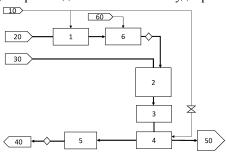
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

- (43) Дата публикации заявки 2023.03.30
- (22) Дата подачи заявки 2021.07.21

- **(51)** Int. Cl. *C01B 17/96* (2006.01) *C01D 5/00* (2006.01)
 - **C05D** 1/02 (2006.01)
 - **C01D 5/08** (2006.01)
 - **C01C 1/16** (2006.01)
- (54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ
- (31) 102020000018238
- (32) 2020.07.28
- (33) IT
- (86) PCT/IB2021/056578
- (87) WO 2022/023886 2022.02.03
- **(71)** Заявитель:
 - ДЕСМЕТ БАЛЛЕСТРА С.П.А. (IT)
- (72) Изобретатель:
 - Монесини Карло, Синьорини Стефано (IT)
- **(74)** Представитель:
 - Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу производства минеральных удобрений на основе сульфата калия посредством реакции обмена между хлоридом калия и сульфатом аммония (2КСl+(NH₄)₂SO₄↔K₂SO₄+2NH₄Cl) в регулируемых условиях. Благодаря способу, являющемуся предметом настоящего изобретения, становится возможным получить за одну реакционную стадию кристаллический продукт, классифицируемый как минеральное удобрение с низким содержанием хлора, содержащее сульфат калия в количестве, выраженном как K₂O, от 40 до 50% на сухой вес, аммиачный азот в количестве менее 5% на сухой вес, и хлор в количестве менее 3% на сухой вес, с высокой эффективностью конверсии калия (рассчитываемой как отношение количества калия в твердом основном продукте и калия, введенного как КСl в реакцию с сульфатом аммония), и вторичный продукт, который может быть непосредственно использован в качестве NK удобрения (содержащего азот (N) и оксид калия (K₂O), и тот и другой в количестве от 15 до 20% на сухой вес) или как исходный материал для производства комплексных удобрений.



СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

Настоящее изобретение относится к способу производства минеральных удобрений на основе сульфата калия посредством реакции обмена между хлоридом калия и сульфатом аммония (2KCl + $(NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow K_2SO_4+2NH_4Cl$), проводимой в особых регулируемых условиях. Благодаря способу, являющемуся предметом настоящего изобретения, становится возможным получить за одну реакционную стадию основной продукт с высокой эффективностью конверсии калия и вторичный продукт, который может быть непосредственно использован в качестве удобрения или как исходный материал для производства комплексных удобрений.

Удобрения являются незаменимым средством улучшения почв в сельском хозяйстве. Среди средств улучшения почв удобрения представляют собой техническое средство внесения в почву одного или нескольких питательных элементов, которые могут быть использованы растениями. Следовательно, главной целью внесения удобрения является создание в почве содержания питательных элементов, достаточного для питания сельскохозяйственных культур.

Наиболее широко используется классификация удобрений, основанная на химическим составе, с указанием содержания одного или нескольких основных элементов, повышающих плодородие. На основании содержания основных макроэлементов удобрения разделяют на простые удобрения, содержащие только один элемент (азот, фосфор, калий) и комплексные, или составные, удобрения, содержащие два или три макроэлемента (именуемые двойными или тройными удобрениями). Двойными удобрениями являются фосфорно-калийные (РК) удобрения, азотно-калийные (NK) удобрения и азотнофосфорные (NP) удобрения.

Как и азот, калий является одним из главных питательных веществ для растений и составляет значительную долю растительной биомассы (2%-3% сухого веса). Калий - фундаментальный элемент биологии растений, играющий существенную роль в поглощении воды, испарении, а также важный с точки зрения вкуса и срока хранения фруктов.

Следовательно, важны и удобрения, содержащие калий.

В случае некоторых сельскохозяйственных культур калий может быть введен в смесь компонентов удобрения непосредственно в форме хлорида калия.

Однако в других случаях присутствие хлора не допускается и/или не рекомендуется, например, при выращивании табака, винограда и фруктовых растений в целом. Таким образом, необходимо использовать удобрения с низким содержанием хлора, в которых калий присутствует в форме, отличной от хлорида соли, вообще, в форме сульфата калия.

Сульфат калия может быть получен путем извлечения и очистки природных минералов калия, таких как сильвинит (KCl), каинит (MgSO4·KCl·H2O), лангбейнит (K2SO4·2MgSO4) и карналлит (KCl·MgCl2·6H2O).

Вообще, сульфат калия получают в промышленности, исходя из хлорида калия.

Однако максимальное допустимое содержание хлора в этом удобрении не должно превышать 3%, а минимальное содержание K_2O должно быть выше 47% (Регламент EC № 2003/2003). Следовательно, промышленные процессы, используемые в данной области для получения сульфата калия, до сих пор были направлены, главным образом, на максимальное увеличение конверсии хлорида калия в сульфат калия, и в любом случае - на получение достаточно чистого сульфата калия.

В способе Мангейма (Mannheim) для получения сульфата калия используют следующую реакцию: $2KCl+H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4+2HCl$ (пар).

Указанный способ предусматривает проведение реакции между хлоридом калия и серной кислотой в печи, оборудованной внутренней системой перемешивания. Для достижения высокой степени конверсии в сульфат калия требуется температура 600-700°С; из-за этого материалы, из которых изготовлена печь, подвергаются воздействию очень жестких рабочих условий. В качестве побочного продукта образуется парообразная соляная кислота, которую нужно абсорбировать водой и перемешивать в растворе с концентрацией 32%. Из-за образования соляной кислоты и необходимости проводить манипуляции с ней в парообразной и растворенной форме производственная установка должна соответствовать требованиям Директивы по Севезо (Seveso), относящейся к производственной деятельности, сопряженной с риском серьезных аварий.

В патенте US2706144 описана реакция между диоксидом серы (SO₂) в паровой фазе и хлоридом калия с образованием сульфата калия и соляной кислоты (процесс Харгрейвса, Hargreaves) в соответствии с уравнением:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2KCl \leftrightarrow K_2SO_4 + 2HCl$$

Реакцию осуществляют в реакторе с псевдоожиженным слоем, в который подают частицы хлорида калия, псевдоожижаемые газообразным реагентом.

В патенте US4342737 описана реакция между хлоридом калия и серной кислотой при температуре плавления дисульфита калия (~500°C). Таким образом за одну реакционную стадию можно получить сульфат (главным образом, сульфат калия, но также содержащий дисульфит калия и другие соли) с очень низким содержанием хлора.

В патенте US4588573 описан способ производства сульфата калия, начинающийся проведением реакции между серной кислотой и хлоридом калия и включающий множество стадий реакции и разделения. Основная реакция (при 130°C) приводит к образованию дисульфита калия; за этой реакцией следует серия стадий кристаллизации/разделения, направленных на превращение в сульфат калия.

Другие способы основаны на равновесной реакции твердое/жидкость в четвертичной системе K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , описанной, например, Arthur E. Hill и Charles A. Loucks (The reciprocal salt pair $(NH_4)_2SO_4+2KCl \leftrightarrow K_2SO_4+2NH_4Cl$, *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 11, 2094-2098).

В патенте US6315976 описан способ производства сульфата калия, исходя из сульфата аммония, в котором предусмотрены различные стадии реакции, проводимые при

низкой температуре (приблизительно, 30-40°C) и различные стадии разделения твердой и жидкой фаз; по окончании процесса получают относительно чистый сульфат калия с хорошим выходом, а также ряд побочных продуктов, подлежащих сбросу (суспензия CaSO₄, CaCO₃ и т.д.). Это сложный способ, оказывающий существенное воздействие на окружающую среду.

В патенте RU02307791 описана реакция между сульфатом аммония и хлоридом калия в водном растворе с образованием смешанной соли и последующая очистка указанной соли путем добавления раствора KCl и, возможно, очистка полученного сульфата путем перекристаллизации. Полученный продукт характеризуется содержанием K_2O 52%.

В патенте CN 106335910 предусматривается реакция между сульфатом аммония и хлоридом калия при высокой температуре (80-110C) и отделение образующейся соли (главным образом, сульфата калия). Затем проводят кристаллизацию путем охлаждения и отделения образовавшегося твердого побочного продукта (главным образом, хлорида аммония). После отделения твердой фазы маточный раствор рециркулируют, растворяя в нем сульфат аммония.

Описанным выше способам свойственна большая сложность, низкая эффективность конверсии калия, значительное энергопотребление, а некоторые из них вредны для окружающей среды.

В патенте DE 102015003289 описан способ получения сульфата калия с высоким содержанием калия ($K_2O\geq50\%$) при содержании менее 7,5% сульфата аммония по реакции между сульфатом аммония и хлоридом калия. В этом процессе также получают вторичный продукт, присутствующий в растворе (конверсионном растворе), содержащем этот продукт реакции, т.е., хлорид аммония и большое количество непреобразованного хлорида калия, при том что последний дозировали со значительным избытком. Реакцию проводят при температуре от 20°C до 35°C и, как уже было сказано, в избытке хлорида калия (экв. КСІ/экв. $(NH_4)_2SO_4>1$ и, следовательно, экв. КСІ/экв. $NH_4Cl>1$ в конверсионном растворе). При этом реакционная система образована двустадийным реактором (сочетание реактора и концентратора).

Избыток хлорида калия относительно сульфата аммония необходим для получения сульфата калия с титром более 50% K_2O и содержанием аммиачного азота менее 1,6% (сульфата аммония <7,5%). Однако достигается это за счет низкой эффективности конверсии калия, составляющей около 0,5 (см. пример №1 документа DE 102015003289) и рассчитанной как отношение количества K_2O в полученном сульфате калия и количества K_2O в хлориде калия, введенном в реакцию. Действительно, значительное количество непрореагировавшего KCl переходит в побочные продукты маточного раствора, что влечет за собой два недостатка: а) большое количество образующегося побочного продукта (около 1,62 т сухого побочного продукта на 1 т сульфата калия) и b) экономические потери, являющиеся следствием того, что KCl, наиболее дорогостоящий реагент, используемый в избытке относительно сульфата аммония, теряет свою экономическую стоимость в

побочном продукте.

Таким образом, целью настоящего изобретения является обеспечение промышленного способа производства сульфата калия или удобрения с низким содержанием хлора и высоким титром сульфата калия, который был бы прост, характеризовался высокой эффективностью в отношении использования калия, низким энергопотреблением, а также позволял свести к минимуму количество побочного продукта и был пригоден для использования в циклах производства удобрений.

Указанная цель достигнута благодаря способу настоящего изобретения, в котором проводят реакцию между твердым хлоридом калия и сульфатом аммония в воде в соответствии со следующим уравнением реакции:

$$2KC1 + (NH_4)_2SO_4 \leftrightarrow K_2SO_4 + 2NH_4C1$$

за одну стадию в регулируемых условиях, как определено в пункте 1 формулы изобретения, позволяющих достичь максимальной конверсии КСІ в кристаллический сульфат калия. В частности, соотношение между количеством сульфата аммония, хлорида калия и воды в способе настоящего изобретения регулируют так, чтобы получать продукт, содержащий, по большей части, кристаллический сульфат калия с титром калия (выраженного как К₂О) в диапазоне от 40% до 50%, предпочтительно, больше 47%, например, в диапазоне от 48% до 49%, и концентрацией аммиачного азота менее 5%, предпочтительно, менее 3%, следовательно, классифицируемый в соответствии с Регламентом ЕС №2003/2003 как сульфат калия.

В способе настоящего изобретения эффективность конверсии калия, рассчитанная как отношение количества K_2O , содержащегося в сульфате калия, присутствующем в основном продукте, и K_2O , содержащегося в хлориде калия, введенном в реакцию, составляет от 0,6 до 0,8, предпочтительно, больше 0,65.

Благодаря способу, соответствующему изобретению, возможно также получать вторичный продукт, который имеет ценность как NK удобрение и может использоваться непосредственно, без какой-либо дополнительной физико-химической обработки.

Другие отличительные особенности и преимущества настоящего изобретения станут понятны из описания предпочтительного, но не исключительного варианта осуществления данного способа, продемонстрированного на не имеющем ограничительного характера примере, представленном на прилагаемой фиг. 1, которая поясняет способ, соответствующий изобретению и подробно описанный далее.

Способ настоящего изобретения включает следующие проводимые последовательно стадии, на которых:

- а) проводят реакцию хлорида калия и сульфата аммония в воде, предпочтительно, непрерывно с получением продукта, содержащего твердый суспендированный сульфат калия;
- b) отделяют твердый сульфат калия от маточного раствора с получением основного продукта, содержащего сульфат калия, и вторичного продукта, образованного маточным раствором;

при этом указанный способ отличается тем, что:

- хлорид калия дозируют с недостатком относительно количества, требующегося по стехиометрии конверсии для подаваемого количества сульфата аммония: молярное отношение подаваемых реагентов, выраженное как отношение K^+ к NH_4^+ в форме их эквивалентов, фактически меньше 1, предпочтительно, лежит в диапазоне от 0,7 до 1;
- для реагентов отношение количества молей воды к количеству эквивалентов калия составляет от 9 до 15;
- итоговая температура реакции составляет от 10°C до 50°C, предпочтительно, от 15°C до 40°C:
 - время реакции составляет от 60 до 240 мин; и
 - рН реакционной смеси составляет от 2 до 6, более предпочтительно, от 3 до 5.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения сульфат аммония подают в форме водного раствора, хлорид калия - в форме твердых кристаллов; предпочтительно, сульфат аммония растворяют в воде в концентрации, лежащей в диапазоне от 20% до 35% по весу, более предпочтительно, от 22% до 26% вес., еще более предпочтительно, примерно равной 25% вес.

Водный раствор сульфата аммония может быть получен путем растворения кристаллического сульфата аммония в воде в заданной концентрации. В качестве альтернативы, раствор сульфата аммония может быть получен со станции очистки сточных вод или установки, на которой он образуется в качестве побочного продукта (установки по производству капролактама, мономерного метилметакрилата, ацетонциангидрина, кокса и т.д.), необязательно, с предварительной физико-химической очисткой перед подачей в процесс.

В одном из альтернативных вариантов осуществления изобретения хлорид калия подают в форме водного раствора, а сульфат аммония - в форме твердых кристаллов.

Предпочтительно, реакцию между сульфатом аммония и хлоридом калия проводят в одиночном реакторе, оборудованном мешалкой.

На стадии b) отделения твердого сульфата калия от маточного раствора кристаллическую твердую фазу, содержащую, по существу, твердый сульфат калия, отделяют от маточного раствора. Разделения достигают, предпочтительно, путем центрифугирования или при помощи декантирующей центрифуги или, еще более предпочтительно, на ленточном фильтре, плоскость которого может быть один или несколько раз подвергнута противоточной промывке водой или водным раствором части самого продукта.

Предпочтительно, соответствующий изобретению способ дополнительно включает стадию, на которой:

с) сушат твердый сульфат калия, отделенный от маточного раствора, и получают таким образом конечный продукт - сульфат калия. Этот конечный продукт может быть использован в качестве удобрения с высоким титром сульфата калия. Предпочтительно, стадию сушки проводят в потоке горячего воздуха.

Продукты, которые могут быть получены способом настоящего изобретения, обладают определенными химическими характеристиками, отличающими их от продуктов, известных в данной области.

В таблице 1 приведено весовое процентное содержание (% вес./вес.) различных компонентов, которые могут быть обнаружены в сухом конечном продукте, получаемом способом настоящего изобретения.

Таблица 1

% вес./вес. (сухой вес)

K_2O	40-50%, предпочтительно, 48-49%
N	<5%, предпочтительно, <3%
C1	0,3-3%, предпочтительно,<2,5%
SO_3	40-48%

Вторичный продукт, образованный маточным раствором, получаемым после отделения твердой фазы на стадии b) способа настоящего изобретения, содержит ионы калия, аммония, сульфат- и хлорид-ионы при отношении K⁺ к Cl⁻ в форме их эквивалентов менее 0,5, предпочтительно, менее 0,4, еще более предпочтительно, в диапазоне от 0,25 до 0,32. Вторичный продукт может иметь ценность при использовании в интегрированном цикле производства комплексных NPK удобрений, может быть преобразован в твердое NK удобрение путем испарительной кристаллизации или может быть использован как таковой для производства жидких удобрений.

В таблице 2 приведено весовое процентное содержание (% вес./вес.) компонентов, которые могут быть обнаружены во вторичном продукте (сухом продукте), получаемом способом настоящего изобретения.

Таблица 2

 $_{\rm K_2O}$ % вес./вес. (сухой вес) $_{\rm N}$ 15-20%

Преимущественно, указанный вторичный продукт характеризуется сбалансированным содержанием калия и азота.

На фиг. 1 графически представлен способ, соответствующий одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, при этом:

сульфат аммония (20) подают в твердой кристаллической форме в контейнер (1), где его растворяют в воде (10), получая водный раствор сульфата аммония; этот водный раствор затем подают в буферный резервуар (6) для титрования и регулирования рН путем надлежащего добавления кислот или оснований (60); затем водный раствор сульфата аммония, а также кристаллический хлорид калия (30) в надлежащем молярном отношении подают в реактор (2). Условия реакции регулируют в соответствии с изобретением так, чтобы получить суспензию кристаллического твердого продукта реакции, содержащую, главным образом, сульфат калия. Эту суспензию направляют в буферный резервуар (3), а затем в сепаратор (4), предпочтительно, типа ленточного фильтра для отделения твердой фазы от маточного раствора; на фильтре один или два раза проводят противоточную

промывку водой или, предпочтительно, водным раствором того же продукта, полученного на фильтре. Отделенную твердую фазу направляют в сушилку (5) и таким образом получают конечный продукт (40).

Вторичный продукт, образованный маточным раствором (50), направляют на возможную последующую обработку.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Взвесили 82,9 г сульфата аммония (98,9%), полученного на установке извлечения аммиака, образующегося при отпарке, серной кислотой, и растворили в дистиллированной воде. Количество воды для растворения сульфата аммония составляло 249,7 г.

Раствор имел рН 3,5 и температуру 24°C.

Раствор поместили в лабораторный стакан и при перемешивании магнитной мешалкой медленно добавили в него хлорид калия (в пропорции 62% как K_2O). Введение хлорида калия длилось 6 мин. Общее добавленное количество хлорида калия составило 80,1 г. реакцию проводили при мягком перемешивании 120 мин. По окончании реакции температура составила 30°C.

Первичный продукт реакции отфильтровали на бумаге при разрежении и не промывали. Получили влажную кристаллическую твердую фазу на фильтровальной бумаге и вторичный продукт, образованный прозрачным маточным раствором, который собрали в колбе (306,7 г).

Твердый продукт на фильтре высушили в проветриваемой печи при 100°C и взвесили: 74,1 г.

Полученный таким образом конечный продукт подвергли химическому анализу, который дал следующие результаты:

- калий (K₂O): 48,2%
- N (аммиачный азот): 2,5%
- хлор 3,2%

Было обнаружено, что полученный вторичный продукт имеет следующий состав (на сухой вес):

- калий (K₂O): 15,5%
- N (аммиачный азот): 17,0%
- хлор 40,1%

Нужно отметить, что способ осуществляли с недостатком KCl относительно $(NH_4)_2SO_4$ (приблизительно 0,86 экв. KCl/экв. $(NH_4)_2SO_4$) и получили побочный продукт, в котором соотношение количеств (непрореагировавшего) KCl и NH_4Cl (образующегося в ходе реакции) было намного меньше 1 (эквивалентное отношение 0,41 и весовое отношение 0,57).

Как уже было определено, степень конверсии калия составила 0,72.

Количество сухого побочного продукта, получаемого на тонну основного продукта, составило 1,2 т.

Пример 2

Использовали раствор сульфата аммония, полученный при удалении аммиака из отдувочного пара аммиачных стоков.

Раствор имел титр сульфата аммония 32% и pH 3,1 и представлял собой прозрачную жидкость с легким соломенным оттенком.

Взяли 285 г этого раствора и добавили в него 56 г дистиллированной воды. Полученный таким образом раствор поместили в стакан и перемешивали, как и в предыдущем примере.

Затем постепенно добавили 88 г твердого хлорида калия и оставили смесь на 110 мин для прохождения реакции.

Суспензию кристаллов, образовавшуюся в результате реакции, отфильтровали при разрежении на фильтровальной бумаге. Слой кристаллов промывали путем распыления на поверхность 15 г дистиллированной воды, затем сушили в проветриваемой печи при 100°C и взвесили: 84,2 г.

Высушенный продукт подвергли химическому анализу, который дал следующие результаты:

- калий (K₂O): 48,1%
- N (аммиачный азот): 2,4%
- хлор 2,2%

Вторичный продукт, образованный маточным раствором после отделения твердой фазы, имел следующий состав (на сухой вес):

- калий (K₂O): 15,7%
- N (аммиачный азот): 19,2%
- хлор 44,7%

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 1. Способ производства удобрений на основе сульфата калия с низким содержанием хлора, включающий следующие проводимые последовательно стадии, на которых:
- а) подают хлорид калия и сульфат аммония в реактор и проводят реакцию между ними в воде, получая продукт реакции, содержащий твердый суспендированный сульфат калия;
- b) отделяют твердый сульфат калия от маточного раствора, получая основной продукт, содержащий сульфат калия, и вторичный продукт, образованный маточным раствором;

при этом указанный способ отличается тем, что:

- эквивалентное отношение калия (K^+) к аммонию (NH_4^+) в реагентах, подаваемых в реактор, меньше 1, предпочтительно, лежит в диапазоне от 0,7 до 1;
- отношение количества молей воды к количеству эквивалентов K^+ в реагентах, подаваемых в реактор, составляет от 9 до 15;
 - итоговая температура реакции составляет от 10°C до 50°C;
 - время реакции составляет от 60 до 240 мин;
 - рН реакционной смеси составляет от 2 до 6, более предпочтительно, от 3 до 5.
- 2. Способ по п. 1, в котором сульфат аммония подают в форме водного раствора, а хлорид калия в форме твердых кристаллов.
- 3. Способ по п. 2, в котором концентрация сульфата аммония в водном растворе лежит в диапазоне от 20% до 35% по весу, более предпочтительно, от 22% до 26% вес.
- 4. Способ по п. 2 или 3, в котором водный раствор сульфата аммония, поступающий с химической установки или станции очистки сточных вод, необязательно, подвергают физико-химической очистке перед подачей в реактор.
- 5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отделение твердого сульфата аммония от маточного раствора проводят при помощи пульсирующей центрифуги или декантирующей центрифуги или на ленточном фильтре, предпочтительно, на ленточном фильтре.
- 6. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий стадию, на которой:
- с) сушат твердый сульфат калия, полученный на стадии b), получая таким образом конечный продукт, состоящий, по существу, из сульфата калия.
- 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вторичный продукт, образованный маточным раствором, направляют непосредственно в интегрированный цикл производства комплексных удобрений или преобразуют в твердое удобрение путем испарительной кристаллизации или вводят в состав жидкого удобрения.
- 8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором на стадии а) реакцию между хлоридом калия и сульфатом аммония в воде проводят либо непрерывно, либо периодически.
 - 9. Применение основного продукта и/или конечного продукта и/или вторичного

продукта, получаемых способом по пп. 1-7, в качестве NK удобрения.

По доверенности



