесу і випарювання частини розчину для уникнення нагромадження натрію хлориду, що призводить до втрат калію і сульфатів.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу одержання сульфатного калійно-кальцієвого добрива шляхом змішування розчину калійно-натрієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, гіпсом, перемішування суспензії, фільтрування осаду, його сушіння з одержанням продукту, який відрізняється тим, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °С, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням, а перемішування суспензії після додавання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв. Оцінкою ефективності способу є залишкова концентрація домішок хлору у продукті, яка зумовлена повнотою конверсії калію хлориду у продукт.

Суттєвими ознаками винаходу, що забезпечують досягнення технічної задачі, є технологія, яка включає змішування розчину калійно-натрієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, гіпсом, перемішування суспензії, фільтрування осаду, його сушіння з одержанням продукту і відрізняється тим, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °С, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням, а перемішування суспензії після додавання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв.

Ознаками цього способу, що співпадають із суттєвими ознаками відомого способу, є додавання гіпсу у реагуючу суміш, що містить розчин, калію хлорид, натрію сульфат, перемішування суспензії, її фільтрування і сушіння продукту.

Відмінними ознаками винаходу, що заявляється, від прототипу є ті, що суспензію після додавання гіпсу перемішують за температури 15-35 °С, після перемішування її відстоюють протягом 10-30 хвилин для осідання кристалів натрію хлориду, декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням, а перемішування суспензії після додавання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв.

Ознаками, достатніми у всіх випадках, на які поширюється обсяг правової охорони, є те, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °С, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням.

Ознаками, що характеризують винахід у конкретних формах виконання, є ті, що перемішування суспензії після додавання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв.

У результаті реакції конверсії утворюються дрібні кристали малорозчинного калійно-кальцієвого добрива і крупніші кристали натрію хлориду. Відділення кристалів натрію хлориду із реакційної суспензії дозволяє повністю повертати фільтрат після відділення продукту на стадію змішування реагентів і уникнути процесу випарювання частини розчину, що спрощує спосіб і дозволяє збільшити вихід продукту. Зворотний розчин після фільтрування продукту містить калію сульфат і хлорид, які сприяють реакції утворення і кристалізації продукту і збільшенню ступеня використання цінних компонентів сировини.

Як гіпс може служити помелений гіпс природний, після хімічних реакцій, у якому частинки утворюються дрібнодисперсні і забезпечують швидке протікання реакції синтезу калійно-кальцієвого добрива.

Вплив на процес температури наведений у таблиці 1.

Як видно із наведених даних, перемішування суспензії за температури менше за 15 °С призводить

до підвищення вмісту хлору у продукті за рахунок неповного реагування калію хлориду, а збільшення її вище 35 °С на вміст хлору у продукті практично не впливає.

Вплив на процес тривалості відстоювання суспензії для відділення кристалів натрію хлориду наведений у таблиці 2

Таблиця 1

Показники	Прототип заявка Японії № 57-123880	Спосіб, який заявляється				
Температура, °С	50-80	10	15	25	35	45
Вміст хлору у добриві, %	9,7	12,37	9,58	8,02	6,37	6,20

Таблиця 2

Показники	Прототип заявка Японії № 57-123880	Спосіб, який заявляється				
Тривалість відстоювання суспензії, хв		5	10	20	30	40
Вміст хлору у добриві, %	9,7	11,64	9,02	7,33	6,29	5,83

Із наведених даних видно, що тривалість відстоювання суспензії менше 10 хв призводить до зростання вмісту хлору у продукті за рахунок недостатнього осідання кристалів натрій хлориду і перехід його у продукт, а збільшення тривалості більше 30 хв на вміст хлору у продукті практично не впливає.

Вплив на процес тривалості перемішування суспензії наведений у таблиці 3.

Таблиця 3

Показники	Прототип заявка Японії № 57-123880	Спосіб, який заявляється				
Температура, °С		60	120	180	240	300
Вміст хлору у добриві, %	9,7	12,05	9,75	6,94	6,15	6,06

Із наведених даних видно, що тривалість перемішування суспензії менше 120 хв призводить до зростання вмісту хлору у продукті за рахунок недостатнього реагування кристалів натрію хлориду і перехід його у продукт, а збільшення тривалості більше 240 хвилин на вміст хлору у продукті практично не впливає через повне реагування кристалів калію хлориду.

Спосіб здійснюють у такій послідовності. Змішують приготівлений штучно або оборотний розчин калійно-магнієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, після їх розчинення додавають гіпс, перемішують суспензію за температури 15-35 °С, протягом 120-240 хв, відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання крупних кристалів натрію хлориду, дрібнодисперсну суспензію декантують, фільтрують, фільтрат повертають на змішування, а осад сушать з одержанням сульфатного калійно-кальцієвого добрива.

Приклади здійснення способу

Приклад 1. У реактор заливали 500 мл розчину густиною 1284 кг/м³ і складу, мас. %: 2,25 K⁺; 2,32 Mg²⁺; 0,14 Ca²⁺; 5,56 Na²⁺; 12,10 Cl⁻; 7,48 SO₄²⁻; 70,15 H₂O. За температури 15 °С і постійному перемішуванні добавили 50 г KCl, 107,1 г натрію сульфату 10-водного і 58 г гіпсу природного і помеленого до розміру меншого 0,5 мм. Суспензію перемішували 240 хв, після чого її відстояли протягом 10 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Отримали 198 г осаду складу, мас. %: K⁺ 10,68; Mg²⁺ 0,02; Ca²⁺ 4,87; Na⁺ 3,16; Cl⁻ 3,35; SO₄²⁻ 26,48; H₂O 51,54 і фільтрат, який повертається на змішування. Осад висушили за температури 150 °С. Отримали 104,2 г продукту із вмістом K⁺ 20,30 (K₂O 24,44 %); Ca²⁺ 9,26 %; Cl⁻ 6,37 %; SO₄²⁻ 50,17 % (16,72 % S); H₂O 8,00 %. Витяжка калію із KCl у продукт становив 80,7 %.

Приклад 2. Взяли 500 мл розчину із прикладу/50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 87 г фосфогіпсу. Перемішували суспензію 120 хв за температури 15 °С, після чого її відстояли протягом 30 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Одержали 246,8 г вологого осаду складу, мас. %: K⁺ 8,73; Mg²⁺ 1,03; Ca²⁺ 6,00; Na²⁺ 1,12; Cl⁻ 5,24; SO₄²⁻ 24,41;

H₂O 53,47. Осад висушили за температури 150 °С. Отримали 121,6 г продукту із вмістом K⁺ 17,74

(K_2O 21,35 %); Ca^{2+} 12,19 %; Cl^- 9,22 %; SO_4^{2-} 49,59 % (16,53 % S); H_2O 7,83 %. Витяжка калію у добриво 81,8 %.

Приклад 3. Взяли 500 мл розчину із прикладу 1, 50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 58 г розмеленого до розміру меншого 0,5 мм гіпсу природного. Перемішували суспензію 120 хв за температури 15 °C, після чого її відстояли протягом 20 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Одержали 284 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 7,77; Mg^{2+} 1,18; Ca^{2+} 6,00; Na^+ 0,81; Cl^- 4,63; SO_4^{2-} 24,01; H_2O 55,60. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 137,0 г продукту із вмістом K^+ 16,01 (K_2O 19,36 %); Ca^{2+} 12,42 %; Cl^- 9,58 %; SO_4^{2-} 49,69 % (16,56 % S); H_2O 8,11 %. Витяжка калію в продукт 84,1 %.

Приклад 4. Взяли 500 мл розчину із прикладу 1, 50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 58 г розмеленого до розміру меншого 0,5 мм гіпсу природного. Перемішували суспензію 240 хв за температури 25 °C, після чого її відстояли протягом 20 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Одержали 288 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 7,23; Mg^{2+} 0,39; Ca^{2+} 4,93; Na^+ 1,63; Cl^- 3,37; SO_4^{2-} 21,08; H_2O 61,37. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 121,0 г продукту із вмістом K^+ 17,21 (K_2O 20,72 %); Ca^{2+} 11,73 %; Cl^- 8,02 %; SO_4^{2-} 51,88 95 (17,29 % S); H_2O 8,06 %. Витяжка калію в продукт 79,4 %.

Приклад 5. Взяли 500 мл розчину густиною 1242 kg/m^3 і складу, мас. %:

2,68 K^+ ; 1,52 Mg^{2+} ; 0,03 Ca^{2+} ; 6,01 Na^+ ; 11,75 Cl^- ; 6,00 SO_4^{2-} ; 72,01 H_2O , добавили 50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 58 г розмеленого до розміру меншого 0,5 мм гіпсу природного. Перемішували суспензію 180 хв за температури 35 °C, після чого її відстояли протягом 30 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували під тиском 3 атм. Одержали 135 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 16,04; Mg^{2+} 0,05; Ca^{2+} 6,20; Na^+ 2,99; Cl^- 4,38; SO_4^{2-} 34,87; H_2O 35,47. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 94,6 г продукту із вмістом K^+ 22,88 (K_2O 27,55 %); Ca^{2+} 8,84 %; Cl^- 6,25 %; SO_4^{2-} 49,75 % (16,58 % S); H_2O 7,94 %. Витяжка калію в продукт 82,6 %.