



**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY**

WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ NIEORGANICZNEJ I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

ZAKŁAD BIOTECHNOLOGII

**Konwersja KCl do K_2SO_4 w reaktorze
membranowym z wykorzystaniem destylacji
membranowej**

mgr inż. Agnieszka Magdalena Łapin

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. inż. Marii Tomaszewskiej

praca częściowo finansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego i
Budżetu Państwa Poddziałanie 8.2.2 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki Projekt „*Inwestycja w wiedzę
motorem rozwoju innowacyjności w regionie*” 2007-2013

Szczecin 2011

Składam serdeczne podziękowania
*Pani **prof. dr hab. inż. Marii Tomaszewskiej***
oraz wszystkim pracownikom Instytutu Technologii Chemicznej
Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska za okazaną życzliwość,
zrozumienie, pomoc oraz cenne uwagi przekazywane w trakcie
przygotowywania niniejszej pracy

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	7
WSTĘP	9
CZĘŚĆ TEORETYCZNA	11
1. POTAS	12
1.1. ROLA POTASU W ROŚLINIE	12
1.2. ZAWARTOŚĆ POTASU W GLEBIE I JEGO ŹRÓDŁA	13
1.3. ZNACZENIE POTASU DLA ROLNICTWA	15
2. CHARAKTERYSTYKA ŹRÓDEŁ SUROWCÓW DO PRODUKCJI NAWOZÓW POTASOWYCH	16
2.1. CHŁOREK POTASU	17
2.2. BEZCHŁORKOWE NAWOZY POTASOWE	20
2.2.1. SIARCZAN POTASU	20
2.2.2. INNE FORMY BEZCHŁORKOWYCH NAWOZÓW POTASOWYCH	20
3. METODY OTRZYMYWANIA SIARCZANU POTASU	21
3.1. ZASTOSOWANIE SIARCZANÓW POCHODZENIA NATURALNEGO, JAKO SUBSTRATU DO PRODUKCJI SIARCZANU POTASU	21
3.1.1. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z KAINITU, SZENITU	21
3.1.2. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z SYNGENITU, GIPSU I MIESZANINY SYNGENIT - GIPS	23
3.1.3. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z POLIHALITU	25
3.1.4. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z KIZERYTU	25
3.2. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z KWASU SIARKOWEGO I CHŁORKU POTASU	25
3.3. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASOWEGO Z ZASTOSOWANIEM ODPADOWEGO KWASU SIARKOWEGO I WĘGLANU POTASOWEGO	29
3.4. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z CHŁORKU POTASU I WODOROSIARCZANU POTASU	29
3.5. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z CHŁORKU POTASU I SIARCZANU SODU	30
3.6. ODZYSKIWANIE SIARCZANU POTASU Z SILNIE ZASOLONYCH JEZIOR	31
3.7. INNE METODY OTRZYMYWANIA SIARCZANU POTASU	32
4. DESTYLACJA MEMBRANOWA	33
4.1. PROCESY MEMBRANOWE	33
4.1.1. ZASADA DZIAŁANIA PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	34
4.1.3. WARIANTY DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	35
4.2. TRANSPORT PARY I GAZU PRZEZ MEMBRANY POROWATE WYPEŁNIONE GAZEM INERTNYM	36
4.3. TRANSPORT ENERGII CIEPLNEJ W DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	37

4.4. MEMBRANY	37
4.4.1. MEMBRANY STOSOWANE W DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	38
4.4.2. HYDROFILOWE/HYDROFOBOWE MEMBRANY KOMPOZYTOWE	39
4.4.3. MEMBRANY CERAMICZNE	39
4.5. ZJAWISKA PRZYMENBRANOWE	40
4.5.1. POLARYZACJA TEMPERATUROWA.....	40
4.5.2. POLARYZACJA STĘŻENIOWA	41
4.5.3. FOULING	42
4.5.3. SKALING	42
4.6. KONSTRUKCJE MODUŁÓW W DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	43
4.6.1. MODUŁY PŁYTOWE W MD	44
4.6.2. MODUŁY KAPILARNE W MD	44
4.6.3. REAKTORY MEMBRANOWE.....	45
4.7. ZALETY PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	45
4.8. ZASTOSOWANIE PROCESU MD	46
5. KRYSTALIZACJA	49
5.1. WARUNKI PROWADZENIA PROCESU KRYSTALIZACJI	50
5.2. ETAPY KRYSTALIZACJI	50
5.2.1. ZARODKOWANIE	50
5.2.2. STREFA METASTABILNA	51
5.2.3. KRYSTALIZACJA Z ROZTWORU	52
5.2.4 CHŁODZENIE	52
5.2.5. ODPAROWANIE	53
5.2.6. WYSALANIE	54
5.2.7. PRZESYCENIE.....	54
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	55
CEL I ZAKRES BADAŃ	56
6. BEZPOŚREDNIA KONTAKTOWA DESTYLACJA MEMBRANOWA	57
6.1. APARATURA DOŚWIADCZALNA.....	57
6.1.1. INSTALACJA DO DCMD	57
6.1.2. MODUŁY MEMBRANOWE.....	58
6.1.3. PARAMETRY PROCESU BEZPOŚREDNIEJ KONTAKTOWEJ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ.....	60
7. KRYSTALIZACJA SIARCZANU POTASU Z WODNO – ALKOHOLOWYCH ROZTWORÓW WODOROSIARCZANU POTASU.....	62
7.1. INSTALACJA DO PROCESU KONWERSJI $KHSO_4$ DO K_2SO_4	62
7.2. PARAMETRY PROCESU KONWERSJI $KHSO_4$ DO K_2SO_4.....	62

8. METODY ANALITYCZNE.....	63
8.1. OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ ARGENTOMETRYCZNĄ MOHRA.....	63
8.2. OZNACZANIE SIARCZANÓW METODĄ WAGOWĄ	63
8.3. OZNACZANIE KWASOWOŚCI	64
8.4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI POTASU METODĄ FOTOMETRII PŁOMIENIOWEJ.....	64
8.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ŻELAZA	65
8.5.1. OZNACZANIE ŻELAZA OGÓLNEGO METODĄ Z FENANTROLINĄ	65
8.5.2. OZNACZANIE ŻELAZA (II) METODĄ Z FENANTROLINĄ	65
8.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MAGNEZU, ŻELAZA I GLINU METODĄ ICP	65
8.7. DYFRAKCJA RENTGENOWSKA	66
9. METODYKA BADAŃ.....	66
9.1. BADANIE ROZDZIAŁU I ZATĘŻANIA ROZTWORÓW MODELOWYCH I RZECZYWISTYCH METODĄ BEZPOŚREDNIEJ KONTAKTOWEJ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	66
9.2. KONWERSJA $KHSO_4$ DO K_2SO_4 PRZY UŻYCIU ALKOHOLOWYCH ROZPUSSZCZALNIKÓW ..	71
OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW.....	73
10. BADANIA SEPARACJI HCl Z MIESZANINY MODELOWEJ H_2SO_4 I HCl W PROCESIE DCMD	74
10.1. WPŁYW TEMPERATURY I STĘŻENIA SKŁADNIKÓW NADAWY NA WYDZIELANIE HCl PODCZAS DCMD.....	74
10.2. DCMD ROZTWORÓW MODELOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KWAS SIARKOWY I KWAS SOLNY PRZY ZASTOSOWANIU MODUŁU PŁASKIEGO	84
11. DCMD ROZTWORÓW MODELOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KWAS SOLNY I CHLOREK POTASU	89
11.1. WPŁYW TEMPERATURY ORAZ SKŁADU NADAWY NA PROCES WYDZIELANIA HCl.....	89
11.2. ZASTOSOWANIE MEMBRANY Z PTFE DO DCMD ZAWIERAJĄCEJ KWAS SOLNY I CHLOREK POTASU.....	96
12. KONWERSJA CHLORKU POTASU I KWASU SIARKOWEGO DO WODOROSIARCZANU POTASU W REAKTORZE MEMBRANOWYM	98
12.1. WPŁYW TEMPERATURY I STĘŻENIA ROZTWORU REAKCYJNEGO NA KONWERSJĘ CHLORKU POTASU I KWASU SIARKOWEGO DO WODOROSIARCZANU POTASU W UKŁADZIE SZARŻOWYM.....	99
12.2. KONWERSJA KCl KWASEM SIARKOWYM DO $KHSO_4$ W REAKTORZE MEMBRANOWYM. SYMULACJA PROCESU CIĄGŁEGO	116
13. ZASTOSOWANIE POHYDROLITYCZNEGO KWASU SIARKOWEGO DO DCMD W MODULE KAPILARNYM.....	125
13.1. DCMD ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH POHYDROLITYCZNY H_2SO_4 I HCl.....	125
13.2. DCMD ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH POHYDROLITYCZNY H_2SO_4 I KCl W SYSTEMIE SZARŻOWYM.....	129

13. 3. DCMD ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH POHYDROLITYCZNY H_2SO_4 I KCl W SYSTEMIE CIĄGLYM.....	139
14. BADANIE WYSALANIA SIARCZANU POTASU Z WODOROSIARCZANU POTASU	149
14.1.1. WYSALANIE K_2SO_4 METANOLEM	149
14.1.2. WYSALANIE K_2SO_4 ETANOLEM	155
14.1.3. WYSALANIE K_2SO_4 N-PROPANOLEM	158
14.1.4. WYSALANIE K_2SO_4 IZOPROPANOLEM	159
15. BILANS MASOWY I BILANS CIEPLNY	170
15.1. BILANS MASOWY PROCESU KONWERSJI KCl DO K_2SO_4 W REAKTORZE MEMBRANOWYM PRZY UŻYCIU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ	172
15.1.1. BILANS MATERIAŁOWY OTRZYMYWANIA SIARCZANU POTASU Z WYKORZYSTYWANIEM REAKTORA MEMBRANOWEGO. STOSUNEK MOŁOWY KCl:H_2SO_4 RÓWNY 1:1 (H_2SO_4 25% MAS.).....	178
15.1.2. BILANS CIEPLNY KONWERSJI KCl DO K_2SO_4 ROZTWORU MODELOWEGO ZAWIERAJĄCEGO 1M KCl I 1M H_2SO_4 (25% MAS.).....	190
16. WNIOSKI	201
SPIS TABEL	202
SPIS RYSUNKÓW	204
LITERATURA	213
DOROBK NAUKOWY AUTORA – SPIS PUBLIKACJI.....	220

STRESZCZENIE

W przedstawionej pracy przeprowadzono badania niskotemperaturowej metody otrzymywania siarczanu (VI) potasu – zwany dalej siarczan potasu. Konwersję chlorku potasu z kwasem siarkowym (VI) – zwany dalej kwasem siarkowym - prowadzono w reaktorze membranowym połączonym z bezpośrednią kontaktową destylacją membranową. W reakcji powstawał wodorosiarczan potasu i chlorowodór. Wodorosiarczan (VI) potasu – zwany dalej wodorosiarczan potasu - wytrącano okresowo, po zateżeniu roztworu do stanu bliskiego nasycenia. Roztwór macierzysty, po oddzieleniu fazy stałej, zwracano do procesu. Chlorowodór był usuwany ze środowiska reakcji przez pory membrany hydrofobowej, co przesuwało równowagę reakcji w kierunku powstawania $KHSO_4$.

W badaniach zastosowano moduły z membranami kapilarnymi z polipropylenu (PP) o średnim rozmiarze porów $0,22\ \mu m$ i moduł płaski z membraną z politetrafluoroetylenem o średnicy porów $0,45\ \mu m$. Temperatura nadawy wynosiła 60 i $70^\circ C$ a permeatu $20^\circ C$. Przeprowadzono badanie destylacji membranowej w układach modelowych. Nadawę stanowiły mieszaniny HCl i H_2SO_4 , HCl i KCl. Przez pory membrany podczas destylacji membranowej następowało przenoszenie pary wodnej i chlorowodoru, natomiast sole i kwas siarkowy (VI) pozostawały po stronie nadawy. Skład permeatu przechodzącego przez membranę zależał od składu nadawy i jej temperatury. Im wyższe było stężenie kwasu siarkowego (badano w zakresie $50 - 350\ g/dm^3$), na przykład przy tym samym początkowym stężeniu kwasu solnego ($50\ g/dm^3$) wskutek wzrostu prężności chlorowodoru zwiększał się transport tego składnika przez membranę. Stwierdzono, że wyższe początkowe stężenie kwasu siarkowego powodowało przenoszenie HCl z roztworów kwasu solnego o znacznie niższych stężeniach (efekt wysalania). Jednocześnie obserwowano obniżenie udziału pary wodnej w permeacie.

Badania układu modelowego KCl - HCl wykazały, że obecność HCl w nadawie obniżała rozpuszczalność KCl i co przyspieszyło jego wcześniejszą krystalizację.

W układzie KCl - H_2SO_4 następowało tworzenie $KHSO_4$ i wydzielanie powstającego w reakcji HCl. Na stronę permeatu przenoszone były jedynie para wodna i gazowy HCl, tworzące czysty kwas solny. Zbadano wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na strumień pary wodnej i chlorowodoru przechodzące przez pory membrany oraz na efektywność wydzielania fazy stałej stanowiącej $KHSO_4$. Konwersję prowadzono w systemie szarżowym i symulującym proces ciągły z okresowym wytrącaniem fazy stałej. Większą efektywność konwersji KCl do $KHSO_4$ (do 81%) uzyskano w systemie szarżowym, gdzie po separacji fazy stałej proces prowadzono do wyczerpania mieszaniny reakcyjnej. Badania konwersji

przeprowadzono też z wykorzystaniem technicznego KCl i pohydrolitycznego kwasu siarkowego z produkcji bieli tytanowej. Zbadano wpływ nadmiaru kwasu na efektywność wydzielania fazy stałej i jej skład fazowy. Wykazano możliwość otrzymania praktycznie czystego $KHSO_4$, a efektywność wykorzystania potasu sięgała 60%.

W II etapie K_2SO_4 wysalano z roztworu wodorosiarczanu potasu alkoholem. Zbadano efektywność wysalania alkoholami (metanolem, etanolem, n-propanolem i izopropanolem) o różnych stężeniach. Wykazano, że metanolem o stężeniu 56% wag. siarczan potasu jest wysalany w ok. 85%. Zakłada się, że metanol z roztworu macierzystego będzie zawrócony do wysalania po rektyfikacji. Wykazano, że pohydrolityczny kwas siarkowy można zagospodarować do produkcji siarczanu potasu metodą niskotemperaturową. Zastosowanie reaktora membranowego sprzężonego z destylacją membranową pozwala na wykorzystanie rozcieńczonego kwasu siarkowego. Wykonano bilanse masowy i cieplny procesu. W oparciu o bilans materiałowy i cieplny określono wskaźniki zużycia surowców oraz ilość odprowadzonego produktu ubocznego na 1 tonę produktu siarczanu potasu.

Otrzymano siarczan potasu nie zawierający chlorków, który może być wykorzystany w przemyśle nawozowym, w produkcji nawozów wieloskładnikowych. Produkt uboczny – rozcieńczony kwas solny o wysokiej czystości może być wykorzystany w innym procesie po wcześniejszym zatężeniu.

WSTĘP

Rośliny, jak wszystkie inne organizmy żywe, potrzebują odżywiania. Realizują to poprzez pobieranie składników odżywczych z gleby i z powietrza. Zawartość tych składników oraz ich różnorodność i dostępność w glebie decydują o rozwoju rośliny. Wraz ze wzrostem ludności na świecie, rośnie zapotrzebowanie na rośliny uprawne. Jednocześnie intensywna uprawa sprzyja wyjaławianiu gleby. Te wszystkie czynniki przemawiają za koniecznością stosowania nawożenia. W nawozach zawarte są składniki odżywcze roślin występujące w postaci związków chemicznych przyswajalnych dla roślin. Nawozy mineralne mogą również poprawiać strukturę gleby, wpływać na jej odczyn oraz usuwać substancje toksyczne.

Bardzo duże tempo przyrostu liczby ludności na świecie wiąże się z koniecznością globalnego zwiększenia produkcji żywności. Do 2020 roku liczba ludności, która obecnie wynosi 6 mld, wzrośnie najprawdopodobniej do 8 mld. Znaczny postęp w wytwarzaniu produktów żywności umożliwiają niewątpliwie zdobycze biotechnologii, jednak zasadnicze znaczenie ma nadal rozwój kultury rolnej. Ponieważ zarówno względy klimatyczne, jak i ekologiczne nie pozwalają na znaczny wzrost powierzchni uprawnych, planowany wzrost produkcji żywności powinien być osiągnięty przez poprawę bilansu składników pokarmowych na obszarach już uprawianych. Spełnienie prognozy w stosunku do potasu, ze względu na duże jego ilości odbierane w plonach z gleby, wymaga aktywnych działań marketingowych i polityki rolnej. Niedobór potasu zaczyna stanowić główny czynnik ograniczający wielkość pierwotnej produkcji roślinnej, a tym samym całej produkcji rolnej w Polsce [1 - 3]. W kraju znaczny jest udział gleb wykazujących bardzo niską zawartość przyswajalnych form potasu. Konieczne jest stosowanie określonych naddatków tego składnika [3], przy czym stosowane nawozy nie powinny obniżać odczynu gleb [4]. Wśród nawozów potasowych najniższy wskaźnik solny posiada siarczan (VI) potasu – zwany dalej siarczan potasu [1, 3 - 5].

Wzrost cen środków produkcji w rolnictwie oraz ewolucyjne zmiany własnościowe i organizacyjne gospodarstw rolnych, stwarzają okazję szybkiego wdrażania nowych, efektywnych i ekologicznie bezpiecznych metod wytwarzania różnego typu produktów chemicznych [6]. W większości aktualnie stosowanych technologii nawozów mineralnych powstaje szereg zanieczyszczonych roztworów odpadowych, których utylizacja stanowi poważny problem. Rozwiązaniem może być zastosowanie alternatywnych procesów takich jak techniki membranowe, które nabierają coraz większego znaczenia. Do głównych zalet

procesów membranowych należą prostota instalacji, niskie zapotrzebowanie energii i selektywna separacja składników mieszanin [7].

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. POTAS

1.1. ROLA POTASU W ROŚLINIE

Potas jest jedną z podstawowych substancji odżywczych dla roślin. Pierwiastek ten obok azotu, fosforu, wapnia, magnezu i siarki należy do głównych składników pokarmowych, niezbędnych do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Jest jednym z trzech istotnych elementów (N, P, K) w cyklu życia wszystkich roślin a także jednym z ważniejszych pierwiastków skorupy ziemskiej [1, 3 - 6]. Pierwiastek ten występuje w tych częściach roślin, w których przebiegają procesy wzrostu i podziału komórek, asymilacji pobranych składników mineralnych (właściwa gospodarka żelazem i manganem) oraz syntezy związków organicznych. Badania wskazują, iż duży jest udział potasu zarówno w syntezie węglowodanów i białek oraz rozprowadzaniu ich w tkankach, jak też w procesach związanych z powstawaniem wysokoenergetycznych związków fosforanowych i w gospodarce wodnej rośliny [3]. Potas wpływa na wzrost odporności roślin na choroby grzybowe, bakteryjne oraz spowodowane niekorzystnymi zmianami warunków atmosferycznych (susza, mróz – rośliny ozime, okopowe, trawy) [1, 3 – 6, 8 – 18].

Potas jest po azocie najszybciej pobieranym pierwiastkiem, szczególnie przez rośliny młode, gdzie następuje szybki przyrost tkanki twórczej korzeni i łodyg, w których jego zawartość sięga nawet kilku procent masy suchej (tabela 1), a ilości pobieranego składnika pokarmowego znacznie przewyższają potrzeby pokarmowe roślin (1,6 – 2,5% wag. K_2O) [4, 5, 8, 12, 15, 17, 18].

Tabela 1. Ilość pobieranego przez rośliny potasu oraz przeciętna zawartość tlenu potasu w roślinach uprawnych wyrażona w procentach suchej masy [12]

Roślina	Pobieranie K_2O (kg/ha)	Zawartość K_2O wyrażona w procentach suchej masy
Groch	62	1,2
Żyto ozime	61	1,2
Pszenica ozima	57	1,0
Jęczmień jary	56	1,0
Owies	81	1,9
Kukurydza	79	1,9
Ziemniaki	160	2,3
Tytoń	279	5,0
Buraki cukrowe	162	0,25
Buraki pastewne	191	3,1

Należy przy tym zauważyć, że nie w całości jest on dostępny dla roślin. Potas pobierają rośliny przez cały okres swego rozwoju w postaci jonu K^+ z roztworu glebowego, z kompleksu sorpcyjnego lub z trudno rozpuszczalnych związków, które stopniowo przekształcają się w łatwo rozpuszczalne pod wpływem warunków atmosferycznych i glebowych, jak odczyn, mikroflora lub oddziaływanie samej rośliny. Duże ilości potasu występują w liściach tytoniu, buraków cukrowych, bulwach ziemniaków, w korzeniach buraków cukrowych, w lucernie, słomie zbóż oraz w nasionach grochu i łubinu. Odżywianie potasem takich roślin jak pomidory wpływa na zwiększenie ilości cukrów redukujących w ogonkach i liściach. Niezależnie od wpływu na syntezę węglowodanów, dodatnie działanie potasu zaznacza się również w przemieszczaniu ich w roślinie z blaszki liściowej do organów magazynujących, co wskazuje na oddziaływanie tego pierwiastka na aparat enzymatyczny, regulujący przemianę tej grupy związków w roślinie. Z bezpośrednich doświadczeń nad działaniem enzymów wynika, że potas reguluje aktywność amylazy, sacharozy i fosfatazy. K^+ aktywuje ponad 40 enzymów [1, 3 – 6, 8, 12, 15, 17, 18].

Niedobory potasu przejawia się u roślin bardzo różnie, tak, że nie można objawów tych uogólniać. Niedobór potasu osłabia przemieszczanie się żelaza do liści, co wywołuje nagromadzenie się dużych ilości manganu. Brak potasu wywołuje nagromadzenie w roślinie dużych ilości azotu w postaci jonu amonowego, co powoduje zatrucie roślin. Rośliny niedostatecznie zaopatrzone w jon K^+ wykazują duże nagromadzenie aminokwasów i amidów kwasowych. Słabe zaopatrzenie roślin zbożowych w ten pierwiastek powoduje niepełne wykształcenie się ziarna, które ponadto łatwo traci zdolność kiełkowania. Brak tego składnika objawia się również ciemnozielonym zabarwieniem liści zupełnie jak przy nadmiarze azotu. W dalszych okresach wegetacji powstają białozółte plamy na brzegach liści między nerwami. Stopniowo plamy rozszerzają się i liść przybiera kolor brunatnoczarny. Blaszka liścia ma nieprawidłowy kształt, jest pofałdowana i opada ku dołowi. Niedobór potasu wywołuje również u roślin podniesienie zawartości i większą hydrolityczną aktywność enzymów: proteazy, amylazy, sacharozy i glikozydazy, co pociąga za sobą nagromadzenie wielu produktów - białka i cukrów prostych w komórkach roślin [1, 3 – 6].

1.2. ZAWARTOŚĆ POTASU W GLEBIE I JEGO ŹRÓDŁA

Ogólna zawartość potasu w glebach mineralnych waha się w szerokich granicach 1,5 – 2,5% K_2O (zawartość związków potasu w glebie i nawozach określa się w przeliczeniu na K_2O) [1, 3 – 6, 14 - 16]. Najbardziej ubogimi w potas glebami są torfy, dlatego wymagają one przede wszystkim nawożenia potasowego. Do najbardziej zasobnych gleb należą czarnoziemny

właściwe oraz ciężkie gleby gliniaste i ilaste. W glebie występuje potas w następujących połączeniach:

- ✚ w połączeniach glinokrzemianowych;
- ✚ w związkach organicznych;
- ✚ jako potas wymienny;
- ✚ w roztworze glebowym [1, 3 – 6].

Głównym źródłem potasu są związki występujące w glebach, a przede wszystkim glinokrzemiany, jak:

- ✚ ortoklaz – $KAlSi_3O_8$ - 10,5% K_2O ;
- ✚ muskowit – $KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$ – 10,0% K_2O ;
- ✚ biotyt – $(HK)_2(MgFe)_2(AlFe)_2(SiO_4)_3$ – 8,7% K_2O ;
- ✚ grupa nefelinu – $NaKAlSiO_4$ – 20% K_2O [1, 3 – 6].

Wietrzejące minerały stają się źródłem wszystkich związków potasu w glebie. Organiczne związki potasu występują w żywych organizmach, jak również w martwych ciałach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Związki potasu są łatwo wymywane przez wodę z martwych części roślinnych, dlatego nie mogą być gromadzone w glebach organogenicznych, które jak torfy wysokie. Wymagają one nawożenia tymi związkami. Gleby organiczne o wysoko rozwiniętym kompleksie sorpcyjnym są bogate w potas. W glebach polskich zasobność w wymienny K^+ zależy nie tylko od rodzaju gleby, lecz także od pory roku, nawożenia, uprawianych roślin oraz rozwoju mikroflory i mikrofauny glebowej. Większy udział jonów potasu w kationach wymiennych kompleksu sorpcyjnego sprzyja lepszemu pobieraniu go przez rośliny [1, 3, 4].

W roztworze glebowym potas występuje w postaci rozpuszczalnych w wodzie soli kwasów mineralnych (KCl , KNO_3 , K_2HPO_4 , K_2SO_4) i różnych kwasów organicznych. Rozpuszczalne w wodzie sole potasowe nie mogą nagromadzać się w glebach w większych ilościach, ponieważ jon potasu łatwo jest sorbowany wymiennie i biologicznie. Dzięki tym właściwościom gleby można stosować nawozy potasowe w pełnych dawkach pod zboża ozime w jesieni bez obawy ich wypłukania.

W glebach występuje zjawisko wiązania potasu dostarczanego w postaci soli (nawozów) rozpuszczalnych w wodzie w połączenia nierozpuszczalne. Zjawisko to nosi nazwę retrogradacji (fiksacji) lub uwsteczniania. Potas jest tak silnie wiązany przez ilaste minerały gleby, że nie można go wyprzeć roztworami soli obojętnych ($NaCl$, $BaCl_2$ itp.). Uwstecznianie występuje w tych glebach, w których zawartość wymiennych jonów potasu nie

przekracza 5% całkowitej ich pojemności wymiennej. Zjawisko uwsteczniania zachodzi tym silniej, im bardziej gleba zawiera mniej potasu [3 – 6].

Jony potasu, podobnie jak inne kationy, ulegają wymywaniu z gleby. Proces ten w jednakowych warunkach klimatycznych i wobec równej zawartości kationów w glebie zależy od siły wiązania K^+ przez sorbenty, rodzaju gleby, odczynu, stopnia nasycenia jonami K^+ i od rodzaju wegetacji. Wapnowanie gleby zmniejsza ilość wymywanego potasu w przypadku stosowania wysokich dawek nawozów potasowych [1, 3 – 6].

1.3. ZNACZENIE POTASU DLA ROLNICTWA

Obecne tempo przyrostu ludności świata (80 – 85 mln/rok) wiąże się z koniecznością globalnego zwiększenia produkcji żywności [12, 19 - 26]. Planowany wzrost produkcji żywności powinien być osiągnięty poprzez poprawę bilansu składników pokarmowych na obszarach już uprawianych. Średnio na świecie na jednego mieszkańca przypada ok. 0,26 ha gruntów ornych i sadów. Produkcja zbóż wynosząca obecnie 1,9 mld Mg/r (2,7 Mg/ha) powinna wzrosnąć w 2010 r. do 3,4 mld Mg/r (4,9 Mg/ha) (tabela 2).

Tabela 2. Produkcja nawozów mineralnych lub chemicznych w Polsce [2]

Wyroby	2000	2005	2007	2008
Nawozy mineralne lub chemiczne w przeliczeniu na czysty składnik w tys. ton				
azotowe	1576	1726	1818	1692
fosforowe	539	591	650	525
potasowe	310	290	328	293

Globalne roczne zużycie składników pokarmowych NPK wyniesie wtedy ok. 170 – 180 mln Mg. W samym 2004/2005 roku zużycie nawozów mineralnych wynosiło 1966 tys. Mg w tym aż 874 tys. Mg to nawozy potasowe [2]. Dlatego też zauważono znaczny wzrost zużycia nawozów potasowych przez rolnictwo, aby podnieść wydajność roślin uprawnych z 1 ha. Zużycie potasu jest do pewnego stopnia miernikiem kultury rolnej [20 - 26].

Duże wymagania pokarmowe roślin w stosunku do potasu, zwłaszcza roślin o znaczeniu przemysłowym (buraki, tytoń, ziemniaki) i ważnych dla hodowli bydła (łąki, pastwiska i motylkowe drobnoziarniste), nasuwają pogląd o dużej roli tego składnika dla gospodarki rolnej. Wniosek ten potwierdzają analizy gleb stacji chemiczno – rolniczych informujące, że 63% gleb zawiera zbyt mało przyswajalnych dla roślin związków potasu i wymaga intensywnego nawożenia tym składnikiem. Z roślin uprawnych ziemniaki i buraki cukrowe są szczególnie wrażliwe na brak potasu [17 - 19, 22 - 26].

Przekształcenia ekonomiczno – społeczne w Polsce spowodowały, że zużycie nawozów należy do najniższych w Europie. Polska zaliczana jest do grupy państw Europy

Środkowej i Wschodniej, które przechodzą proces intensywnych przemian gospodarczych. Wejście do Zjednoczonej Europy stworzyło nowe warunki dla rozwoju polskiego rolnictwa, a proces przystosowania do wymogów Unii Europejskiej oznaczał konieczność modernizacji struktury agrarnej oraz wzrost efektywności i konkurencyjności produkcji rolnej. Z punktu widzenia ekonomistów do 2010 r. dla zapewnienia żywności w kraju, przy użytkowaniu rolniczym 18 mln ha, konieczne będzie uzyskanie ok. 4 Mg/ha globalnej produkcji roślinnej. Według prognoz zużycie nawozów mineralnych będzie wynosiło ok. 150 kg NPK/ha użytków rolnych, przy stosunku składników N:P₂O₅:K₂O – 1,0:0,4:0,8. Realizacja powyższego planu wymagać będzie zastosowania ok. 70 kg N, 25 kg P₂O₅ i 55 kg K₂O na 1 ha użytków rolnych. Takie zużycie nawozów umożliwiłoby zagospodarowanie w kraju do 100% rodzimej produkcji nawozów mineralnych (tabela 3).

Tabela 3. Zużycie nawozów mineralnych lub chemicznych oraz wapniowych w Polsce [2]

Wyszczególnienie	Nawozy w przeliczeniu na czysty składnik					
	Mineralne lub chemiczne					Wapniowe
	Lata	Ogółem	Azotowe	Fosforowe	Potasowe	
W tysiącach ton						
Ogółem	2000/01 - 2004/05	1590	876	317	397	1555
	2004/05	1628	895	324	409	1456
	2006/07	1971	1056	412	503	605
	2007/08	2142	1142	462	538	622
W tym gospodarstwa domowe		1857	981	413	463	419
na 1 ha użytków rolnych w kg						
Ogółem	2000/01 - 2004/05	96	53	19	24	94
	2004/05	102	56	20	26	92
	2006/07	122	65	26	31	37
	2007/08	133	71	29	33	39
W tym gospodarstwa domowe		129	68	29	32	29

2. CHARAKTERYSTYKA ZŁOŻ SUROWCÓW DO PRODUKCJI NAWOZÓW POTASOWYCH

Złoża soli potasowych występują obok pokładów soli kuchennej na miejscach dawnych mórz i oceanów, które występowały w minionych epokach geologicznych. Pokłady soli potasowych, zwane z punktu widzenia petrograficznego skałą składającą się z kilku lub kilkunastu minerałów, których najważniejsze wymieniono w tabeli 4.

Tabela 4. Skład chemiczny minerałów zawierających potas [3 – 6]

Nazwa	Przybliżony skład chemiczny	Zawartość potasu jako K_2O [% wag]
Sylwin	KCl	52,4
Sylwinit	KCl·NaCl	10-15
Karnalit	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	14
Kainit	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	15
Glazeryt	3K ₂ SO ₄ ·Na ₂ SO ₄	25
Langbeinit	K ₂ SO ₄ ·2MgSO ₄	18,8
Polihalit	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·2CaSO ₄ ·2H ₂ O	12,9
Syngenit	K ₂ SO ₄ ·CaSO ₄ ·H ₂ O	23,8
Pikromeryt	K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O	19,3

Największe znaczenie przemysłowe mają związki rozpuszczalne w wodzie. Zawartość potasu decyduje o jego zawartości użytkowej [1, 3 – 6]. Obecność domieszek w surowych solach potasowych, opisanych w tabeli 4, znacznie ogranicza ich bezpośrednie wykorzystanie, jako nawozu lub jako substratu w procesie otrzymywania nawozu. Dodatkowo ujemną stroną wynikającą ze stosowania niskoprocentowych nawozów jest konieczność ich czterokrotnego nadmiaru przy wysiewie. Wobec tego w światowych trendach można zauważyć, że surowe sole potasowe mogą również podlegać przeróbce na dwa koncentraty, z których jeden zawiera potas w postaci chlorku, drugi zaś w postaci siarczanu [1, 3 – 5].

2.1. CHLOREK POTASU

Chlorek potasu – najważniejsza sól w przemyśle nawozowym - otrzymywany jest z sylwinitu (mieszanina KCl i NaCl) i z karnalitu (KCl·MgCl₂·6H₂O), po ich przetworzeniu [5, 8]. Możliwe są także inne metody pozyskiwania tej soli. Duże jej zasoby znajdują się w silnie zasolonych wodach mórz i jezior. Ogromne ilości minerałów są obecne w Morzu Martwym, w tym trzy o znaczeniu przemysłowym - karnalit (KCl·MgCl₂·6H₂O), sylwin (KCl) i langbeinit (K₂SO₄·2MgSO₄). Pozyskiwanie chlorku potasu z solanek odbywa się przez odparowanie w stawach [16]. Światowa produkcja chlorku potasu w 1998 roku wynosiła 41,4 milionów ton, osiągając przeciętnie 3,2% wzrostu w przeciągu ostatnich pięciu lat. Głównym producentem jest Kanada wraz z krajami Wspólnoty Niepodległych Państw. Natomiast światowe zużycie potasu w 1998 roku osiągnęło 40,1 milionów ton. Głównymi odbiorcami chlorku potasu są Azja, Chiny, Indie i Północna Ameryka:

-  **Sea Dead Works LTD Izrael** wydobywa rocznie 2,7 milionów ton chlorku potasu z solanki Morza Martwego. Do odparowania solanki firma ta używa energii słonecznej oszczędzając przy tym duże ilości paliwa. Zanieczyszczony karnalit, wykrystalizowany w słonecznych stawach jest zbierany przez pogłębiarki i stosowany

do nawożenia roślin. Karnalit jest rozkładany za pomocą wody, która rozpuszcza chlorek magnezu, a pozostawia mieszaninę chlorku sodu i potasu. Chlorek potasu pozyskiwany jest z mieszanki przez termiczny rozkład i krystalizację. Podczas produkcji soli z wody morskiej można otrzymać 2,5 g chlorku potasu z 1 ml ługu macierzystego [26, 27];

 **Central Salt&Marine Chemicals Research Institute –Bhavnagar i Regional Research Laboratory –Bhubneshwar** opracowały nową technikę otrzymywania soli potasu. Mieszanka soli jest podstawowym surowcem do produkcji szenitu lub chlorku potasu i siarczanu sodu. Sól otrzymuje się poprzez odparowanie ługu macierzystego (za pomocą energii słonecznej). Po odparowaniu ługu otrzymujemy mieszaninę chlorku magnezu, sodu i potasu oraz siarczan magnezu. Ług macierzysty podgrzewany jest do 100°C , równowaga układu zmienia się i roztwór staje się nienasycony względem KCl. Układ można zrównoważyć mieszaniną soli w wyniku, czego siarczan potasu rozpuści się, a siarczan magnezu wytrąci się, jako nierozpuszczalny kizeryt. Po usunięciu substancji nierozpuszczalnych, gorąca zawiesina jest ochładzana do temperatury pokojowej i sól potasu krystalizuje jako karnalit [24 - 26].

Chlorek potasu jest podstawową solą potasową będącą surowcem do wytwarzania nawozów wieloskładnikowych (jego udział w produkcji nawozów w porównaniu z innymi solami wynosi 93%). Substrat ten występuje w postaci sypkiej i granulowanej, ma dobre właściwości magazynowe i transportowe. Zgodnie z polskim prawem chlorek potasu o przeznaczeniu nawozowym powinien zawierać min. 37% wag. potasu rozpuszczalnego w wodzie w przeliczeniu na K_2O . Jest to produkt o barwie od białej do czerwonej, drobnokrystaliczny o słabej higroskopijności i małej skłonności do zbrylania [27].

Zastosowanie chlorku potasu bezpośrednio, jako nawozu ma jednak pewną wadę – obecność chloru, więc nie zawsze może być stosowany, jako źródło potasu. Obecność chloru wpływa odwapniająco na glebę. Związane jest to z przenoszeniem jonów chlorkowych w dużych ilościach do ziemi, co powoduje wzrost zasolenia gleby. Szacuje się, że na świecie jest od $400 \cdot 10^6$ do $950 \cdot 10^6$ hektarów zasolonych gruntów. Znajdują się one przede wszystkim w obszarach suchych, gdzie problem ten może narastać wskutek niedostatecznego nawadniania. Chlorek potasu charakteryzuje się też wysokim ”indeksem solnym”(tabela 5) [1, 3 – 6]. Istotna jest jednak nie tyle wartość tego indeksu, co raczej jego stosunek do ilości składnika nawozowego (wyrażonej w procentach) w soli mineralnej.

Tabela 5. Indeksy solne związków potasu do zastosowań nawozowych [3 – 6]

Rodzaj nawozu	Indeks solny	Zawartość K_2O (% wag.)	Stosunek indeksu solnego do K_2O
Chlorek potasu	115,3	63,1	1,83
Azotan potasu	73,6	46,6	1,58
Siarczan potasu	46,1	54,0	0,85
Diwodorofosforan potasu	8,4	34,6	0,24
Monowodorofosforan potasu	17,4	54,1	0,32

Ponadto wiele roślin uprawnych (ziemniaki, pomidory, tytoń) jest wrażliwych na obecność chloru. Chlor zalicza się do mikroelementów, może występować w roślinach w dużych ilościach. Dla wielu roślin może być jednak toksyczny. Rośliny pobierają go w formie jonu Cl^- z podłoża. Mogą też pobierać go przez liście w formie chlorków oraz jako chlor gazowy z powietrza. Najintensywniej rośliny pobierają chlor z połączeń z kationami jednowartościowymi (K^+ , Na^+). Z połączeń z kationami dwuwartościowymi (Ca^{2+} , Mg^{2+}) jest pobierany wolniej. Pierwiastek ten odgrywa istotną rolę w procesie fotosyntezy, wpływa również na gospodarkę wodną rośliny. Ponadto wraz z potasem bierze udział w otwieraniu i zamykaniu aparatów szparkowych. Chlor odgrywa istotną rolę w utrzymywaniu równowagi kationowo-anionowej komórki roślinnej, a także w transporcie asymilatów, przyczynia się przede wszystkim do łatwiejszego transportu wapnia, magnezu i potasu. Niedobór chlorków w podłożu prowadzi do zaburzeń we wzroście i wpływa na obniżenie plonu owoców. Do typowych objawów nadmiaru chloru zalicza się drobnienie liści, jaśniejsze ich zabarwienie, przedwczesne zasychanie i opadanie. Obserwuje się gorszy wzrost korzeni, niekiedy ich zamieranie oraz drobnienie owoców [29].

W trakcie magazynowania nawozów wieloskładnikowych wytworzonych na bazie chlorku potasu i azotanu amonu może nastąpić samozapalenie się nawozu w magazynie (szczególnie w obecności związków organicznych), połączone z wydzielaniem się toksycznych gazów. Chlorki wpływają, bowiem na obniżenie temperatury rozkładu saletry amonowej. Chlorek potasu w warunkach podwyższonej wilgotności powoduje także niszczenie powierzchni magazynowych i urządzeń ze względu na jego dużą korozyjność [27]. Wobec powyższych niedogodności rolnictwo wysuwa postulat dostarczania części nawozów potasowych w formie bezchlorkowej.

2.2. BEZCHLORKOWE NAWOZY POTASOWE

2.2.1. SIARCZAN POTASU

Z ekonomicznego punktu widzenia najdogodniejszym bezchlorkowym źródłem potasu jest siarczan potasu. Światowe zużycie nawozu potasowego, jakim jest siarczan potasu, szacuje się na około 6% [28]. Siarczan potasu stosowany do celów nawozowych powinien zawierać min. 47% wag. potasu rozpuszczonego w wodzie w przeliczeniu na K_2O i do 3% wag. chlorków. Jest on biały, krystaliczny, o małej higroskopijności, dogodny do wysiewu i magazynowania, gdyż się nie zbryla. Zawartość wilgoci w siarczanie potasu nie powinna być wyższa niż 1,5% wag [27]. Siarczan potasu jest zalecany, jako nawóz zamiast chlorku potasu, ze względu na następujące korzyści:

- + zawiera dwa składniki odżywcze, 50% K_2O i 18%S;
- + zawiera niewielką ilość chloru;
- + ma niski „indeks solny”, nadaje się do nawożenia roślin wrażliwych na sole (tabela 5) – w najmniejszym stopniu przyczynia się do zakwaszenia gleb;
- + posiada doskonale własności fizyczne i jest polecany do nawożenia wysokiej jakości roślin uprawnych.

Siarczan potasu zawiera, oprócz potasu, siarkę – równie ważny mikroelement w odżywianiu roślin. Siarka ma duże znaczenie w przemianach białkowych i w procesach enzymatycznych. Jest elementem składowym wielu aminokwasów (cystyna, cysteina, metonina) oraz enzymów (koenzym A) odpowiadających za utlenianie i syntezę kwasów tłuszczowych i syntezę aminokwasów. Poza tym siarka pełni także inne role:

- + zwiększa mrozoodporność roślin;
- + reguluje budowę protoplazmy;
- + podnosi zawartość olejków eterycznych i gorycznych;
- + wpływa na wytwarzanie chlorofilu.

Rośliny pobierają siarkę głównie przez system korzeniowy, możliwe jest także pobieranie przez liście. Z roztworu glebowego pobierana jest głównie w postaci jonu siarczanowego. Niedobór tego pierwiastka upośledza wytwarzanie białek, a tym samym spowalnia wzrost rośliny. Objawem niedoboru jest jasnożółte zabarwienie liści i ich usychanie [1, 3 – 6, 8, 9, 12, 14 – 18, 22 – 24, 26, 29].

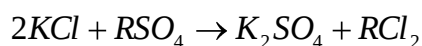
2.2.2. INNE FORMY BEZCHLORKOWYCH NAWOZÓW POTASOWYCH

Siarczan potasowo – magnezowy $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (kalimagnezja) zawiera 22% wag. K_2O , 22% wag. S i 11% wag. MgO . Jest on stosowany głównie na plantacjach ananasów,

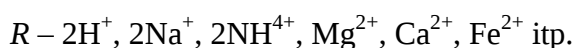
bananów, palm oleistych, mango i buraków cukrowych. Azotan potasu KNO₃ zawiera 41% K₂O i 13% N. Jego zastosowanie wynosi ok. 1% rynku nawozów potasowych w świecie i wzrasta [22].

3. METODY OTRZYMYWANIA SIARCZANU POTASU

Światowa produkcja K₂SO₄ oparta jest na procesach konwersji chlorku potasu z siarczanami: magnezu, wapnia, sodu, amonu i żelaza, bądź z kwasem siarkowym. Surowcami mogą być zarówno siarczany pochodzenia naturalnego (langbeinit, szenit, kainit), jak i antropogenicznego – produkty uboczne powstałe w procesach przemysłowych. W stosowanych rozwiązaniach technologicznych stosuje się szereg operacji i procesów jednostkowych, w których wykorzystuje się między innymi zależność rozpuszczalności poszczególnych związków od temperatury oraz reakcje konwersji siarczanów z chlorkiem potasu:



gdzie:



3.1. ZASTOSOWANIE SIARCZANÓW POCHODZENIA NATURALNEGO, JAKO SUBSTRATU DO PRODUKCJI SIARCZANU POTASU

3.1.1. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z KAINITU, SZENITU

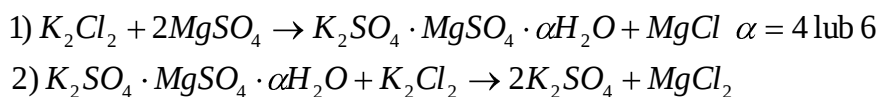
Już pod koniec XIX - go wieku opracowywano procesy produkcji siarczanu potasu z naturalnie występujących zasobów mineralnych między innymi z kainitu i szenitu [30 – 42]. Jedną z pierwszych metod było otrzymanie siarczanu potasu z kainitu lub szenitu działaniem siarczanem magnezu [30]. Proces produkcji siarczanu potasowego z tych substratów składał się z kilku etapów. W pierwszym etapie dodawano mniej lub bardziej stężony roztwór siarczanu magnezu do sproszkowanego kainitu lub odwrotnie. W etapie tym usuwano chlorek magnezu i sodu, które przechodziły do roztworu i mogły być oddzielone. W przypadku, gdy proces był prowadzony na gorąco kainit całkowicie rozpuszczano w gorącym roztworze do stanu bliskiego nasycenia siarczanem magnezu. Następnie roztwór powoli chłodzono. W tych warunkach wytrącała się sól zawierająca głównie K₂SO₄+MgSO₄·6H₂O. Gdy proces prowadzono na zimno, siarczan magnezu dodawano do drobnomielonego kainitu i dokładnie mieszano. Chlorki magnezu i sodu przechodziły wówczas do roztworu i mogły być usunięte. Pozostawała sól K₂SO₄+MgSO₄·H₂O w formie osadu, zawierająca niewielkie ilości siarczanu

magnezu. W drugim etapie drobno sproszkowany szenit mieszano z wapnem lub węglanami baru lub strontu. Mieszanina szenitu i wapna stopniowo ulegała uplastycznieniu. Tak otrzymany produkt był, albo kalcynowany, albo pozostawiony do wyschnięcia. Następnie ekstrahowano wielokrotnie siarczan potasu. W procesie tym zużycie wody obniżono do minimum [30].

W innych badaniach otrzymano siarczan potasu z kainitu w niskotemperaturowym procesie (zakres temperaturowy tych procesów wynosił od 18 do 45°C). W procesie tym prowadzono konwersję kainitu do produktu pośredniego – szenitu, który następnie płukano wodą do uzyskania 96% K_2SO_4 . Wykorzystywano kainit naturalny lub wzbogacony, z którego uzyskano nawóz o niskiej zawartości chlorku sodu [32, 34 – 40].

Inna metoda polegała na obróbce kainitu w celu przekształcenia w pikromeryt. Otrzymany produkt konwersji (18% kainitu, 17% sylwinitu i 65% pikromerytu) i określoną ilość KCl płukano wodą przez trzy godziny w temperaturze 25°C. Otrzymany K_2SO_4 zawierał 43,36% potasu i solankę z reakcji podwójnej wymiany, którą zawracano z powrotem do traktowania kainitu [41].

Bobrownicki i współpracownicy opracowali metodę produkcji siarczanu potasu polegającej na reakcji podwójnej wymiany między KCl i $MgSO_4$ w obecności wody:



I etap:

Surowcami były: chlorek potasu i sól gorzka. Proces prowadzono w mieszalnikach, zaopatrzonych w mieszadła, w temperaturze 15 – 30°C przez pół godziny, kontrolując zmianę stężenia. Po zakończeniu procesu oddzielano krystalizat od ługu macierzystego na filtrach obrotowych. Roztwór ten zużywano przy przerobie karnalitu (do rozkładu na zimno karnalitu lub sztucznego karnalitu). Mokry szenit przerabiano na siarczan potasu. Wydajność tego procesu w przeliczeniu na K_2O wynosiła 77%, a w przeliczeniu na SO_4 84%.

II etap:

Otrzymany w pierwszym stadium procesu mokry szenit mieszano w mieszalnikach z odpowiednią ilością wody, przy czym rozkłada się on dając roztwór siarczanu potasu i magnezu oraz siarczan potasu w fazie stałej. Następnie dodano obliczoną ilość stałego, wysokoprocentowego chlorku potasu. Reakcja podwójnej wymiany przebiegała w temperaturze 30 – 40°C. Otrzymany siarczan potasu oddzielano na filtrach od roztworu i suszono w suszarniach obrotowych. Ług macierzysty zawracano do mieszalnika, w którym

otrzymano kalimagnezję. Wydajność procesu wynosiła w przeliczeniu na K_2O 68%, a w przeliczeniu na SO_4 83%. Kalcynowany produkt zawierała 90 lub 96% K_2SO_4 .

Do celów specjalnych produkuje się również tak zwany podwójnie oczyszczony siarczan potasu. Oczyszczenie uzyskuje się przez podwójną krystalizację nawozowego siarczanu, zwracając uwagę na uzyskanie odpowiedniego równomiernego uziarnienia produktu [42].

Dankiewicz wraz z współpracownikami opracowali metodę otrzymywania siarczanu potasu, która polegała na dodaniu do roztworu zawierającego siarczan potasu i siarczan magnezu, alkoholu alifatycznego o długości łańcucha 1 – 3 atomów węgla w odpowiedniej temperaturze [43]. Alkohol wprowadzano w dwóch etapach: w pierwszym dodawano siarczan potasu na drodze filtracji. W drugim etapie do roztworu pofiltracyjnego dodawano 80 – 150 części wagowych alkoholu na 100 części wagowych wody, zaś wydzielony siarczan potasowo – magnezowy zwracano do pierwszego etapu. Z roztworu pofiltracyjnego otrzymanego w drugim etapie wydzielał się siarczan magnezu oraz alkohol (w tym momencie następowała regeneracja tego związku), który był następnie zwracany do pierwszego etapu. Korzystne było po wprowadzeniu alkoholu w pierwszym etapie, ochłodzenie roztworu do temperatury 20 – 30°C, w czasie nie krótszym niż 10 minut. Najlepszą wydajność procesu uzyskano przy stosowaniu roztworów wodnych, w których stosunek molowy siarczanu potasu do siarczanu magnezu był większy od 0,5. Metoda charakteryzowała się wysoką wydajnością i niskim kosztem, nie wymagała stosowania skomplikowanej aparatury [43].

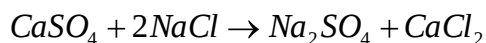
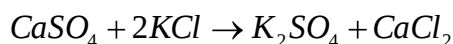
3.1.2. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z SYNGENITU, GIPSU I MIESZANINY SYNGENIT - GIPS

Siarczan potasu może być również otrzymywany w reakcji z syngenitem [44 – 48]. Według Dankiewicza i jego współpracowników metoda ta polega na rozpuszczeniu kalcynowanego polihalitu w zimnej wodzie, w wyniku, czego otrzymywano stały produkt w postaci syngenitu lub mieszaniny syngenit – gips, który następnie poddawano kalcynacji i ekstrakcji 3% wodnym roztworem siarczanu potasu w temperaturze wrzenia. W pierwszym etapie, w czasie rozkładu w środowisku kalcynowanego syngenitu lub mieszaniny syngenit – gips wprowadzano stabilną fazę stałą (zarodki) w postaci soli podwójnej ($K_2SO_4 \cdot 5 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) i rozkład prowadzono w temperaturze około 100°C w czasie około 2 godzin. W drugim etapie w czasie rozkładu stałej pozostałości powstałej po pierwszym etapie wprowadzano stabilną fazę stałą w postaci gipsu, przy czym rozkład prowadzono w środowisku wodnym, w temperaturze pokojowej, około 1 godziny. Wprowadzenie w czasie

rozkładu zarodków w postaci pięciosoli i gipsu powodowało skrócenie całkowitego czasu trwania procesu z 8 do 3 godzin, i dawało jednocześnie wyższe stężenie siarczanu potasu, odpowiadające wartości stężenia równowagowego [44]. Opracowane z tej grupy metody otrzymywania siarczanu potasu różniły się warunkami prowadzenia procesu (temperatura, stężenie substratów) [45 – 48].

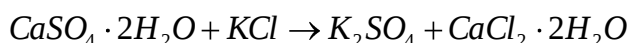
Kolejną metodą z zastosowaniem związków wapnia było otrzymywanie K₂SO₄ z fosfogipsu. Aagali i współpracownicy przeprowadzili badania nad reakcją gipsu i chlorku potasu, w celu otrzymania K₂SO₄. Fosfogips był produktem odpadowym z produkcji kwasu fosforowego z fosforytów.

Korzystnym rozwiązaniem jest opracowanie procesu, w którym fosfogips ulega konwersji do siarczanu sodu lub potasu w następujący sposób:



W ten sposób CaSO₄ jest wykorzystywany dwa razy, po pierwsze w dostarczaniu jonów wodoru do produkcji kwasu fosforowego, a po drugie do produkcji siarczanu potasu i sodu [50]. Fernandez – Lozano badał kinetykę reakcji produkcji glazerytu i siarczanu potasu z gipsu i sylwinitu, katalizowanej przez amoniak [51]. Autorzy zbadali wpływ takich parametrów, jak: stosunek uwodnionego amoniaku do fosfogipsu, udział izopropanolu w roztworze, nadmiar fosfogipsu i oddziaływanie temperatury i ciśnienia na efektywność konwersji do K₂SO₄. Obecność izopropanolu w wodnych roztworach obniżała podwójnie rozpuszczalność i gęstość K₂SO₄.

Abu – Eishah i jego współpracownicy przedstawili wyniki dotyczące produkcji siarczanu potasu w reakcji podwójnej wymiany chlorku potasu i fosfogipsu w wodnym roztworze amoniaku, w niskich temperaturach:



Obecność amoniaku zapobiega tworzeniu się złożonych soli takich jak syngenit (K₂SO₄·CaSO₄·H₂O) i pięciosoli (K₂SO₄·5CaSO₄·H₂O) [52]. Główną wadą procesów bezpośredniego tworzenia siarczanu potasu, z siarczanu wapnia i chlorku potasu w wodnych roztworach amoniaku, jest wymaganie stosunkowo wysokiego stopnia czystości chlorku potasu (z zawartością mniej niż 11% NaCl), konieczność wysokiego stężenia amoniaku w roztworze (około 50% wagowych lub więcej) i braku zanieczyszczeń w siarczanie wapnia, w celu uniknięcia zanieczyszczeń w końcowym produkcie [53].

3.1.3. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z POLIHALITU

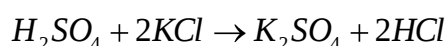
Metoda polega na termicznym rozkładzie polihalitu ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), a następnie rozdzieleniu związków składowych przez oddestylowanie siarczanu potasu. Polihalit po rozdrobnieniu do uziarnienia około 2 mm, poddawano kalcynacji w temperaturze około $450^\circ C$ w celu usunięcia wody krystalizacyjnej. Wyprażony polihalit podawano do pieca destylacyjnego, w którym w temperaturze $1100^\circ C$ do $1200^\circ C$ następowało całkowite oddestylowanie siarczanu potasu. Oddestylowany siarczan potasu w postaci pary wprowadzano do urządzenia schładzającego stanowiącego równocześnie wymiennik ciepła, w którym następowało wypadanie krystalicznego siarczanu potasu. Ciepło odpadowe wykorzystywane było w obiegu zamkniętym do kalcynacji polihalitu w piecu obrotowym [54]. Działając na polihalit kwasem fosforowym można uzyskać bezchlorkowy nawóz kompleksowy. Zmielony polihalit można też stosować w stanie surowym [55].

3.1.4. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z KIZERYTU

Podjęto starania w celu przyspieszenia konwersji kizerytu ($MgSO_4$) do siarczanu potasu. Materiałem wyjściowym była mieszanina karnalitu, chlorku potasu, kizerytu. Mieszaninę poddawano reakcji z roztworem siarczanów zawróconym z drugiego etapu procesu. Powstawała podwójna sól siarczanu magnezu i potasu oraz chlorek potasu. Siarczan potasu wydzielano wodę. Powstały roztwór zwracano do pierwszego etapu procesu. Mieszanina reakcyjna miała temperaturę $20 - 40^\circ C$. Proces oferuje szereg zalet: kizeryt, który wolno ulega reakcji, może być zamieniony w prosty sposób bez dodatkowych środków technicznych w langbeinit, który jest bardziej zdolny do reakcji. Langbeinit może być prowadzony w stosunkowo prostej aparaturze, co zmniejsza koszty [56].

3.2. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z KWASU SIARKOWEGO I CHLORKU POTASU

Już na początku XX wieku siarczan potasu produkowano stosując, jako substraty kwas siarkowy i chlorek potasu (potaż). Wysokotemperaturowa metoda Paula Comment'a [57] prowadziła do siarczanu potasu o wysokim stopniu czystości zgodnie z reakcją:



Drobno sproszkowany chlorek potasu zmieszano z kwasem siarkowym, w proporcji zgodnie z reakcją. Następnie mieszaninę ogrzewano do temperatury nieprzekraczającej temperaturę topnienia w piecu muflowym ($110 - 120^\circ C$). Około połowa ilości kwasu chlorowodorowego wysokiej czystości, wynikająca z podanego wyżej równania, wydzielala się podczas tej

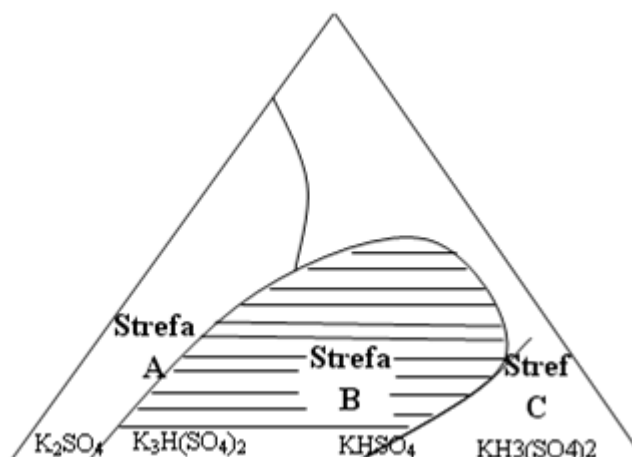
operacji. Następnie temperaturę podnoszono do 300°C. Następowo wydzielano kolejną ilość kwasu chlorowodorowego i pod koniec 3 godziny produkcji, produkt nie zawierał więcej niż kilka procent chlorków. Następnie mieszaninę reakcyjną kalcynowano w piecu muflowym, w temperaturze około 700 – 800°C, w celu całkowitego przereagowania chlorku potasu. Niewielki nadmiar kwasu siarkowego powodował szybsze wydzielanie kwasu chlorowodorowego i sprzyjał całkowitemu przereagowaniu KCl. Metodę tą można wytwarzać siarczan potasu używając do tego celu 70 – 72% kwas siarkowy [57].

Sardisco [58] proponuje otrzymywanie siarczanu potasu w reakcji chlorku potasu i kwasu siarkowego w umiarkowanych warunkach reakcji bez wydzielania pośredniego produktu wodorosiarczanu potasu. Początkowo w temperaturze 65 – 120°C usuwany jest HCl w formie gazowej. Następnie część HCl usuwana jest w postaci azeotropu HCl/woda w temperaturze około 90°C do 110°C (w wyparce). Podczas procesu mieszaninę reakcyjną uzupełniano wodą o temperaturze mieszaniny, po ochłodzeniu do temperatury 30 – 75°C w ilości usuwanej wraz z azeotropem. Z otrzymanego roztworu krystalizuje siarczan potasu. Metoda ta pozwala na bezpośrednie otrzymywanie zasadniczo czystego, krystalicznego siarczanu potasu z chlorku potasowego i kwasu siarkowego bez wydzielania pośredniego produktu wodorosiarczanu potasowego i stosowanie ekstremalnych warunków reakcji [58]. Proces można również prowadzić metodą ciągłą [58].

Teoretycznie, reakcja powinna być prowadzona do momentu, gdy zostanie usunięta całkowita ilość HCl i zasadniczo uzyska się całkowitą konwersję chlorku potasowego do siarczanu potasowego. Temperatury wskazane w procesie są dobierane do ciśnienia atmosferycznego, ale korzystne jest też prowadzenie procesu pod obniżonym ciśnieniem [58].

Jedną z metod otrzymywania siarczanu potasu K_2SO_4 jest również zastosowanie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4 przy użyciu rozpuszczalnika i krystalizacji z roztworu [59 – 63].

Wykazano, że stosunek stężenia jonów wodorowych do jonów potasowych jest podstawą do wykrystalizowania K_2SO_4 , $K_3H(SO_4)_2$, $KHSO_4$ oraz $KH_3(SO_4)_2$ z mieszaniny reakcyjnej zawierającej kwas siarkowy i chlorek potasu. Zakres stężeń dla tych produktów został przedstawiony na rysunku 1 [64, 65].



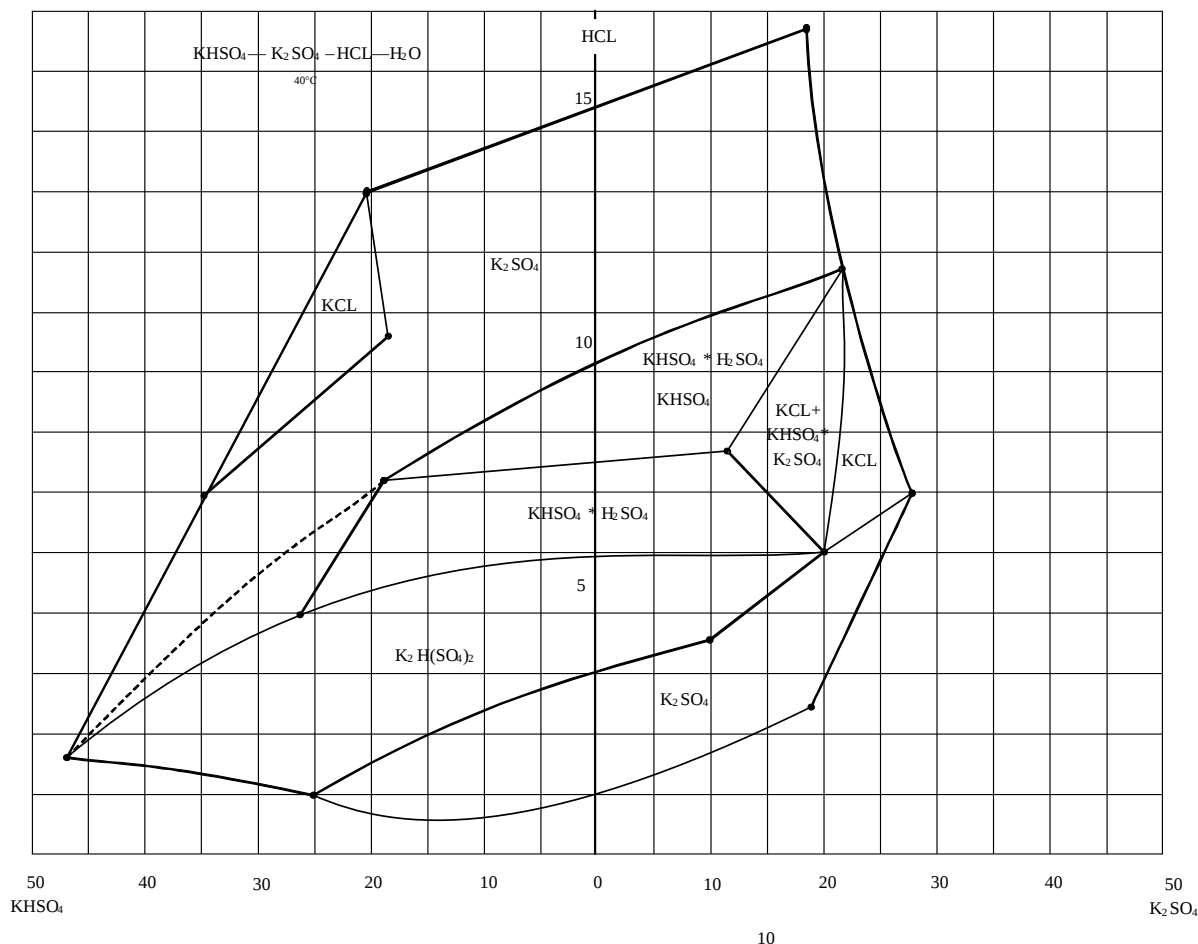
Rysunek 1. Formowanie się K_2SO_4 w roztworze zawierającym $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ w temperaturze $30^\circ C$ [64]

Produkcję siarczanu potasu z chlorku potasu i kwasu siarkowego prowadzono metodą ciągłą w temperaturze poniżej $130^\circ C$. Proces przebiegał w strefach A, B, C. Ilość poszczególnych związków ulegała zmianie wraz ze wzrostem kwasowości w stanie równowagi. W strefie A tworzył się K_2SO_4 albo $K_3H(SO_4)_2$, w strefie B powstawał $KHSO_4$, natomiast w strefie C obecny był $KH_3(SO_4)_2$ albo $KH_3(SO_4)_2 \cdot H_2O$. W strefie A, stężenie chlorowodoru w mieszaninie reakcyjnej było tak niskie, że należało usunąć pewną ilość wody wraz z utworzonym HCl. W strefie B nadmiar wody również musiał być usunięty, aż stężenie jonu wodoru osiągnęło wartość około 0,6 do 0,8g/100g roztworu. Powyżej tej wartości wzrastające stężenie roztworu kwasu chlorowodorowego można było oddestylować z mieszaniny reakcyjnej [64, 65].

W przypadku stężeń jonów wodorowych wyższych niż 1g/100g roztworu możliwa jest produkcja bezwodnego chlorowodoru bezpośrednio z roztworu reakcyjnego (strefa C), lecz wymagana była wysoka recyrkulacja kwasu po recyrkulacji podwójnej soli siarczanu potasu, $KH_3(SO_4)_2$ do K_2HSO_4 . W związku z tym, iż recyrkulacja musiała być pozornie bezwodna powstawały poważne problemy związane z materiałami konstrukcyjnymi wyparki, wysoką temperaturą i dużym wkładem energetycznym [64, 65].

W procesie prowadzonym okresowo początkowe stężenie kondensującego kwasu chlorowodorowego było wyższe stężenie w etapie końcowym oraz od zebranej końcowej mieszaniny kwasu [64, 65]. Roztwór chlorku potasu i kwasu siarkowego w wyniku odparowania chlorowodoru i części wody był chłodzony do momentu wykrystalizowania $KHSO_4$. Następnie ten związek rozpuszczano w celu następnej krystalizacji związku –

$K_3H(SO_4)_2$. $K_3H(SO_4)_2$ był oddzielany z roztworu macierzystego i rozpuszczany w wodnym roztworze, z którego po ponownym ochłodzeniu wysalano K_2SO_4 . Stężony roztwór macierzysty po odseparowaniu osadu i odparowaniu wody był zawracany do pierwszego etapu procesu, rysunek 2.



Rysunek 2. Formowanie się K_2SO_4 w roztworze zawierającym $KHSO_4 - K_2SO_4 - HCl - H_2O$ w $40^\circ C$ [65]

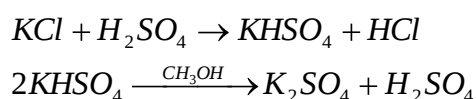
Siarczan potasu na skalę przemysłową otrzymuje się m.in. w procesie Mannheimia w wyniku rozkładu chlorku potasu za pomocą kwasu siarkowego. Proces przebiega w dwóch etapach; w pierwszym etapie (egzotermicznym) powstaje wodorosiarczan potasu, a w drugim (endotermicznym, temperatura 873–973 K) – siarczan potasu:



Jednak maksymalna temperatura nie powinna przekraczać 873 K, gdyż powyżej tej wartości część kwasu siarkowego przechodzi w stan pary. W procesie wymagane jest bardzo dobre wymieszanie reagentów, tzn. rozdrobnionego chlorku potasu (100 % przesiewu przez sito o średnicy oczek równej 2 mm) i 98% wag. kwasu siarkowego. Siarczan potasu odprowadzany

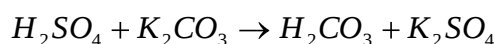
ze skraju pieca jest chłodzony, mielony i segregowany. Tego typu instalacje charakteryzują się wydajnością wynoszącą ok. 25 – 30 Mg/dobę. Proces Mannheima jest energochłonny i kosztowny, wymaga zagospodarowania kwasu solnego. Stosowany jest w Belgii, Francji, Hiszpanii, USA, Japonii i Korei Płd [66, 67]. Energochłonność tej technologii, według Chisso Corp. w Japonii i Korei Płd. zmniejszono dzięki dwustopniowemu prowadzeniu procesu (z pierwszym etapem w temperaturze otoczenia), lepszemu wykorzystaniu ciepła w piecu i ciepła gazów odlotowych w drugim etapie.

Innym rozpatrywanym rozwiązaniem jest niskotemperaturowa konwersja chlorku potasu z 50 % wag. kwasem siarkowym w temperaturze 393 – 433 K (w reaktorach ogrzewanych parą wodną) do wodorosiarczanu potasu i wysalanie siarczanu potasu z pulpy 40% wag. roztworem wodno metanolowym w temperaturze 298 K. Roztwór macierzysty po oddzieleniu kryształów K₂SO₄, poddaje się rektyfikacji w celu odzyskania metanolu i kwasu siarkowego i ponownego skierowania ich do procesu [43, 68]:



3.3. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASOWEGO Z ZASTOSOWANIEM ODPADOWEGO KWASU SIARKOWEGO I WĘGLANU POTASOWEGO

Nawozowy siarczan potasu można otrzymać z odpadowego kwasu siarkowego i węglanu potasu według następującej reakcji chemicznej [69]:



Metoda ta wykorzystuje, jako wyjściowy materiał zasilający zużyty kwas siarkowy, który może stanowić odpadowy produkt z przemysłu petrochemicznego, przemysłu tłuszczowego lub z przemysłu wytwarzania stali [69].

3.4. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z CHLORKU POTASU I WODOROSIARCZANU POTASU

Siarczan potasu według metody opisanej przez Ben E. Adams'a i współpracowników można otrzymać przez zmieszanie chlorku potasu z wodnym roztworem wodorosiarczanu potasu w temperaturze od 65 do 110°C [70].

Autorzy zakładają prowadzenie procesu w sposób ciągły. Ciepło reakcji powinno wystarczyć do utrzymania założonej temperatury. Alternatywnie KCl może być dodawany do mieszaniny po jej ogrzaniu do temperatury 65 – 110°C, aby ułatwić rozpuszczanie. KCl i

KHSO₄ wprowadzone do procesu w równomolowych ilościach. Dla lepszej efektywności procesu korzystny jest niewielki nadmiar molowy KCl, np. dochodzący do 15%. Po całkowitym rozpuszczeniu chlorku potasowego, roztwór chłodzono w celu wykrystalizowania K₂SO₄. Ciepły roztwór podawany jest próżniowej krystalizacji, w temperaturze 40 – 60°C. Krystalizat K₂SO₄ przemywano dla uzyskania żądanej czystości. Podczas rozpuszczania i etapu krystalizacji wydzielą się gazowy HCl. Maksymalne stężenie HCl może wzrosnąć do 3%. Roztwór macierzysty po krystalizacji, zawierający jony potasu, chlorkowe, siarczanowe, wodorosiarczanowe i jony wodorowe, po usunięciu nadmiaru wody jest wykorzystany do otrzymywania wodorosiarczanu potasowego [70].

3.5. OTRZYMYWANIE SIARCZANU POTASU Z CHLORKU POTASU I SIARCZANU SODU

Podjęto próby otrzymania siarczanu potasu z mieszaniny siarczanu sodu i chlorku potasu (glazerytu) [71, 72].

Użycie czystego chemicznie glazerytu lub zanieczyszczonych substratów pozwala otrzymać praktycznie czysty siarczan potasu. Proces zachodzi w dwóch etapach. W pierwszym etapie tworzy się glazeryt:



Warunki prowadzenia procesu (stężenia składników oraz temperatura) ustalono tak, aby nastąpiło najpierw wytrącanie glazerytu a chlorek sodu pozostawał w roztworze. W drugim etapie glazeryt w roztworze reaguje z chlorkiem potasu:



W niższych temperaturach rozpuszczanie następowało powoli. W podwyższonej temperaturze proces przebiegał gwałtownie, ale w takim przypadku następuje mniejszy efekt odzysku glazerytu. Glazeryt zawierał około 78,6% siarczanu potasu lub 42% K₂O. Czysty siarczan potasu zawiera około 54% K₂O a sole sprzedawane, jako siarczan, zawierają 48% K₂O, lub 90% K₂SO₄ [71].

W innym rozwiązaniu siarczan potasu otrzymano z potażu i siarczanu sodu, (jako źródło siarczanów zastosowano sól glauberska) w niskotemperaturowym procesie. Obejmował on następujące etapy [72]:

- ✚ zmieszanie soli glauberskiej z wodą i otrzymanie zawiesiny zawierającej bezwodny siarczan sodu (a);
- ✚ zateżnianie zawiesiny i otrzymanie koncentratu i rozcieńczalnika (b);
- ✚ zateżnianie rozcieńczalnika i wytrącanie z niego wodnego siarczanu sodu (c);

- ✚ konwersja bezwodnego siarczanu sodu z etapu b i / lub c i / lub z różnych źródeł z potażem w wodnym roztworze w celu otrzymania glazerytu. Powstaje I ciecz macierzysta zawierająca nadmiar siarczanu sodu, który jest traktowany, jako półprodukt (d);
- ✚ przekształcenie glazerytu w kierunku otrzymania osadu siarczanu potasu. Powstanie II cieczy macierzystej;
- ✚ zwracanie cieczy macierzystej II do etapu d;
- ✚ odparowanie cieczy macierzystej I i wykrystalizowanie NaCl w III cieczy macierzystej;
- ✚ zwracanie cieczy macierzystej III po krystalizacji NaCl do konwersji w celu otrzymywania soli potasowych.

Opracowano także proces wytwarzania nawozowego siarczanu potasu z odpadowego siarczanu sodu. Jako surowiec zastosowano odpad powstający przy produkcji dwuchromianu sodu. Po wydzieleniu chromu z roztworu siarczanu sodu (redukcja Cr(VI) do Cr(III) w określonych warunkach), prowadzi się dwustopniową konwersję siarczanu sodu z chlorkiem potasu, a następnie dwustopniową krystalizację soli z mieszaniny roztworów macierzystych. W efekcie uzyskuje się siarczan potasu nadający się do produkcji nawozów o niskiej zawartości chlorków (98% masowych K_2SO_4 , 1% wag. Cl, 6ppm Cr(III)) [71].

3.6. ODZYSKIWANIE SIARCZANU POTASU Z SILNIE ZASOLONYCH JEZIOR

90% soli potasu jest zużywane jako nawóz. Jest to również podstawowy surowiec dla innych przydatnych przemysłowo substancji chemicznych jak azotany, siarczany, wodorotlenki, węglany potasu [72]. Podejmowano próby odzysku siarczanu potasu i siarczanu sodu z wód morskich, zasolonych jezior i solanek.

Garrent opracował proces poprawiający odzysk zarówno siarczanu potasu jak i siarczanu sodu z solanek. Proces polegał na wstępnym obniżaniu stężenia jonów siarczanowych w solance, co pozwalało na wydzielenie sylwinitu. Sól ta w połączeniu z sznitem odzyskanym w procesie flotacji tworzy siarczan potasu [73].

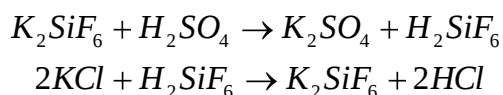
W Morzu Martwym prawie zupełnie nie ma życia organicznego, za to z wody pozyskuje się znaczne ilości soli kuchennej i potasowej (zasoby oceniane na 43 miliardy ton) [73]. Średnie stężenie soli jest na poziomie 370g na kilogram wody. Występują tu trzy główne minerały – karnalit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), sylwinit (KCl) i langbeinit ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$). Te wartościowe minerały są w znacznym stopniu wykorzystywane dla celów przemysłowych, głównie w przemyśle nawozowym.

W Jordanii około 90% chlorku potasu produkuje się jako sól o 97% stopniu czystości, który jest używany jako nawóz oraz jako surowiec do produkcji siarczanu potasu (K₂SO₄). Jednym z głównych parametrów, jakie muszą być rozważone w takiej metodzie produkcji siarczanu potasu jest temperatura wydobycia i tworzenia. Badania przeprowadzone przez Mousa pokazują, że wzrost temperatury może prowadzić do czystszy produktu w wyniku wzrostu desorpcji gazowego chlorowodoru [21].

3.7. INNE METODY OTRZYMYWANIA SIARCZANU POTASU

Poza opisanymi metodami produkcji siarczanu potasowego prowadzono wiele badań nad sposobem otrzymywania tego nawozu. Muraviev z Autonomicznego Uniwersytetu w Barcelonie opisał proces otrzymywania siarczanu potasu z kwaśnych wód kopalnianych (ang. acidic mine waters - AMW) z okolic Rio Tinto w Hiszpanii. Obszar ten jest jednym z najważniejszych miejsc na świecie pod względem górnictwa. Kopalnie te są bogate w piryt, żelazo, miedź, cynk i inne metale. Kwaśne wody kopalniane charakteryzują się niskim pH (około 1,8) i stosunkowo wysoką zawartością jonów metali takich jak: Fe, Zn, Cu, Mn, Al, Ca i Mg. Istotną cechą AMW jest wysoka zawartość jonów SO₄²⁻ (około 25 kg/m³) i bardzo niskie stężenie chlorków. Otrzymywanie K₂SO₄ polegało na wstępnym usunięciu żelaza z wody poprzez ustalenie pH na poziomie 3,4 – 3,5, za pomocą stężonego roztworu wodorotlenku potasu (KOH) i napowietrzaniu próbki przez kilka dni. Wytrącone wodorotlenki żelaza usuwano się poprzez filtrację. Otrzymywanie K₂SO₄, wolnego od chloru, z wody z okolic Rio Tinto pozbawionej żelaza i innych jonów przebiegało, w kolumnach gdzie następowała wymiana jonów potasowych i siarczanowych. Badania wykazały, że woda z Rio Tinto może być z powodzeniem używana do produkcji wolnych od chloru nawozów potasowych [72].

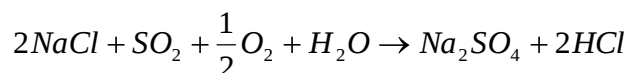
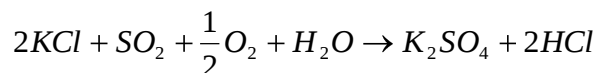
Znana jest także metoda produkcji siarczanu potasu i chlorowodoru z kwasu siarkowego i chlorku potasu z wykorzystaniem kwasu fluorokrzemowego zgodnie z reakcjami:



Uzyskany kwas solny może być przeprowadzony w bezwodny chlorowodór w procesie destylacji.

Korozja, zarastanie i blokowanie powierzchni w kotłach, utrudnia wymianę ciepła. Związkami odpowiedzialnymi za korozję i blokowanie są chlorki metali alkalicznych, szczególnie chlorek sodu (NaCl) i chlorek potasu (KCl). Obniżają one temperaturę topnienia

składników i zwiększają tendencję do blokowania. Wzrost ilości potasu i chloru w paliwach zwiększa problem korozji w kotłach. Opracowano metodę sulfonowania, w której odzyskuje się metale alkaliczne, w reakcji chlorków tych metali z gazem zawierającym ditlenek siarki, tlen i parę wodną:



Proces prowadzono w fazie gazowej, temp. 900 – 1200°C. Szybkość przemiany chlorków potasu lub sodu w siarczany tych metali zależy od dostępności tworzącego się podczas reakcji SO₃ [73].

4. DESTYLACJA MEMBRANOWA

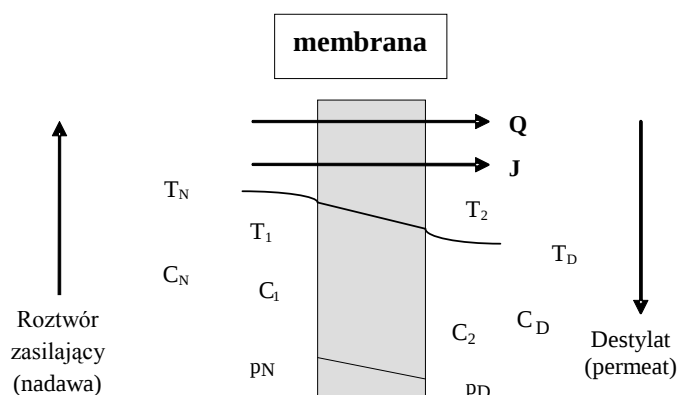
4.1. PROCESY MEMBRANOWE

Procesy membranowe należą do nowych technik rozdzielania. Umożliwiają oczyszczenie strumienia zanieczyszczonego lub zateżnienie składnika. Podczas prowadzenia procesu strumień zasilający ulega rozdzielaniu na dwa strumienie: retentatu (koncentratu) i permeatu (filtratu), z których każdy może być roztworem docelowym [74 - 76]. W zależności od siły napędowej można podzielić je na techniki ciśnieniowe, dyfuzyjne, termiczne czy prądowe.

Techniki membranowe są coraz szerzej wprowadzane do różnych technologii, w tym biotechnologii, technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków, jak również w technologiach nisko- i bezodpadowych. Należą do nich odwrócona osmoza, nano-, ultra-, mikro - filtracja oraz elektrodializa. Drugą, nową generacją technik membranowych są procesy polegające na preferencyjnym transporcie składników przy użyciu membran jonowymiennych, w tym bi- i tripolarnych oraz z wbudowanymi mineralnymi i biologicznymi układami katalitycznymi. Dużym zainteresowaniem cieszą się: separacja gazów, perwaporacja i separacja przy wykorzystaniu membran ciekłych. Znalazły one szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach techniki, a zakres ich przemysłowego wykorzystania ciągle się poszerza. W ciągu ostatniego dwudziestolecia dołączyła do nich także destylacja membranowa, która jest procesem odparowania lotnych składników z roztworu przez porowatą, hydrofobową membranę [74 - 86]. Obserwuje się szczególny wzrost zainteresowania destylacją membranową, ponieważ jest obiecującą techniką separacji. Innymi ważnymi powodami rozwoju nowych technik membranowych są: aspekt ekonomiczny i bezpieczeństwo dla środowiska z powodu pogarszającego się stanu ekologicznego globu [74].

4.1.1. ZASADA DZIAŁANIA PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Zasadę działania procesu destylacji membranowej (MD) przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Schemat przebiegu destylacji membranowej J – strumień masy, Q – strumień ciepła, p – prężność pary, indeksy: 1, 2 – warstwa przymembranowa, odpowiednio po stronie nadawy i destylatu [80 – 90]

Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa jest procesem, w którym dwa roztwory o różnej temperaturze są rozdzielane membraną porowatą. Różnica temperatury roztworów po obu stronach membrany powoduje różnicę prężności pary (składników lotnych) i ich transport z roztworu gorącego przez pory membrany (powietrze zawarte w porach) do cieczy zimnej, gdzie ulegają kondensacji. Membrana stosowana w procesie musi być wykonana z materiału hydrofobowego, uniemożliwiającego wnikanie w pory membrany wody w stanie ciekłym. W efekcie przenoszenia składników lotnych przez membranę roztwór zasilający (nadawa) jest rozdzielany na dwa strumienie: strumień przechodzący przez membranę (permeat) oraz strumień pozostały, który nie przeniknął przez membranę – retentatu [74 - 86]. Częsteczki pary dyfundują przez pory membrany od strony wysokiego ciśnienia pary do strony niskiego ciśnienia cząstkowego pary.

4.1.2. MECHANIZM TRANSPORTU MASY W BEZPOŚREDNIEJ KONTAKTOWEJ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Przebieg transportu masy przez membranę można podzielić na trzy etapy:

- ✚ parowanie wody na granicy faz nadawa – gaz w porach nadawy;
- ✚ dyfuzja cząstek przez pory membrany;
- ✚ kondensacja pary w strumieniu permeatu.

Membrana stanowi jedynie fizyczną przegrodę między roztworami. Podstawowym warunkiem tego procesu jest zachowanie fazy gazowej w porach membrany, stąd niezwilżalność membrany ma zasadnicze znaczenie. Zwilżenie membrany, powoduje nieselektywny przepływ objętościowy i proces ustaje.

Wydajność jest uzależniona od warunków prowadzenia procesu. Dla stałych szybkości przepływu strumieni w module, strumień permeatu rośnie wraz ze wzrostem średniej różnicy temperatury. Jest to spowodowane zwiększeniem różnicy prężności pary po obu stronach membrany. Wzrost szybkości przepływu nadawy powoduje wzrost ilości otrzymywanego destylatu [74 - 86]. Wielkość strumienia permeatu obniża się ze wzrostem stężenia soli w nadawie, co jest skutkiem obniżania się wartości prężności pary nad roztworem ze wzrostem jego stężenia.

Mechanizm separacji w procesie MD jest związany z równowagą układu: roztwór zasilający – faza gazowa, a selektywność procesu zależy od prężności pary składników nadawy w warunkach prowadzenia procesu (temperatura, stężenie). Oznacza to, że składnik o wyższej prężności będzie szybciej dyfundował przez membranę. Na przykład w wodnych roztworach soli, takich jak NaCl, ciśnienie parcjale soli można przyjąć za równą zero, zatem w fazie gazowej w równowadze występuje jedynie para wodna. Występowanie substancji lotnych w roztworze zasilającym spowoduje przenoszenie ich przez membranę jednocześnie z parą wodną [82].

4.1.3. WARIANTY DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Ze względu na sposób kondensacji permeatu po drugiej stronie membrany można wyróżnić kilka rodzajów destylacji membranowej:

-  **bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa** (direct contact membrane distillation DCMD) – pary przechodzące przez membranę kondensują bezpośrednio w zimnym destylacie stykającym się z membraną. Ten typ destylacji jest najczęściej realizowanym sposobem prowadzenia procesu, w którym hydrofobowa membrana oddziela gorący roztwór zasilający od zimnego destylatu. W trakcie prowadzenia procesu pory membrany wypełnione są gazem, z reguły powietrzem. Przepływająca przez moduł nadawa oraz otrzymany destylat nie mogą powodować zwilżenia użytych w procesie membran [87, 88]. W DCMD wypływający z modułu destylat jest ochładzany w zewnętrznym wymienniku ciepła i wraca do modułu. W tym układzie, przepływający w danej chwili przez pory membrany permeat miesza się w kanale

destylatu z permeatem otrzymanym wcześniej [74, 86, 89]. Można wyróżnić również inne typy destylacji membranowej takie jak:

- + destylacja membranowa ze szczeliną gazową;
- + niskociśnieniowa destylacja membranowa;
- + destylacja membranowa z gazem odbierającym;
- + osmotyczna destylacja membranowa [89].

We wszystkich wariantach roztwór zasilający jest w bezpośrednim kontakcie z membraną.

4.2. TRANSPORT PARY I GAZU PRZEZ MEMBRANY POROWATE WYPEŁNIONE GAZEM INERTNYM

W procesie destylacji membranowej transport masy odbywa się przez pory membrany, które są wypełnione gazem inertnym. W transporcie tym uczestniczą wszystkie składniki, mogące przejść z roztworu zasilającego do fazy gazowej (lotne składniki nadawy). W zależności od składu nadawy razem z parą wodną przez membranę przenoszone mogą być także pary alkoholi, kwasów oraz desorbujące z nadawy gazy [74]. Strumień permeatu (J) jest proporcjonalny do siły napędowej procesu (ΔP), czyli różnicy prężności par lotnych składników roztworu zasilającego przez membranę z zachowaną fazą gazową [77, 78, 80, 85]:

$$J = L_m \cdot \Delta P$$

gdzie:

L_m – przepuszczalność membrany, zależna od porowatości, grubości, rodzaju materiału, rozmiarów porów, ciśnienia gazu w membranie i właściwości przepływającego gazu,

ΔP – siła napędowa procesu.

Dzieląc przepuszczalność membrany przez jej grubość (s) uzyskuje się ogólne równanie, które opisuje transport gazu przez strukturę porowatą:

$$J = \frac{L_p \cdot \Delta P}{s}$$

gdzie:

L_p – współczynnik przepuszczalności materiału, niezależny od grubości membrany.

Do MD stosowane są membrany o średnim rozmiarze porów, w zakresie od 0,1 do 1 μm [78].

4.3. TRANSPORT ENERGII CIEPLNEJ W DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Odparowanie roztworu zasilającego wymaga dostarczenia niezbędnej do tego energii, stąd w modułach do destylacji membranowej oprócz transportu masy występuje wymiana ciepła. Przebieg tej wymiany uzależniony jest od wariantu procesu oraz od rodzaju aplikacji. W instalacjach do bezpośredniej kontaktowej MD wymagane jest dostarczenie oraz odebranie znacznych ilości ciepła. Odparowanie składników z roztworu zasilającego, ich kondensacja po drugiej stronie membrany oraz przewodzenie ciepła przez membranę powoduje, że temperatura warstw przymembranowych różni się od temperatury mierzonej w rdzeniu roztworów. Całkowitą energię cieplną przenoszoną w procesie MD można obliczyć z równania [78]:

$$Q = \left(\frac{L_m \cdot d_p}{dT \cdot r} + \frac{\lambda_m}{s} \right) \cdot (T_1 - T_2) = k_c \cdot (T_1 - T_2)$$

gdzie:

k_c – efektywny współczynnik transportu ciepła przez membranę;

λ_m – współczynnik przewodzenia ciepła przez membranę;

T_1 i T_2 – temperatury warstwy przymembranowej, odpowiednio po stronie nadawy i permeatu;

r – ciepło parowania;

s – grubość membrany;

p – ciśnienie cząstkowe N/m^2 .

4.4. MEMBRANY

Membrana jest przegrodą naturalną lub wytworzoną w sposób sztuczny, przez którą następuje selektywny transport masy na drodze pasywnej bądź aktywnej. Według terminologii rekomendowanej przez IUPAC (1996) "membrana jest strukturą, mającą boczne rozmiary znacznie większe niż jej grubość, przez którą odbywa się transport masy pod wpływem różnych sił napędowych". Membrany dzielimy ze względu na: pochodzenie, wytwarzanie, morfologię i strukturę. Większość membran wytwarza się z materiałów polimerowych. Stosuje się także membrany nieorganiczne, wykonane z metali, szkła, węgla lub ceramiki. Wszystkie membrany mogą być wytwarzane, jako symetryczne lub asymetryczne [78 – 81].

4.4.1. MEMBRANY STOSOWANE W DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Podstawowym warunkiem procesu MD jest zachowanie fazy gazowej w porach membrany. Jest to możliwe, gdy membrana jest wykonana z wysoce hydrofobowych polimerów, takich jak: poli(fluorek winylidenu) (PVDF), polipropylen (PP), politetrafluoroetylen (PTFE) [90, 91]. Hydrofobowość tych membran jest zachowana, gdy stykają się one z cieczami o wysokim napięciu powierzchniowym, takimi jak woda i roztwory wodne. Obecność związków organicznych obniża napięcie powierzchniowe. Niezwilżalność (hydrofobowość) membran zależy od kąta zwilżania (θ), który jest wypadkową sił przylegania, wyrażonych przez napięcia powierzchniowe (γ) (równanie Younga). Przy wartości kąta zwilżania powyżej 90° , ciecz nie będzie zwilżała powierzchni. Ważnym parametrem wpływającym na możliwość zwilżania jest wielkość porów. Zbyt duże pory mogą spowodować zwilżanie membrany, nawet przy ciśnieniu zbliżonym do normalnego. Dlatego też, maksymalny promień porów nie powinien przekraczać $0,5 - 0,6 \mu m$ [89]. Porowatość membrany powinna przekraczać 70% dla uzyskania wysokiego strumienia permeatu. Niezależnie od hydrofobowego charakteru materiału, z którego wykonana jest membrana i wielkości porów, na możliwość penetracji cieczy przez pory membrany ma wpływ ciśnienie hydrauliczne. Zależność tą opisuje równanie Laplaca-Young'a :

$$\Delta P = P_N - P_D = \frac{-4\beta\delta\cos\Theta}{d_p}$$

gdzie:

β – współczynnik geometryczny porów;

δ – napięcie powierzchniowe cieczy;

Θ – kąt zwilżania;

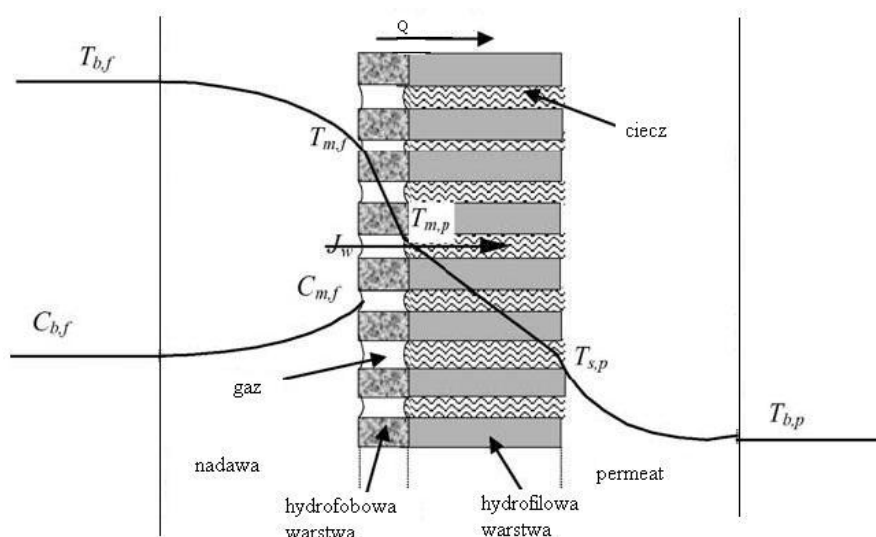
d_p – średnica porów;

P_N, P_D ciśnienie hydrauliczne nadawy i destylatu.

Zgodnie z tym równaniem, każda membrana jest scharakteryzowana przez pewne ciśnienie krytyczne, którego przekroczenie spowoduje przepływ cieczy przez pory membran. Ciśnienie to jest w literaturze określane jako: ciśnienie penetracji wody w pory membrany (LEPW) [90]. Problemowi można zapobiegać poprzez utrzymywanie wyższego ciśnienia hydrostatycznego po stronie destylatu. Wówczas, nawet gdy pory membrany ulegną zwilżeniu, permeat będzie w niewielkim stopniu przepływał przez membranę do nadawy, obniżając strumień ogólny, lecz utrzymując „czystość” permeatu [79]. Podwyższenie stężenia soli, obecność rozpuszczalników w nadawie obniża jej napięcie powierzchniowe i stwarza niebezpieczeństwo zwilżenia membrany.

4.4.2. HYDROFILOWE/HYDROFOBOWE MEMBRANY KOMPOZYTOWE

Prowadząc proces MD dąży się do uzyskania jak największych strumieni masowych i do ograniczenia strat energii cieplnej. Większe wydajności osiąga się stosując cienkie membrany o większej porowatości i większym rozmiarze porów. Aby ograniczyć przepływ ciepła, korzystniejsze jest stosowanie grubszych membran, o wyższym współczynniku przenikania ciepła. Problem ten rozwiązano stosując hydrofobowo - hydrofilowe membrany kompozytowe. W membranach tych warstwa wewnętrzna jest hydrofilowa (np. octan celulozy) i posiada wysoki współczynnik przenikania ciepła. Warstwą zewnętrzną jest cienka hydrofobowa membrana, poprzez której pory odbywa się transport masy. Budowę membrany oraz transport masy i ciepła przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Transport masy i ciepła przez membranę kompozytową [91]

Membrany kompozytowe otrzymuje się najczęściej przez powlekanie, polimeryzację szczepioną, polimeryzację w plazmie. Można także modyfikować powierzchnię hydrofilowej membrany dodając fluorowanych makrocząsteczek (SSM) [92].

4.4.3. MEMBRANY CERAMICZNE

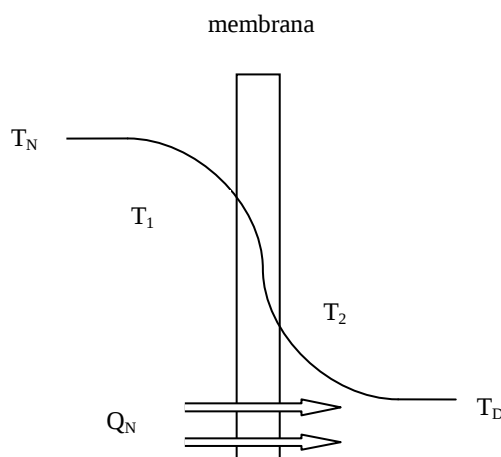
Innym rodzajem membran stosowanych w MD są membrany ceramiczne. Takie membrany składają się co najmniej z dwu, w niektórych przypadkach nawet trzech warstw. Asymetryczna struktura tej membrany konieczna jest do wyeliminowania miejsc wadliwych z warstwy rozdzielczej, przy jednoczesnym zminimalizowaniu oporów hydraulicznych i zapewnieniu mechanicznej trwałości membrany [93].

4.5. ZJAWISKA PRZYMEMBRANOWE

Siłą napędową transportu masy w destylacji membranowej jest różnica ciśnienia cząstkowego, spowodowana różnicą temperatur i stężeń roztworów w warstwach przymembranowych. Parametry te wywierają decydujący wpływ na ekonomikę procesu, tj. na koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Podczas trwania procesu stężenie, jak i temperatura strumieni w tych warstwach, ulegają zmianie, co ma decydujący wpływ na jego przebieg. Zmiana temperatury wynika z występowania polaryzacji temperaturowej, natomiast zmiana stężenia może wpływać na występowanie polaryzacji stężeniowej, skalingu i foulingu.

4.5.1. POLARYZACJA TEMPERATUROWA

Różnica temperatury w warstwach przymembranowych jest dużo mniejsza niż różnica temperatur zmierzonych w objętości, zarówno nadawy jak i destylatu. Zjawisko to w destylacji membranowej jest określane, jako polaryzacja temperaturowa. Zasadę polaryzacji temperaturowej obrazuje rysunek 5.



Rysunek 5. Schemat polaryzacji temperaturowej [88]

Odparowanie wody na granicy: warstwa przymembranowa/membrana powoduje obniżenie temperatury warstwy granicznej po stronie nadawy. Wydzielone ciepło kondensacji pary powoduje wzrost temperatury warstwy granicznej po stronie permeatu. Zjawisko to powoduje obniżenie różnicy prężności pary po obu stronach membrany, co prowadzi do obniżenia wielkości strumienia masy przepływającego przez membranę [88]. Niekorzystny wpływ polaryzacji można ograniczyć zwiększając szybkość przepływu roztworów [78, 80]. W literaturze dotyczącej destylacji membranowej polaryzacja temperaturowa jest charakteryzowana przez współczynnik polaryzacji temperaturowej:

$$\tau = \frac{T_{m1} - T_{m2}}{T_{b1} - T_{b2}}$$

gdzie:

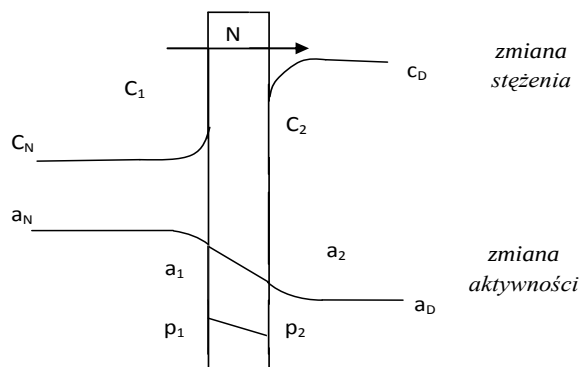
T_{m1} i T_{m2} - temperatury ciepłej i zimnej powierzchni membrany,

T_{b1} i T_{b2} – temperatury nadawy i destylatu.

Temperatury powierzchni membrany nie można zmierzyć, można ją jednak obliczyć na podstawie równań. Współczynnik polaryzacji temperaturowej określa, jaka część dostępnej różnicy temperatur zostanie efektywnie wykorzystana podczas procesu MD [93].

4.5.2. POLARYZACJA STĘŻENIOWA

W wyniku transportu rozpuszczalnika przez membranę rośnie stężenie nadawy (głównie składników nielotnych) oraz substancji rozpuszczonych w warstwie przymembranowej. Obniża to prężność pary rozpuszczalnika w warstwie przymembranowej i powoduje niekorzystne obniżenie siły napędowej procesu. Rozkład stężeń w warstwie przymembranowej np. w osmotycznej destylacji membranowej obrazuje rysunek 6.



Rysunek 6. Schemat polaryzacji stężeniowej w osmotycznej destylacji membranowej [78]

W ustalonych warunkach strumień substancji rozpuszczonej dopływającej do membrany jest równy sumie strumienia permeatu i wstecznej dyfuzji substancji rozpuszczonej [78]. Na wielkość polaryzacji stężeniowej wpływa przede wszystkim wielkość współczynników dyfuzji substancji rozpuszczonych oraz prędkość strumienia nadawy. Wielkość współczynników dyfuzji substancji o małej masie cząsteczkowej (proste sole, kwasy) są rzędu $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, co w połączeniu ze stosunkowo niewielkim strumieniem permeatu w MD, w porównaniu z mikro-, czy ultrafiltracją powoduje, że polaryzacja stężeniowa w destylacji membranowej jest niewielka [85]. Podwyższenie temperatury nadawy powoduje zmniejszenie ujemnych skutków polaryzacji stężeniowej, przez zwiększenie wartości współczynników

dyfuzji i zmniejszenie lepkości. Z drugiej strony zwiększa strumień permeatu, co z kolei potęguje efekt polaryzacji stężeniowej [77, 78].

4.5.3. FOULING

Podczas, gdy nastąpił wielki postęp w rozwoju systemów membranowych do odsalania, oczyszczania wody i ścieków, fouling nadal pozostaje głównym problemem. Wobec jego znacznego wpływu na współczynnik sprawności procesu i ekonomii, problem ten zwraca szeroką uwagę producentów membran, projektantów, operatorów instalacji i badaczy.

Fouling jest to blokowanie powierzchni membrany i porów przez niektóre składniki surowca prowadzące do zmian przepuszczalności membrany [79, 80, 88]. Jest on wywołany przez następujące rodzaje substancji:

- ✚ substancje organiczne (związki wielkocząsteczkowe, substancje biologiczne);
- ✚ substancje nieorganiczne (wodorotlenki metali, sole wapnia, krzemionka);
- ✚ cząstki zawieszone.

Fouling może mieć charakter odwracalny, jeżeli utworzony na powierzchni membrany osad można całkowicie usunąć i w ten sposób odtworzyć początkową jej wydajność. Zjawisko to zależy również od fizycznych i chemicznych parametrów, takich jak stężenie, temperatura, pH, siła jonowa i materiał membrany [77, 94 - 97]. Duże niebezpieczeństwo również powstawania osadów na membranach istnieje podczas zatażania stężonych roztworów. Powstające kryształy mogą przebić delikatną strukturę membran.

Hydrofobowe właściwości membran mogą ograniczać zjawisko foulingu, ale go nie wykluczają. Istotnie polaryzacja stężeniowa przyczynia się do powstawania osadów na powierzchni membran, co jest ważne dla procesu MD [80]. Niekiedy można spotkać się z powstawaniem biofoulingu na skutek wzrostu bakterii na powierzchni membrany. Szybkość wzrostu jest ograniczona przez dostępność składników odżywczych. Można mu zapobiegać stosując naświetlanie promieniowaniem UV lub przez dodanie odpowiednich chemikaliów – biocydów. Zwykle w tym celu stosuje się wolny chlor. Jednak w przypadku MD chlorowanie nadawcy jest niewskazane, ponieważ rozpuszczalność chloru w wodzie w podwyższonej temperaturze jest niewielka i chlor będzie przechodził z nadawcy na stronę destylatu, zanieczyszczając go [79, 98].

4.5.3. SKALING

Przy wzroście stężenia soli w warstwie przymembranowej, może dochodzić do przekroczenia ich iloczynu rozpuszczalności i ich wytrącania w postaci kryształów. Kryształy

te mogą blokować pory, jak i wrastać w membranę. Obecność kryształów w strukturze membrany, zwiększa jej hydrofilowość i może prowadzić do jej zwilżenia. Zwilżone pory pozwalają nadawie przeniknąć przez membranę, zanieczyszczając permeat [74]. Zjawisko to nosi nazwę skalingu. Metodą na kontrolowanie skalingu jest dodawanie antyskalantów. Są to substancje posiadające różne mechanizmy działania (np. inhibitory osadzania kamienia, czy powodujące rozpad cząsteczek), zapobiegające wytrącaniu soli. Najczęściej stosowanym antyskalantem są polifosforany, które jednak łatwo hydrolizują do fosforanów. Konieczna jest utylizacja fosforanów, ze względu na ich niekorzystny wpływ na środowisko (eutrofizacja) [79]. Zjawisku skalingu można również zapobiegać przez:

- + usuwanie lub stabilizowanie substancji wskutek przemiany chemicznej;
- + ograniczenie zateżnienia w ten sposób, aby nawet w miejscach krytycznych o największym stężeniu, tzn. na wylocie modułu, nie przekroczono stężenia nasycenia któregoś składnika.

4.6. KONSTRUKCJE MODUŁÓW W DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Podstawową częścią instalacji membranowej - reaktora membranowego - jest moduł membranowy, który jest najmniejszym, powtarzalnym elementem instalacji i w razie uszkodzenia może być wymieniony na nowy [80]. Moduł stanowi membrana i jej elementy nośne. Konfiguracje dostępnych modułów opierają się na dwóch zasadniczych formach membrany: płaskiej lub rurowej i są dostępne w pięciu zasadniczych rodzajach:

- + moduły spiralnie zwinięte;
- + moduły płytowo – ramowe;
- + moduły rurowe z membranami o średnicy 10 – 25 mm;
- + moduły kapilarne, o średnicy membran 0,5 – 5 mm;
- + moduły z włóknami kanalikowymi o średnicy membran poniżej 0,5 mm [77, 80, 94, 99].

Prawidłowo skonstruowany moduł powinien spełniać szereg następujących warunków [75, 82]:

- + charakteryzować się dużą gęstością upakowania membran;
- + zapewniać równomierny przepływ nadawy i permeatu, przy jednocześnie ciągłym usuwaniu składników zatrzymywanych przez membranę;
- + zapewniać stabilność mechaniczną i termiczną;
- + zapewnić dobre możliwości czyszczenia oraz łatwej wymiany membran;
- + charakteryzować się niskimi kosztami produkcji i eksploatacji;

- ✚ zachować szczelność między rozdzielanymi strumieniami nadawy i permeatu;
- ✚ zapewniać małe straty ciśnienia.

4.6.1. MODUŁY PŁYTOWE W MD

Do konstrukcji modułów płytowo-ramowych stosowane są membrany uformowane w kształcie arkusza. Grubość tych membran na ogół nie przekracza 150 μm , co pozwala ograniczyć opory transportu masy i w efekcie można uzyskać w procesie MD duże wartości strumienia permeatu. Niewielka grubość powoduje jednak, że membrany płaskie cechują się małą odpornością na uszkodzenia mechaniczne, głównie przez ich nadmierne odkształcanie. Jako środki zaradcze stosuje się wzmacnianie membran siatkami, sprasowanymi z membraną lub ją podtrzymującą. Jednak obecność siatek wzmacniających wywołuje w modułach MD wzrost negatywnego wpływu zjawisk polaryzacyjnych, co jest zasadniczą wadą takiego rozwiązania. Możliwość uszkodzenia membran, z powodu ich odkształceń, rośnie wraz ze wzrostem wysokości kanału w module. Z drugiej strony, w niskich kanałach następuje wzrost wartości oporów przepływu i w efekcie w module nie można zastosować odpowiedniego dla powierzchni zamontowanych membran natężenia przepływu strumieni. W tej sytuacji w znacznej części modułu może dojść do zaniku siły napędowej procesu destylacji membranowej. Wysokość kanałów w module MD powinna wynosić przynajmniej 3 - 5 mm, co pozwala ograniczyć szybkie zmiany temperatury strumieni wewnątrz modułu [99, 100].

Jedną z możliwości rozwiązania powyższych problemów jest zastosowanie w module płyt nośnych z taką ilością krawędzi podpierających membranę, że przejmą one funkcję siatek wzmacniających. Krawędzie ścianek tych kanałów są zaokrąglone, co zabezpiecza membrany przed ich mechanicznym uszkodzeniem i zmniejsza powierzchnie kontaktu membrany z płytą nośną [80, 100].

4.6.2. MODUŁY KAPILARNE W MD

Membrany uformowane w postaci cienkich rurek stosowane są do konstrukcji modułów kapilarnych. Kapilary tworzą pęk umieszczony w płaszczu cylindrycznym i wklejony po uszczelnieniu żywicą epoksydową, poliuretanem lub kauczukiem silikonowym [77, 94]. Grubość ścianki w membranach kapilarnych jest z reguły większa od grubości membran płaskich, stąd są one bardziej odporne na uszkodzenia mechaniczne. Zwiększenie grubości membran powoduje zmniejszenie ich przepuszczalności, co w efekcie daje mniejszą wydajność procesu [98]. W modułach do bezpośredniej kontaktowej MD, w celu

zmniejszenia oporów przepływu pomiędzy membranami kapilarnymi i zapewnienia dobrego chłodzenia ich powierzchni, należy zastosować wartość upakowania w granicach 0,4 – 0,5. Dla małej wartości współczynnika upakowania ($<0,6$) membrany podczas montażu modułu mogą swobodnie się przemieszczać wewnątrz obudowy i układać w niekontrolowany sposób. Wskutek tego powstają pewne różnice w ułożeniu przestrzennym membran, część ich styka się z powierzchnią. Nierównomierne ułożenie membran powoduje, że znaczna część strumienia przepływa tam, gdzie membran jest najmniej. W wyniku tego część powierzchni membran jest źle chłodzona, co zmniejsza wydajność modułu [80, 101]. Rozróżniamy dwa sposoby pracy modułów kapilarnych:

- ✚ roztwór zasilający wprowadzany jest do wnętrza otworu kapilary, a permeatu odbierany na zewnątrz;
- ✚ roztwór zasilający podawany jest na zewnątrz kapilar, natomiast permeatu odprowadzany przez otwory kapilar z czoła modułu.

4.6.3. REAKTORY MEMBRANOWE

Reaktor membranowy jest układem, w którym przebiega ciągły proces chemiczny, zwykle w obecności katalizatora, przy jednoczesnym oddzieleniu produktów od mieszaniny reakcyjnej za pomocą jednej z technik membranowych. Membrana, a raczej odpowiedni moduł membranowy stanowi integralną część reaktora lub jest oddzielną jednostką. Membrana w reaktorach może pełnić różnorodne zadania między innymi: służy do selektywnego oddzielania produktów, względnie do stałego w czasie dozowania substratu.

Podstawową zaletą reaktorów membranowych jest możliwość prowadzenia w nich procesów ciągłych w stanie stacjonarnym, zwiększona wydajność reakcji dzięki stałemu odprowadzaniu produktów i w wielu przypadkach unikanie szkodliwych reakcji ubocznych, lub zatruwania katalizatora produktami reakcji.

4.7. ZALETY PROCESU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Do najważniejszych zalet procesu MD należą:

- ✚ duża selektywność, czyli dobry stopień rozdziału na bardzo czystą wodę, tj. destylat (permeat) i zateżony roztwór;
- ✚ 100% (teoretycznie) usuwanie jonów, makrocząstek, koloidów, komórek i innych nielotnych substancji rozpuszczonych;
- ✚ wysoka czystość permeatu, znacznie wyższa niż destylatu z klasycznych wyparek; obecność membrany eliminuje zjawisko porywania kropeł roztworu;

- + możliwość prowadzenia procesu do dużych stężeń retentatu, nawet do stanu bliskiego nasycenia, przy zachowaniu dużej czystości permeatu;
- + łagodne warunki ruchowe: normalne ciśnienie i umiarkowane temperatury, niższe niż przy konwencjonalnym procesie destylacji;
- + niższa temperatura procesu w połączeniu z małą powierzchnią instalacji daje w rezultacie mniejsze straty ciepła do otoczenia;
- + temperatura roztworu zasilającego jest znacznie niższa od temperatury wrzenia, zatem do ogrzewania można wykorzystać ciepło o niskich parametrach, tzw. ciepło odpadowe występujące w różnych gałęziach przemysłu lub niekonwencjonalne źródła energii - geotermalna oraz słoneczna;
- + prostota aparatury i jej sposób działania;
- + możliwość stosowania tańszych tworzyw konstrukcyjnych, np. tanich tworzyw sztucznych, zamiast drogich stali nierdzewnych;
- + przy wykorzystaniu elementów z tworzyw sztucznych uzyskuje się lekkie moduły odporne na agresywne środowisko;
- + korzystne koszty ruchowe;
- + możliwość integracji z innym, konwencjonalnym procesem jednostkowym: reakcji oraz selektywnej separacji produktu z mieszaniny poreakcyjnej. Usunięcie wybranych reagentów z układu skutkuje zwiększeniem stopnia przereagowania w reakcjach równowagowych [102].

4.8. ZASTOSOWANIE PROCESU MD

W czasie procesu destylacji membranowej lotne składniki nadawy przechodzą przez hydrofobową membranę i kondensują po stronie destylatu. W związku z tym istnieją trzy kierunki zastosowań destylacji, w zależności od produktu, który będzie odbierany. Mogą nim być: czysta woda, wydzielony z roztworu lotny składnik (inny niż woda), zatężony roztwór (lub konkretny składnik tego roztworu, np. sól).

Głównym zastosowaniem destylacji membranowej jest produkcja wysokiej czystości wody, w pełni zdemineralizowanej, czy też wody do picia z wody morskiej. Stopień zatrzymania soli wynosi praktycznie 100%. Jakość permeatu nie zależy od stężenia nadawy. Czystość destylatu jest dużo wyższa w porównaniu z konwencjonalną destylacją, ponieważ w destylacji membranowej kropelki nie mogą przechodzić przez pory membrany i nie zanieczyszczają destylatu. Wytwarzana w ten sposób woda jest wolna od cząstek, bakterii i patogenów. Może, więc być stosowana w celach medycznych, farmaceutycznych, czy też

podczas wytwarzania półprzewodników [105, 106]. Zalety MD sprawiają, że może być wykorzystana do oczyszczania ścieków, odzyskiwania rozpuszczonych składników. Np., w obróbce ścieków włókienniczych można odzyskać czystą wodę, barwniki. Korzystne jest zastosowanie tej techniki także z uwagi na fakt, że odpływy z farbiarni mają podwyższoną temperaturę, co dodatkowo obniża koszty stosowania w tym miejscu procesu MD [107].

Stosując MD można zateżać roztwory substancji wrażliwych na wysoką temperaturę np. roztwory cukru z drożdżami, czy soki owocowe [88]. Zateżanie soków owocowych tradycyjnie prowadzi się metodą wyparną. Wadą tej metody jest utrata aromatów i termiczna degradacja soku. Wysokiej jakości koncentrat uzyskuje się stosując odwrócona osmozę, konieczne jest jednak zastosowanie bardzo wysokich ciśnień. Obiecującą metodą jest zastosowanie destylacji membranowej, zwłaszcza osmotycznej. Niska temperatura prowadzenia procesu zapobiega stratom aromatów oraz witamin, dlatego soki produkowane z tak otrzymanego koncentratu mają jakość zbliżoną do świeżego soku [108]. Zateżony sok zachowuje swoje walory smakowe i zapachowe [85, 107].

Destylacja membranowa znalazła zastosowanie do separacji produktów reakcji. Jest to korzystne z kilku powodów. Odbieranie składników mieszaniny reakcyjnej może przesunąć równowagę reakcji w pożądanym kierunku. W przypadku bioprocessów odbieranie produktów reakcji, czy też metabolitów jest konieczne, gdyż mogą one być inhibitorami tych procesów. Ma to miejsce, np. podczas fermentacji, gdzie powstaje etanol, wyższe alkohole czy kwas octowy. Ponieważ są one lotne, łatwo ulegają wydzieleniu [105].

Z punktu widzenia ochrony środowiska korzystne jest zastosowanie MD do usuwania lotnych związków organicznych takich jak THM czy substancje ropopochodne. Efektywność procesu można poprawić stosując po stronie destylatu roztwór pochłaniający usuwane związki [88].

Badania wykazują, że obróbka ścieków zawierających składniki promieniotwórcze przy pomocy procesów RO i MD pozwala odzyskać 80 do 90% wody o czystości powyżej standardów sanitarnych [105, 106, 109]. Możliwość wykorzystania ciepła odpadowego, pochodzącego z układów chłodniczych reaktora jądrowego, pozwala w znaczny sposób obniżyć koszty eksploatacji.

Badania doświadczalne wykazały, że proces destylacji membranowej można stosować do zateżania roztworu kwasu siarkowego po ekstrakcji fosfogipsu apatytowego, do odzysku związków lantanowców. Dodatkową zaletą stosowania tej metody jest możliwość wykorzystania odpadowego ciepła, uzyskiwanego przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego [110, 112].

Coraz to większego znaczenia nabierają badania, wskazujące na możliwości wydzielenia kwasu solnego z kwaśnych roztworów odpadowych z zakładów stosujących powierzchniową obróbkę metali i ponownego wykorzystania go w procesach trawienia.

W przypadku MD roztworu kwasu solnego bez udziału soli dopiero przy stężeniu powyżej 18% przez pory membrany dyfundują para wodna i gazowy chlorowódor. W destylacie para wodna ulega kondensacji, a HCl rozpuszcza się. Chlorowódor jest związkiem lotnym i jego podział pomiędzy destylat i koncentrat zależy od równowagi ciecz/para po obu stronach membrany hydrofobowej. Skład permeatu jest funkcją stężenia kwasu w nadawie i jej temperatury i podwyższenie jej powodowało wzrost molowego strumienia HCl przez membranę, spowodowany wyższą wówczas prężnością gazu nad roztworem. Strumień objętościowy początkowo obniżał się w miarę wzrostu stężenia kwasu w nadawie, a następnie ustalał na pewnym poziomie, zależnym od temperatury nadawy. Charakter obserwowanych zmian strumienia permeatu zgodny był ze zmianami prężności pary wodnej i HCl nad roztworami o różnych stężeniach i temperaturach kwasu solnego.

Przeprowadzone badania z użyciem roztworów z zakładów galwanotechnicznych wykazały, że obecność soli w nadawie obok kwasu solnego obniża rozpuszczalność gazowego chlorowodoru i sprzyja jego desorpcji. Rozpuszczona sól natomiast pozostaje po stronie nadawy, ponieważ nie przechodzi w stan pary z roztworu, a permeat stanowi czysty kwas solny, o stężeniu zależnym od składu fazy gazowej po obu stronach membrany. Przy niskich stężeniach kwasu i soli w nadawie następuje zateżnienie roztworu i permeat stanowi czystą wodę. Dopiero przy wyższych stężeniach kwasu, które zależały od stężenia soli następowało jednoczesne przenoszenie przez membranę pary wodnej i chlorowodoru. Równocześnie w nadawie wzrastało równomiernie stężenie składnika nielotnego - soli, co powodowało znaczne zwiększenie desorpcji chlorowodoru z zateżnionego roztworu i sprzyjało wydzieleniu HCl. W badanym układzie możliwe było uzyskanie dużego stężenia HCl w permeacie nawet przy niższych stężeniach kwasu w nadawie. Dodatkowo, zmniejszenie się prężności pary wodnej przy rosnącym stężeniu soli w efekcie dało mniejszy udział wody w uzyskiwanym destylacie, a więc w rezultacie większe stężenie otrzymanego kwasu. Zastosowanie wielostopniowej MD mogło prowadzić do zateżnienia kwasu wydzielonego z roztworu potrawiennego, a także odzyskania wody i wykorzystania jej do płukania. Można zatem zamknąć obiegi kwasu solnego i wody, a zateżnienie roztworu do przesycenia soli, pozwoli na oddzielenie soli. Wykorzystanie takiego rozwiązania oczyszczania ścieków potrawiennych z przemysłu metalurgicznego, elektronicznego, lub elektrotechnicznego

pozwole zmniejszyć ilość uciążliwych odpadów doprowadzanych do środowiska [85, 111 - 113].

W przypadku MD roztworów zawierających kwas solny i $FeCl_3$ w miarę wzrostu stężenia kwasu solnego i soli w roztworze zasilającym, strumień objętościowy permeatu obniżał się, co wynika ze zmian prężności pary wodnej nad roztworem. Badając wpływ obecności $FeCl_3$ w nadawie wykazano, że wyższe stężenie soli sprzyjało desorpcji HCl w wyniku wysalania. Skład nadawy wpływał na skład fazy gazowej. Wpływ soli podczas zateżniania był tak duży, że udział HCl w fazie gazowej był znacznie większy niż pary wodnej. Stąd też szybsza desorpcja HCl niż wzrost stężenia kwasu w nadawie. Obecność soli żelaza w roztworach zawierających kwas solny powodowało znaczny wzrost strumienia molowego chlorowodoru. Ponadto, transport przez membranę hydrofobową i wydzielenie chlorowodoru występowało już przy niższych stężeniach kwasu w nadawie niż bez udziału soli. Wykazano również, jak rozpuszczalność chlorku żelaza zmniejsza się w miarę wzrostu stężenia kwasu w roztworze. Wobec lepszej rozpuszczalności soli w wodzie niż w kwasie, obecność soli w roztworze powoduje wzrost prężności chlorowodoru, a jednocześnie obniżenie prężności pary wodnej nad roztworem (wysalanie). Zjawisko to powoduje wzrost siły napędowej transportu HCl przez membranę. W przypadku nadawy zawierającej kwas solny i $FeCl_3$, gdy stężenie kwasu było jednakowe, wzrost stężenia soli w znacznym stopniu zwiększał strumień HCl przez membranę, przy jednoczesnym stopniowym obniżeniu strumienia objętościowego permeatu. Wobec retencji soli w nadawie, która przekraczała 99%, permeat stanowił czysty kwas solny [85, 110- 118].

5. KRYSZTALIZACJA

Krystalizacja jest operacją jednostkową polegającą na wydzielaniu kryształów fazy stałej z fazy ciekłej. W odróżnieniu od wzrostu pojedynczych kryształów w warunkach laboratoryjnych, krystalizacja przemysłowa prowadzi do wytworzenia i wyodrębnienia wielkiej liczby kryształów. Jest ona procesem skomplikowanym, łączącym w sobie powstanie nowej fazy w warunkach jednoczesnej wymiany ciepła i masy. Masowo wytwarzane produkty krystaliczne, takie jak sól kuchenna, nawozy mineralne, środki ochrony roślin, środki farmaceutyczne itp. spełniać muszą coraz poważniejsze wymagania dotyczące wielkości kryształów, ich dużej czystości oraz dobrze wykształconej postaci. Najczęściej pożądanym jest produkt grubokrystaliczny, gdyż jest on wygodniejszy do magazynowania i transportu, nie zbryla się, nie pyli i nie wietrzeje. Wytwarzanie takiego produktu wymaga zastosowania procesu o pełnej kontroli wszystkich jego stadiów, co w praktyce nie jest łatwe i

pociąga za sobą konieczność stosowania skomplikowanych aparatów oraz zobowiązuje do zabezpieczenia optymalnych warunków pracy [119 - 123].

5.1. WARUNKI PROWADZENIA PROCESU KRYSTALIZACJI

Aby krystalizacja mogła się rozpocząć, procesowi temu musi towarzyszyć zmniejszenie się energii swobodnej układu. Temperaturę, w której praktycznie zaczyna się krystalizacja, nazywamy rzeczywistą temperaturą krystalizacji. Natomiast różnicę między teoretyczną a rzeczywistą temperaturą krystalizacji nazywamy stopniem przechłodzenia [124, 125].

5.2. ETAPY KRYSTALIZACJI

5.2.1. ZARODKOWANIE

Zarodkowanie (nukleacja) jest procesem polegającym na powstaniu zarodków (najmniejszych kryształów) substancji rozpuszczonej, które są stabilne w kontakcie z przesyconym roztworem macierzystym. Proces ten rozpoczyna się od powstania zgęstków (skupisk) substancji krystalizującej o strukturze pośredniej między fazą stałą i ciekłą. Po osiągnięciu rozmiarów ponadkrytycznych, wskutek dalszego dołączania, zgęstki powiększają się, przekształcając w zarodki. Proces zarodkowania można podzielić na zarodkowanie pierwotne (homogeniczne i heterogeniczne) oraz zarodkowanie wtórne.

Zarodkowanie homogeniczne ma miejsce wówczas, gdy tworzący się zarodek powstaje w kontakcie z fazą macierzystą. Zachodzi w układach fizykochemicznych pozbawionych obcych cząstek, wskutek występowania zmiennych w czasie i przestrzeni lokalnych nadwyżek energii (stężenia) w roztworze.

Zarodkowanie nazywa się heterogenicznym, gdy stabilny zarodek powstaje na uprzednio istniejącej powierzchni. Zarodkowanie heterogeniczne spowodowane jest obecnością w roztworze ciał obcych, powierzchni, na których zwiększa się prawdopodobieństwo powstania i wzrostu zgęstków. W porównaniu do zarodkowania homogenicznego bariera energetyczna niezbędna do zajścia procesu heterogenicznego obniża się w istotnym stopniu.

Zarodkowanie wtórne zachodzi jedynie w obecności kryształów krystalizowanej substancji (zawiesiny). Ten typ zarodkowania jest podstawowym źródłem zarodków w krystalizacji przemysłowej, gdyż przebiega przy znacznie mniejszym przesyconiu niż stężenie graniczne dla zarodkowania heterogenicznego. Proces zarodkowania wtórnego jest bardziej złożony niż zarodkowanie heterogeniczne.

W warunkach rzeczywistych, powstanie nowych zarodków spowodowane jest głównie oddziaływaniami mechanicznymi typu: kryształ – ściany aparatu, kryształ – mieszadło i wreszcie kryształ – kryształ. Zarodki powstałe podczas zarodkowania, rosnąc, stają się kryształami. Kryształ zwiększa swą objętość przyjmując do swej sieci krystalicznej odpowiednio: cząsteczki, atomy lub jony. Proces wzrostu determinuje właściwości końcowe produktu (rozmiar, czystość, itp.), dlatego też jest najważniejszym etapem krystalizacji [20, 50, 126 - 128]. Proces wzrostu kryształów przebiega zasadniczo w dwóch zblokowanych, przebiegających po sobie etapach:

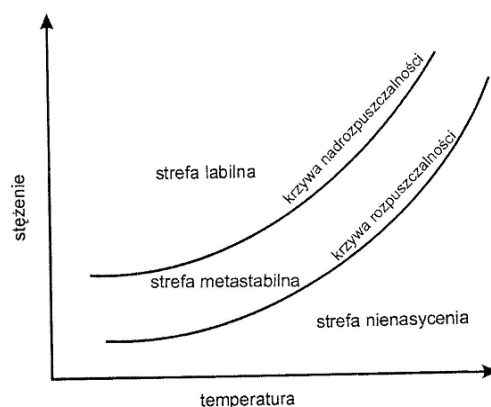
- ✚ dyfuzji objętościowej;
- ✚ reakcji powierzchniowej wbudowywania się jednostek wzrostowych w sieć krystaliczną [128].

5.2.2. STREFA METASTABILNA

Już dziewiętnastowieczne wyniki badań nad roztworami przesyconymi skłoniły Ostwalda do sformułowania w 1897 roku pojęcia „granicy metastabilnej”. Rozdziela ona (rysunek 6):

- ✚ stany labilne (nietrwałe) roztworu przesyconego, których zarodkowanie zachodzi spontanicznie (samorzutnie);
- ✚ od stanów metastabilnych (pseudotrwałych), w których pomimo niezerowego przesylenia zarodki spontanicznie nie powstają.

Zdecydowana większość soli posiada układ strefy metastabilnej, zgodny z rysunkiem 7, ponieważ rozpuszczalność większości związków rośnie ze wzrostem temperatury [128].



Rysunek 7. Strefa metastabilna układu: sól - woda (przypadek, w którym rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury) [127 - 128]

5.2.3. KRYSZTALIZACJA Z ROZTWORU

Krystalizacja z roztworu zachodzi w całej objętości roztworu, w procesie tym otrzymuje się ściśle określoną populację kryształów. Kryształy te charakteryzują się ściśle określonym składem granulometrycznym i pokrojem kryształów. Jest procesem wydzielania substancji rozpuszczonej z przesyconej macierzystej fazy ciekłej w postaci licznego zbiorowiska kryształów tworzących fazę rozproszoną w roztworze [128]. Krystalizację z roztworu wykorzystuje się do wyodrębnienia, oczyszczania, a także formowania różnorodnych substancji.

Wytworzenie przesyconia, zarodkowanie i wzrost powstałych zarodków do odpowiednich rozmiarów to trzy wzajemnie sprzężone etapy krystalizacji. Nierozłącznie związane są z nimi procesy wymiany masy, energii i pędu, a na ich przebieg wpływają różnorodne czynniki, tj. właściwości fizykochemiczne układu krystalizacyjnego, obecność substancji trzecich i dodatków w roztworze, hydrodynamika, rozdrabnianie i aglomeracja kryształów, temperatura, bodźce zewnętrzne. Homogenizacja przesyconia, utrzymanie sedimentujących kryształów w zawiesinie oraz transport kryształów wewnątrz aparatu wymuszają stosowanie mieszania. Wskutek wymiany pędu następuje rozdrabnianie kryształów. W miejscach lokalnych zaburzeń przepływu zachodzi aglomeracja kryształów oraz pojawiają się narosty na ścianach krystalizatora lub wymiennika ciepła. Ponieważ kryształy mają różne rozmiary, przy zmianie kierunku ruchu wymuszonego przepływem roztworu, następuje ich klasyfikacja. Warunkiem inicjacji i podtrzymania procesu krystalizacji jest termodynamiczna niestabilność roztworu macierzystego, powodująca występowanie siły napędowej. Przybliżoną miarą tej siły jest tzw. przesyconie Δy , czyli różnica między aktualnym stężeniem y substancji krystalizującej w roztworze oraz jej rozpuszczalnością y_{eq} , tj. stężeniem po osiągnięciu stanu równowagi termodynamicznej przez roztwór:

$$\Delta y = y - y_{eq}$$

Wytwarzanie przesyconia realizuje się w różny sposób:

- ✚ skutek wymiany ciepła (chłodzenie, ogrzewanie przeponowe lub bezprzeponowe);
- ✚ skutek wymiany masy (przez odparowanie, reakcję chemiczną lub wysolenie) [128].

5.2.4 CHŁODZENIE

Ten typ procesu wykorzystuje się wówczas, gdy rozpuszczalność substancji w temperaturze końcowej procesu jest mała lub umiarkowana i silnie rośnie z temperaturą.

Możliwe jest wtedy uzyskanie wysokiej sprawności procesu, rozumianej, jako względna ilość soli odzyskanej z roztworu. Poza sprawnością istotne jest uzyskanie odpowiednio dużego stężenia kryształów w zawieszynie wynikowej. Ze względu na sposób realizacji wyróżnia się:

- ✚ chłodzenie pośrednie (przeponowe) przez przegrodę separującą chłodziwo od roztworu;
- ✚ chłodzenie bezpośrednie (bezprzeponowe) adiabaticzne próżniowe;
- ✚ chłodzenie kontaktowe przy stosowaniu niemieszającej się cieczy lub gazu.

Wadą chłodzenia przeponowego jest powstanie narostów na powierzchniach chłodzących, korozja oraz erozja tych powierzchni. Podstawową zaletą metod bezprzeponowych jest zmniejszenie oporów wymiany ciepła, zmniejszenie narostów i korozji. Bardzo często stosowane chłodzenie próżniowe polega na jednoczesnym oziębieniu i zateżeniu gorącego roztworu przez samoodparowanie części rozpuszczalnika. Wadą tego procesu jest ograniczenie dolnej temperatury krystalizacji przez wysokie koszty wielostopniowego sprężania oparów rozpuszczalnika. W przypadku chłodzenia niemieszającą się cieczą, roztwór kontaktuje się z kroplami zimnej cieczy, nierozpuszczalnej w roztworze. Po oddaniu ciepła fizycznego ogrzana ciecz zawracana jest do osobnego obiegu chłodniczego. Stosuje się również ciecze, gdzie występuje stan bliskiego wrzenia, które odbierają ciepło zwłaszcza przez odparowanie. Wadą tej metody są straty czynnika chłodzącego oraz zanieczyszczenia produktu krystalicznego. Gazem stosowanym do chłodzenia bezprzeponowego jest najczęściej powietrze atmosferyczne, barbotujące przez roztwór lub kontaktujące się z opadającymi kroplami cieczy. Wadą tej metody jest ograniczona dolna temperatura krystalizacji, zanieczyszczenia środowiska, mały średni rozmiar produktu oraz zarastanie krystalizatorów [128].

5.2.5. ODPAROWANIE

Gdy rozpuszczalność substancji zmienia się słabo z temperaturą, wówczas jest konieczne odparowanie części rozpuszczalnika. Wymaga to doprowadzenia ciepła do układu, z reguły metoda przeponową. Powstają przy tym narosty, zwłaszcza w przypadku substancji krystalizujących lub zanieczyszczeń, których rozpuszczalność nie zależy od temperatury lub zmniejsza się ze wzrostem temperatury (np. krystalizacja K_2SO_4 jako produktu). Gdy roztwór wejściowy lub produkt są nietrwałe w podwyższonej temperaturze, wówczas stosuje się zateżanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Metodę bezpośredniego doprowadzenia ciepła podczas zateżania realizuje się przez barbotaż gazów (spalin) przez roztwór. Zaletą

przesycenia przez chłodzenie lub odparowanie jest możliwość stopniowania procesu w celu zmniejszania kosztów eksploatacyjnych (zużycie wody czy pary) [126 - 128].

5.2.6. WYSALANIE

Wysalanie stosuje się wówczas, gdy rozpuszczalność substancji jest znaczna nawet w niskiej temperaturze, a odparowanie nie jest wskazane. Proces polega na zmniejszeniu rozpuszczalności substancji krystalizowanej w rozpuszczalniku pierwotnym przez dodanie innego rozpuszczalnika albo innej substancji rozpuszczonej. Najczęściej czynnik wysalający wywiera silne działanie dehydratacyjne, co umożliwia otrzymanie mniej uwodnionych hydratów w temperaturach znacznie niższych w przypadku roztworu pierwotnego. W pierwszym przypadku dodawany rozpuszczalnik wtórny powinien mieszać się bez ograniczeń z rozpuszczalnikiem pierwotnym roztwarzającym substancję krystalizującą i obniżać znacznie jej rozpuszczalność. W ten sposób wysala się sole nieorganiczne z roztworów wodnych alkoholem lub ketonem, a do roztworów substancji organicznych w rozpuszczalnikach organicznych dodaje się wodę [126 - 128]. W drugim przypadku, dodawany, jako substancja wysalająca składnik rozpuszczony często zawiera jon wspólny z wysalaną substancją, tworząc z nią i z rozpuszczalnikiem tzw. układ soli prostych. Środkiem wysalającym może być gaz, roztwór, a nawet ciało stałe.

5.2.7. PRZESYCENIE

Przesycenie roztworu z wykorzystaniem reakcji chemicznej polega na tym, że substancja krystalizująca powstaje dopiero w wyniku reakcji chemicznej, po zmieszaniu roztworów reagentów i wtrąca się, jako najmniej rozpuszczalna. Reagentem mieszanym z roztworem prawie nie zawierającym substancji mającej krystalizować może być ciecz albo gaz [126 - 128].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

CEL I ZAKRES BADAŃ

Celami przedstawionej pracy były:

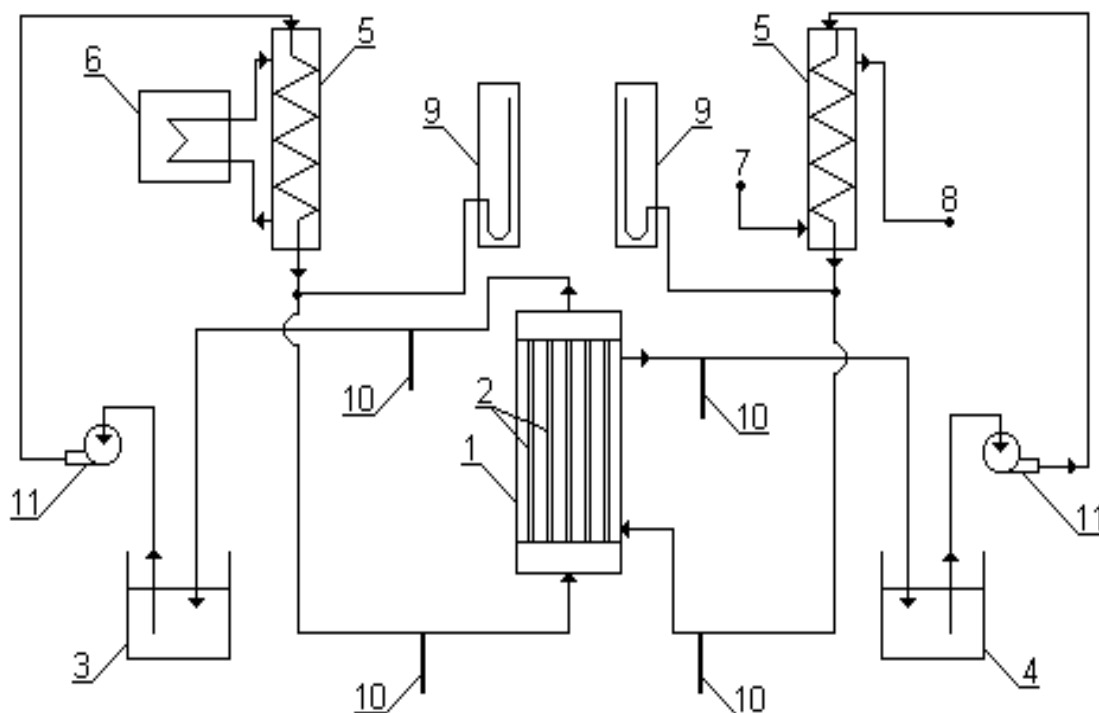
- ✚ badanie konwersji chlorku potasu z kwasem siarkowym (układ modelowy) oraz konwersji z zastosowaniem technicznego chlorku potasu i pohydrolitycznego kwasu siarkowego (określenie wpływu stosunków reagentów biorących w procesie, temperatury na wydajność reakcji oraz zanieczyszczeń reagentów na przebieg konwersji) w celu uzyskania wodorosiarczanu potasu w reaktorze membranowym z zastosowaniem destylacji membranowej (rozwiązanie nowatorskie). Zastosowanie reaktora membranowego umożliwiało ciągle usuwanie HCl z mieszaniny reakcyjnej, a tym samym przyspieszało konwersję KCl do $KHSO_4$ oraz pozwalało na otrzymanie czystego kwasu solnego z mieszaniny reakcyjnej;
- ✚ badanie wpływu temperatury i stężenia roztworów zasilających, zawierających KCl i H_2SO_4 (roztwory modelowe – HCl i H_2SO_4 , HCl i KCl), czyli reagentów biorących udział w konwersji na strumień molowy HCl przez hydrofobową membranę w procesie bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej przy zastosowaniu modułu membranowego – kapilarnego i płaskiego;
- ✚ badanie wpływu stężenia pohydrolitycznego kwasu siarkowego otrzymanego z bieli tytanowej i kwasu solnego na strumień molowy HCl przez hydrofobową membranę w procesie destylacji membranowej przy zastosowaniu kapilarnego modułu membranowego;
- ✚ wysalanie siarczanu potasu z wodno-alkoholowych roztworów wodorosiarczanu potasu uzyskanego w reaktorze membranowym (zbadanie wpływu rozpuszczalnika, stosunku reagentów, temperatury na czystość produktu, czasu odstania otrzymanego osadu w roztworze wodno-alkoholowym na czystość osadu) zgodnie z reakcją;
- ✚ sporządzenie bilansu materiałowego, cieplnego procesu konwersji KCl do K_2SO_4 w reaktorze membranowym stosując DCMD.

6. BEZPOŚREDNIA KONTAKTOWA DESTYLACJA MEMBRANOWA

6.1. APARATURA DOŚWIADCZALNA

6.1.1. INSTALACJA DO DCMD

Instalacja do bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej składała się zasadniczo z trzech części: modułu DCMD, ciepłego obiegu nadawy, zimnego obiegu destylatu (rysunek 8).



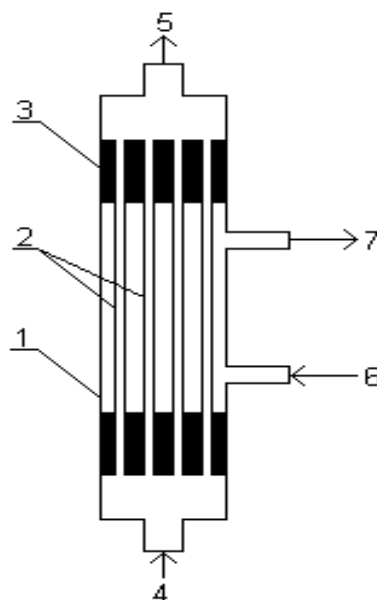
Rysunek 8. Schemat instalacji doświadczalnej MD. 1 – moduł membranowy, 2 – membrany kapilarne, 3 – zbiornik nadawy, 4 – zbiornik destylatu, 5 – wymiennik ciepła, 6 – termostat, 7 – dopływ zimnej wody, 8 – odpływ wody chłodzącej, 9 – manometr rtęciowy, 10 – termometr rtęciowy, 11- pompa perystaltyczna

Roztwór zasilający ze zbiornika nadawy (3), tłoczony pompą perystaltyczną o wydajności $7,04 \text{ cm}^3/\text{s}$ (11), do instalacji DCMD przepływał przez wymiennik ciepła (termostat zasilany wodą – 6). Ogrzany do założonej temperatury wpływał do modułu membranowego, gdzie przepływał wewnątrz membran kapilarnych i zawracał do zbiornika nadawy. Destylat tłoczony był również pompą perystaltyczną do instalacji, przepływał przez chłodnicę i ochłodzony wodą wodociągową do temperatury 20°C przepływał przez moduł membranowy w przestrzeni międzykapilarnej a następnie zawracał do zbiornika destylatu. Permeat, w postaci pary, przechodzący przez pory membrany ulegał kondensacji w strumieniu destylatu (roztworu odbierającego). Roztwory nadawy i destylatu płynęły w module współprądowo, dla lepszego usuwania gazu przechodzącego przez membranę. Stała

temperatura roztworu zasilającego i destylatu utrzymywana była dzięki obiegom termoregulującym. Pomiaru temperatury strumieni na wejściu i wyjściu z modułu dokonywano dzięki termometrom umieszczonym jak najbliżej modułu. Stałe natężenia przepływu w obiegach były możliwe dzięki regulatorom obrotów pomp perystaltycznych. W badaniach zastosowano moduły kapilarne i płaskie. W instalacji MD przed rozpoczęciem procesu do zbiornika permeatu wlewano wodę destylowaną. Instalacja MD pełniła funkcję reaktora membranowego, w którym zachodził proces konwersji a jednocześnie separacja jednego z produktów reakcji konwersji.

6.1.2. MODUŁY MEMBRANOWE

Eksperymenty prowadzone były z zastosowaniem modułu kapilarnego i modułu płaskiego. Schemat modułu kapilarnego przedstawiono na rysunku 9.



Rysunek 9. Moduł kapilarny do procesu MD. 1 – obudowa z tworzywa PCW, 2 – polipropylenowe membrany kapilarne, 3 – klej, 4 – wejście nadawy, 5 – wyjście nadawy, 6 – wejście destylatu, 7 – wyjście destylatu

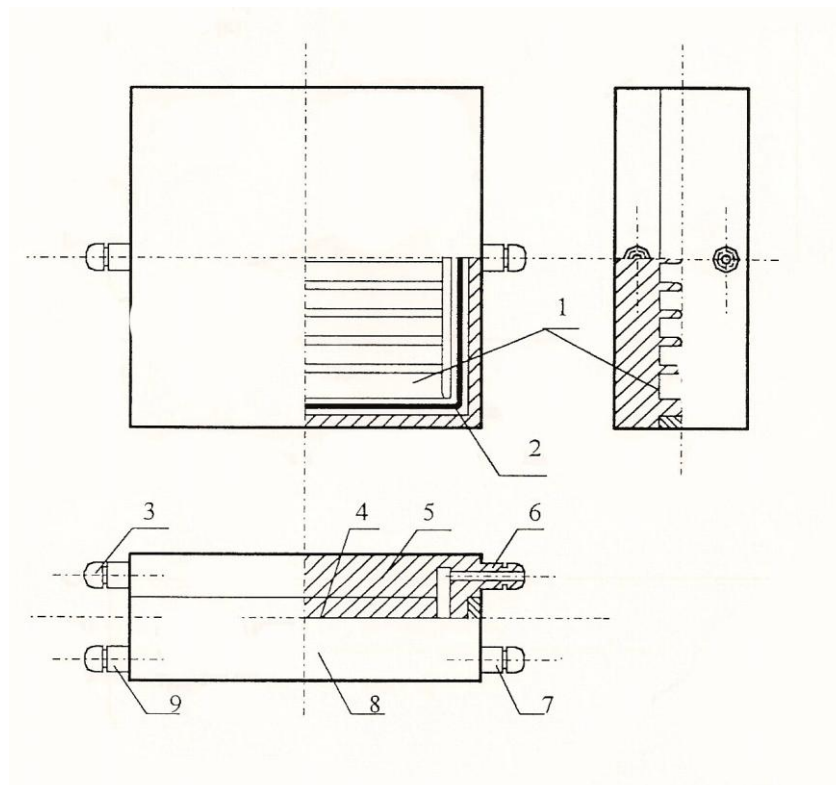
Moduły kapilarne zbudowane były z pęków cienkich kapilar, sklejonych stroną zewnętrzną na obu końcach i umieszczonych w obudowie cylindrycznej z tworzywa sztucznego. Moduł membranowy przypominał płaszczowo – rurowy wymiennik ciepła. Duże wartości siły napędowej transportu masy oraz wysoka wydajność procesu były skutkiem rozmieszczenia membran w przekroju modułu, co zapewniało optymalne warunki chłodzenia kapilar. Moduł pracował w reżimie laminarnym. Moduły kapilarne POLYMEM Ltd., Warszawa wyposażone były w membrany polipropylenowe Membrana GmbH.

W pracy badawczej użyto dwóch modułów kapilarnych: MK I i MK II. Poniżej przedstawiono charakterystykę obu modułów (tabela 6).

Tabela 6. Charakterystyka modułów kapilarnych użytych w pracy doświadczalnej

Parametry modułu	MK I	MK II
Średnica modułu, [mm]	20	12
Średnica zewnętrzna rurek membranowych, [mm]	2,6	2,6
Średnica wewnętrzna rurek membranowych, [mm]	1,8	1,8
Długość modułu, [mm]	160	250
Liczba kapilar, [sztuki]	25	9
Porowatość membran, [%]	70	70
Nominalny rozmiar porów, [μm]	0,2	0,2
Pole przekroju modułu, [m^2]	$314,159 \cdot 10^{-6}$	$113,097 \cdot 10^{-6}$
Pole przekroju rurki zewnętrznej, [m^2]	$5,309 \cdot 10^{-6}$	$5,309 \cdot 10^{-6}$
Pole przekroju rurki wewnętrznej, [m^2]	$2,545 \cdot 10^{-6}$	$2,545 \cdot 10^{-6}$
Pole przekroju pomiędzy membranami, [m^2]	$181,434 \cdot 10^{-6}$	$65,316 \cdot 10^{-6}$
Pole przekroju wewnątrz membran, [m^2]	$63,625 \cdot 10^{-6}$	$47,781 \cdot 10^{-6}$
Powierzchnia wymiany masy, [m^2]	0,022619	0,0127

Moduł płaski (MP), który był wykonany z teflonu, miał konstrukcję prasy filtracyjnej (rysunek 10).



Rysunek 10. Budowa modułu płytowego. 1 - powierzchnia rowkowana, 2 - uszczelka typu o-ring, 3 - dopływ permeatu, 4 - membrana, 5 - komora permeatu, 6 - odpływ permeatu, 7 - dopływ nadawy, 8 - komora nadawy, 9 - odpływ nadawy [99]

Składał się dwóch komór: nadawy i destylatu. W module przepływowym wewnętrzne powierzchnie komory nadawy i permeatu były rowkowane dla zapewnienia równomiernego rozprowadzenia strumienia wzdłuż membrany. Wszystkie rowki miały głębokość 0,3 cm. Szerokość tych rowków była następująca: dwa zewnętrzne 1 cm, pozostałych 0,6 cm. W sumie rowki tworzyły w każdej komorze kanał o przekroju roboczym $2,288 \text{ cm}^2$. W dolnej części aparatu znajdowała się komora nadawy, przez którą przepływał roztwór zasilający. Górną część modułu stanowiła komora destylatu, gdzie następowała kondensacja pary. Obydwie komory rozdzielała hydrofobowa membrana. Powierzchnia robocza membrany wynosiła $0,0105 \text{ m}^2$. Komory nadawy i destylatu były komorami przepływowymi. Uszczelka typu o-ring zapewniała szczelność aparatu. Całość konstrukcji była dociśnięta śrubami.

W procesie destylacji membranowej zastosowano hydrofobową membranę wykonaną z politetrafluoroetyleny (PTFE) firmy Sortorius AG (Niemcy). Grubość membrany wynosiła $80 \text{ }\mu\text{m}$, porowatość 70%, a średni rozmiar porów $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. Membrany te charakteryzowały się wysoką odpornością chemiczną i stabilnością termiczną.

6.1.3. PARAMETRY PROCESU BEZPOŚREDNIEJ KONTAKTOWEJ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Natężenie przepływu nadawy i destylatu utrzymywano na stałym poziomie i odpowiednio wynosiły: dla nadawy – $420 \text{ cm}^3/\text{min}$, dla destylatu $420 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Szybkość liniowa przy takim natężeniu przepływu wyznaczono dla MK I i MK II z wzoru:

$$V = \frac{P}{P_w} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{m}^2 \cdot \text{min}} \right] \quad (1)$$

gdzie:

P – natężenie przepływu, cm^2/min ,

P_w – sumaryczna powierzchnia przekroju membran w module (powierzchnia przekroju przestrzeni międzymembranowej), m^2 .

Na podstawie zmieniającej się w ciągu godziny objętości destylatu obliczano *strumień permeatu* według wzoru:

$$J = \frac{V_{DK} - V_{DP}}{P_w \cdot t} \cdot 24 \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (2)$$

gdzie:

V_{DK} – objętość końcowa destylatu, dm^3 ,

V_{DP} – objętość początkowa destylatu, dm³,

P_W – powierzchnia robocza membran w module, m²,

t – czas prowadzenia procesu, h.

Stopień retencji składników nadawy obliczano według wzoru:

$$R = \frac{C_{Nt} - C_{Dt}}{C_{Nt}} \cdot 100 [\%] \quad (3)$$

gdzie:

C_{Nt} – stężenie nadawy po czasie t , g/dm³,

C_{Dt} – stężenie destylatu po czasie t , g/dm³.

Strumień molowy HCl przez membranę obliczano następująco:

$$N_{HCl} = \left(\frac{V_K C_{DK} - V_P C_{DP}}{P_W t M} \right) 24 \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (4)$$

gdzie:

V_K – objętość destylatu po czasie $t + 1$, dm³

V_P – objętość destylatu po czasie t , dm³

C_{DK} – stężenie HCl w destylacie po czasie $t + 1$, g HCl/dm³

C_{DP} – stężenie HCl w destylacie po czasie t , g HCl/dm³

M – masa molowa HCl, g/mol.

Liczbę Reynoldsa obliczono według wzoru:

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad [-] \quad (5)$$

gdzie:

w – prędkość liniowa, m/s;

d – średnica porów, m;

ρ – gęstość cieczy, kg/m³;

η – lepkość cieczy, Pa·s.

Współczynnik konwersji KCl do KHSO₄ separowanego z roztworu obliczano z następującego wzoru:

$$N = \frac{M_{K,FC1}}{M_{K,FC2}} [\%] \quad (6)$$

gdzie:

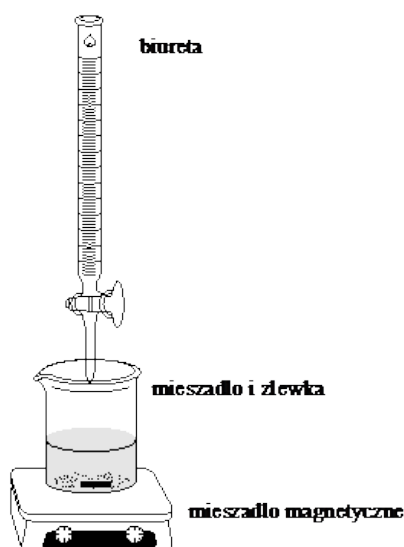
$M_{K,FC1}$ – masa jonów potasu w osadzie po wydzieleniu, g,

$M_{K,FC2}$ – masa jonów potasu wprowadzona do procesu konwersji, g.

7. KRYSTALIZACJA SIARCZANU POTASU Z WODNO – ALKOHOLOWYCH ROZTWORÓW WODOROSIARCZANU POTASU

7.1. INSTALACJA DO PROCESU KONWERSJI $KHSO_4$ DO K_2SO_4

Proces wysalania K_2SO_4 prowadzono przy użyciu zestawu przedstawionego na rysunku 11. Instalacja składała się z następujących części: dozownika rozpuszczalnika (biurety), krystalizatora (zlewki i mieszadełka), mieszadła magnetycznego oraz termometru.



Rysunek 11. Schemat instalacji laboratoryjnej do procesu konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4

7.2. PARAMETRY PROCESU KONWERSJI $KHSO_4$ DO K_2SO_4

Stopień przemiany $KHSO_4$ do K_2SO_4 obliczono według poniższego wzoru:

$$\alpha = \frac{M_{K,FSI}}{M_{K,FSII}} \cdot 100\% \quad (7)$$

gdzie:

α – stopień przemiany, w którym zakłada się wykorzystanie potasu rozpuszczonego w fazie ciekłej do wydzielonego (K_2SO_4), %,

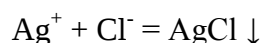
$M_{K,FSI}$ – masa jonów potasu w fazie stałej po procesie konwersji, g,

$M_{K,FSII}$ – masa jonów potasu w nieprzereagowanym związku ($KHSO_4$), g.

8. METODY ANALITYCZNE

8.1. OZNACZANIE CHLORKÓW METODĄ ARGENTOMETRYCZNĄ MOHRA

Oznaczanie wykonuje się w zakresie pH 6,5÷10. Gdy pH wykracza poza ten zakres, należy odczyn skorygować, stosując kwas siarkowy lub wodorotlenek sodu [129, 130]. Następnie dodać roztwór K₂CrO₄. Miareczkować mianowanym roztworem AgNO₃ do zmiany zabarwienia z zielonkawożółtego na żółtawoczerwone. Miareczkować w podobny sposób próbkę kontrolną z wodą destylowaną przy użyciu tych samych ilości odczynników. Reakcja chlorków z jonami srebra prowadzi do wytrącania się praktycznie nierozpuszczalnego osadu AgCl:



Obliczanie wyników:

$$X = \frac{f(a-b)1000}{V} \left[\frac{\text{mg Cl}^-}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

f – miano roztworu (współczynnik przeliczeniowy) AgNO₃,

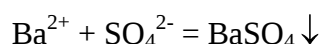
a – objętość roztworu AgNO₃ zużyta na miareczkowanie badanej próbki, cm³,

b – objętość roztworu AgNO₃ zużyta na miareczkowanie próbki kontrolnej, cm³,

V – objętość próbki wody użytej do oznaczania, cm³.

8.2. OZNACZANIE SIARCZANÓW METODĄ WAGOWĄ

Zasada oznaczania polega na strąceniu siarczanów na gorąco, w roztworze zakwaszonym kwasem solnym, za pomocą chlorku baru, w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu baru [129, 130]:



Po odsączeniu i wyprażeniu i wytrącony osad waży się, a z masy siarczanu baru oblicza zawartość jonów siarczanowych.

Obliczanie wyników:

$$X = \frac{0,4114 \cdot a \cdot 1000}{V} \left[\frac{\text{g SO}_4^{2-}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

a - masa zważonego osadu siarczanu baru, g,

0,4114 - współczynnik przeliczeniowy z BaSO₄ na SO₄,

V - objętość próbki wody użytej do oznaczania, cm³.

8.3. OZNACZANIE Kwasowości

Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu badanej próbki, zawierającej jony wodorowe, mianowanym roztworem NaOH. Miareczkowanie prowadzi się wobec fenoloftaleiny, jako wskaźnika, do bladoróżowego zabarwienia utrzymującego się przez kilka minut [129, 130]. Kwasowość można oznaczyć także za pomocą miareczkowania potencjometrycznego. Zasada oznaczania polega na miareczkowaniu badanej próbki, zawierającej jony wodorowe, mianowanym roztworem NaOH do uzyskania pH roztworu 8,3. Obliczanie wyników:

$$X = \frac{n \cdot a}{V} M \left[\frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

n - stężenie molowe roztworu NaOH, mol/dm³,

a - objętość roztworu NaOH zużyta do miareczkowania badanej próbki, cm³,

V - objętość próbki użytej do oznaczenia, cm³,

M - masa molowa NaOH, g/mol.

8.4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI POTASU METODĄ FOTOMETRII PŁOMIENIOWEJ

Stężenie jonów potasowych oznaczano przy użyciu fotometru płomieniowego FLAPHO 40. Roztwór badany doprowadzany jest do płomienia w sposób ciągły w postaci aerozolu. W płomieniu następuje odparowanie rozpuszczalnika, a następnie wyparowanie cząstek stałych i ich termiczna dysocjacja. Procesom tym towarzyszą reakcje utworzonych atomów metali z cząsteczkami i rodnikami znajdującymi się w płomieniu, a także jonizacja atomów. Przy ustalonej i kontrolowanej szybkości dopływu roztworu, w płomieniu ustala się określone stężenie atomów badanego pierwiastka, które tam ulegają wzbudzeniu, a następnie przechodzą na niższy poziom energetyczny, emitując promieniowanie charakterystyczne o stałym natężeniu, proporcjonalnym do ilości wzbudzonych atomów. Promieniowanie emitowane przez płomień poddawane jest monochromatyzacji np. przez filtr, a wybrana linia pada na detektor [129, 130]. Powstały prąd po odpowiednim wzmocnieniu, doprowadzany jest do galwanometru, gdzie następuje odczyt stężenia oznaczanego pierwiastka. Stężenie potasu obliczono korzystając z wzoru:

$$C_K [\%] = \frac{c \cdot V \cdot 100}{v \cdot 1000} \left[\frac{\text{g}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

c – zawartość potasu odczytywana z krzywej wzorcowej, mg,

V – objętość całkowita roztworu, w której rozpuszczono próbki analizowanej, cm³,
v - objętość roztworu pobranego do analizy, cm³.

8.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ŻELAZA

8.5.1. OZNACZANIE ŻELAZA OGÓLNEGO METODĄ Z FENANTROLINĄ

Oznaczenie polega na redukcji żelaza (III) zawartego w roztworze do żelaza (II) za pomocą hydroksylaminy i reakcji z 1,10-fenantroliną. Przy pH od 2,9 do 9,0 powstaje różowopomarańczowy związek o intensywności zabarwienia proporcjonalnej do stężenia jonów Fe (II). Maksymalne zabarwienie, uzyskuje się przy pH od 2,9 do 3,5. Pomiary prowadzono za pomocą spektrofotometru przy długości fali 510 nm [129, 130].

Obliczanie wyników:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \left[\frac{\text{mg Fe}_{\text{og}}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

a – ilość żelaza w badanej próbce odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

V – objętość próbki użytej do oznaczania, cm³.

8.5.2. OZNACZANIE ŻELAZA (II) METODĄ Z FENANTROLINĄ

Oznaczenie polega na reakcji żelaza (II) z 1,10 - fenantroliną. Oznaczenie wykonuje się zgodnie z metodą oznaczania żelaza ogólnego, jedynie nie wprowadza się roztworu hydroksylaminy, odczynnika redukującego związku żelaza (III). Próbka powinna być pobrana bez napowietrzania w celu zabezpieczenia przed utlenianiem żelaza (II). Oznaczenie wykonano spektrofotometrycznie przy długości fali 510 nm [129, 130].

Obliczanie wyników:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V} \left[\frac{\text{mg Fe(II)}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

a – ilość żelaza (II) w badanej próbce odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

V – objętość próbki użytej do oznaczania, cm³.

8.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI MAGNEZU, ŻELAZA I GLINU METODĄ ICP

Stężenie Mg, Fe i Al oznaczano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP - AES) przy użyciu aparatu ICP – 238 ULTRACE. Zasada metody oparta jest na wykorzystaniu zjawiska emisji promieniowania elektromagnetycznego.

Do strumienia gazu obojętnego (np. argonu), do którego wprowadzano badaną próbkę w postaci aerozolu, doprowadza się przez sprzężenie indukcyjne energię wysokiej częstotliwości (27 – 90 MHz). Przeniesienie energii powoduje ogrzanie się argonu do 10000°C (stan plazmy) oraz daleko idącą jonizację atomów [129, 130]. Następuje emisja promieniowania przez wzbudzone atomy. Na podstawie widma emisyjnego określa się jakościowo i ilościowo skład pierwiastkowy próbki.

8.7. DYFRAKCJA RENTGENOWSKA

Skład fazowy produktów krystalicznych identyfikowano metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej przy wykorzystaniu aparatu HZG-4 i zastosowaniu lampy Co α . Podczas padania promieniowania rentgenowskiego na próbkę sproszkowanej substancji krystalicznej zachodzi zjawisko dyfrakcji. Wobec różnego ustawienia poszczególnych kryształów w stosunku do padającego promieniowania, promieniowanie to zostaje ugięte odpowiednio na wszystkich ściankach kryształów, z których każda ma swoje charakterystyczne odległości międzypłaszczyznowe, każdej odpowiadać, zatem będzie stożek promieniowania o charakterystycznym dla niej kącie. Identyfikacja substancji następuje przez jej porównanie z dyfraktogramem wzorcowym. American Society of Testing Materials (ASTM) prowadzi kartoteki danych rentgenograficznych związków chemicznych i minerałów. Każda substancja w systemie ASTM jest charakteryzowana przez wartości d_{hkl} oraz odpowiadające im intensywności względne. Analiza jakościowa układu wielofazowego opiera się na porównaniu dyfraktogramu substancji badanej z dyfraktogramem substancji wzorcowej tzn. określeniu stopnia dopasowania charakterystycznych dla danej fazy krystalicznej wartości odległości międzypłaszczyznowych i odpowiadających im intensywności względnych [129, 130].

9. METODYKA BADAŃ

9.1. BADANIE ROZDZIAŁU I ZATĘŻANIA ROZTWORÓW MODELOWYCH I RZECZYWISTYCH METODĄ BEZPOŚREDNIEJ KONTAKTOWEJ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Badanie układów modelowych miało na celu określenie wpływu składu nadawy na stopień retencji poszczególnych składników, występujących w mieszaninie reakcyjnej podczas konwersji KCl do $KHSO_4$ z wykorzystaniem kwasu siarkowego. Ponieważ podczas reakcji KCl z H_2SO_4 powstaje $KHSO_4$ oraz HCl, to zasadniczym kryterium możliwości zastosowania w tym procesie techniki MD, jest uzyskanie jak najwyższej wartości strumienia

molowego chlorowodoru przez membranę, w celu przesunięcia równowagi reakcji w kierunku większej wydajności produktów. Dlatego w dalszej pracy badano wpływ stężenia HCl i stężenia roztworów: HCl/ H_2SO_4 , HCl/KCl na permeację chlorowodoru przez hydrofobową membranę w procesie MD. Nie badano układu HCl - $KHSO_4$, ponieważ tworzy się on podczas konwersji KCl - H_2SO_4 . Przeprowadzono badania procesu bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej (DCMD) przy zastosowaniu niżej wymienionych rodzajów nadaw (roztworów zasilających):

- ✚ HCl – H_2SO_4 ;
- ✚ KCl – HCl;
- ✚ KCl - H_2SO_4 .

W pierwszym etapie badań wykorzystano kwas solny cz. d. a. o stężeniu 35% mas. i kwas siarkowy cz. d. a. o stężeniu 98% mas. Nadawą były roztwory modelowe zawierające wyżej wymienione substraty, a stężenia początkowe składników, masę i objętość roztworów oraz rodzaj użytego modułu zamieszczono w tabeli 7.

Tabela 7. Założone początkowe składy roztworów zasilających modelowych, zawierających HCl i H_2SO_4

Skład nadawy		Objętość nadawy [cm ³]	Rodzaj modułu			Temperatura nadawy [°C]
Stężenie HCl [g/dm ³]	Stężenie H_2SO_4 [g/dm ³]		MP	MKI	MKII	
50	50; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 350	1000	+	+	-	70
	50; 100; 150; 250, 350	3000	-	-	+	60
75	50; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 350	1000	+	+	-	70
100	50; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 350	1000	+	+	-	70
	50; 100; 150; 350	2000	-	-	+	60
150	50; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 350	1000	+	+	-	70
	50; 100; 150; 350	2000	-	-	+	60

Początkowa objętość wody destylowanej w zbiorniku destylatu wynosiła 0,5 dm³. Badanie zateżniania i separacji roztworów prowadzono przez 5 godzin w sposób ciągły.

Przeprowadzono również eksperymenty separacji roztworów zawierających kwas solny i kwas siarkowy w nadawie, gdzie proces prowadzono do momentu wyraźnego obniżenia się stężenia jonów chlorkowych po stronie nadawy.

Ponieważ planowano konwersję KCl z kwasem siarkowym wymagającym zagospodarowania, przeprowadzono następnie badania wydzielania chlorowodoru z roztworu zasilającego zawierającego kwas solny cz. d. a. o stężeniu około 35% mas. i pohydrolityczny kwas siarkowy, powstający podczas produkcji bieli tytanowej w Zakładach Chemicznych „Police”, o stężeniu około 25% mas. Pohydrolityczny kwas zawierał również substancje takie jak: około 3% mas. Fe^{2+} , 3% mas. Fe^{3+} , 2% mas. Mg^{2+} w przeliczeniu na MgO oraz około 0,4% mas. Al^{3+} . Przed przygotowaniem roztworów do badań kwas zdekantowano z nad osadu TiO_2 . Nadawą były roztwory o stężeniach: 1) 50 g/dm³ HCl i 50 g/dm³ H_2SO_4 , 2) 50 g/dm³ HCl i 100 g/dm³ H_2SO_4 . Destylat stanowiła woda destylowana o początkowej objętości równej 0,5 dm³. Masa początkowa nadawy wynosiła odpowiednio: dla pierwszego składu 2748 g (2,66 dm³) i drugiego 3004 g (2,63 dm³). Proces wydzielania chlorowodoru z nadawy prowadzono w module MK II w temperaturze nadawy na wejściu do modułu wynoszącej 70°C a permeatu 20°C. Badania zateżania i separacji roztworów prowadzono w sposób ciągły do wyraźnego obniżenia się stężenia jonów chlorkowych po stronie nadawy. Celem tego etapu badań było sprawdzenie wpływu stężenia roztworów, zawierających HCl i pohydrolityczny H_2SO_4 , na permeację chlorowodoru przez membranę hydrofobową z polipropylenu w procesie destylacji membranowej.

Po każdym zakończonym procesie instalację płukano wielokrotnie gorącą, a następnie zimną wodą destylowaną. Co godzinę dokonywano pomiarów: temperatury nadawy i destylatu na wejściu i wyjściu z modułu, ciśnienia w obiegu nadawy i destylatu, masy obu roztworów. Wyznaczano również stężenie jonów w nadawie i w destylacie według metody opisanej w punkcie 8. Znając całkowite stężenie jonów wodorowych w nadawie w roztworze modelowym (obliczone wg metod z rozdziału 8) oraz stężenie chlorków, wyznaczano ile jonów H^+ łączy się z jonami Cl^- w postaci HCl, a ile łączy się z jonami SO_4^{2-} w postaci H_2SO_4 . Na podstawie tych ostatnich obliczeń wyznaczano stężenie H_2SO_4 w nadawie. Na podstawie pomiarów i analiz obliczano zgodnie z równaniami 2 - 4: stopień retencji HCl, stopień retencji H_2SO_4 , strumień objętościowy permeatu i strumień molowy HCl. Po zakończeniu całego etapu badań przeprowadzano proces MD 1 % - wag. roztworu NaCl, w celu sprawdzenia wydajności modułu.

W badaniach, gdzie zateżano chlorek potasu i kwas solny w procesie destylacji membranowej wykorzystano chlorek potasu cz. d. a. i kwas solny cz. d. a. o stężeniu 35%

wag. Stężenia początkowe składników w roztworze zasilającym, temperaturę nadawy oraz rodzaje modułów wykorzystanych w procesach zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Założone początkowe składy roztworów zasilających zawierających HCl i KCl

Skład nadawy		Waga nadawy [g]	Rodzaj modułu			Temperatura nadawy [°C]
			MP	MKI	MKII	
Stężenie HCl [g/dm ³]	Stężenie KCl [g/dm ³]					
50	50, 100	2000, 3000	+	+	+	60, 70
100	50	2000, 3000	-	-	+	60, 70

Temperatura permeatu na wejściu do modułu wynosiła 20°C. Badania zateżnienia i separacji roztworów prowadzono w sposób ciągły do momentu wykrystalizowania się osadu chlorku potasu w próbce nadawy pobranej do analizy i ochłodzonej to temperatury pokojowej. Po każdym zakończonym procesie instalację płukano wielokrotnie gorącą wodą wodociągową, a następnie wodą destylowaną w celu ochrony membran przed niebezpieczeństwem wrastania kryształów chlorku potasu w powierzchnię membrany. Tak jak w poprzednich seriach badań dokonywano tych samych operacji związanych z wyznaczaniem stężeń poszczególnych składników nadawy i destylatu, wielkości potrzebnych do określenia przebiegu procesu oraz zabezpieczeniem modułu. Znając całkowite stężenie jonów chlorkowych w nadawie oraz kwasowość nadawy, wyznaczono ile jonów Cl^- łączy się z jonami H^+ w postaci HCl, a ile łączy się z jonami K^+ w postaci KCl. Na podstawie tych ostatnich obliczeń wyznaczano stężenie KCl w nadawie.

W badaniach roztworów modelowych I etapu konwersji KCl do K_2SO_4 wykorzystano techniczny chlorek potasu 98% wag. uzyskany z Z.Ch., „Police” i kwas siarkowy cz. d. a. o stężeniu 98% wag. Nadawą były roztwory o początkowych stosunkach molowych KCl/ H_2SO_4 równych: 1:1, 1:1,25 i 1:2. W badaniach użyto modułów MK II oraz MP. Do obiegu destylatu wprowadzano wodę destylowaną o początkowej masie równej 500 g. Początkowa masa nadawy wynosiła każdorazowo 3000g. Temperatura destylatu na wejściu do modułu wynosiła 20°C a nadawy 60 i 70°C.

W badaniach konwersji z użyciem roztworów rzeczywistych wykorzystano techniczny chlorek potasu i pohydrolityczny kwas siarkowy. Eksperymenty te prowadzono w temperaturze 70°C (nadawa) i 20°C (permeat) w module MK II. Nadawą były roztwory o początkowych stosunkach molowych KCl/ H_2SO_4 równych: 1:1, 1:1,25 i 1:2. Waga

początkowa nadawy wynosiła odpowiednio: 3000 g ($2,48 \text{ dm}^3$), 3000 g ($2,46 \text{ dm}^3$) i 3000 g ($2,34 \text{ dm}^3$). Początkowa masa destylatu wynosiła każdorazowo 500 g.

Proces konwersji w reaktorze membranowym, z wydzielaniem wytrąconego wodorosiarczanu potasu i zawracaniem roztworu macierzystego, prowadzono dopóki wystarczyło roztworu do wypełnienia przewodów w instalacji (sposób szarżowy). Badania zateżania i separacji roztworów prowadzono w sposób ciągły do momentu wykrystalizowania się osadu chlorku potasu w próbce nadawy pobranej do analizy i ochłodzonej to temperatury pokojowej. Separację osadu z roztworu macierzystego prowadzono w temperaturze 25°C . Po każdym dniu pracy, po zakończeniu MD, płukano moduł wielokrotnie gorącą i zimną wodą destylowaną, w celu uniknięcia wykrystalizowania osadu w membranę. Po zakończeniu każdego z procesów zateżania, całą instalację płukano, a po procesach z nadmiarem kwasu siarkowego przeprowadzano proces MD 1 %-owego roztworu NaCl, w celu sprawdzenia wydajności modułu. Co godzinę dokonywano pomiarów: temperatury nadawy i destylatu na wejściu i wyjściu z modułu, ciśnienia w obiegu nadawy i destylatu, masy obu roztworów, gęstości nadawy. Regularnie oznaczano również stężenia jonów: wodorowych, chlorkowych, siarczanowych i potasowych w nadawie oraz stężenie jonów chlorkowych i kwasowość w destylacie. W odstępach godzinnych obliczano: stopień retencji HCl, strumień objętościowy permeatu i strumień molowy HCl.

W dalszym etapie badań przeprowadzono proces konwersji KCl do $KHSO_4$ w reaktorze membranowym symulując proces ciągły. Eksperymenty te prowadzono do momentu wykrystalizowania się osadu w ochłodzonej do temperatury pokojowej próbce. Następnie, po odebraniu fazy stałej, roztwór macierzysty uzupełniano świeżą nadawą (o składzie startowym) i dalej prowadzono konwersję. Ilość świeżej nadawy była równa sumie objętości odebranego destylatu i ilości wydzielonego osadu. Badania miały na celu prowadzenie konwersji z okresowym wydzielaniem fazy stałej i uzupełnianiem roztworu reakcyjnego roztworem o składzie początkowym. Do badań tych wykorzystano techniczny chlorek potasu 96% mas. uzyskany z Z.Ch. „Police” i kwas siarkowy cz. d. a. o stężeniu 95% mas. Proces konwersji przeprowadzono z wykorzystaniem modułu kapilarnego MK II. Mieszanina reakcyjna zawierała reagenty w stosunku molowym 1:1; proces konwersji badano w 60°C . Konwersję w temperaturze nadawy równej 70°C – przeprowadzono stosując roztwory o stosunku molowym KCl do H_2SO_4 równym 1:1, 1:1,25 i 1:2.

Takie same badania przeprowadzono z pohydrolitycznym kwasem siarkowym i technicznym chlorkiem potasu. Nadawą był roztwór o początkowym stosunku molowym $KCl:H_2SO_4$ jak 1 do 1. Masa początkowa nadawy wynosiła 4000 g. Proces przeprowadzono w

module MK II. Po wydzieleniu fazy stałej nadawę do masy początkowej uzupełniano roztworem świeżym o składzie startowym. Temperatura nadawy na wejściu do modułu wynosiła 70°C . W obiegu destylatu krążyła woda destylowana o początkowej objętości $0,5\text{ dm}^3$. Temperatura destylatu na wejściu do modułu wynosiła 20°C . Po zakończeniu każdego z procesów zateżania, całą instalację płukano, po skończonych procesach przeprowadzano proces MD 1 %-owego roztworu NaCl, w celu sprawdzenia wydajności modułu. Co godzinę dokonywano pomiarów: temperatury nadawy i destylatu na wejściu i wyjściu z modułu, ciśnienia w obiegu nadawy i destylatu, masy obu roztworów, gęstości nadawy. Regularnie oznaczano również stężenia jonów: wodorowych, chlorkowych, siarczanowych i potasowych w nadawie oraz stężenie jonów chlorkowych i kwasowość w destylacie. Obliczano stopień retencji HCl, strumień objętościowy permeatu i strumień molowy HCl.

Fazę stałą otrzymaną w procesach konwersji KCl do $KHSO_4$ metodą szarżową i w symulacji procesu ciągłego, oddzielano pod próżnią od roztworu macierzystego. Wydzieloną fazę stałą suszono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny do stałej masy. Wysuszone produkty mielono, poddawano analizie metodą dyfrakcji rentgenowskiej opisaną w punkcie 8. Przeprowadzono również analizy chemiczne 1 g osadu rozpuszczonego w 100 ml wody destylowanej, według metod opisanych w rozdziale 8 w celu porównania wyników z analizą dyfraktometryczną. Otrzymane osady zostały poddane następnie procesowi otrzymywania K_2SO_4 .

9.2. Konwersja $KHSO_4$ do K_2SO_4 przy użyciu alkoholowych rozpuszczalników

Wysalanie K_2SO_4 z wodnego roztworu wodorosiarczanu potasu przy użyciu rozpuszczalnika zostało przeprowadzone w szklanych zlewkach (200 cm^3) ustawionych na mieszadło magnetycznym. Do 50 cm^3 roztworu o stężeniu początkowym przedstawionym w tabeli 9 wkraplano alkohol z biurety w takiej ilości, aby jego stężenie w roztworze było takie jak zaprezentowane w tabeli 9. Do przygotowania roztworów użyto wodę dejonizowaną. W badaniach wykorzystano wodorosiarczan potasu cz. d. a., wodorosiarczan otrzymany podczas konwersji KCl do $KHSO_4$ z roztworu modelowego oraz rzeczywistego, alkohol metylowy cz. d. a., alkohol etylowy cz. d. a., n-propylowy cz. d. a., oraz alkohol izopropylowy cz. d. a. Temperatura procesu kontrolowano termometrem zanurzonym w zlewce.

W trakcie dodawania alkoholu następowało wytrącanie się białego osadu, nasilające się ze wzrostem stężenia alkoholu. Po zakończeniu wkraplania rozpuszczalnika, wyłączono mieszadło i reaktor wraz roztworem macierzystym oraz wydzielonym osadem pozostawiono na 120 minut.

Tabela 9. Początkowe składy roztworów zasilających proces wysalania

Rodzaje roztworów	Alkohol		H ₂ O [g]	KHSO ₄ [g]
	[g]	[% mas]		
metanol –woda –wodorosiarczan potasu	33,3	45,5	48,192	6,808
	35,0	48,5	37,8	17,2
	37,3	51,0	31,172	23,828
	41,0	56,0	29,3	25,87
etanol –woda –wodorosiarczan potasu	38,4	44,5	48,192	6,808
	41,0	47,5	29,3	25,87
	43,2	50,0		
n-propanol –woda –wodorosiarczan potasu	39,6	45,5	48,192	6,808
	42,2	48,5	29,3	25,87
	44,6	51,0		
izopropanol –woda –wodorosiarczan potasu	39,6	45,5	48,192	6,808
	42,2	48,5	37,8	17,2
	44,6	51,0	31,172	23,828
			29,3	25,87

Otrzymane osady odsączono pod próżnią, suszono w 50°C do stałej masy, a następnie poddano analizom: chemicznym i dyfrakcji rentgenowskiej, które zostały omówione w rozdziale 8. Również analizom chemicznym poddawano roztwór macierzysty powstały po procesie konwersji.

W następnym etapie badań, na podstawie uzyskanych wyników konwersji z wykorzystaniem roztworów modelowych i rzeczywistych wykonano bilanse materiałowy i cieplny opracowanego sposobu otrzymywania nawozowego siarczanu potasu. Celem było określenie wskaźników zużycia surowców i energii.

OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

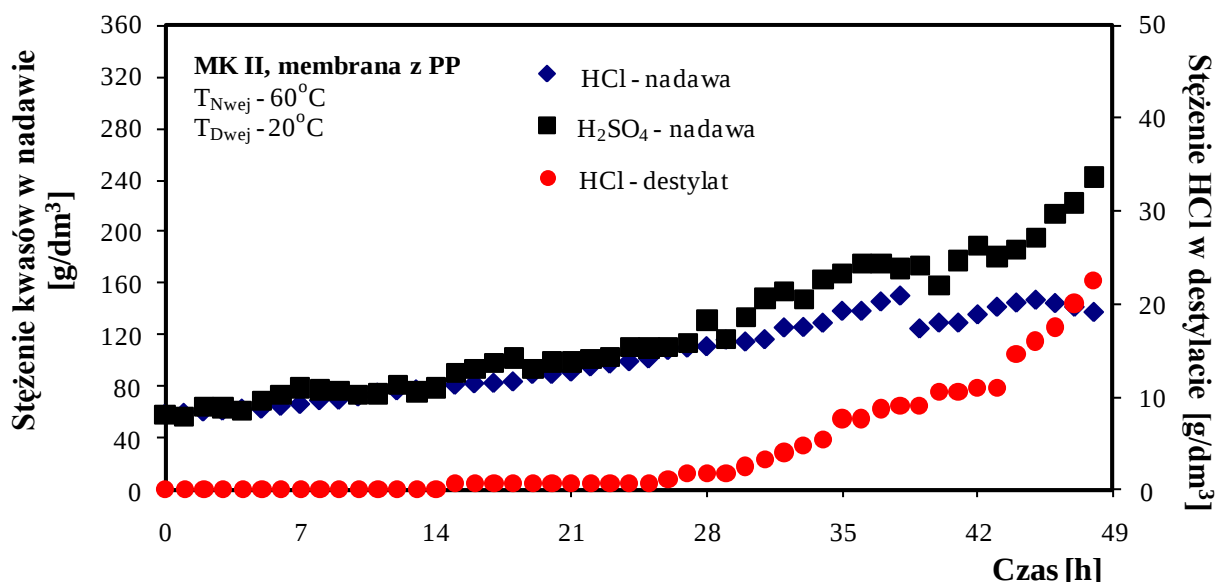
Podczas reakcji chlorku potasu z H_2SO_4 powstaje $KHSO_4$ oraz HCl . Zastosowanie to jest zasadniczym kryterium pozwalającym na wykorzystanie techniki destylacji membranowej do usuwania chlorowodoru z mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły w celu uzyskania jak najwyższej wartości strumienia molowego chlorowodoru przez membranę, a jednocześnie przesuwania równowagi reakcji w kierunku większej wydajności produktów. Stąd w badaniach wstępnych zbadano wpływ stężenia HCl i innych składników na permeację chlorowodoru przez hydrofobową membranę polipropylenową (PP) i politetrafluoroetylenową (PTFE) w procesie DCMD.

10. BADANIA SEPARACJI HCl Z MIESZANINY MODELOWEJ H_2SO_4 I HCl W PROCESIE DCMD

10.1. WPŁYW TEMPERATURY I STĘŻENIA SKŁADNIKÓW NADAWY NA WYDZIELANIE HCl PODCZAS DCMD

Prowadzono systematyczne zateżnianie roztworów $HCl - H_2SO_4$ o następujących stężeniach początkowych: $59,05 \text{ g HCl/dm}^3$ i $57,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, $50,01 \text{ g HCl/dm}^3$ i $101,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ oraz $50,30 \text{ g HCl/dm}^3$ i $250,88 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$. Proces prowadzono do momentu obniżenia się stężenia Cl^- w próbce nadawy.

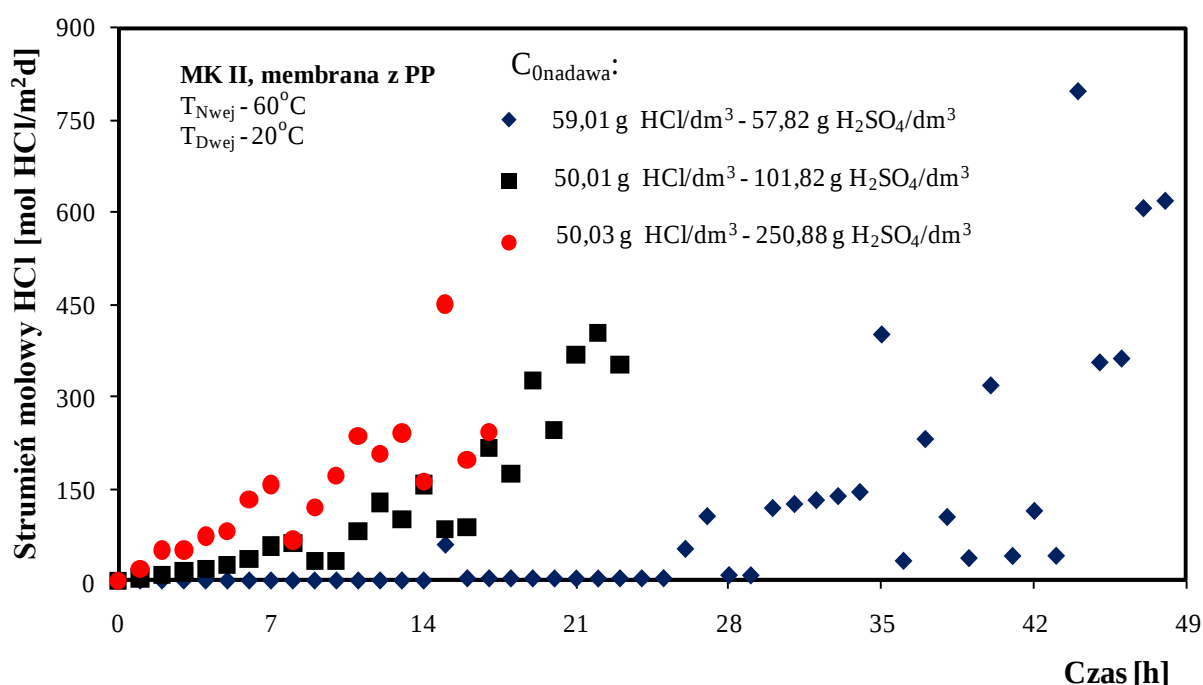
Przebieg procesu, dla roztworu zasilającego zawierającego $59,05 \text{ g HCl/dm}^3$ i $57,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$ w temperaturze 60°C przedstawiono na rysunku 12.



Rysunek 12. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżniania mieszaniny kwasów metodą DCMD w temperaturze 60°C ; $C_{0nadawy}$: $59,05 \text{ g HCl/dm}^3$ i $57,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$

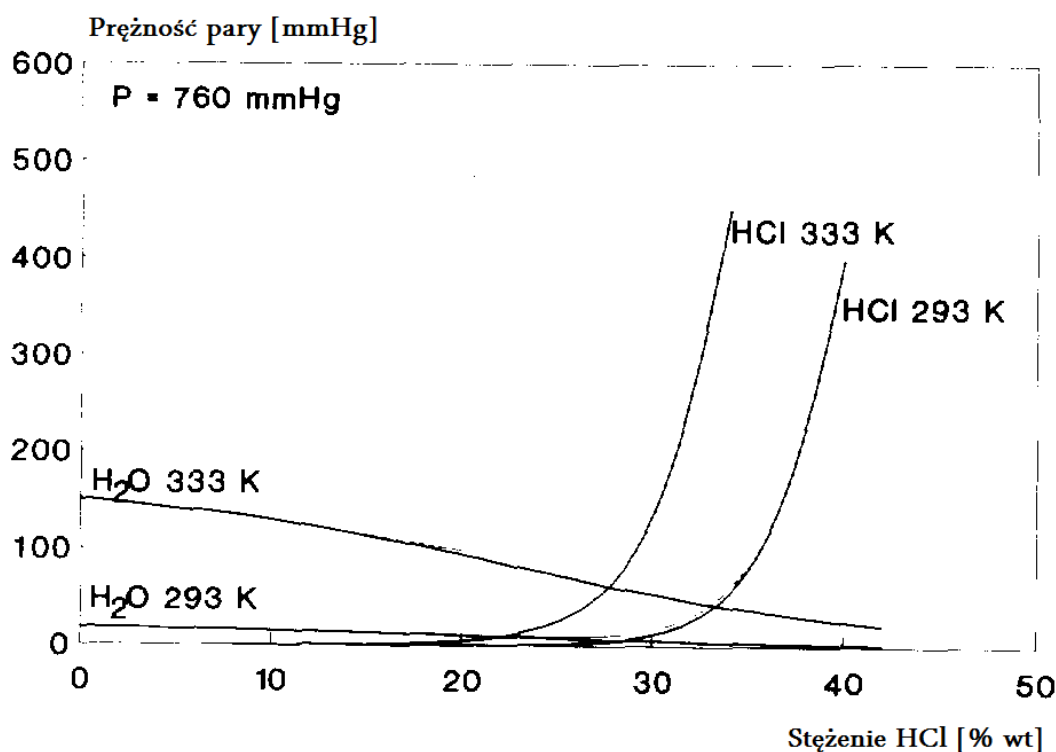
Podczas destylacji membranowej tego roztworu przez pory membrany transportowana była para wodna i chlorowódor. H_2SO_4 natomiast pozostawał w nadawie i jego stopień retencji wyniósł 100%. Przebieg krzywych na rysunku 12 przedstawiających zmiany stężenia kwasów w nadawie wskazywał, że początkowo równomiernie wzrastało stężenie obu składników. Permeat stanowiła wówczas czysta woda – przenoszona jedynie w formie pary wodnej przez pory PP membrany, wskutek niskiego stężenia składników w nadawie. Jednakże, gdy stężenie kwasów przekroczyło stężenie $110,77 \text{ g HCl/dm}^3$ i $113,24 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$, zaobserwowano transport HCl przez pory membrany. Od tego momentu stężenie kwasu solnego wzrastało wolniej, wskutek przenoszenia części chlorowodoru przez membranę.

W miarę wzrostu stężenia składników nadawy strumień molowy HCl ulegał podwyższeniu i wzrósł do wartości $798,27 \text{ mol HCl/m}^2\text{d}$ (rysunek 13).



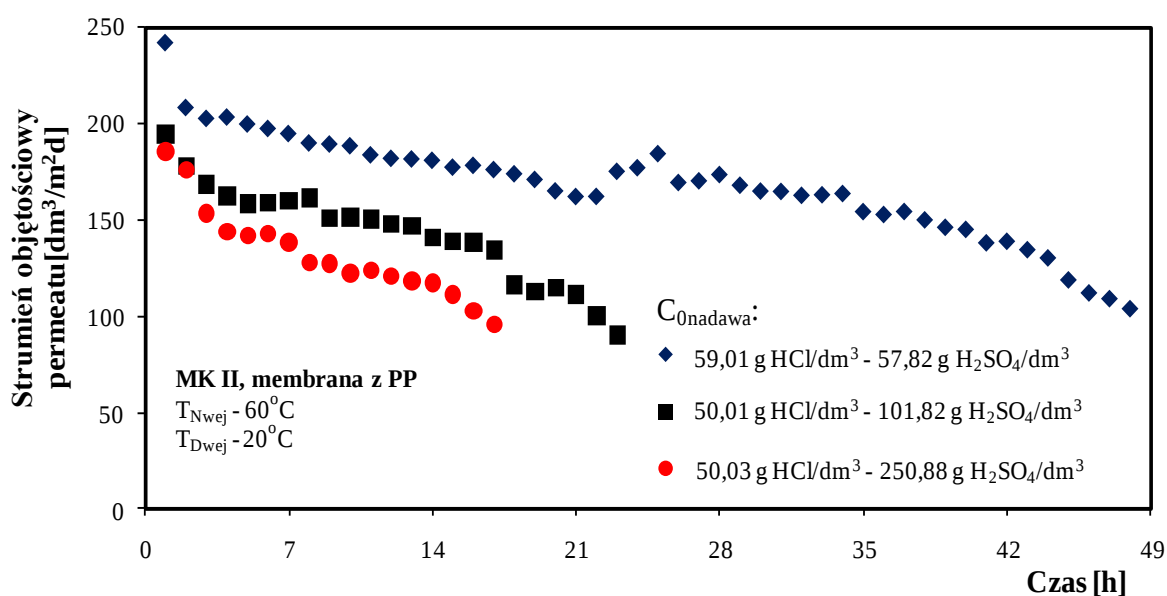
Rysunek 13. Wpływ stężenia kwasu siarkowego i kwasu solnego na strumień molowy HCl przez polipropylenową membranę przy zastosowaniu DCMD w temperaturze 60°C

W czasie procesu stężenie HCl w destylacie wzrosło do $22,6 \text{ g HCl/dm}^3$ (rysunek 12). Obecność kwasu siarkowego w nadawie obniżała rozpuszczalność gazowego chlorowodoru i sprzyjała jego desorpcji. Prężność HCl nad roztworem kwasu (rysunek 14) przy powyższym stężeniu nadawy wynosiła praktycznie zero [110].



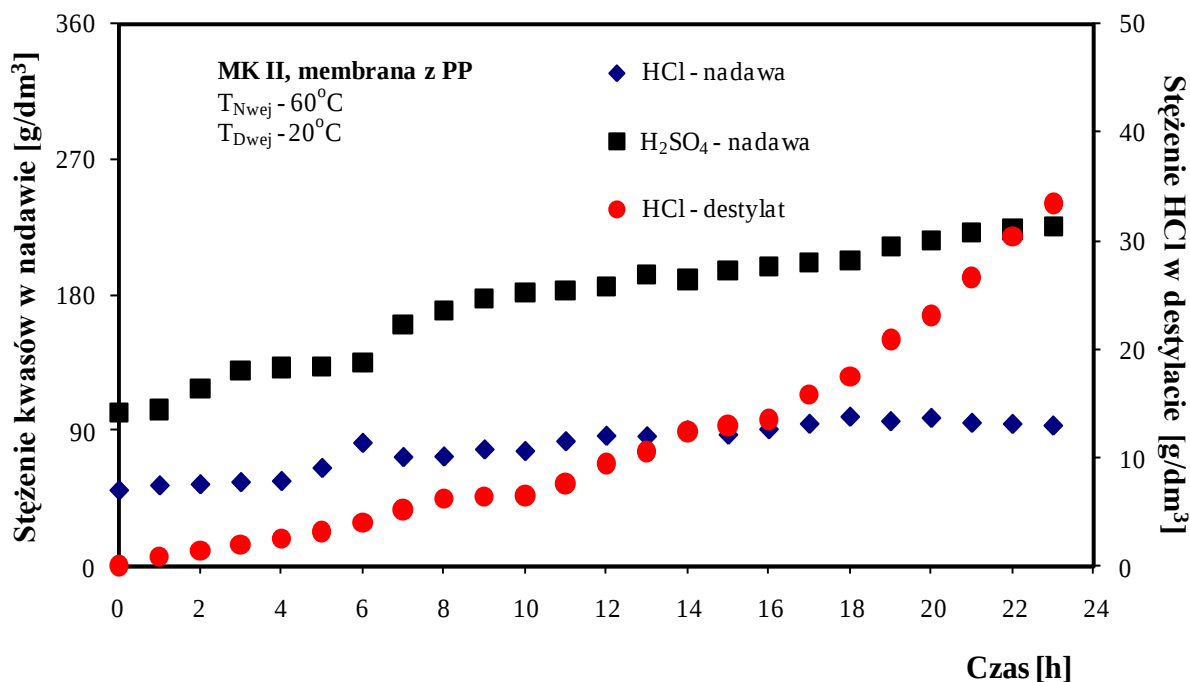
Rysunek 14. Zależność prężności pary od stężenia HCl w fazie ciekłej [107]

Jednakże, wzrost stężenia kwasu siarkowego powodował obniżenie prężności pary wodnej i w efekcie obniżenie strumienia objętościowego permeatu. Ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego od 57,82 do 242,60 g H_2SO_4/dm^3 (rysunek 12), strumień objętościowy obniżył się z 242,43 do 103,50 dm^3/m^2d (rysunek 15).



Rysunek 15. Zmiana strumienia permeatu przez membranę w zależności od składu początkowego nadawy podczas MD w module kapilarnym w temperaturze 60°C

W następnej serii badań stężenie początkowe H_2SO_4 w nadawie wynosiło 101,82 g H_2SO_4/dm^3 a HCl 50,01 g HCl/dm^3 . Wyższe stężenie początkowe H_2SO_4 w nadawie znacznie obniżyło prężność pary wodnej, zwiększało natomiast prężność par chlorowodoru. Podczas destylacji membranowej roztworu o takim składzie kwas solny w destylacie pojawił się już po pierwszej godzinie procesu zateżania (rysunek 16).

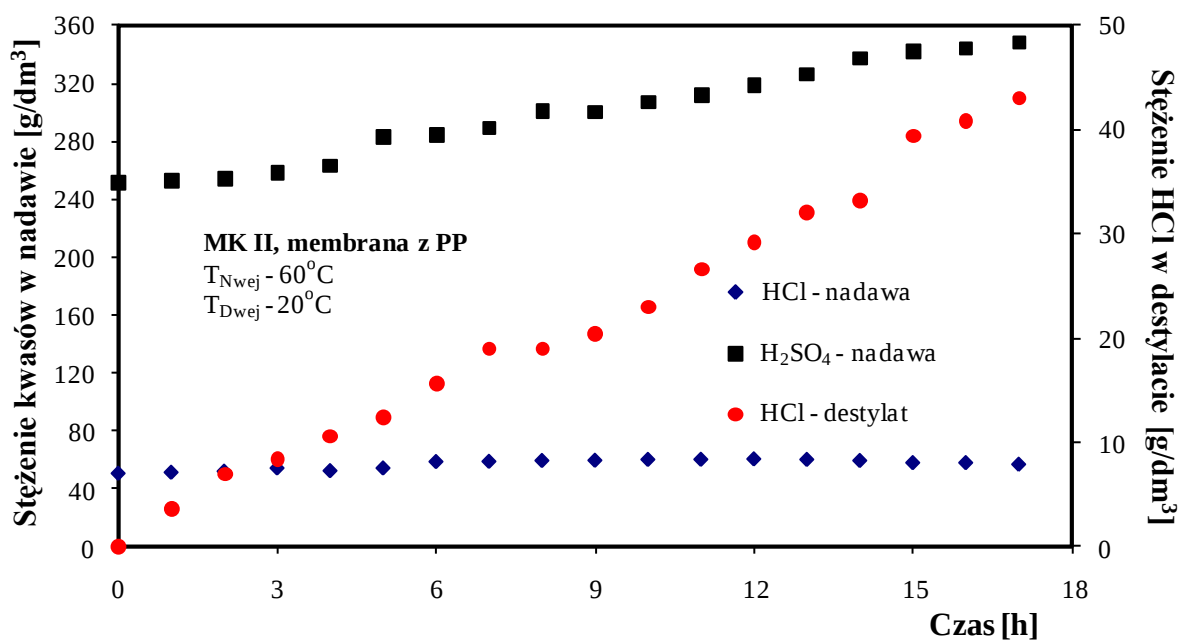


Rysunek 16. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżania mieszaniny kwasów metodą DCMD w temperaturze $60^{\circ}C$; $C_{0nadawy}$: 50,01 g HCl/dm^3 i 101,82 g H_2SO_4/dm^3

Stężenie HCl w destylacie wzrosło do 33,39 g HCl/dm^3 (rysunek 16), strumień HCl do 402,36 mol HCl/m^2d i uzyskał niższą wartość przy zateżaniu roztworu niż o stężeniu początkowym 59,05 g HCl/dm^3 i 57,82 g H_2SO_4/dm^3 (rysunek 13). Analiza przebiegu krzywych na rysunku 13 i 15 wskazuje, że przy tym samym stężeniu kwasu siarkowego w nadawie, np. około 125 g/dm^3 wartość strumienia HCl była wyższa w przypadku nadawy o mniejszym początkowym stężeniu kwasu siarkowego. Wskutek zateżania nadawy (59,05 g HCl/dm^3 i 57,82 g H_2SO_4/dm^3) podczas MD stężenie kwasu solnego wzrosło wówczas do 126,45 g/dm^3 (rysunek 12). Podczas gdy, dla roztworu o składzie początkowym równym 50,01 g HCl/dm^3 i 101,82 g H_2SO_4/dm^3 końcowe stężenie kwasu solnego wynosiło wówczas tylko 72,21 g/dm^3 (rysunek 16). Ponieważ skład fazy gazowej jest ściśle związany ze składem fazy ciekłej – przy tym samym stężeniu kwasu siarkowego w nadawie prężność była wyższa nad roztworem o wyższym stężeniu kwasu solnego.

Ponadto, gdy początkowe stężenie kwasu siarkowego zwiększono do $101,82 \text{ g/dm}^3$, kwas solny w nadawie zateżał się znacznie wolniej niż dla początkowego stężenia kwasu siarkowego wynoszącego $57,82 \text{ g/dm}^3$ (rysunki 12 i 16). Wzrost stężenia początkowego H_2SO_4 w nadawie, spowodował obniżenie prężności pary wodnej i strumienia objętościowego od $194,48$ do $90,04 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rysunek 15).

MD roztworów kwasu solnego i kwasu siarkowego o stężeniu początkowym wynoszącym $50,30 \text{ g/dm}^3$ HCl i $250,88 \text{ g/dm}^3$ H_2SO_4 przedstawiono na rysunku 17.

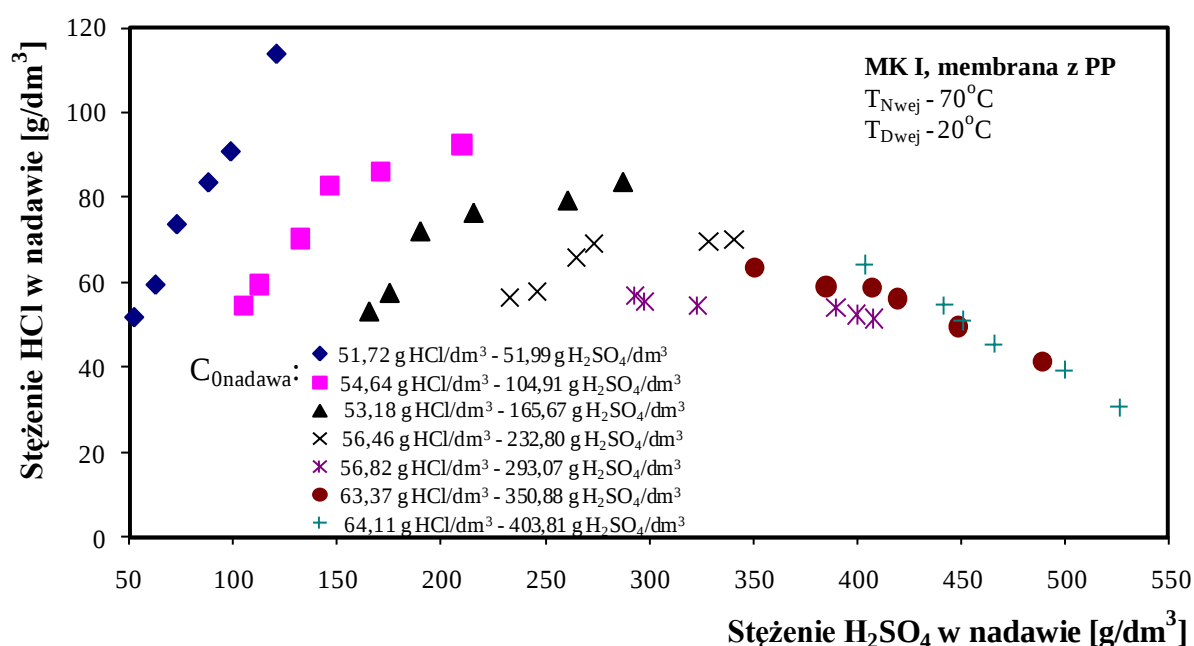


Rysunek 17. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżania mieszaniny kwasów metodą DCMD w temperaturze 60°C ; $C_{0\text{nadawy}}$: 50 g HCl/dm^3 i $250,88 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$

Stężenie HCl w nadawie ulegało znikomym zmianom. Podwyższenie stężenia H_2SO_4 spowodowało jeszcze większą permeację HCl do destylatu niż dla początkowego stężenia H_2SO_4 wynoszącego $101,82 \text{ g/dm}^3$. Strumień HCl przez membranę pojawił się już od początku procesu i wzrósł do $449,73 \text{ mola HCl/m}^2\text{d}$. Natomiast stężenie kwasu solnego w destylacie wzrosło około 2 – krotnie do $43,01 \text{ g HCl/dm}^3$ (rysunek 17) w porównaniu z roztworem zawierającym początkowe stężenie H_2SO_4 równe $57,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$. Należy zwrócić uwagę, że stężenie kwasu solnego w końcowym etapie procesu było po obu stronach takie samo. Wysalające działanie zateżanego H_2SO_4 było tak duże, że następowało przenoszenie HCl w takim stopniu, że jego stężenie po stronie nadawy nie mogło wzrastać. Podwyższenie początkowego stężenia H_2SO_4 w roztworze zasilającym do $250,88 \text{ g/dm}^3$ spowodowało obniżenie strumienia permeatu z $185,41$ do $95,40 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$, rysunek 15.

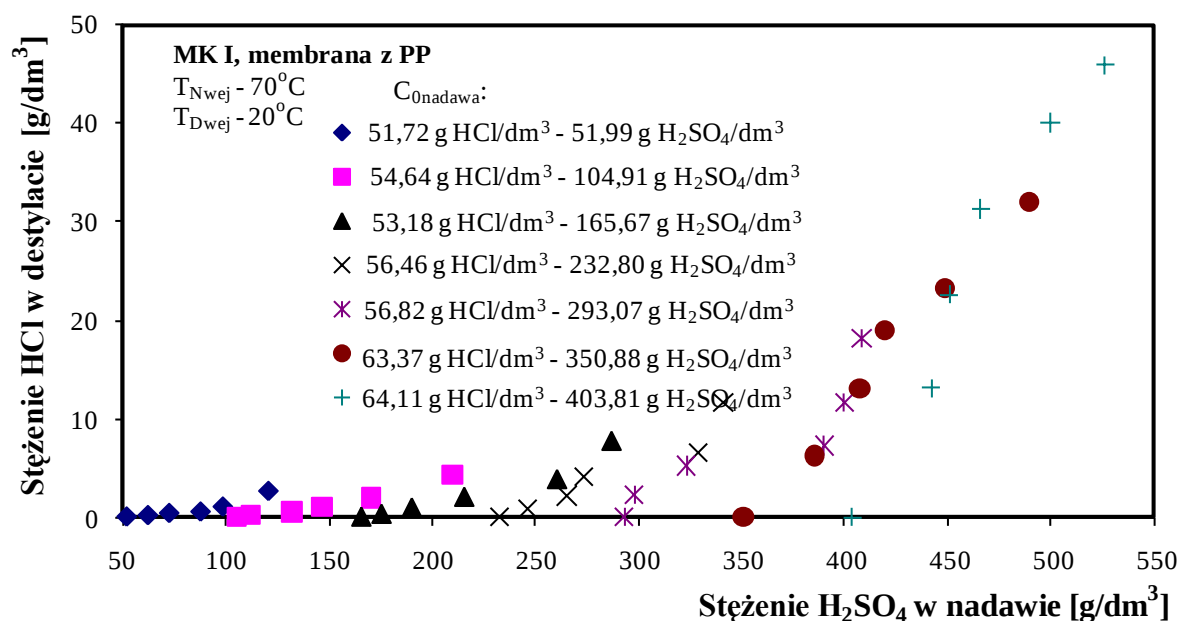
W kolejnym etapie zbadano wpływ początkowego stężenia kwasów solnego i siarkowego na wydzielanie gazowego HCl do permeatu podczas 5 – godzinowego procesu DCMD w temperaturze 70°C . Wyższa temperatura nadawy, powodująca wzrost prężności pary wodnej i chlorowodoru powodowała, że proces biegł znacznie szybciej. Następował transport tylko pary wodnej i chlorowodoru. Kwas siarkowy, jako składnik nietlotny, szybciej ulegał zateżnieniu a jego stopień retencji wyniósł 100%. Ciągłe zateżnianie H_2SO_4 obniżało strumień objętościowy permeatu, co spowodowane było wzrostem lepkości roztworu i stopniowego obniżenia prężności pary wodnej nad roztworem zateżnianego kwasu.

Rysunki 18 – 21 przedstawiają wpływ stężenia kwasu siarkowego w nadawie na przebieg procesu MD.



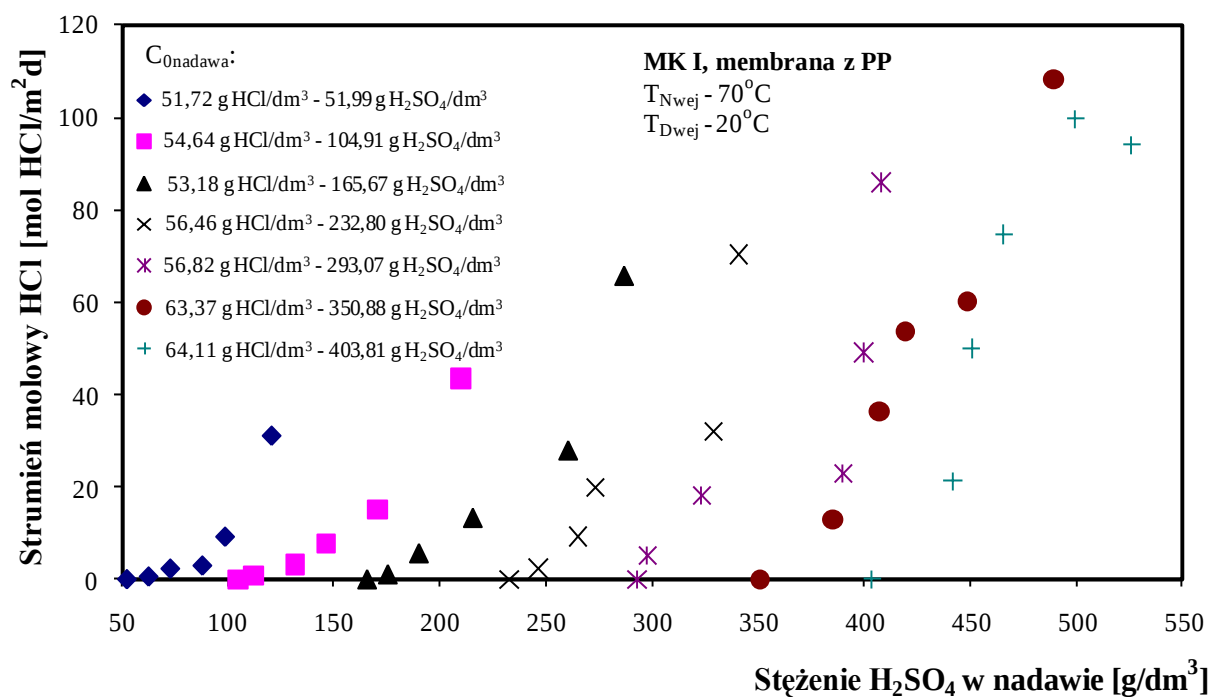
Rysunek 18. Zmiany składu nadawy podczas zateżniania roztworów zawierających kwas solny i kwas siarkowy metodą DCMD w temperaturze 70°C

Wobec zbliżonego stężenia początkowego HCl w nadawie wzrost początkowego stężenia kwasu siarkowego powodował stopniowe obniżenie stopnia zateżniania HCl w nadawie (rysunek 18). Przy początkowym stężeniu H_2SO_4 ok. 300 g/dm^3 podczas MD nie następowało zateżnianie HCl, a przy wyższych stężeniach H_2SO_4 stężenie HCl w nadawie wyraźnie obniżało się. Równocześnie stężenie HCl w destylacie rosło do 46 g/dm^3 (rysunek 19).



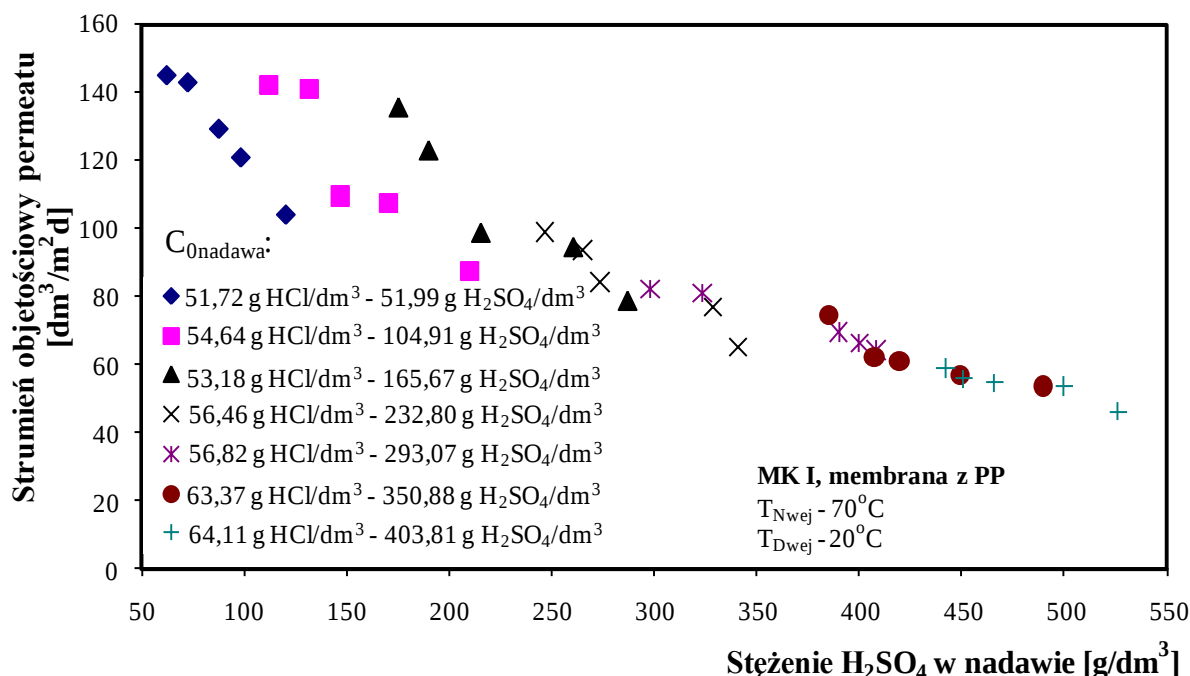
Rysunek 19. Zmiana składu destylatu podczas zateżniania roztworów modelowych zawierających kwas solny i kwas siarkowy metodą DCMD w temperaturze $70^{\circ}C$

Pod koniec procesu stężenie HCl w destylacie było wyższe niż w nadawie. Wysalające działanie kwasu siarkowego spowodowało wzrost prężności HCl i strumień HCl przez membranę wyraźnie rósł, szczególnie przy wyższych stężeniach kwasu siarkowego, co przedstawia rysunek 20.



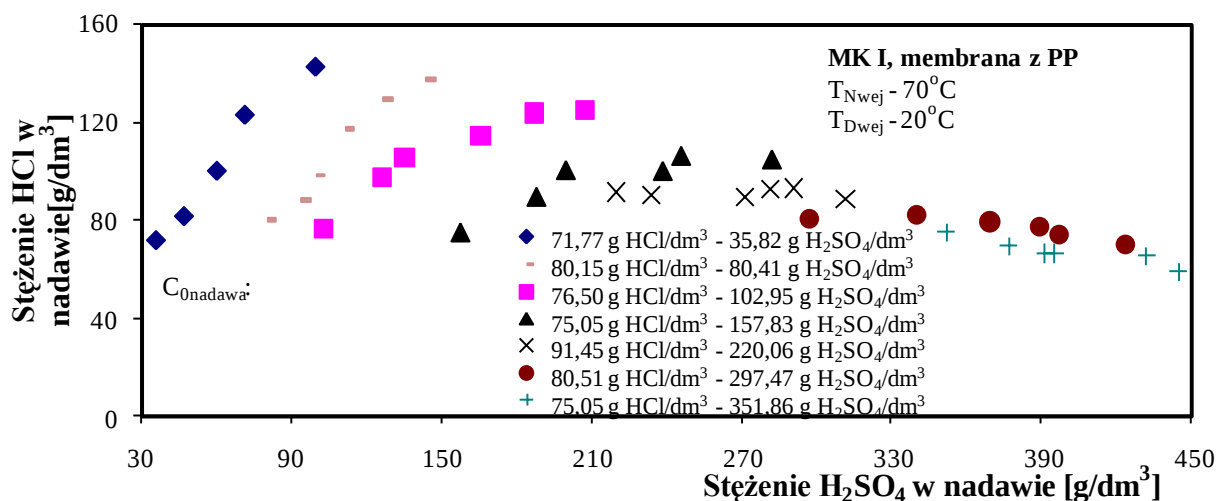
Rysunek 20. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module kapilarnym w temperaturze $70^{\circ}C$

Wzrost stężenia kwasu siarkowego podczas MD spowodował obniżenie prężności pary wodnej nad jego roztworem i w efekcie obniżenie strumienia objętościowego permeatu. Ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego od 51,98 do 520 g/dm³, strumień objętościowy obniżył się z 145,29 do 46,32 dm³/m²d (rysunek 21).

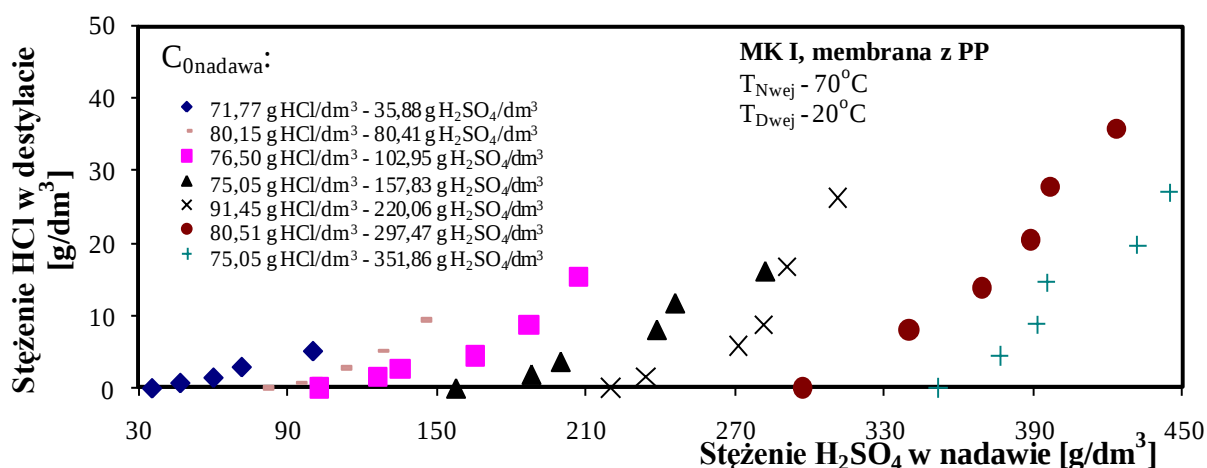


Rysunek 21. Zmiana strumienia permeatu przez membranę podczas DCMD mieszaniny kwasów siarkowego i solnego w temperaturze 70°C

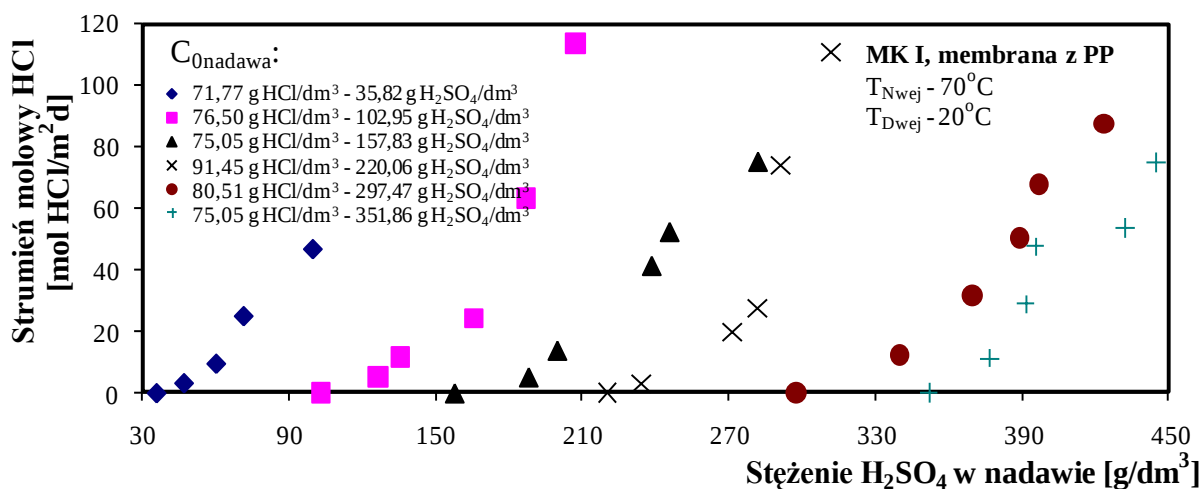
Na wydzielanie kwasu solnego miało też wpływ stężenie początkowe HCl w nadawie. Podwyższenie początkowego stężenia HCl w nadawie do 75 g/dm³ (rysunki 22 - 25) w każdej serii badań sprzyjało szybszej desorpcji gazu i transportowi przez pory membrany. Następowo było szybsze jego zateżnienie po stronie destylatu (w roztworze odbierającym). Już przy początkowym stężeniu wynoszącym 51,72 g/dm³ HCl i 51,98 g/dm³ H₂SO₄ stężenie HCl po stronie destylatu było 2,5 – krotnie większe. Również strumień objętościowy permeatu po pierwszej godzinie był wyższy i wyniósł 161,09 dm³/m²d (rysunek 25). W miarę postępu procesu zateżniania strumień permeatu obniżył się do 130,55 dm³/m²d. Strumień molowy chlorowodoru pojawił się praktycznie od początku procesu a jego wartość wyniosła 46,45 mol HCl/m²d (rysunek 24). Można również zauważyć, że proces wydzielania HCl do destylatu podczas destylacji membranowej prowadzono krócej, co spowodowane było większym strumieniem permeatu wobec niższego początkowego stężenia kwasu siarkowego.



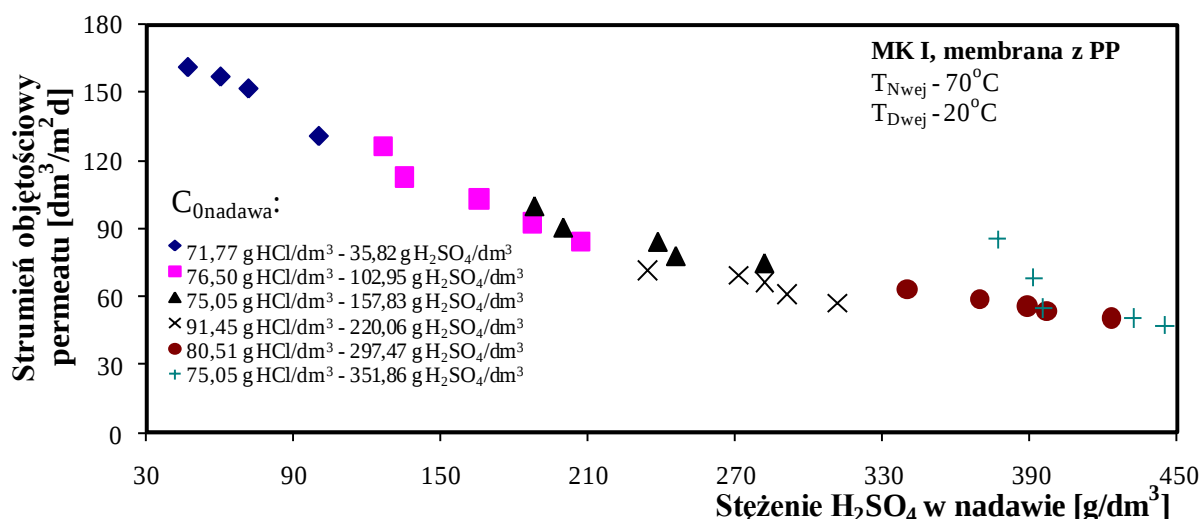
Rysunek 22. Wpływ zmiany początkowego stężenia kwasu solnego w nadawie na zmianę składu roztworu zasilającego podczas zateżnienia metodą DCMD modelowych roztworów w temperaturze $70^\circ C$



Rysunek 23. Zmiana składu destylatu podczas zateżnienia metodą DCMD roztworów modelowych w temperaturze $70^\circ C$



Rysunek 24. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module kapilarnym w temperaturze $70^\circ C$



Rysunek 25. Zmiana strumienia permeatu przez membranę podczas MD mieszaniny kwasów siarkowego i solnego w temperaturze 70°C

Wyższe początkowe stężenie H₂SO₄ po stronie nadawy, miało wpływ na szybsze wydzielanie HCl do destylatu. Jak wynika z rysunku 22, stężenie chlorowodoru po zakończeniu prowadzenia procesu osiągnęło wartość 9,48 g/dm³ i było 2-krotnie wyższe w porównaniu z procesem, gdy stężenie obu kwasów w nadawie wynosiło odpowiednio, 51,72 g/dm³ HCl i 81,98 g/dm³ H₂SO₄. Strumień molowy HCl osiągnął wartość 61,84 mol/m²d i był 4-krotnie większy, niż dla procesu gdzie w tej samej temperaturze nadawy początkowe stężenie wynosiło jak na rysunku 23.

Przy coraz wyższym początkowym stężeniu kwasu siarkowego a stałym stężeniu początkowym HCl wzrost stężenia kwasu solnego po stronie nadawy był coraz wolniejszy, szczególnie gdy stężenie nietłotnego kwasu rosło. Przy stężeniu początkowym kwasu siarkowego w nadawie wynoszącym 90 – 220 g/dm³ podczas MD nie zaobserwowano wzrostu stężenia kwasu solnego w nadawie. W kolejnych seriach w miarę wzrostu stężenia H₂SO₄ stężenie HCl ulegało obniżeniu mimo zateżnienia. Jednocześnie następował wzrost stężenia HCl w destylacie, co wynikało z wysalającego kwasu siarkowego i wzrostu prężności HCl (rysunki 15, 22 - 25).

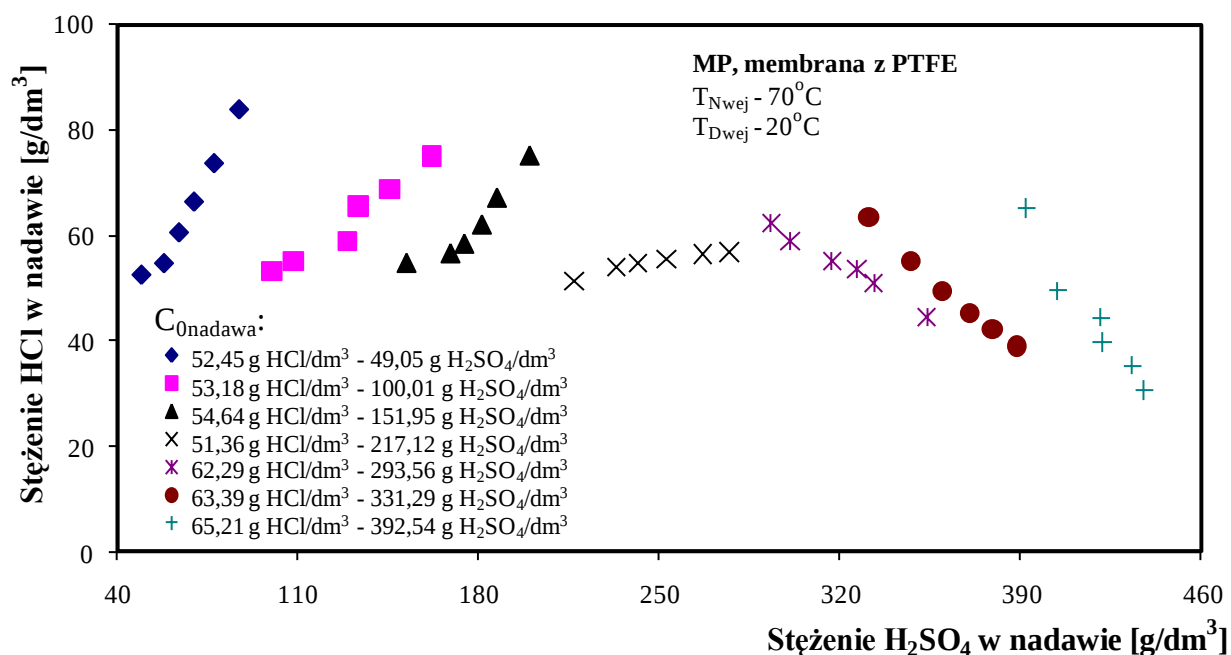
Gdy stężenie początkowe kwasu siarkowego wynosiło np. 351 g/dm³, podczas zateżnienia mieszaniny kwasów, stężenie kwasu solnego po stronie destylatu było 5 – razy większe niż dla roztworu, gdzie początkowe stężenie obydwu kwasów wynosiło 71,77 g HCl/dm³ i 35,82 g H₂SO₄/dm³. Strumień chlorowodoru przez membranę pojawił się praktycznie od początku doświadczenia i wzrósł do 74,84 moli/m²d (rysunek 24) Była to mniejsza wartość w porównaniu z procesem prowadzonym w tej samej temperaturze tylko dla

początkowego stężenia H_2SO_4 wynoszącego $403,91 \text{ g/dm}^3$ i $64,12 \text{ g HCl/dm}^3$. Spowodowane to było mniejszym strumieniem permeatu wynikającym z gorszych warunków wymiany masy i ciepła w module stosowanym w tym doświadczeniu. Zmiany strumienia permeatu – pary wodnej przedstawiono na rysunku 24. Strumień permeatu (pary wodnej, objętość po kondensacji) ulegał obniżeniu ze wzrostem stężenia kwasów, głównie nietłotnego kwasu siarkowego. Jego retencja utrzymywała się i wynosiła 100%. Obniżanie strumienia wynikało z obniżenia prężności pary wodnej nad roztworem o coraz wyższym stężeniu, co prowadziło do obniżenia siły napędowej przenoszenia pary przez membranę. Z drugiej strony, znaczenie miały zjawiska przymembranowe. Kwas siarkowy ma dużą lepkość i w warstwie przymembranowej mogły występować inne warunki wymiany ciepła, co również prowadziło do obniżenia prężności pary wodnej w warstwie przylegającej do membrany. Krzywe wskazują również na stabilizację strumienia permeatu na poziomie $50 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$.

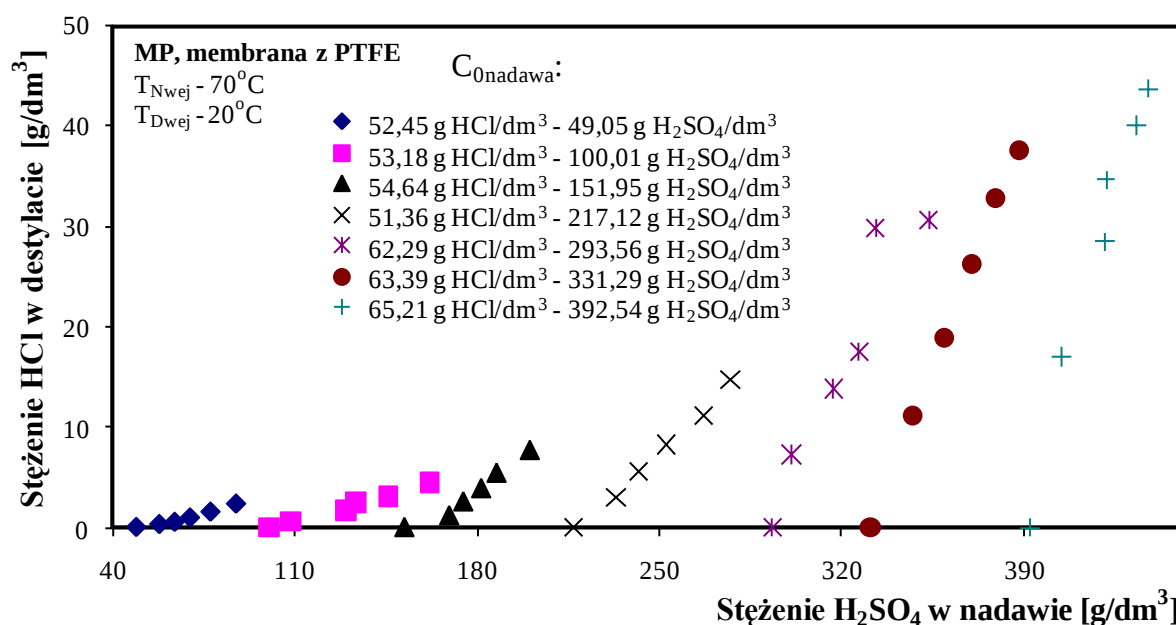
10.2. DCMD ROZTWORÓW MODELOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KWAS SIARKOWY I KWAS SOLNY PRZY ZASTOSOWANIU MODUŁU PŁASKIEGO

Analogiczne badania wydzielania chlorowodoru z mieszaniny kwasów siarkowego i solnego metodą bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej przeprowadzono stosując moduł płaski z membraną z politetrafluoroetyleny. Badania separacji chlorowodoru przeprowadzono tylko w temperaturze 70°C . Serie badań prowadzono w taki sam sposób jak dla modułu kapilarnego, czyli proces destylacji membranowej trwał pięć godzin.

W trakcie procesu przez porowatą, hydrofobową membranę przenoszona była również para wodna i chlorowódor, a ilość HCl w permeacie zależała od składu nadawy zgodnie z równowagą faza ciekła – faza gazowa. Kwas siarkowy, jako składnik nietłoty w warunkach procesu ulegał ciągłemu zateżnieniu a jego retencja wynosiła 100%. Porównanie krzywych na rysunkach 26 i 27 wskazuje, że proces zateżniania HCl przebiegał podobnie we wszystkich seriach doświadczenia. Analizując wartości stężeń kwasu solnego po stronie destylatu po zakończeniu prowadzenia procesu dla modułu kapilarnego jak i dla modułu płaskiego można zauważyć, że są porównywalne. Krzywe na rysunku 28 wskazują, że zateżnianie kwasu solnego było nieco wolniejsze. Podobnie jak podczas MD w module kapilarnym, zateżnianie HCl ulegało wyraźnemu zwolnieniu przy stężeniu H_2SO_4 $293,56 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$. Przy wyższych stężeniach początkowych tego kwasu wydzielanie i transport HCl przez membranę były tak duże, że w czasie MD stężenie HCl po stronie nadawy ulegało obniżeniu (rys. 26). Im wyższe było stężenie początkowe H_2SO_4 tym szybciej HCl był przenoszony przez membranę (rys. 28).

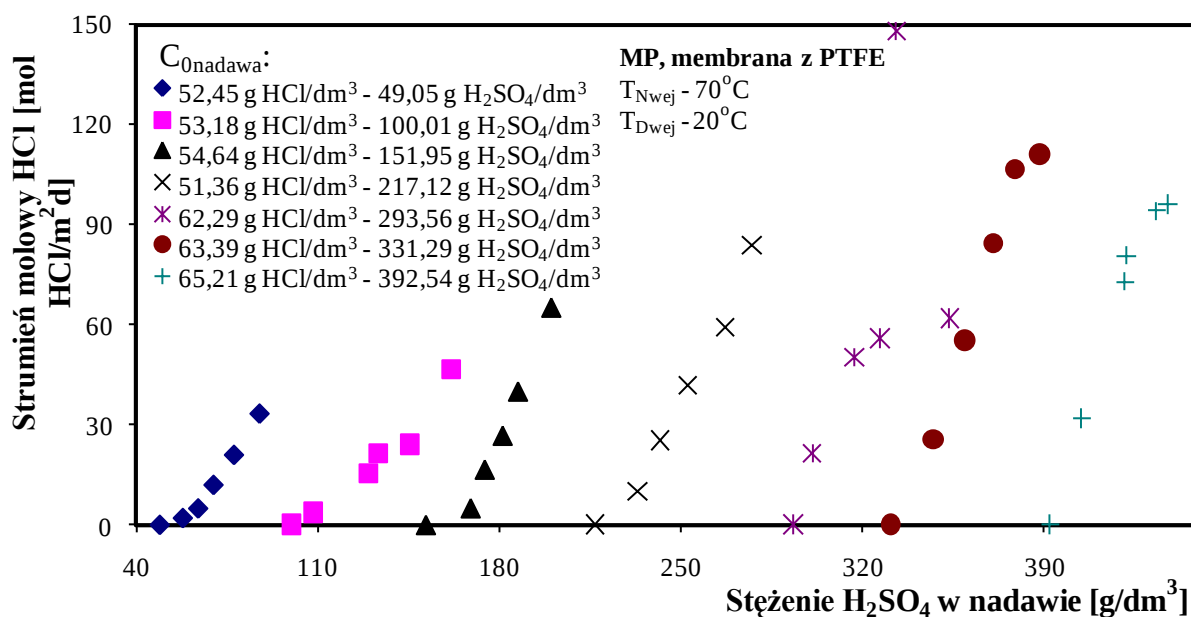


Rysunek 26. Zmiana składu nadawy podczas zateżniania roztworu modelowego, zawierającego kwas solny i kwas siarkowy, metodą DCMD w module płaskim w temperaturze $70^{\circ}C$

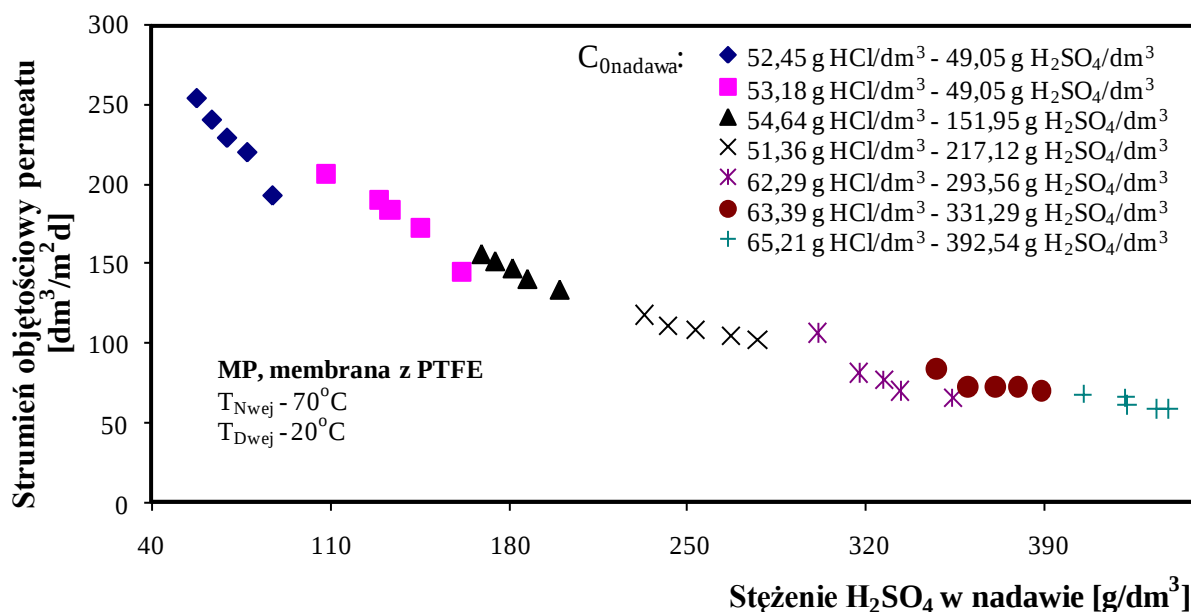


Rysunek 27. Zmiana składu destylatu podczas zateżniania roztworu modelowego, zawierającego kwas solny i kwas siarkowy, metodą DCMD w temperaturze $70^{\circ}C$ przy zastosowaniu modułu płaskiego

Przy stężeniu H_2SO_4 równym 438 g/dm^3 , stężenie HCl po stronie destylatu osiągnęło stężenie wyższe niż po stronie nadawy. W miarę wzrostu stężenia kwasu siarkowego, prężność pary wodnej nad roztworem obniżała się i w konsekwencji objętościowy strumień permeatu obniżył się od $254,02$ do $58,97 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$, rys. 15 i 29.

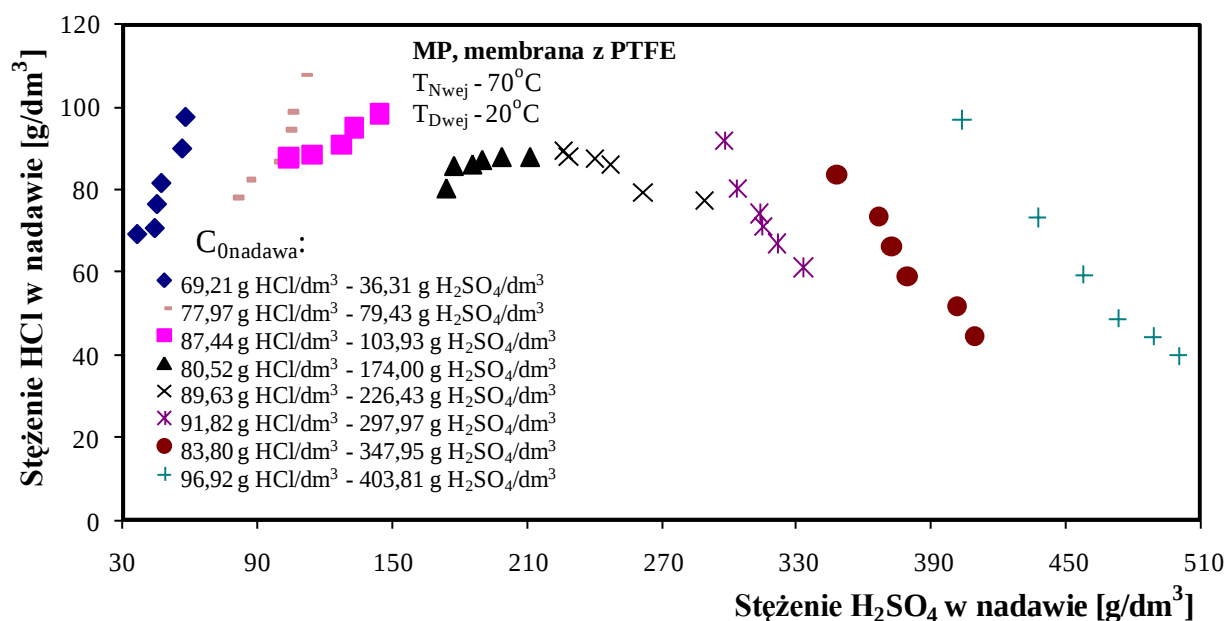


Rysunek 28. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego

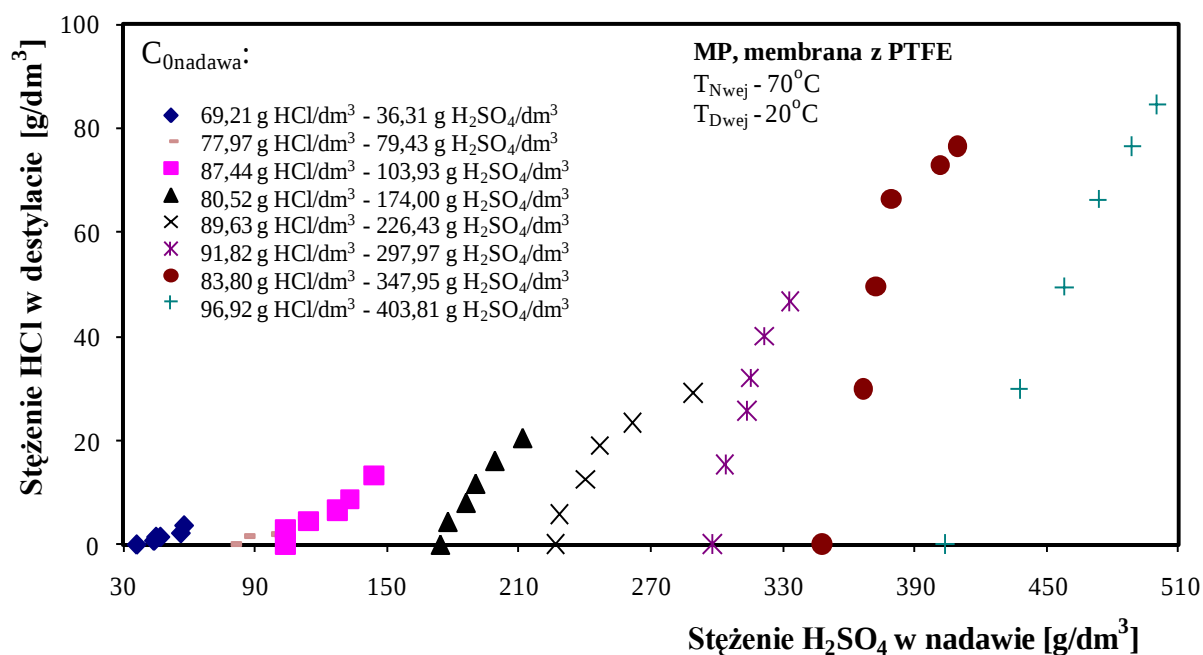


Rysunek 29. Zmiana strumienia permeatu przez membranę hydrofobową podczas DCMD mieszaniny kwasów siarkowego i solnego przy zastosowaniu modułu płaskiego w temperaturze 70°C

Przeprowadzono również badania wpływu początkowej zmiany stężenia kwasu solnego w nadawie na transport chlorowodoru przez membranę płaską z PTFE w. Z przedstawionych wyników na rysunkach 30 – 33 można zaobserwować podobny przebieg zateżnienia kwasu solnego i kwasu siarkowego w roztworze zasilającym, jak dla modułu kapilarnego przy tych samych stężeniach początkowych obu kwasów w nadawie.

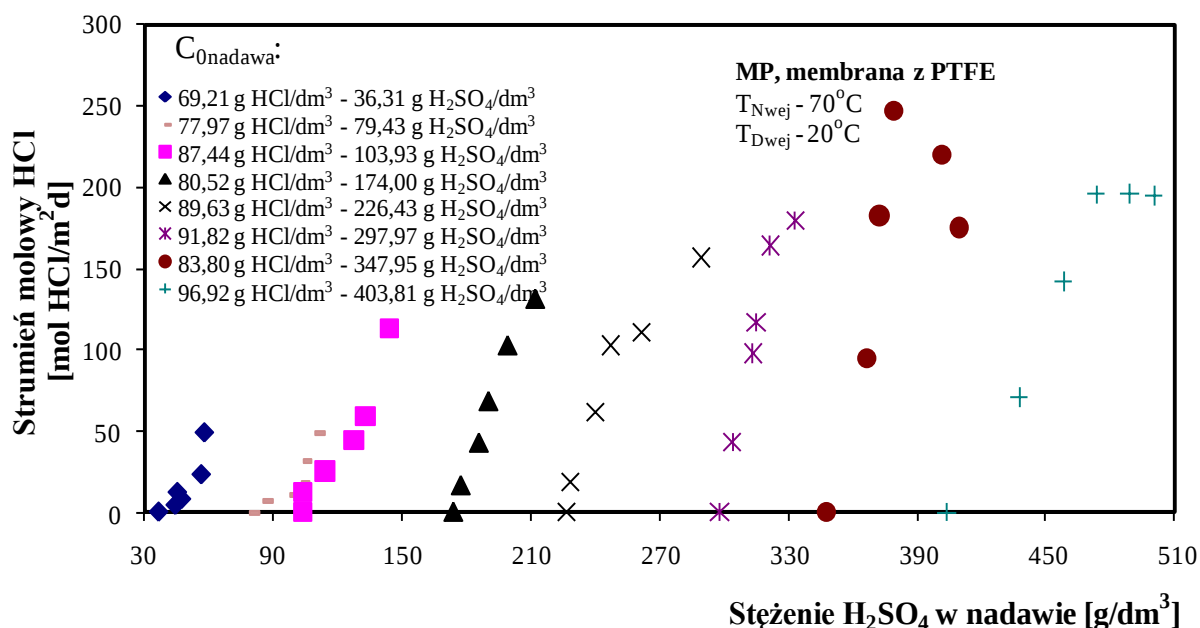


Rysunek 30. Wpływ zmiany początkowego stężenia kwasu solnego na zmianę składu nadawy podczas zateżnienia metodą DCMD roztworów modelowych w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego

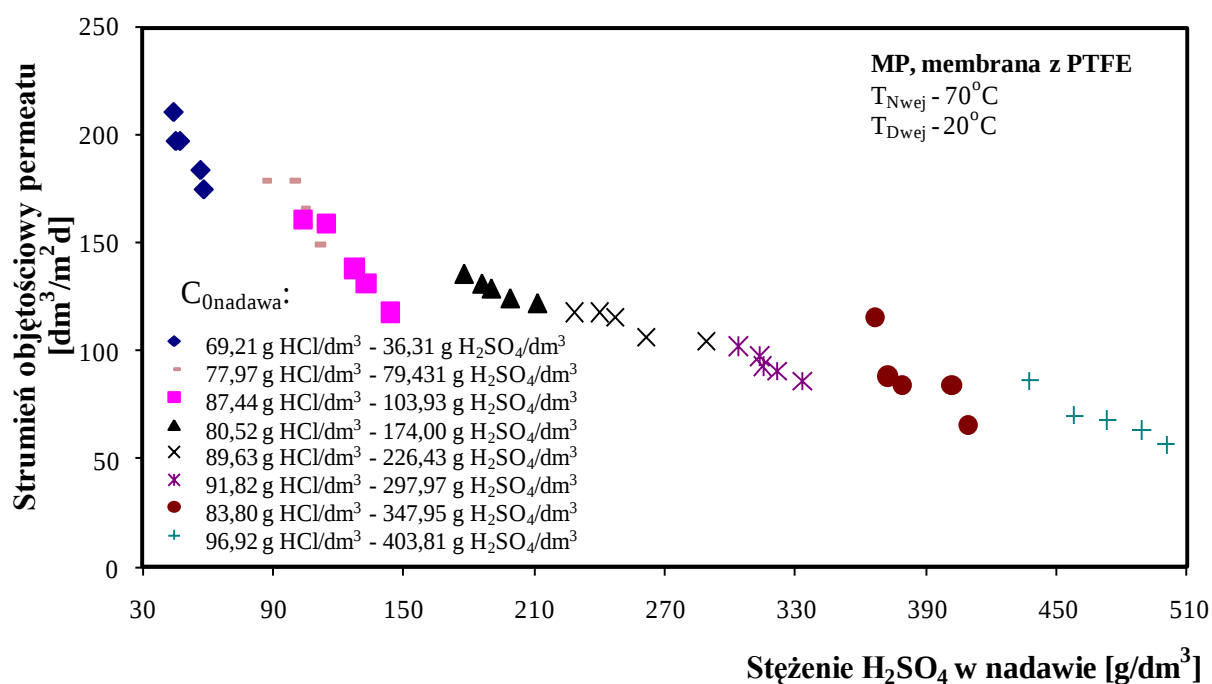


Rysunek 31. Wpływ początkowego stężenia kwasu solnego w nadawie na zmianę składu destylatu podczas zateżnienia metodą DCMD roztworów modelowych w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego

Podczas destylacji membranowej wszystkich roztworów w module płaskim stopień zateżnienia kwasu solnego w ciepłym obiegu był nieco niższy niż dla modułu kapilarnego. Związane to było innymi warunkami hydrodynamicznymi panującymi w tego typu modułach.



Rysunek 32. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module płaskim z membraną PTFE w temperaturze 70°C



Rysunek 33. Wpływ zmiany początkowego stężenia kwasu solnego w nadawie na objętościowy strumień permeatu przez hydrofobową membranę podczas DCMD mieszaniny kwasów solnego i siarkowego w temperaturze 70°C

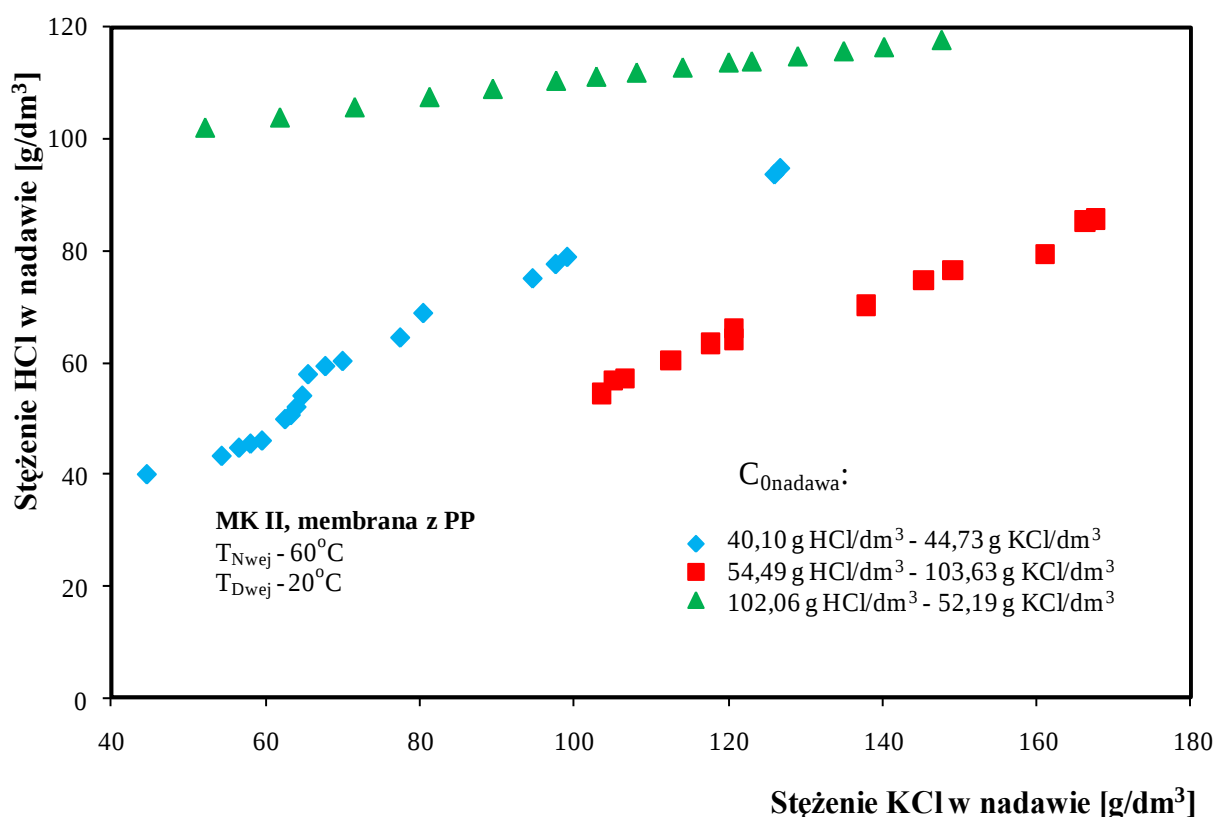
Stężenie kwasu solnego po stronie permeatu było porównywalne z wynikami badań dla membrany polipropylenowej. Analogicznie można zauważyć podobną tendencję zmian w strumieniu objętościowym oraz molowym HCl w porównaniu z modulem kapilarnym.

11. DCMD ROZTWORÓW MODELOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KWAS SOLNY I CHLOREK POTASU

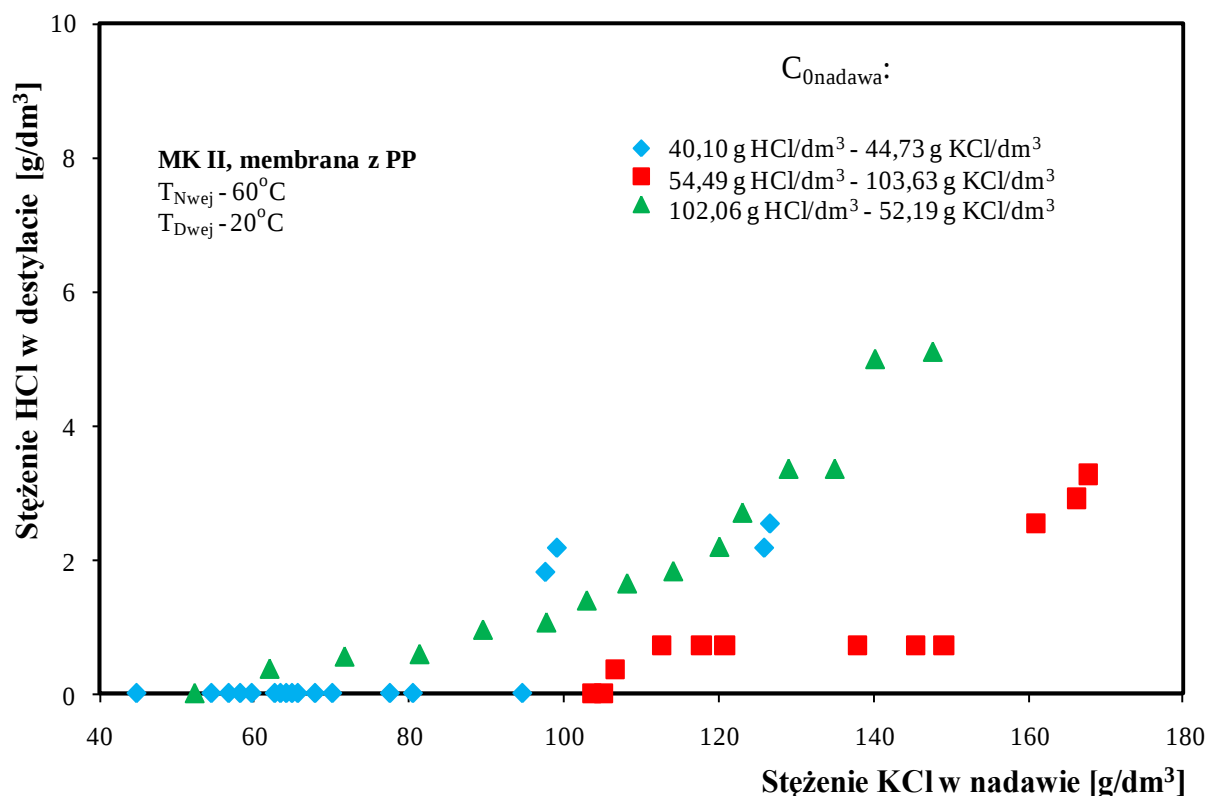
11.1. WPŁYW TEMPERATURY ORAZ SKŁADU NADAWY NA PROCES WYDZIELANIA HCl

Przeprowadzono badania wpływu składu nadawy - stężenia chlorku potasu i kwasu solnego - na strumień HCl przez membranę hydrofobową w procesie bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej. Badania zateżniania i separacji roztworów prowadzono w sposób ciągły do wykrystalizowania osadu chlorku potasu w roztworze nadawy (po ochłodzeniu). Uzyskanie stanu przesycenia podczas destylacji stwarza niebezpieczeństwo wykrystalizowania soli na membranie, a nawet wrastanie w pory membrany, co może być przyczyną jej zwilżenia. Natomiast podstawowym warunkiem MD jest niezwilżalność membrany. Podczas destylacji membranowej roztworów zawierających sole, każdorazowo po wyłączeniu instalacji, moduł płukano ciepłą wodą wodociagową, a następnie wodą destylowaną dla ochrony membrany przed skalingiem – wrastanie kryształów w membranę.

Przebieg procesu, dla roztworu zasilającego zawierającego kwas solny i chlorek potasu w różnych stężeniach w temperaturze 60°C przedstawiono na rysunkach 34 i 35.



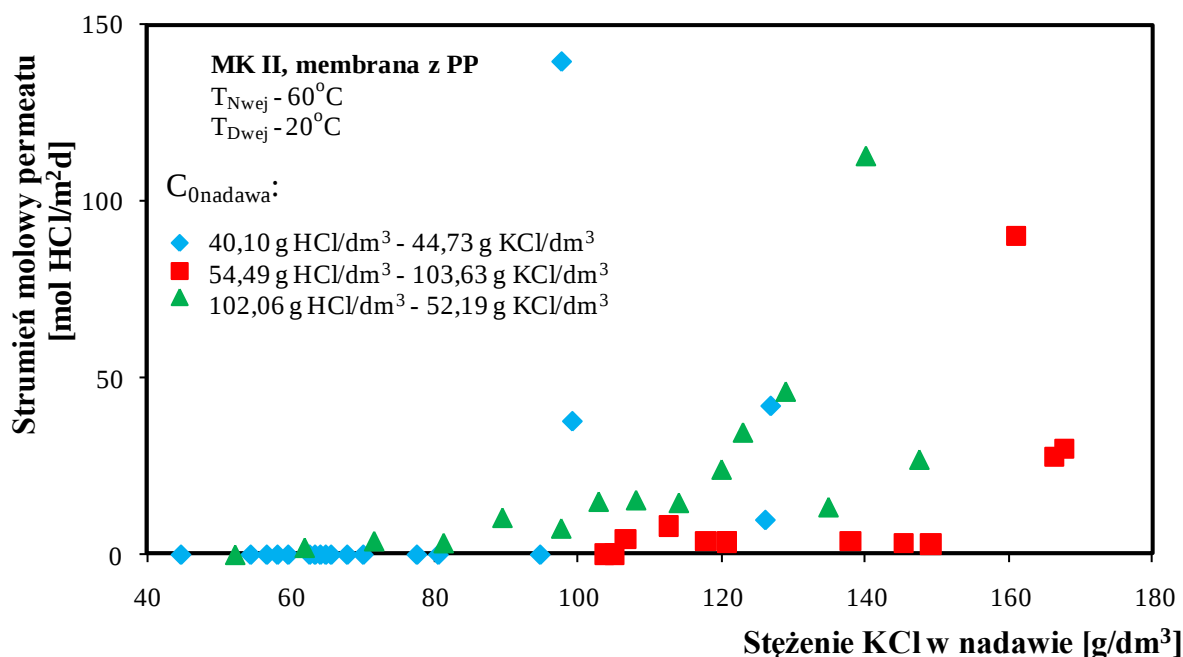
Rysunek 34. Zmiana składu nadawy podczas bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej roztworu KCl w kwasie solnym w temperaturze 60°C



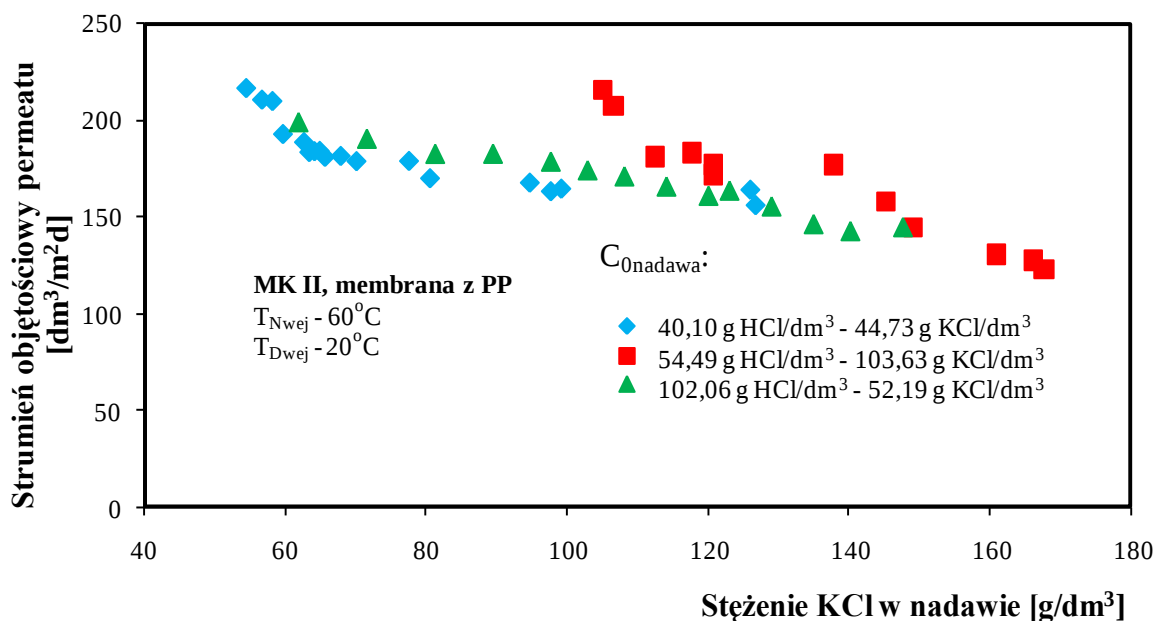
Rysunek 35. Zmiana składu destylatu podczas bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej roztworu KCl z kwasem solnym w temperaturze 60°C

Podczas destylacji membranowej tego roztworu przez pory membrany transportowana była para wodna i chlorowódor. Sól natomiast pozostawała w nadawie a jej stopień retencji wyniósł 100%. Przebieg krzywych na rysunku 34 przedstawiających zmiany stężenia kwasu i soli w nadawie wskazuje, że początkowo równomiernie wzrastało stężenie obu składników. Permeat stanowiła wówczas czysta woda – przenoszona jedynie w formie pary wodnej przez pory PP membrany. Jednakże, gdy stężenie kwasu i soli przekroczyło stężenie $77,64 \text{ g/dm}^3$ i $97,66 \text{ g/dm}^3$, odpowiednio, zaobserwowano transport HCl przez pory membrany.

W miarę wzrostu stężenia składników nadawy strumień molowy HCl ulegał podwyższeniu i wzrósł do wartości $9,84 \text{ mol/m}^2\text{d}$ (rysunek 36). W czasie procesu stężenie HCl w destylacie wzrosło do $2,55 \text{ g/dm}^3$. Obecność soli w nadawie obniżała rozpuszczalność gazowego chlorowodoru i sprzyjała jego desorpcji. Prężność HCl nad roztworem kwasu (rysunek 15) (bez soli) o takim stężeniu nadawy wynosiła praktycznie zero [110]. Jednakże, wzrost stężenia soli powodował obniżenie prężności pary wodnej i w efekcie obniżenie strumienia objętościowego permeatu. Ze wzrostem stężenia chlorku potasu od $44,73$ do $126,74 \text{ g/dm}^3$, strumień objętościowy obniżył się z $216,79$ do $155,93 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rysunek 37).



Rysunek 36. Wpływ składu nadawy na zmianę strumienia chlorowodoru przez membranę podczas DCMD w reaktorze membranowym roztworu KCl w kwasie solnym w temperaturze $60^{\circ}C$



Rysunek 37. Wpływ zmiany składu roztworu zasilającego na strumień objętościowy przez membranę podczas DCMD w reaktorze membranowym

W kolejnych badaniach stężenie początkowe KCl w nadawie wynosiło 103,62 g/dm³ a HCl 58 g/dm³. Wyższe stężenie początkowe KCl w nadawie znacznie obniżyło prężność pary wodnej, zwiększyło natomiast prężność par chlorowodoru. Kwas solny w destylacie pojawił się już po drugiej godzinie procesu zateżniania (rysunek 35). Stężenie HCl w destylacie wzrosło

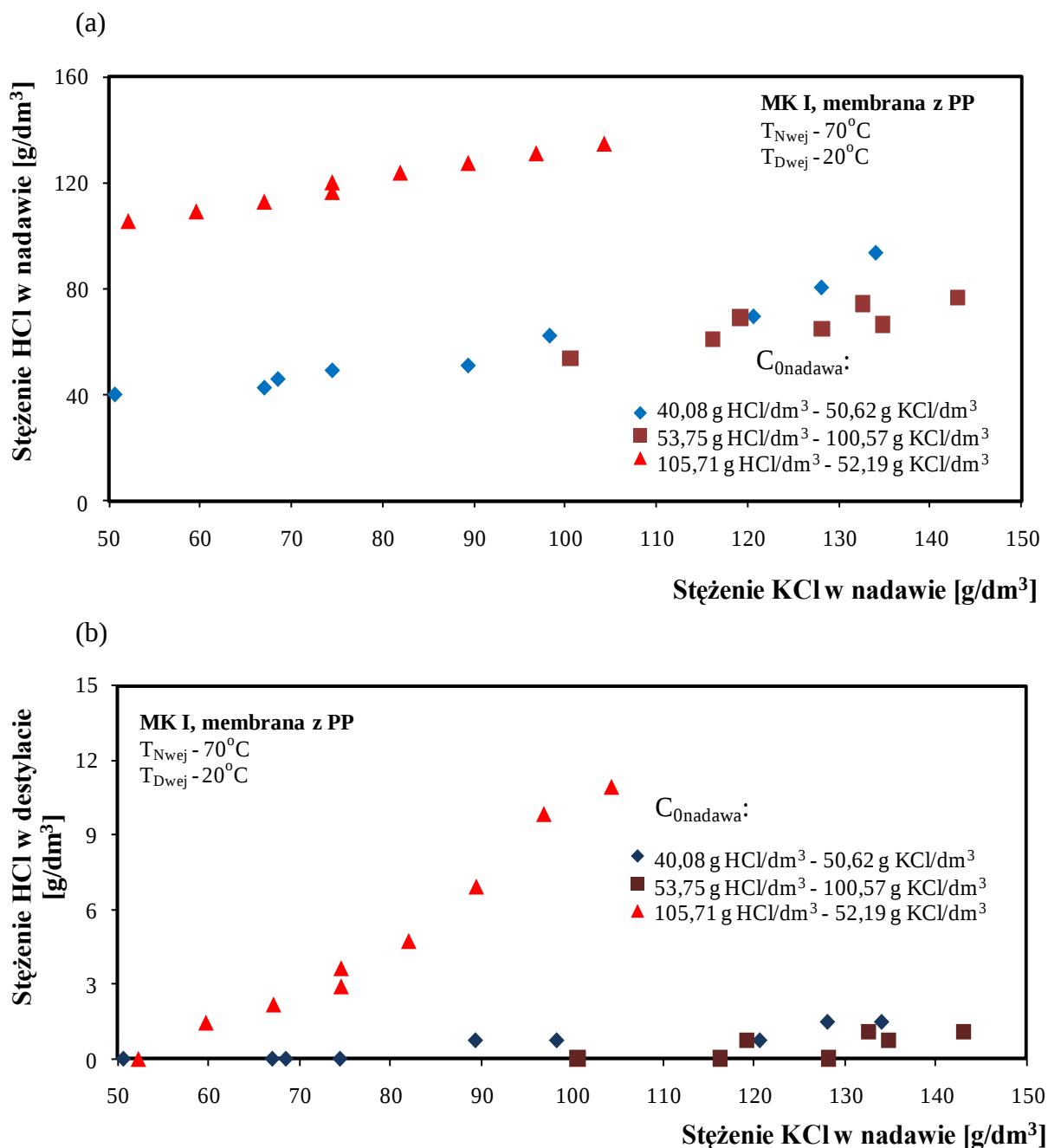
do $3,28 \text{ g/dm}^3$. Maksymalny strumień HCl wyniósł $89,96 \text{ mol/m}^2\text{d}$ i był 3 – krotnie wyższy niż przy zateżaniu roztworu o stężeniu początkowym $40,10 \text{ g HCl/dm}^3$ i $44,73 \text{ g KCl/dm}^3$. Analiza przebiegu krzywych na rysunku 34 wskazuje, że przy tym samym stężeniu soli w nadawie, np. 125 g/dm^3 strumień HCl przez membranę był wyższy w przypadku nadawy o mniejszym początkowym stężeniu soli. Wskutek zateżania nadawy podczas MD stężenie kwasu również rosło co sprzyjało desorpcji (rysunek 34). Ponieważ skład fazy gazowej jest ściśle związany ze składem fazy ciekłej – przy tym samym stężeniu soli w nadawie prężność była wyższa nad roztworem o wyższym stężeniu kwasu.

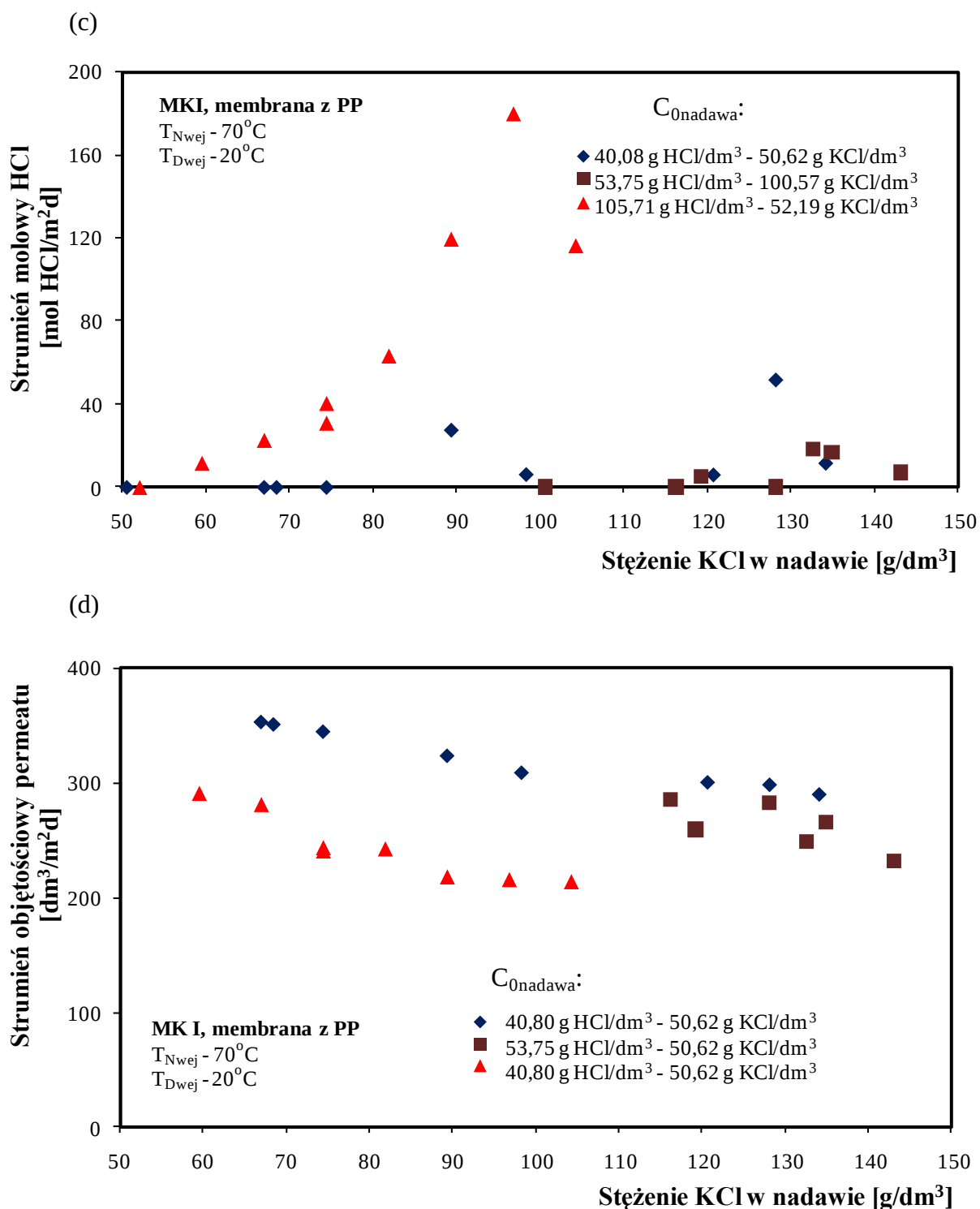
Podwyższenie stężenia początkowego KCl w nadawie, spowodowało obniżenie prężności pary wodnej i strumienia objętościowego od $215,94$ do $122,91 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rysunek 37). Proces zateżania prowadzono również do momentu wytrącenia się kryształów KCl w ochłodzonej, pobranej do analizy próbce nadawy. Wytrącenie się KCl w nadawie zauważono przy stężeniu kwasu solnego wynoszącym $85,66 \text{ g/dm}^3$, gdy stężenie KCl po stronie nadawy osiągnęło wartość $167,74 \text{ g/dm}^3$. Stwierdzono również, że obecność HCl w nadawie obniżała rozpuszczalność chlorku potasu. Z roztworu zawierającego $94,7 \text{ g HCl/dm}^3$ wytrącenie kryształów nastąpiło po osiemnastu godzinach, gdy stężenie KCl wynosiło tylko $126,7 \text{ g/dm}^3$. Należy przy tym zwrócić uwagę, że rozpuszczalność KCl w tej temperaturze w wodzie wynosi około 2,5 razy więcej. Zatem obecność HCl i jego wyższe stężenie wyraźnie wpływała na wcześniejszą krystalizację KCl.

Następnie przeprowadzono badania wydzielania HCl w tej samej temperaturze (60°C) oraz przy zastosowaniu tej samej hydrofobowej membrany kapilarnej wykonanej z polipropylenu z roztworu zawierającego $102,06 \text{ g HCl/dm}^3$ i $52,19 \text{ g KCl/dm}^3$. Przebieg procesu przedstawiono na rysunkach 34 - 37. Przebieg krzywych na rysunku 38 przedstawiających zmiany stężenia kwasu i soli w nadawie wskazuje, że początkowo równomiernie wzrastało stężenie obu składników tak jak dla powyżej opisanych doświadczeń. Permeat stanowiła wówczas czysta woda – przenoszona jedynie w formie pary wodnej przez pory PP membrany. Jednakże, gdy stężenie kwasu i soli przekroczyło stężenie $103,88 \text{ g HCl/dm}^3$ i $61,88 \text{ g KCl/dm}^3$, zaobserwowano transport HCl przez pory membrany. W miarę wzrostu stężenia składników nadawy strumień molowy HCl ulegał podwyższeniu i wzrósł do wartości $112,65 \text{ mol HCl/m}^2\text{d}$ (rysunek 36). W czasie procesu stężenie HCl w destylacie wzrosło do $5,10 \text{ g HCl/dm}^3$ (rysunek 35). W porównaniu do dwóch poprzednich eksperymentów HCl w nadawie zateżał się znacznie wolniej. Przesycenie roztworu nastąpiło dopiero, gdy stężenie KCl w nadawie wynosiło $117,73 \text{ g/dm}^3$ a dla procesu zawierającego początkowo $40,10 \text{ g HCl/dm}^3$ i $44,73 \text{ g KCl/dm}^3$ już, gdy stężenie chlorku potasu wynosiło

94,77 g/dm³. Obecność chlorku potasu w nadawie obniżała rozpuszczalność gazowego chlorowodoru i sprzyjała jego desorpcji. Jednakże, wzrost stężenia kwasu solnego w nadawie nie spowodował obniżenia prężności pary wodnej i w efekcie strumień objętościowy permeatu był podobny jak dla procesu MD, gdzie początkowe stężenia kwasu solnego wynosiło około 50 g HCl/dm³ (rysunek 35).

Podwyższenie temperatury nadawy do 70°C spowodowało szybsze zateżnianie KCl i HCl po stronie nadawy. Przy takim samym składzie początkowym nadawy w wyższej temperaturze prężność składników lotnych była większa, co zwiększało siłę napędową transportu masy (rysunek 38 a - d).





Rysunek 38. Wpływ temperatury na a) zmianę składu nadawy, b) zmianę składu destylatu, c) strumień molowy HCl i d) strumień objętościowy permeatu podczas procesu DCMD roztworu KCl w kwasie solnym

Podwyższenie temperatury roztworów zasilających do 70°C spowodowało wzrost strumienia objętościowego. Dla nadawy zawierającej chlorek potasu i kwas solny o stężeniu początkowym, odpowiednio: 50,62 g/dm³ i 40,08 g/dm³, strumień objętościowy podwyższył

się z 216,77 dm³/m²d dla temperatury wynoszącej 60°C do 353,28 dm³/m²d dla temperatury 70°C (rysunek 38 d). Ciągłe zateżnianie składników w nadawie obniżało strumień objętościowy permeatu, co spowodowane było obniżeniem prężności pary wodnej nad roztworem nadawy. Strumień objętościowy obniżył się do wartości 289,43 dm³/m²d dla roztworu bliskiego nasycenia.

Wyższe stężenie początkowe KCl (100,59 g KCl/dm³) w nadawie obniżyło prężność pary wodnej i strumień objętościowy permeatu obniżył się w czasie procesu z 285,17 do 231,97 dm³/m²d (rysunek 38 c). Porównanie rysunków 36 i 37 c wyraźnie wskazuje, że w podwyższeniu temperatury do 70°C strumień HCl był znacznie wyższy dla roztworu o składzie początkowym 50,62 g KCl/dm³ i 40,08 g HCl/dm³ niż dla takiego samego początkowego składu nadawy, ale w niższej temperaturze. W takich warunkach strumień HCl wyniósł 27,45 mol HCl/m²d (rysunek 38 a i c).

Podwyższając początkowe stężenie HCl do 105,71 g/dm³ przy początkowym stężeniu KCl pozostającym bez zmian można zauważyć, że separacja HCl podczas MD przebiegała prawie dwa razy szybciej. Zaobserwowano, że wzrost stężenia obydwu składników po stronie nadawy następował równomiernie. Jednakże, maksymalne stężenie HCl po stronie destylatu było 4 - krotnie wyższe, rysunek 37 b w porównaniu z poprzednią serią badań. Natomiast strumień molowy (rysunek 37 c) był dużo wyższy w porównaniu z pozostałymi procesami. Wyższe początkowe stężenie HCl w nadawie wpłynęło na znaczne obniżenie strumienia objętościowego permeatu (rysunek 38 d).

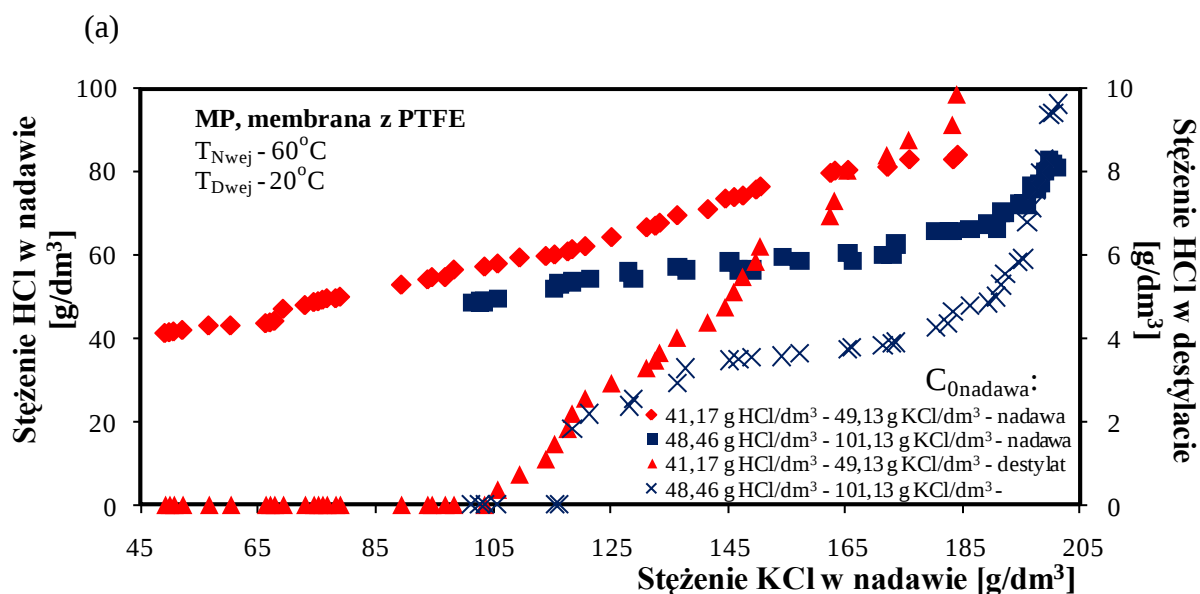
Porównując stężenia składników nadawy, gdy następowało przesycanie roztworu KCl (po ochłodzeniu), można stwierdzić, że są one praktycznie takie same, jak w temperaturze 60°C, ale zateżnianie nadawy następowało praktycznie 2-krotnie szybciej w wyższej temperaturze (rysunek 38a). Wytrącenie się KCl w nadawie nastąpiło w temperaturze 70°C przy stężeniu 134,1 g KCl + 93,6 g HCl/dm³ (rysunek 38 a).

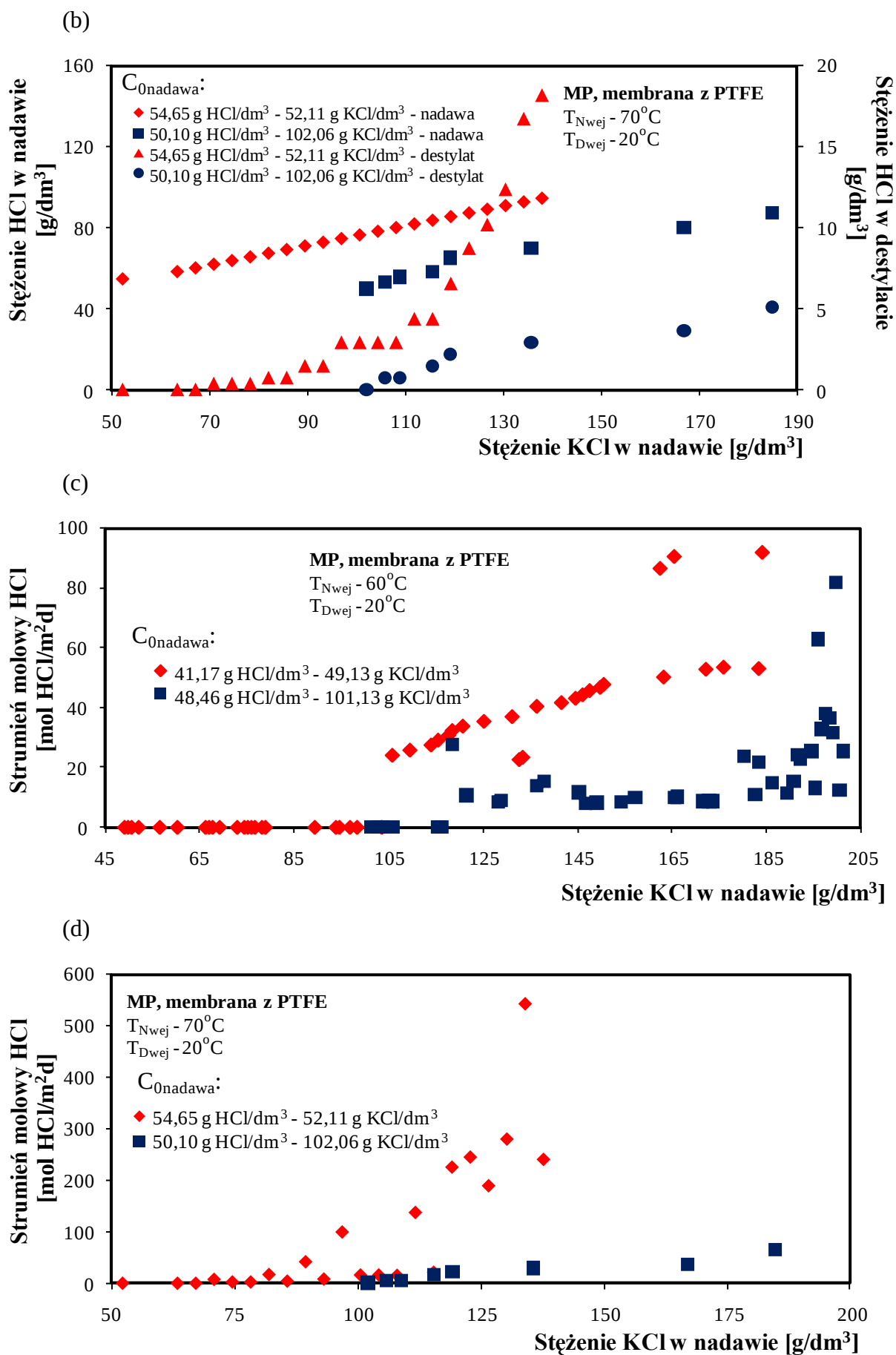
Przeprowadzone badania wskazują, że obecność kwasu solnego w nadawie obniża rozpuszczalność chlorku potasu. Jego wytrącanie się zaobserwowano już przy znacznie niższych stężeniach, niż w wodzie. Uzyskane wyniki są konsekwencją równowagi fazowej, jaka występuje w układzie HCl/KCl/H₂O w temperaturze 60°C i 70°C oraz obecności wspólnego jonu Cl⁻.

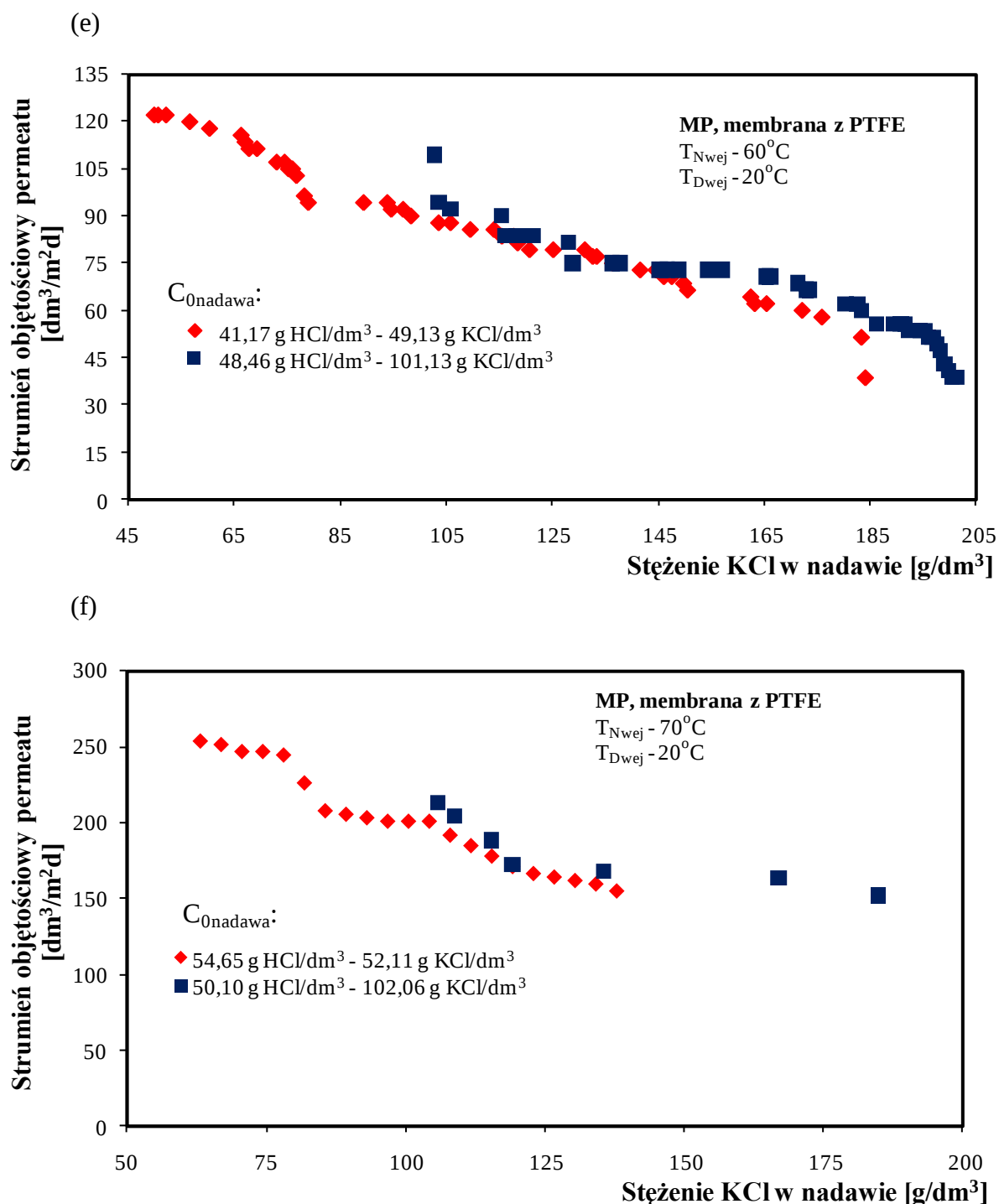
11.2. ZASTOSOWANIE MEMBRANY Z PTFE DO DCMD ZAWIERAJĄCEJ KWAS SOLNY I CHLOREK POTASU

Analogiczne badania wydzielania chlorowodoru z mieszaniny chlorku potasowego i kwasu solnego metodą bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej zaprezentowano stosując moduł płaski z membraną z politetrafluoroetylenem. Badania wydzielania chlorowodoru przeprowadzono w temperaturze 70°C. Serie badań prowadzono w taki sam sposób jak dla modułu kapilarnego, czyli proces destylacji membranowej trwał do momentu zaobserwowania w próbce nadawy po ochłodzeniu chlorku potasu.

Chlorek potasu, jako składnik nietlotny w warunkach procesu ulegał ciągłemu zateżnieniu a jego retencja wynosiła 100%. Zestawiając krzywe na rysunkach 39 a- f proces zateżniania HCl w permeacie przebiegał podobnie w wszystkich seriach doświadczenia. Stężenia kwasu solnego po stronie destylatu po zakończeniu procesu są porównywalne dla modułu kapilarnego jak i dla moduły płaskiego. Obserwując przebieg krzywych na rysunku 38 a i b można zauważyć, że zateżnianie kwasu solnego w trakcie procesów było dużo wolniejsze w porównaniu z zateżnianiem tego kwasu w module kapilarnym przy tej samej temperaturze i tym samym początkowych stężeniach chlorku potasu. Wyższe stężenie chlorku potasu w dużym stopniu obniżało rozpuszczalność HCl i jego stężenie w nadawie obniżyło się dwukrotnie. W miarę wzrostu stężenia chlorku potasu, prężność pary wodnej nad roztworem obniżała się, więc w konsekwencji, objętościowy strumień permeatu obniżył się do 155,43 dm³/m²d dla początkowego stężenia chlorku potasu wynoszącego 52,11 g/dm³ i do 151,96 dm³/m²d dla początkowego stężenia chlorku potasu wynoszącego 102,06 g/dm³ (rysunek 39 e i f).







Rysunek 39. Wpływ temperatury na a i b) zmianę składu nadawy, c i d) strumień molowy HCl oraz e i f) strumień objętościowy permeatu podczas procesu DCMD roztworu KCl w kwasie solnym przy zastosowaniu membrany z PTFE

12. KONWERSJA CHLORKU POTASU I KWASU SIARKOWEGO DO WODOROSIARCZANU POTASU W REAKTORZE MEMBRANOWYM

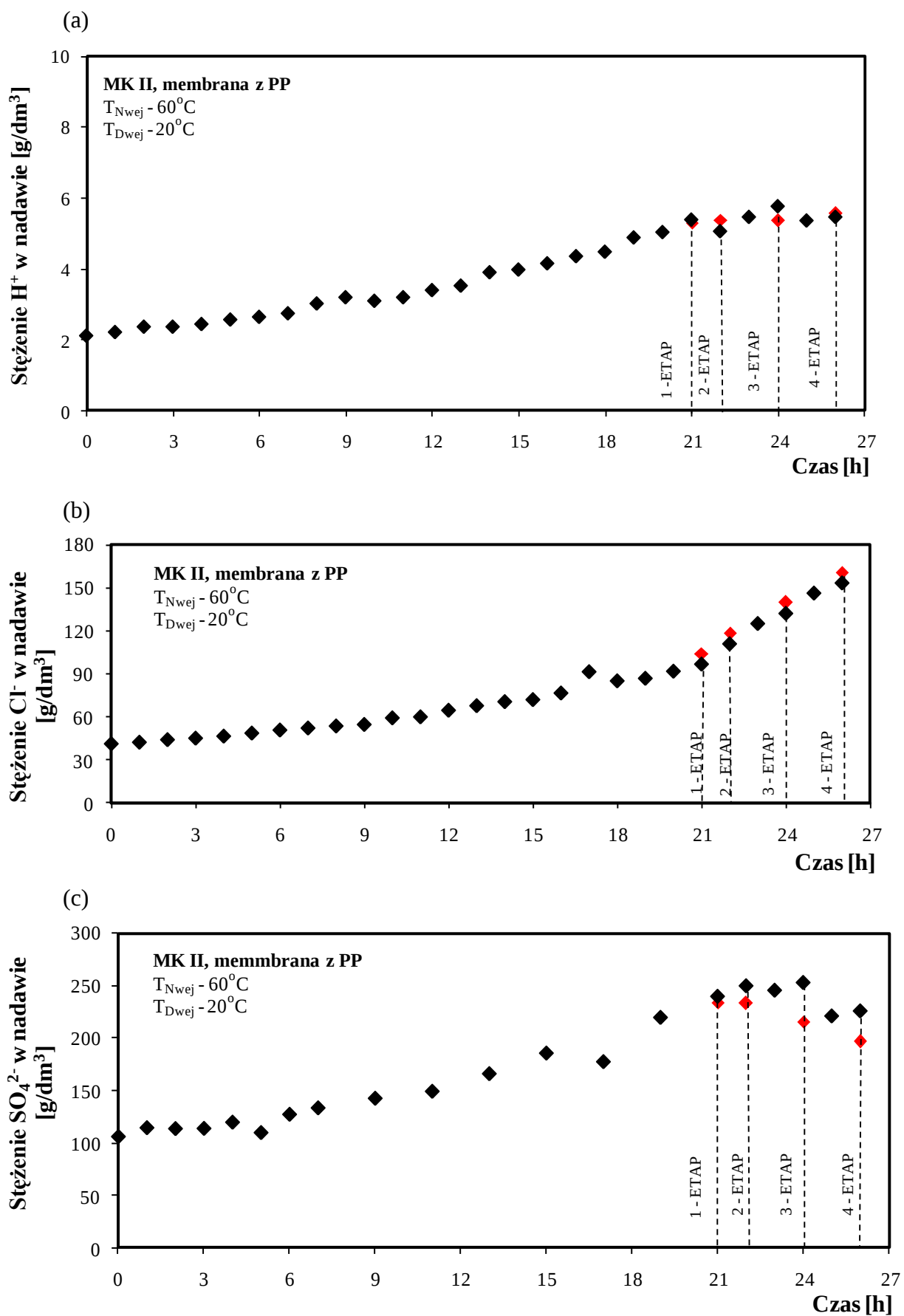
Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie konwersji chlorku potasu do wodorosiarczanu potasu, w reaktorze membranowym, z wykorzystaniem destylacji

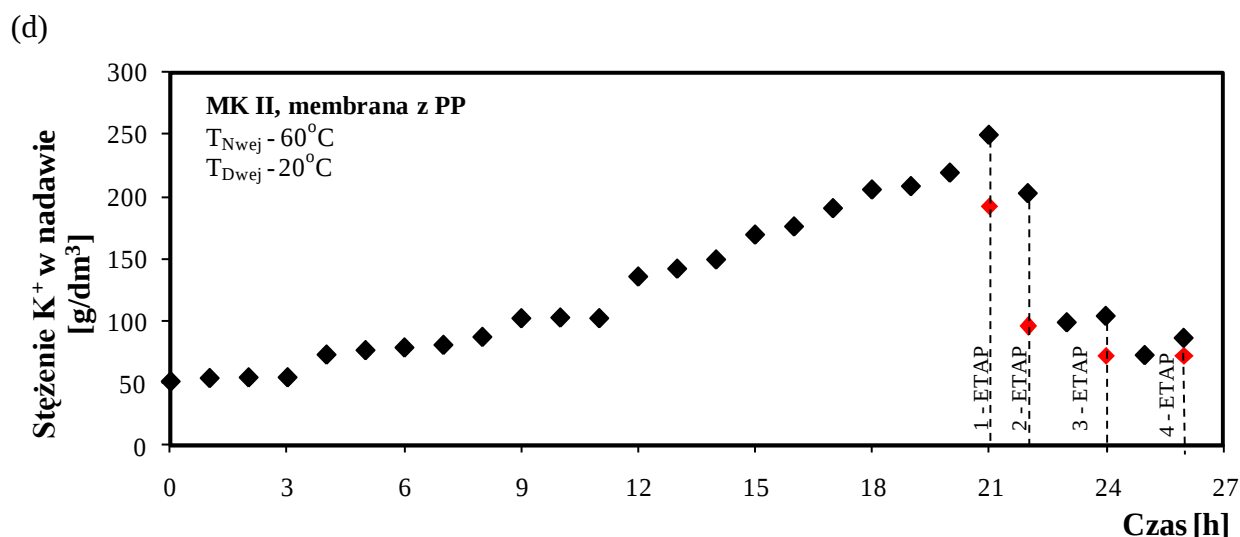
membranowej. Nadawą były roztwory modelowe zawierające KCl i H_2SO_4 w stosunkach molowych: 1:1, 1:1,25 i 1:2. Badanie zateżniania i separacji roztworów prowadzono do momentu wykrystalizowania osadu wodorosiarczanu potasu w ochłodzonej próbce pobranej z roztworu nadawy. Po oddzieleniu osadu roztwór macierzysty ponownie zateżniano do momentu wyczerpania roztworu zasilającego. Proces prowadzono w temperaturach 60 i 70°C przy zastosowaniu modułów: kapilarnego i płaskiego.

W wyniku konwersji chlorku potasu z kwasem siarkowym powstawał wodorosiarczan potasu i chlorowódór. HCl, jako składnik lotny, podczas MD przechodził przez pory membrany, a jego strumień molowy zależał od aktualnego stężenia poszczególnych jonów w nadawie w danej temperaturze. Jednocześnie rosnąca wartość strumienia HCl wskazywała na postęp reakcji konwersji. Ciągłe przenoszenie chlorowodoru przez membranę, a tym samym ciągłe jego usuwanie ze środowiska reakcji, przesuwało równowagę reakcji konwersji w kierunku tworzenia wodorosiarczanu potasu.

12.1. WPLYW TEMPERATURY I STĘŻENIA ROZTWORU REAKCYJNEGO NA KONWERSJĘ CHLORKU POTASU I KWASU SIARKOWEGO DO WODOROSIARCZANU POTASU W UKŁADZIE SZARŻOWYM

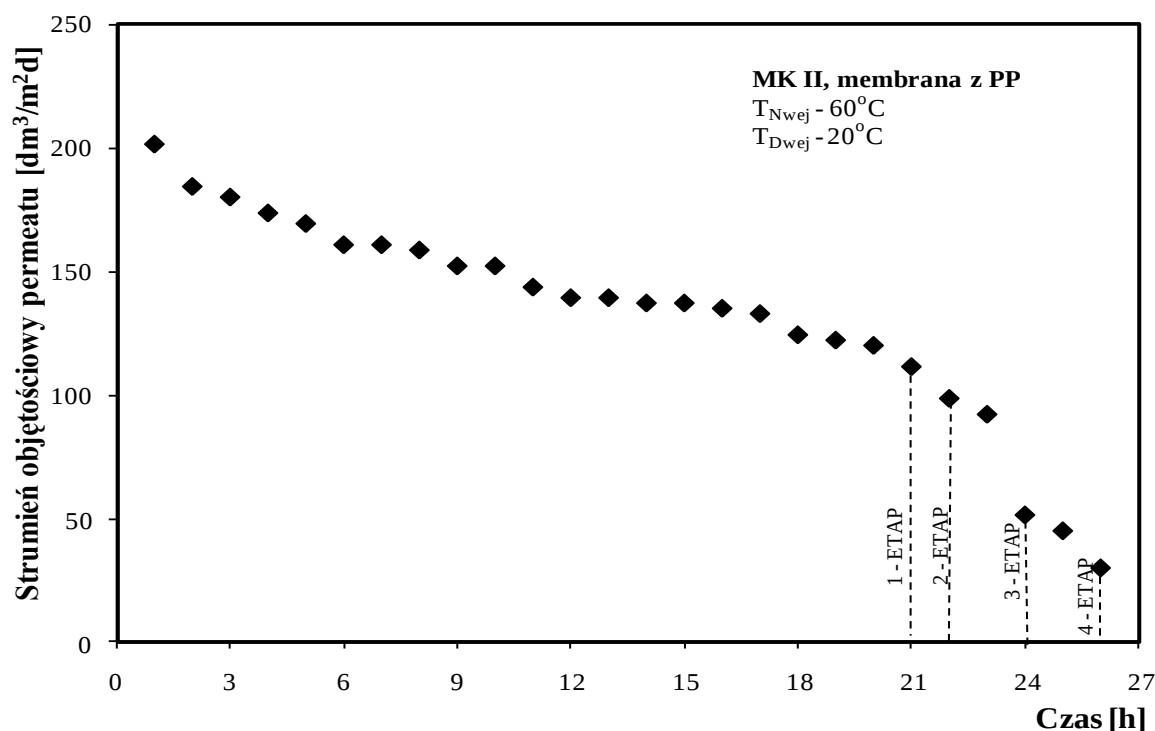
Przebieg procesu zateżniania prowadzonego w temperaturze 60°C z wykorzystaniem modułu kapilarnego przedstawiono na rysunkach 40 a - d. Roztwór zasilający zawierał początkowo KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1:1. Masa roztworu reakcyjnego wynosiła 3000g. Proces konwersji w reaktorze membranowym, z wydzielaniem wytrąconego wodorosiarczanu potasu i z zawracaniem roztworu macierzystego, prowadzono dopóki wystarczyło roztworu do wypełnienia przewodów w instalacji.





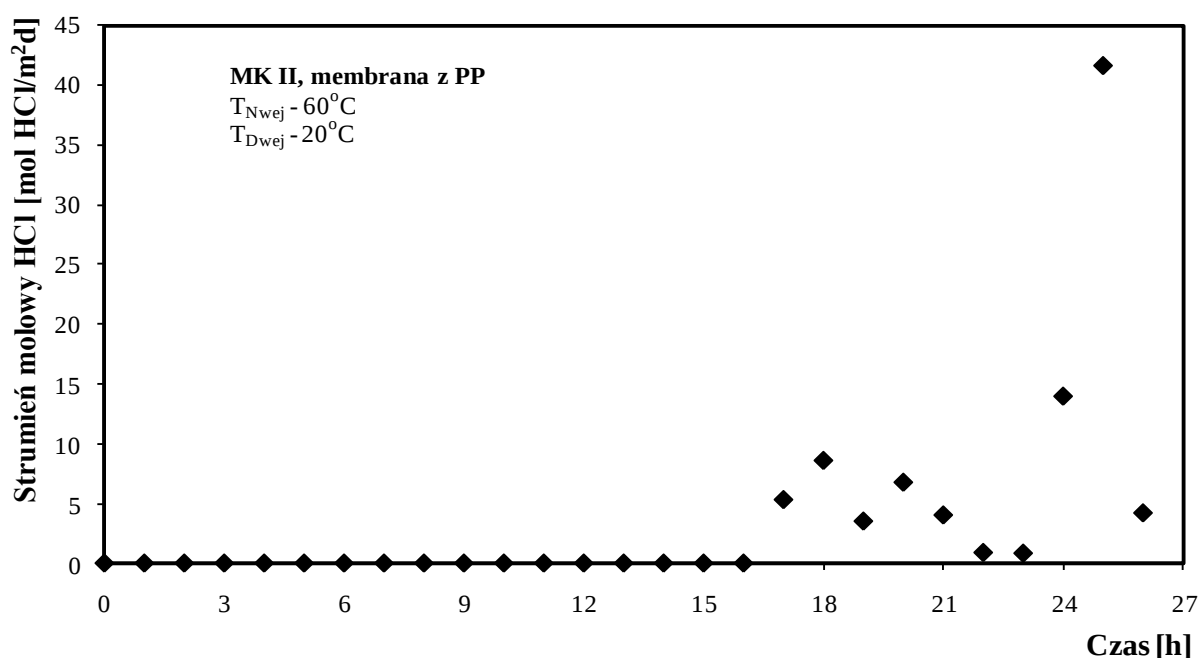
Rysunek 40. Zmiana stężenia składników nadawy w czasie destylacji membranowej roztworu zawierającego KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1:1; a – H^+ , b – Cl^- , c – SO_4^{2-} , d – K^+ (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

W miarę wzrostu stężenia jonów Cl^- , H^+ , K^+ i SO_4^{2-} (rysunek 40 a - d) w nadawie podczas zateżniania roztworu zasilającego, objętościowy strumień permeatu obniżał się od 201,61 do 35 dm³/m²d (rysunek 41).



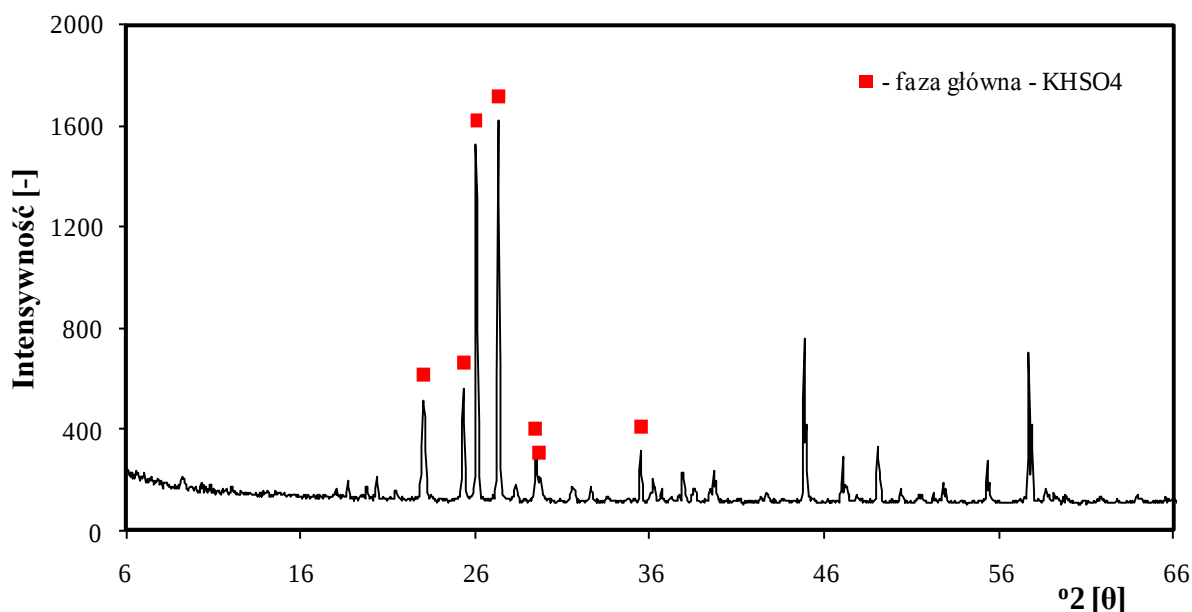
Rysunek 41. Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o stosunku molowym reagentów 1:1

Kiedy stężenia powstającego w reakcji HCl i stężenia substancji nierozpuszczalnych rosły po stronie nadawy, rósł również jednocześnie strumień HCl przez membranę. Wyraźny wzrost strumienia molowego HCl zaobserwowano, gdy stężenie powstającego $KHSO_4$ było bliskie nasycenia, tzn. następowała krystalizacja produktu w pobranej i ochłodzonej próbce nadawy. Pierwsze wytrącenie osadu z roztworu nastąpiło po dwudziestu jeden godzinach procesu. Stężenie jonów Cl^- , H^+ , K^+ i SO_4^{2-} w nadawie wynosiło wówczas odpowiednio: $97,13 \text{ g/dm}^3$; $5,39 \text{ g/dm}^3$; $250,15 \text{ g/dm}^3$ i $239,52 \text{ g/dm}^3$ (rysunek 40 a - d). Po wytrąceniu osadu jeszcze 3-krotnie zwracano roztwór macierzysty do destylacji membranowej. Analiza roztworu po wytrąceniu osadu wykazywała obniżenie stężenia jonów H^+ , K^+ i SO_4^{2-} , czyli jonów wchodzących w skład wodorosiarczanu potasu. Natomiast stężenie chlorków rosło wówczas w niewielkim stopniu. Molowy strumień HCl w temperaturze 60°C był stosunkowo niski i wyniósł $41,69 \text{ moli HCl/m}^2\text{d}$ (rysunek 42) a maksymalna wartość stężenia HCl po stronie destylatu po czterokrotnym wydzieleniu osadu wyniosła $0,95 \text{ g HCl/dm}^3$.



Rysunek 42. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym

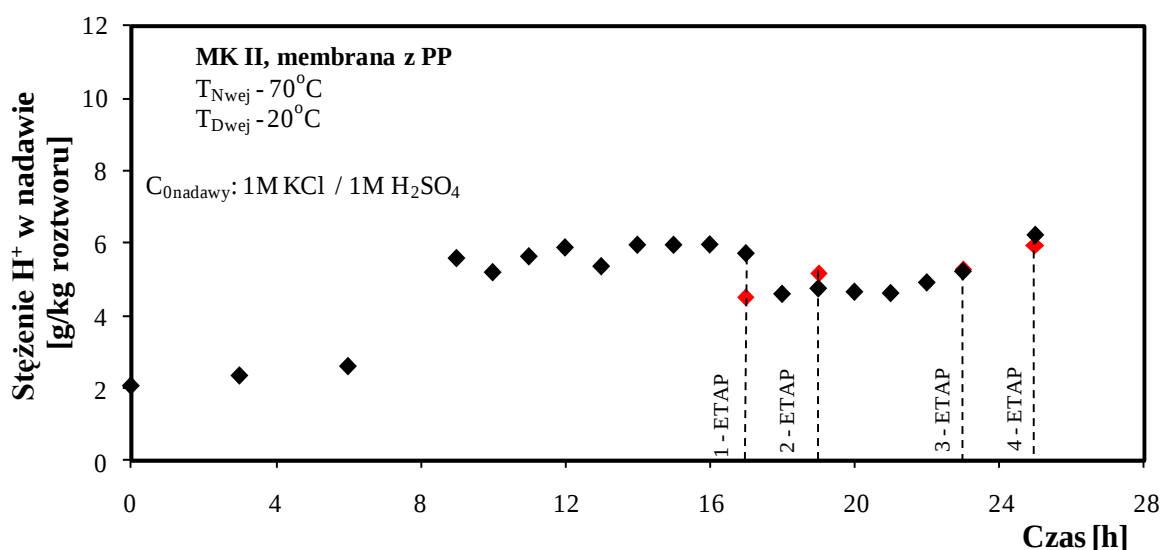
W wyniku kolejnych etapów zateżniania uzyskano następujące ilości produktów krystalicznych: I – $20,83 \text{ g}$, II – $15,71 \text{ g}$, III – $46,24 \text{ g}$ i IV – $11,36 \text{ g}$. Analiza XRD wykazała, że w każdym osadzie fazą główną był czysty $KHSO_4$ (rysunek 43).

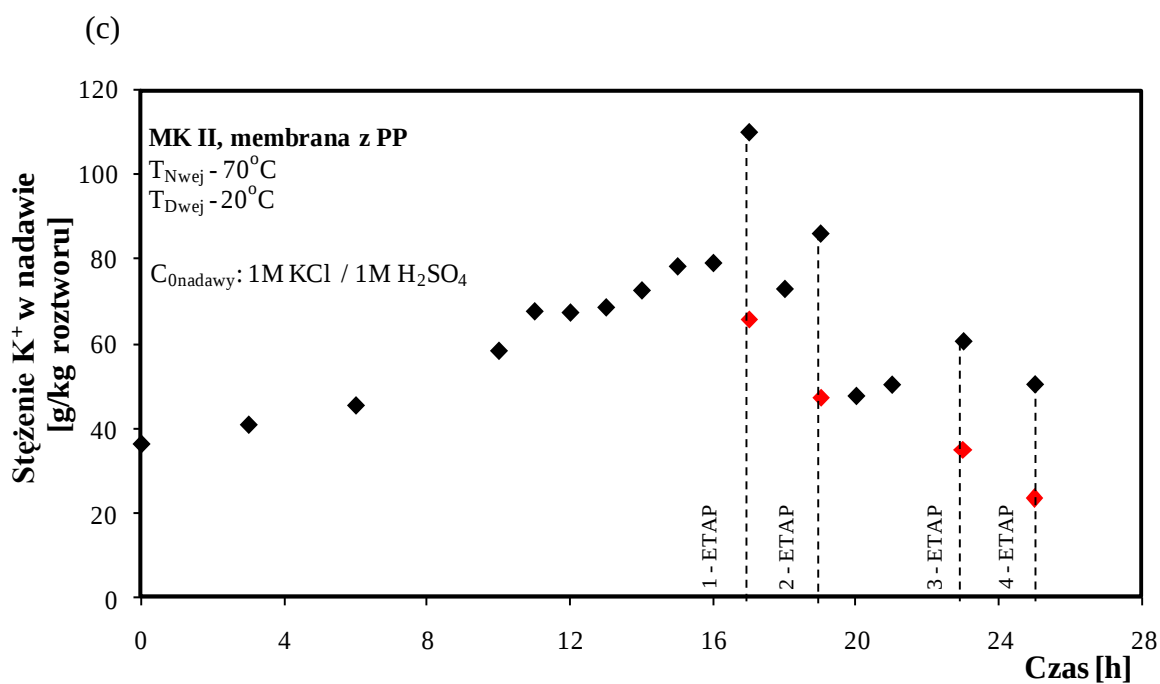
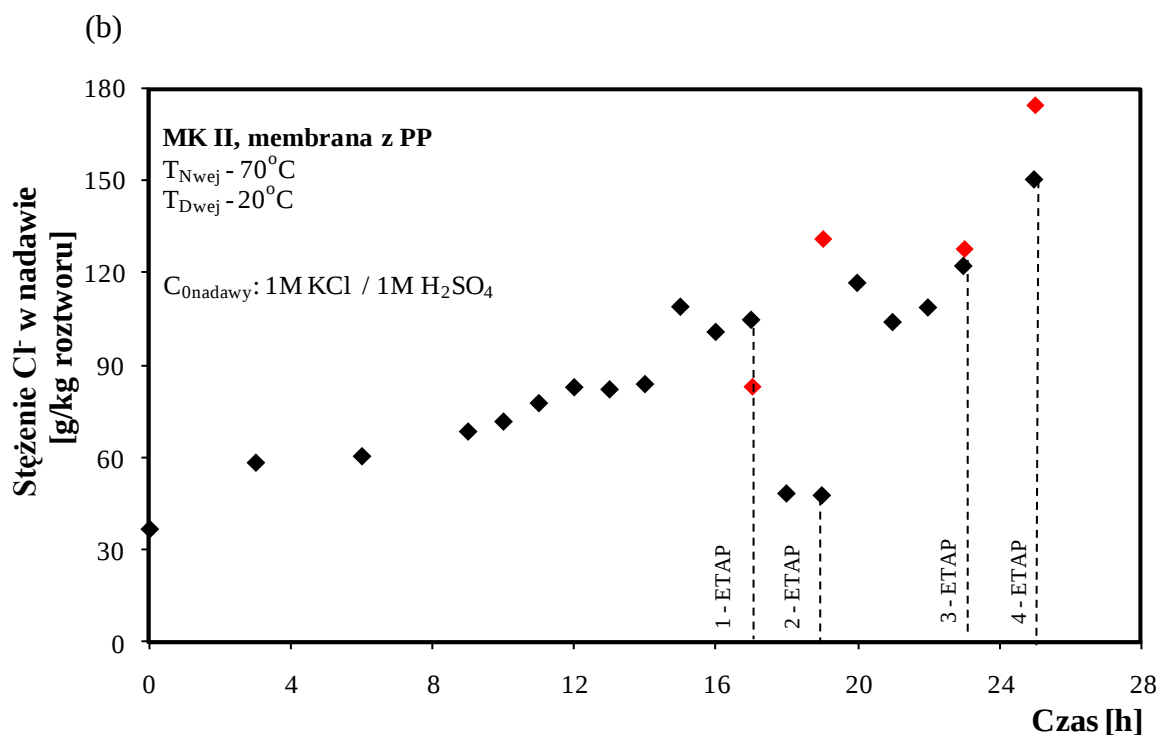


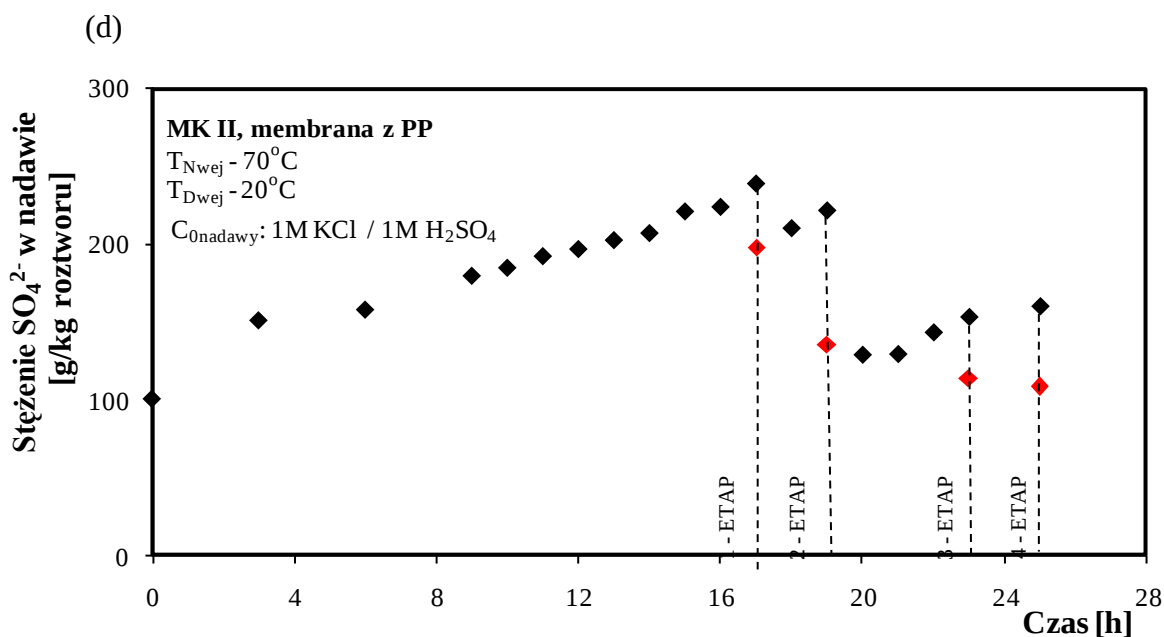
Rysunek 43. Przykładowy dyfraktogram fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl kwasem siarkowym w reaktorze membranowym; 1 etap załężania MD

Dla zbadania wpływu temperatury i nadmiaru kwasu siarkowego podczas konwersji w procesie szarżowym na wielkość strumienia wydzielonego chlorowodoru (HCl) przez membranę oraz produkcję czystego KHSO₄ przeprowadzono proces w 70°C. Nadawą były roztwory zawierające KCl i H₂SO₄ w stosunkach molowych 1:1, 1:1,25 i 1:2. Przebieg procesu w temperaturze 70°C przedstawiono na rysunku 44 a – d. Podwyższenie temperatury nadawy wyraźnie przyspieszyło proces, co wynikało z wyższej prędkości lotnych składników mieszaniny reakcyjnej – pary wodnej i chlorowodoru.

(a)

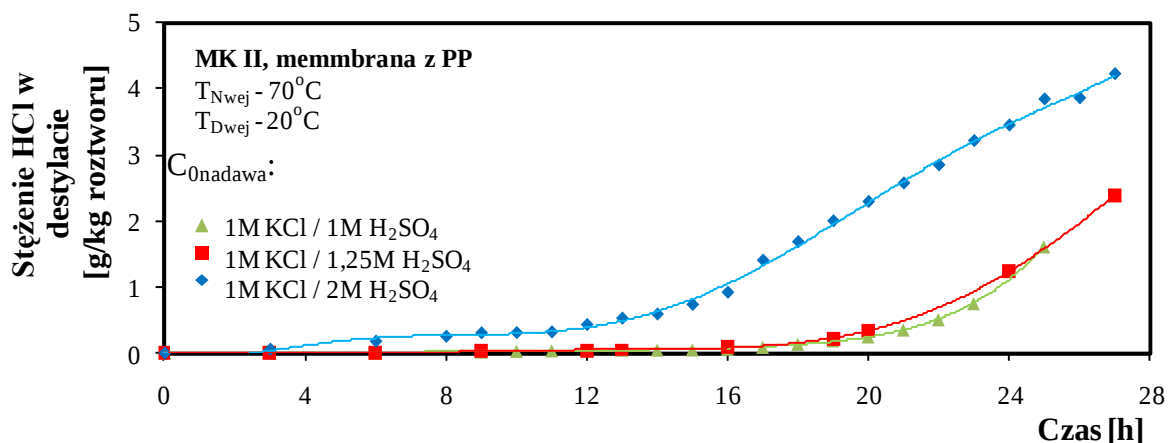






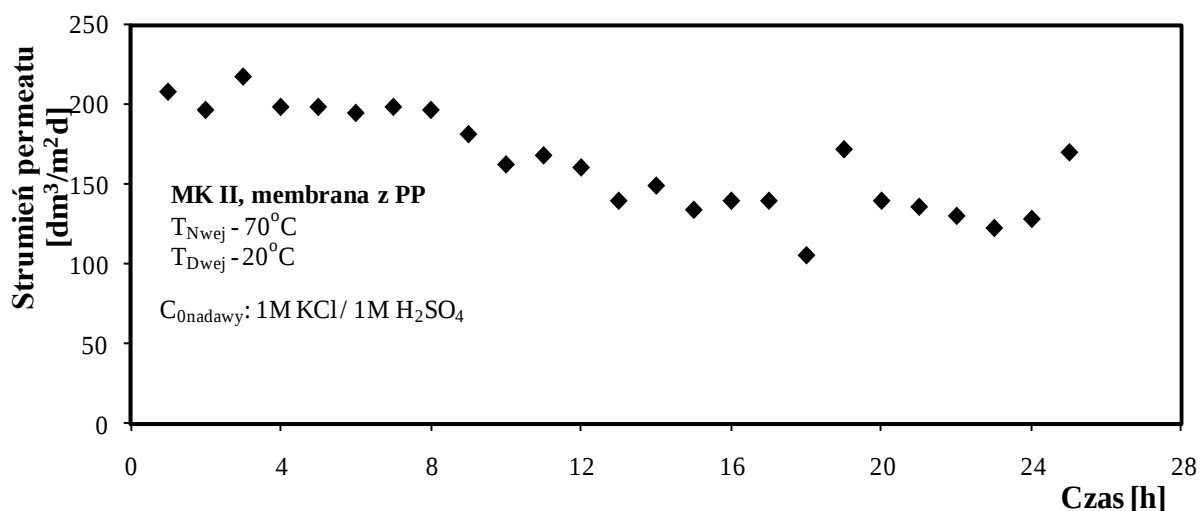
Rysunek 44. Zmiana stężenia składników nadawy w czasie destylacji membranowej 3000g roztworu zawierającego KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1:1 w systemie szarżowym; a – H^+ , b – Cl^- , c – K^+ , d – SO_4^{2-} (♦ – stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

Kwas siarkowy i sole pozostawały w nadawie i ich stopień retencji wyniósł 100%. Przebieg krzywych na rysunku 44 a - d przedstawiający zmiany stężenia jonów H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} oraz K^+ w nadawie wskazywał, że początkowo równomiernie wzrastało stężenie wszystkich składników, podobnie jak w procesie prowadzonym w niższej temperaturze. Permeat również stanowiła czysta woda – przenoszona jedynie w formie pary wodnej przez pory PP membrany, wskutek niskiego stężenia składników w nadawie. Jednakże, gdy stężenie jonów Cl^- , H^+ , SO_4^{2-} i K^+ przekroczyło stężenie, odpowiednio: jonów chlorkowych 68,37 g/kg roztworu, jonów wodorowych 5,59 g/kg roztworu, oraz jonów siarczanowych 179,77 g/kg roztworu a jonów K^+ 56,28 g/kg roztworu, zaobserwowano transport HCl przez pory membrany. W porównaniu z poprzednią serią badań (dla temperatury niższej o $10^\circ C$) nastąpiło to w czasie krótszym o połowę. Prężność HCl nad roztworem mimo stosunkowo małego stężenia jonów Cl^- w nadawie (68,37 g Cl^- /kg roztworu) była wystarczająca do przenoszenia przez membranę tego gazowego produktu reakcji łącznie z parą wodną. W miarę wzrostu stężenia składników nadawy strumień molowy HCl ulegał podwyższeniu i wzrósł do wartości 50,2 mol/ m^2d (rysunek 47). W czasie procesu przy 4 – krotnym wydzieleniu fazy stałej stężenie HCl w destylacie wzrosło do 1,65 g/kg roztworu (rysunek 45) i było 2 – krotnie wyższe niż przy niższej temperaturze.



Rysunek 45. Zmiana stężenia kwasu solnego w destylacie w czasie destylacji membranowej roztworu zawierającego KCl i H_2SO_4 w różnych stosunkach molowych

Obecność jonów soli i kwasu siarkowego w nadawie obniżała rozpuszczalność gazowego chlorowodoru i sprzyjała jego desorpcji. Jednakże, ze wzrostem stężenia składników nadawy następowało obniżenie prężności pary wodnej i w efekcie obniżenie strumienia objętościowego permeatu. Ze wzrostem stężenia składników nietlotnych strumień objętościowy obniżył się z 207,87 do 139,84 dm^3/m^2d (rysunek 46). W czasie kolejnych etapów ulegał obniżeniu i stabilizował się na poziomie 120 dm^3/m^2d (rysunek 46). Gwałtowny wzrost strumienia molowego HCl zaobserwowano, gdy stężenie powstającego $KHSO_4$ było bliskie nasycenia, tzn. następowała krystalizacja produktu w pobranej i ochłodzonej próbce nadawy. Wytrącenie osadu z roztworu nastąpiło po szesnastu godzinach procesu.

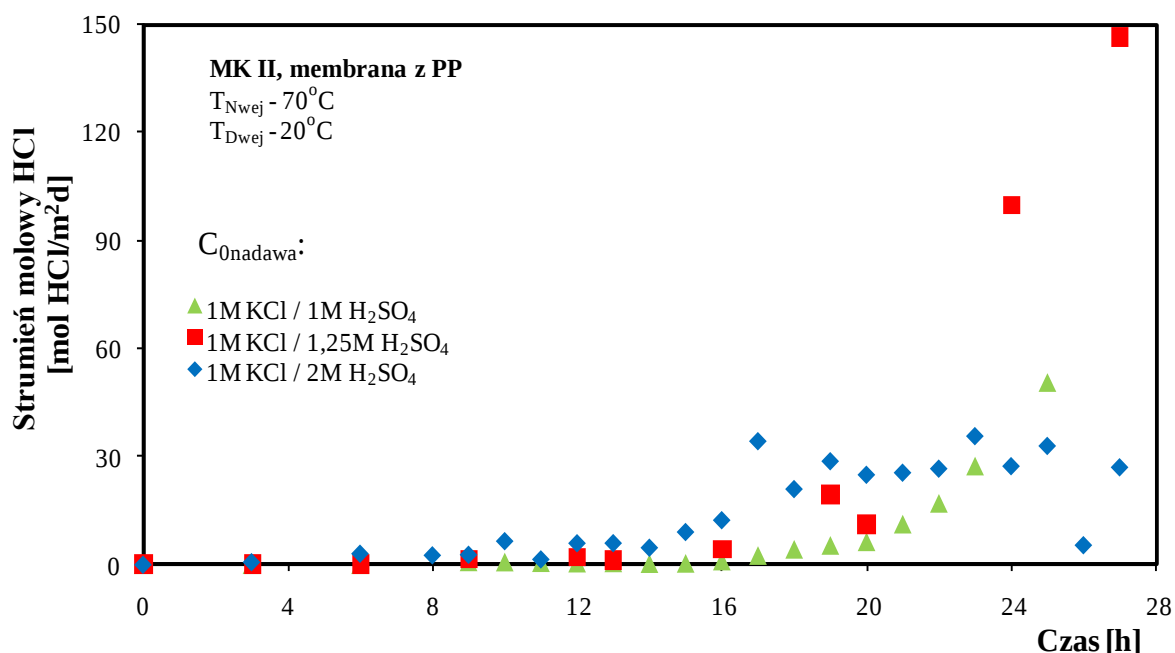


Rysunek 46. Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o stosunku molowym reagentów równym 1:1

Zauważono również, że stężenia poszczególnych jonów w zbiorniku nadawy w momencie nasycenia roztworu wodorosiarczanem potasu było nieco niższe niż dla 60°C . Po oddzieleniu osadu stężenie składników nadawy uległo obniżeniu oprócz jonów chlorkowych co wynikało z wytrącania $KHSO_4$. Roztwór macierzysty zawrócono do następnego etapu zateżania destylacją membranową.

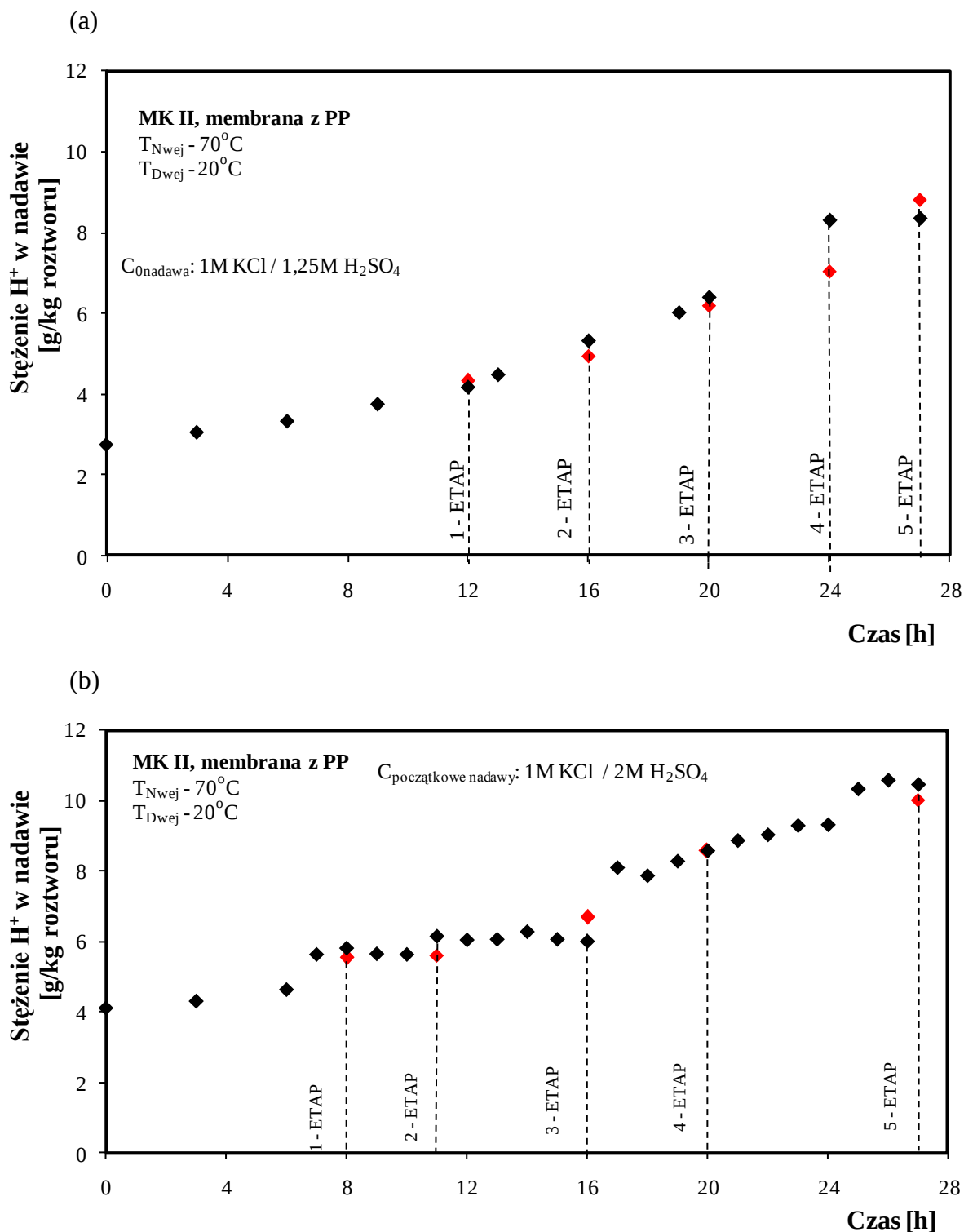
Kolejny etap zateżania roztworu macierzystego, po oddzieleniu fazy stałej, prowadzono przez dwie godziny. Osad zawierający $KHSO_4$ pojawił się przy następujących stężeniach jonów w nadawie: $47,65\text{ g/kg}$ roztworu Cl^- ; $4,76\text{ g/kg}$ roztworu, $221,86\text{ g}$ SO_4^{2-} g/kg roztworu oraz K^+ $86,05\text{ g/kg}$ roztworu. Stężenie poszczególnych jonów w nadawie w porównaniu z wynikami procesu prowadzonego w niższej temperaturze w momencie nasycenia było niższe (rysunki 40 i 44).

W wyniku czterech etapów zateżania i wytrącania uzyskano następujące ilości produktów krystalicznych: osad 1 – $81,97\text{ g}$, osad 2 – $152,81\text{ g}$, osad 3 – $49,61\text{ g}$ i osad 4 – $36,11\text{ g}$. Analiza XRD wykazała również tak jak dla poprzedniej serii badań, że główną i jedyną fazą w osadzie był czysty $KHSO_4$.



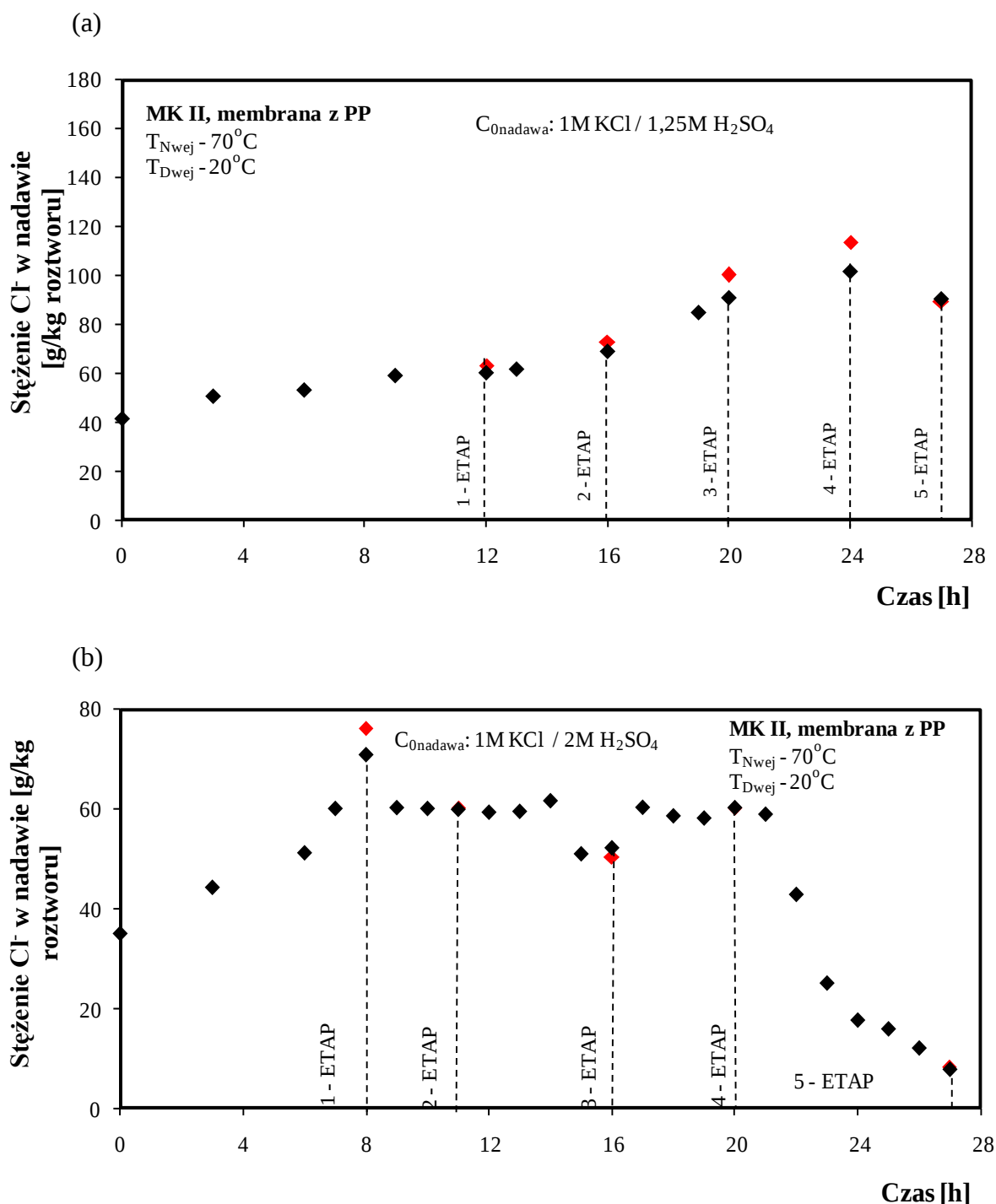
Rysunek 47. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów

Stężenie jonów podczas konwersji w reaktorze membranowym ulegało wyraźnym zmianom przy nadmiarze kwasu siarkowego w stosunku do chlorku potasu. W czasie procesu stężenie jonów wodorowych stopniowo rosło (rysunki 48 a i b), ale wyraźne różnice można zauważyć analizując zmiany stężenia chlorków.



Rysunek 48. Zmiana stężenia jonów H^+ w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

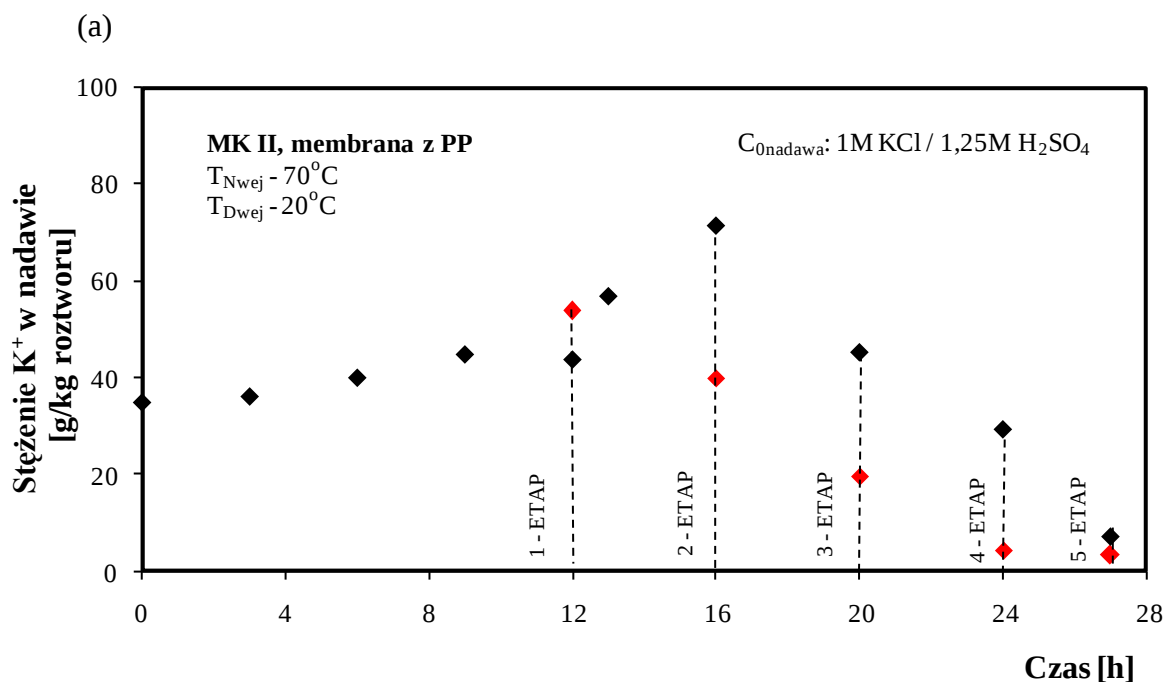
Przy 0,25 mola nadmiaru kwasu siarkowego w nadawie, w trakcie pierwszego etapu załężania MD, stężenie ich stopniowo (rysunek 48 a) rosło i było podobne jak przy stosunku molowym reagentów 1:1 (rysunek 44 b).

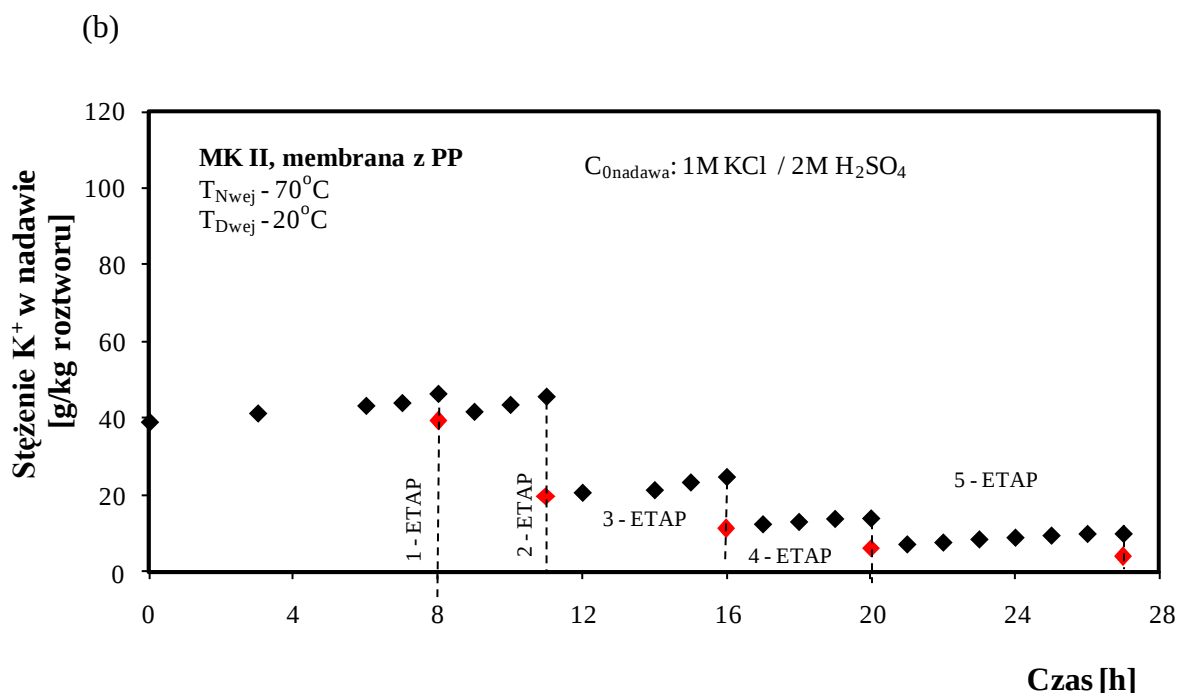


Rysunek 49. Zmiana stężenia jonów Cl^- w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

Przy stosunku reagentów 1:2 wzrost stężenia chlorków następował tylko do wartości 60,23 g/kg roztworu, a następnie ich stężenie ulegało obniżeniu. Wzrost stężenia kwasu siarkowego i soli obniżył rozpuszczalność HCl powstającego w konwersji w takim stopniu, że następowało przenoszenie chlorowodoru przez membranę i mimo dalszego zateżania, stężenie chlorków ulegało ciągłemu obniżeniu, rysunek 48 b. Podczas konwersji reagentów o stosunku molowym 1:1 strumień molowy HCl wzrósł tylko do 50,24 mol/m²d. Zwiększenie początkowego stężenia kwasu siarkowego o 0,25 mola spowodowało wzrost strumienia do 146,55 mol/m²d. Przy zwiększeniu stężenia H₂SO₄ do 1 molowego nadmiaru strumień molowy HCl był niższy, 35 moli/m²d, rysunek 47. Wyższe stężenia kwasu siarkowego w nadawie i obecność soli przyspieszała wydzielanie HCl z mieszaniny reakcyjnej. Przy najwyższym początkowym stężeniu H₂SO₄ w nadawie strumień molowy pojawił się najwcześniej, już po 3 h procesu, natomiast przy 0,25 nadmiarze kwasu siarkowego, HCl w destylacie pojawił się po 9 h. Wskutek wcześniejszego wydzielania HCl przez membranę, w końcowym etapie procesu konwersji przy początkowym 2 – krotnym molowym nadmiarze H₂SO₄, stężenie Cl⁻ wynosiło tylko 10 g/kg roztworu, stąd niski strumień chlorowodoru. Wcześniejsze przenoszenie HCl przez membranę przy stosunku molowym reagentów KCl/H₂SO₄ równym 1:2 spowodowało 2,5 – krotny wzrost stężenia kwasu w permeacie, rysunek 49.

Stężenie siarczanów i jonów potasu w roztworze reakcyjnym rosło w wyniku zateżania roztworu, ale okresowo obniżało się wskutek wytrącania wodorosiarczanu potasu po osiągnięciu stanu bliskiego nasycenia. Rysunki 50 a i b przedstawiają zmiany stężenia K⁺.





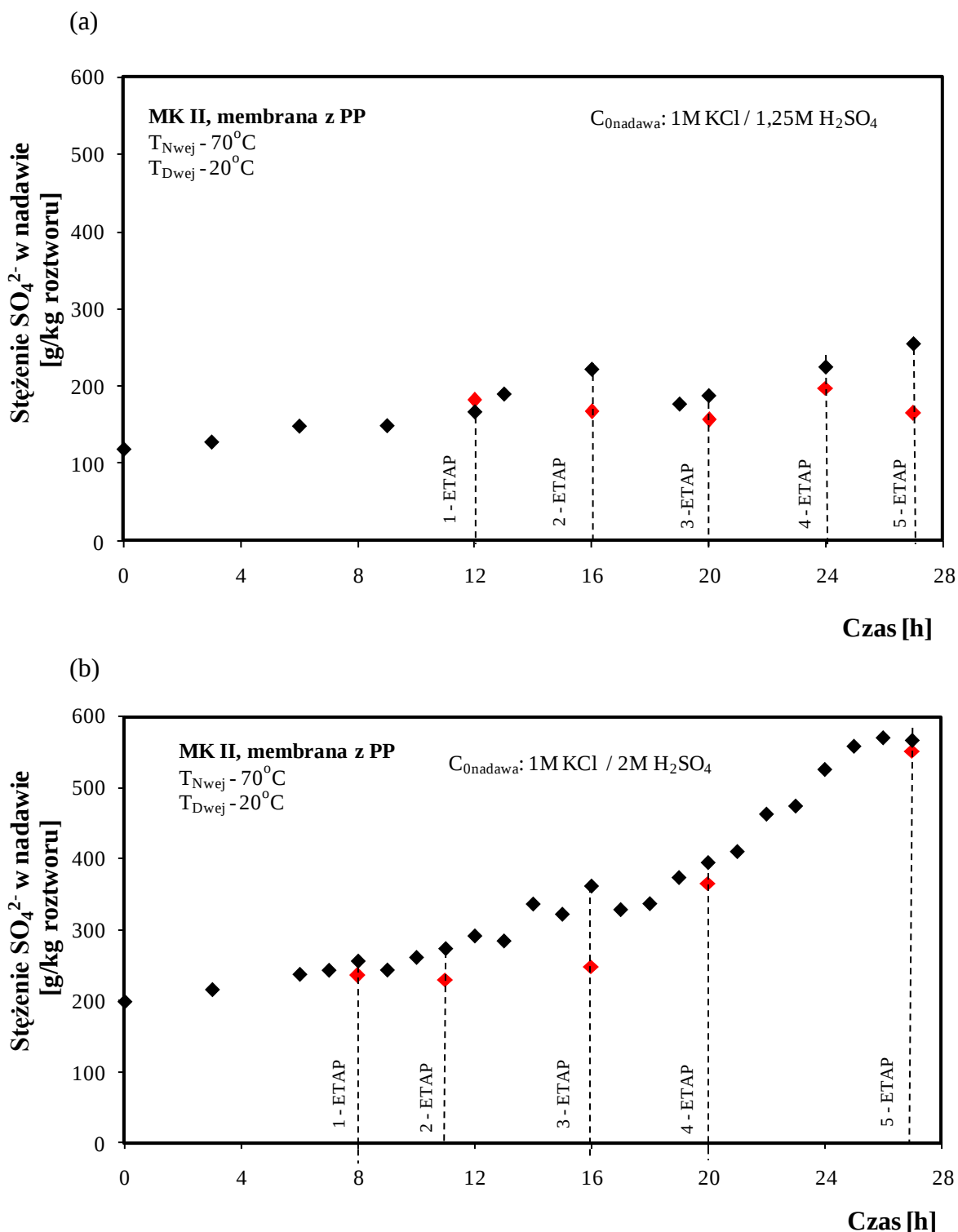
Rysunek 50. Zmiana stężenia jonów K^+ w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

Przy początkowym stosunku molowym reagentów KCl : H_2SO_4 równym 1:1,25, pierwszy stan nasycenia osiągnięto przy stężeniu 52,64 g K^+ /kg roztworu. Po wytrąceniu soli stężenie wyniosło 53,79 g K^+ /kg roztworu. Analiza chemiczna osadu wykazała, że główną fazą był KCl. Całość osadu wprowadzono ponownie roztworu i zatężano w procesie MD. Ponownie stan nasycenia wystąpił przy stężeniu K^+ równym 71,45 g K^+ /kg roztworu. Dalsze zatężanie roztworu po wydzielaniu osadów doprowadziło do nasycenia roztworu jeszcze trzy razy i stężenia potasu przed wydzieleniem osadu wynosiło odpowiednio przy 45,25, 29,30, oraz 7,11 g K^+ /kg roztworu.

Przy początkowym stosunku reagentów 1:2, wysokie stężenie kwasu siarkowego obniżało prężność pary wodnej i otrzymany strumień permeatu ulegał dalszemu obniżeniu, rysunek 49 b. Stężenie potasu rosło zatem wolniej, a po wytrąceniu obniżało się. Wobec nadmiaru kwasu siarkowego faza stała wytrącała się z mieszaniny reakcyjnej przy stężeniach: 49; 48; 22; 18 i 14 g K^+ /kg roztworu – rysunek 50 b. Coraz niższe stężenie soli niezbędne do osiągnięcia stanu przesylenia związane było ze zjawiskiem wysalania, głównie kwasem siarkowym.

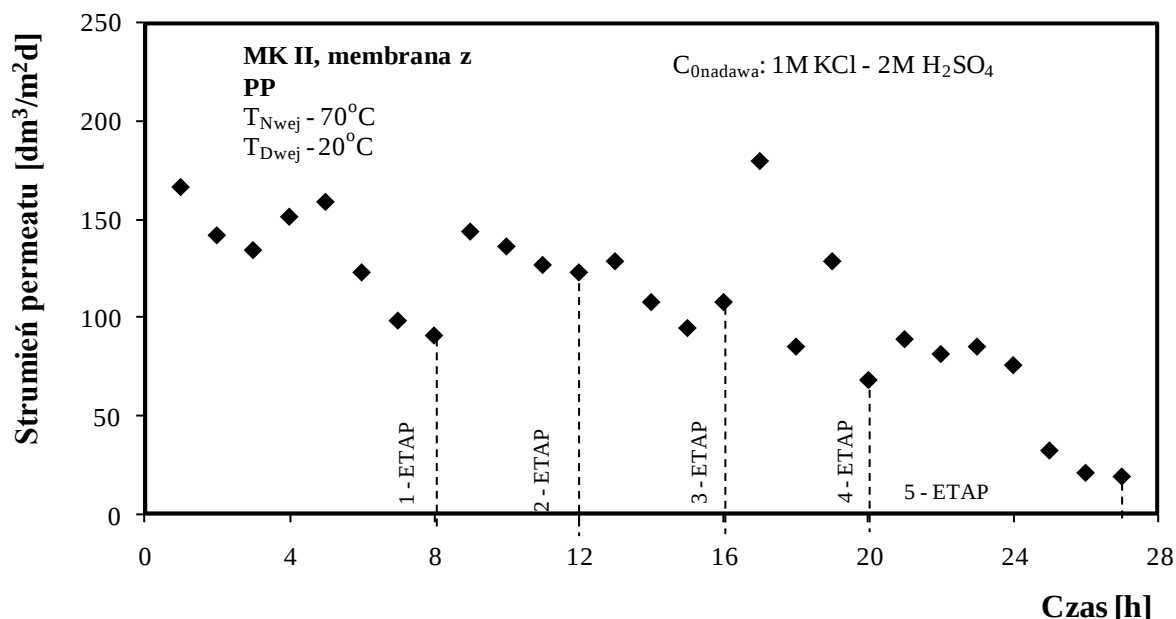
Siarczany są składnikami kwasu i soli powstającej w wyniku konwersji. Ponieważ związki te są nielotne w warunkach MD, były całkowicie zatrzymywane po stronie nadawy.

Zatem ulegały ciągłemu zateżeniu. Stężenie siarczanów obniżało się po wytrąceniu soli, rysunek 51 a i b.



Rysunek 51. Zmiana stężenia jonów SO_4^{2-} w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

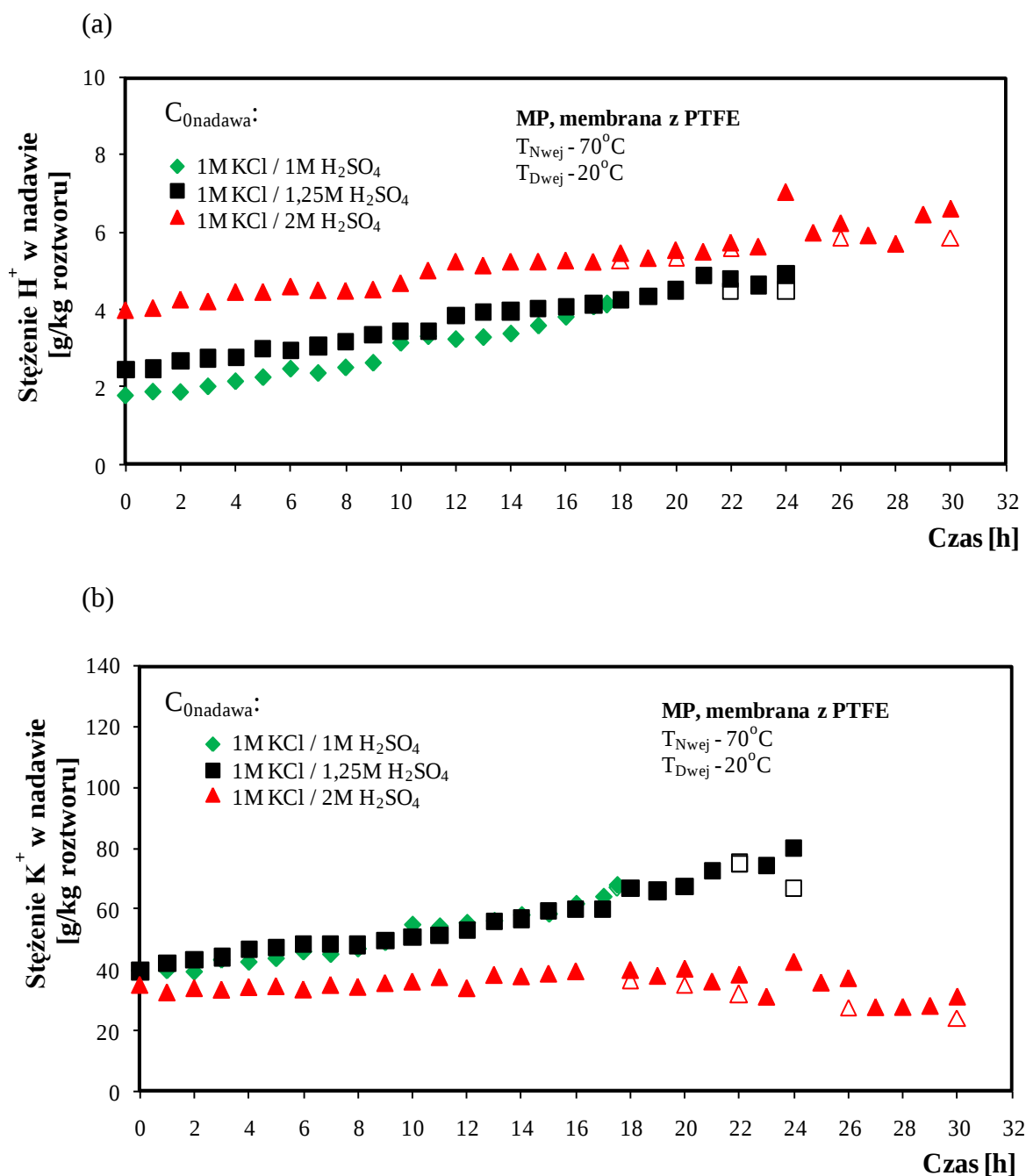
Strumień pary wodnej obniżył się od ok. 167 do 19 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{d}$, co związane było z równowagą pary wodnej w aktualnych warunkach w fazie ciekłej i gazowej (rysunek 52).



Rysunek 52. Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o stosunku molowym reagentów równym 1:2

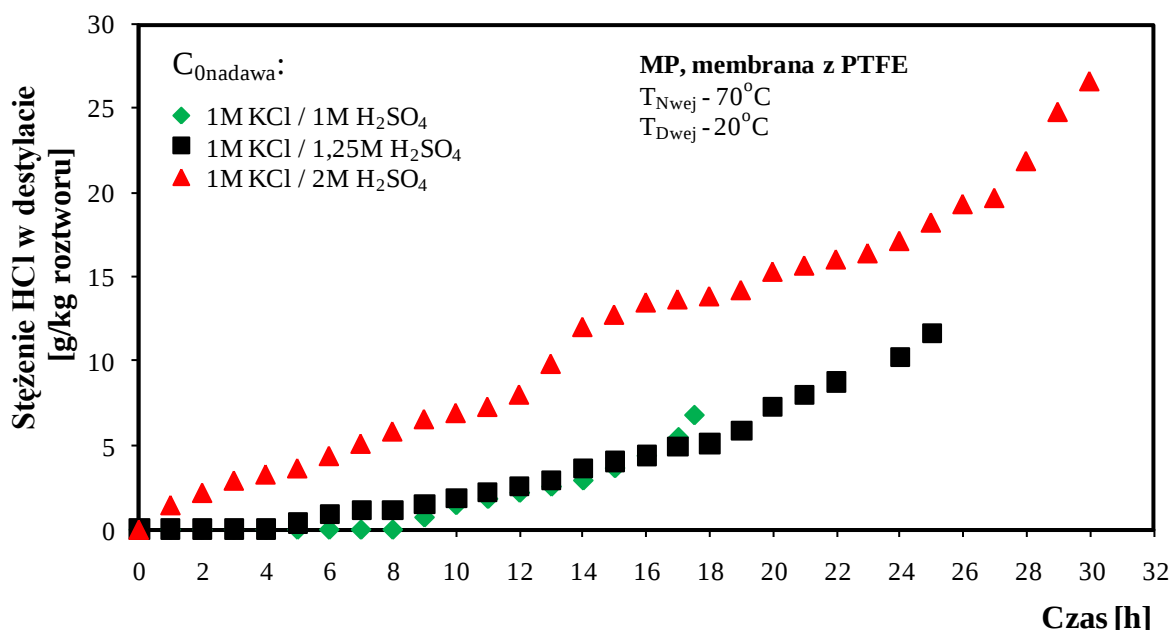
Podczas konwersji w reaktorze membranowym z 3000 g roztworu o stosunku molowym 1:1,25 w kolejnych etapach wydzielono fazę stałą: II – 181,7 g, III – 112,54 g, IV – 20,5 g oraz V – 4,2 g, w sumie 318,94 g. Z roztworu z 1 molowym nadmiarem kwasu otrzymano 364,4 g osadu. Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała, że fazą główną osadu dla 1 – ego molowego nadmiaru kwasu siarkowego był wodorosiarczan potasu. Analiza chemiczna osadu wykazała niewielkie ilości chlorków. Osad nie był przemywany przed analizą i niewielkie ilości chlorków mogły pochodzić z zaokludowanego roztworu macierzystego.

Analogiczne badania przeprowadzono w instalacji z modulem płaskim (rysunek 53 a i b). Sprawdzono wpływ warunków panujących w module na efektywność konwersji. Porównanie zmian stężenia składników nadawy przebiegających w module płaskim ze zmianami w module kapilarnym wskazuje, że proces biegnie wolniej. W tych samych warunkach operacyjnych, wytrącenie fazy stałej osiągnięto po 18 h, a w kapilarnym po 16 h. Nie obserwowano tak znacznego obniżenia stężenia jonów potasu, chlorków i siarczanów.



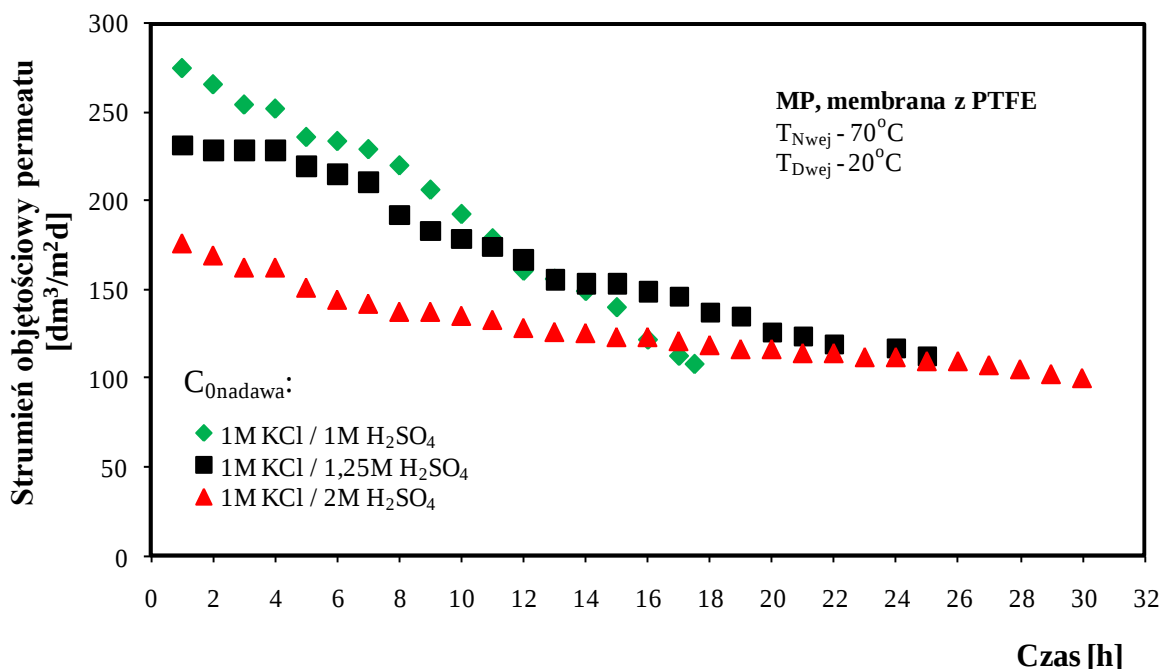
Rysunek 53. Zmiana stężenia jonów w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym ($\diamond$, $\square$, $\triangle$ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu fazy stałej)

Stężenie kwasu solnego było znacznie wyższe dla modułu płaskiego, rysunek 54, niż w module kapilarnym. Związane to mogło być z dłuższym czasem prowadzenia procesu konwersji.



Rysunek 54. Zmiana stężenia chlorowodoru po stronie destylatu o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym

Strumień pary wodnej przez membranę w czasie badań obniżył się od 280 do 100 dm^3/m^2d (rysunek 55), niezależnie od początkowego stężenia reagentów.



Rysunek 55. Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów

Przyczyną mniejszej efektywności modułu płaskiego mogą być mniej korzystne warunki wymiany masy i ciepła panujące w tym module. Mimo pionowego umieszczenia modułu - dla

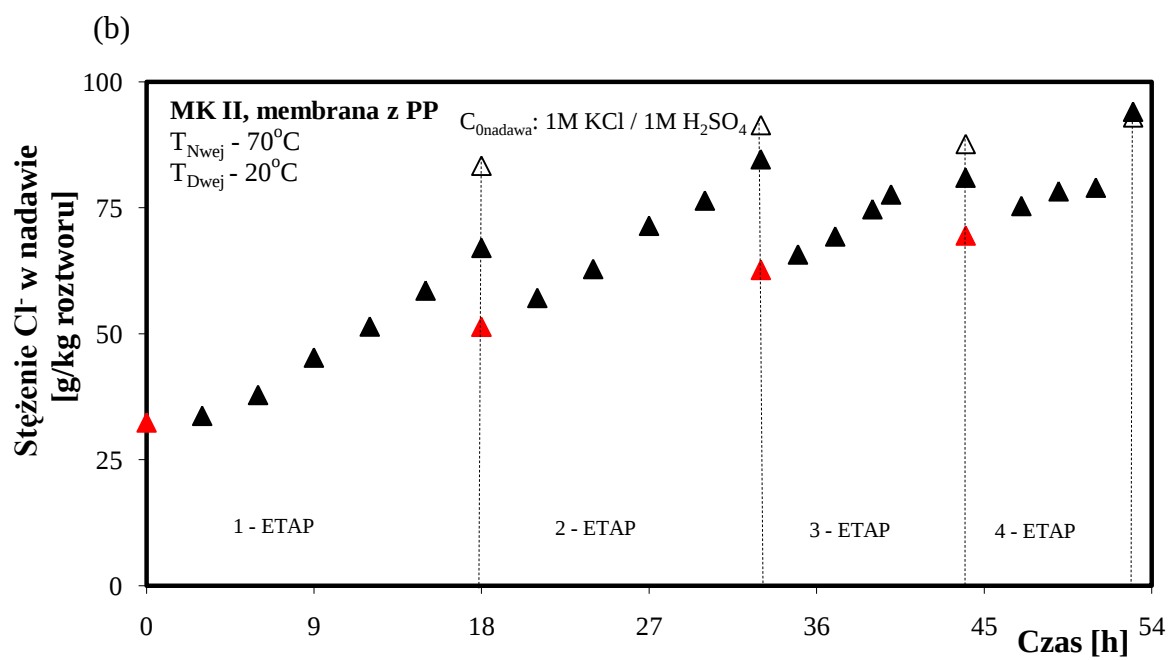
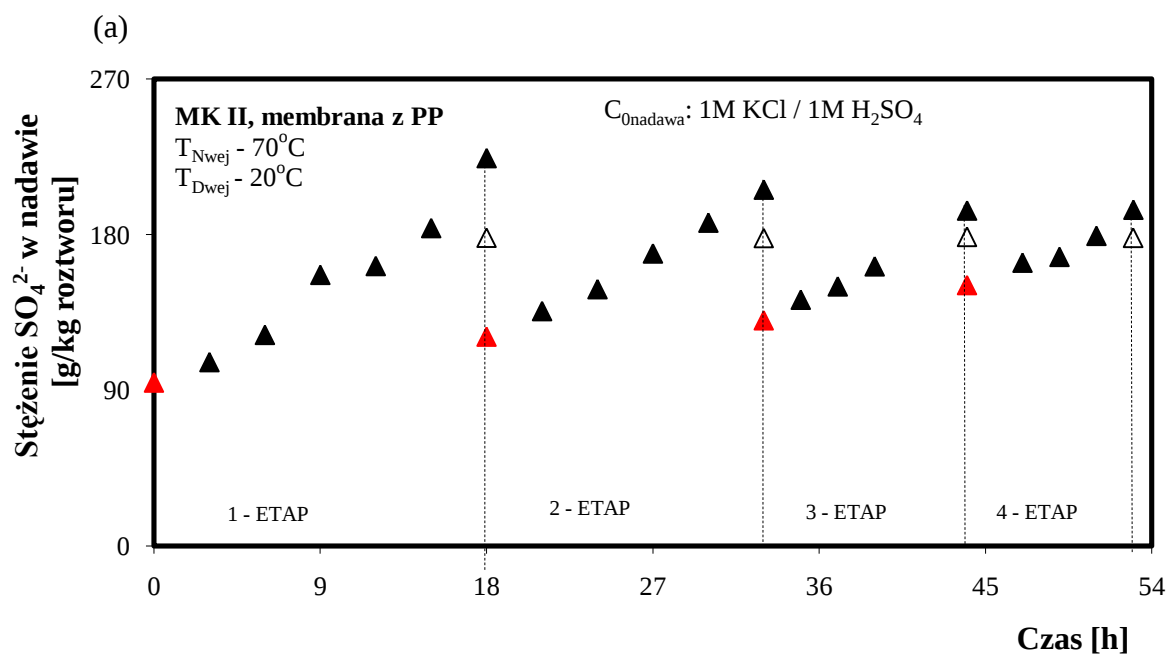
lepszego odpowietrzenia, następowało jednak okresowe częściowe zapowietrzenie, które zmieniało warunki transportu przez membranę. Mogło też mieć większe znaczenie zjawisko foulingu, szczególnie przy stężeniach bliskich nasycenia. Fazą stałą wydzieloną w procesie był czysty wodorosiarczan potasu, co potwierdziła dyfrakcyjna analiza rentgenowska.

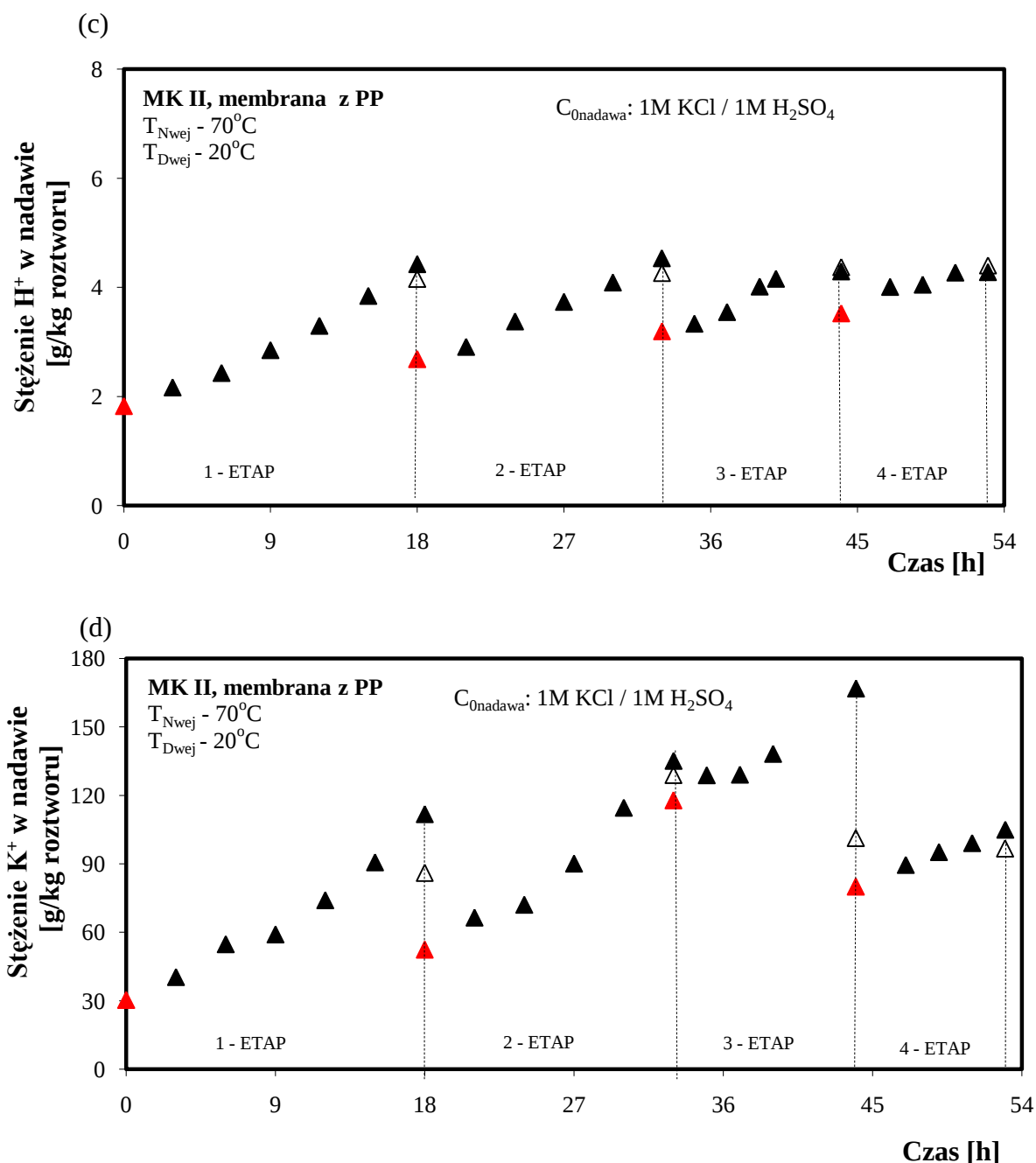
Wobec bardziej stabilnych warunków wymiany masy i ciepła w module kapilarnym i mniejszej efektywności modułu płaskiego do dalszych badań konwersji KCl do $KHSO_4$ wybrano moduł kapilarny z membraną polipropylenową.

12.2. KONWERSJA KCl KWASEM SIARKOWYM DO $KHSO_4$ W REAKTORZE MEMBRANOWYM. SYMULACJA PROCESU CIĄGŁEGO

Eksperymenty miały na celu prowadzenie konwersji z okresowym wydzieleniem fazy stałej i uzupełnianiem roztworu reakcyjnego roztworem o składzie początkowym. Proces konwersji w reaktorze membranowym prowadzono do momentu wykrystalizowania się osadu w ochłodzonej do temperatury pokojowej próbce. Po odebraniu fazy stałej roztwór macierzysty uzupełniano świeżą nadawą (skład świeżej nadawy równał się składowi roztworu startowego), proces prowadzono dalej. Ilość świeżej nadawy była równa objętości odebranego destylatu. Proces konwersji przeprowadzono z wykorzystaniem modułu kapilarnego z membraną PP. Mieszaniny reakcyjne zawierały reagenty o stosunku molowym 1:1, 1:1,25 oraz 1:2 (KCl/H_2SO_4), temperatura $70^\circ C$. Jak już wcześniej przedstawiono, podczas konwersji przez membranę była przenoszona para wodna i chlorowodór powstający w reakcji, co przesunęło równowagę reakcji w kierunku tworzenia wodorosiarczanu. Jony K^+ i SO_4^{2-} były zatrzymywane w 100% i ulegały ciągłemu zateżnieniu.

Na rysunkach 56 a – d przedstawiono stężenia jonów w mieszaninie reakcyjnej zawierającej początkowo KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1 do 1.





Rysunek 56. Zmiany składu nadawy podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o składzie początkowym; stosunek molowy reagentów równy 1:1 ($KCl:H_2SO_4$), a) siarczanów, b) chlorków, c) wodoru i d) potasu ($\triangle$ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; $\blacktriangle$ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)

Przebieg krzywych wskazuje, że początkowo wszystkie składniki podobnie jak w układzie szarżowym w roztworze modelowym podczas MD w $70^{\circ}C$ zataęzały się równomiernie. W tym czasie destylat stanowiła czysta woda przenoszona przez membranę w formie pary wodnej. Stężenie jonów siarczanowych w roztworze nadawy rosło szybko, w I serii wzrosło 3 – krotnie, do 224,15 g/kg roztworu. Przy tym stężeniu po ochłodzeniu

wytrąciła się faza stała. Po jej oddzieleniu stężenie siarczanów obniżyło się do 178,19 g/kg roztworu. Roztwór macierzysty uzupełniono świeżym roztworem, dlatego stężenie siarczanów obniżyło się do 121,02 g/kg roztworu. Wytrącania fazy stałej zachodziło każdorazowo przy stężeniu SO_4^{2-} w roztworze reakcyjnym wynoszącym ok. 200 g/kg roztworu. Początkowe stężenie siarczanów po każdym kolejnym uzupełnieniu świeżym roztworem stopniowo rosło (rysunek 56 a).

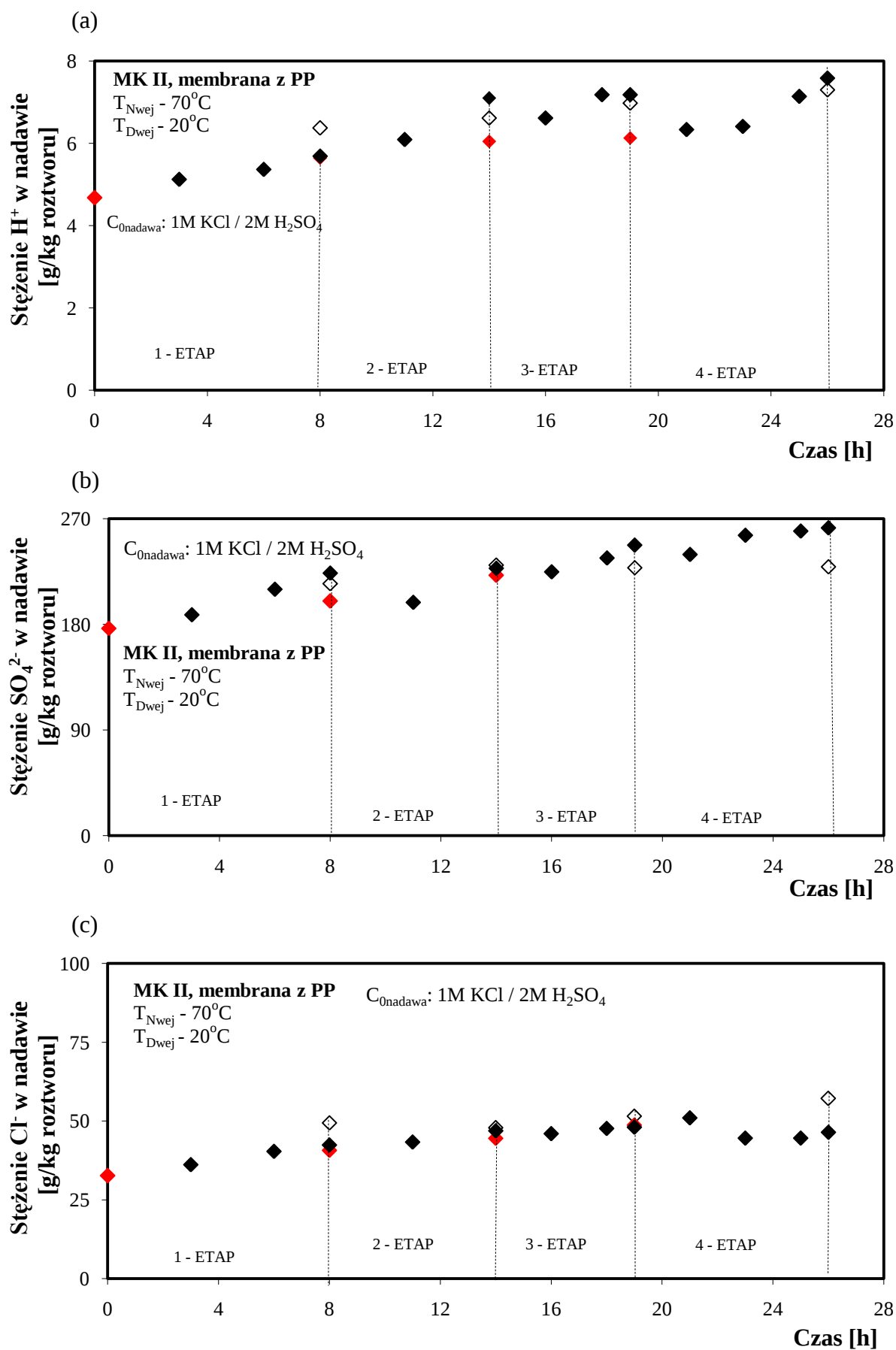
Zatężanie jonów K^+ było podobne jak SO_4^{2-} . Jony potasu ulegały zatężaniu do stanu nasycenia. Stan przesycenia roztworu był osiągany po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Po oddzieleniu fazy stałej stężenie jonów K^+ obniżyło się, co wskazywało, że są one składnikiem fazy stałej. Stężenie jonów potasu tak jak jonów siarczanowych, było niższe po uzupełnieniu świeżym roztworem nadawy na początku każdego etapu zatężania destylacją membranową (rysunek 56 d).

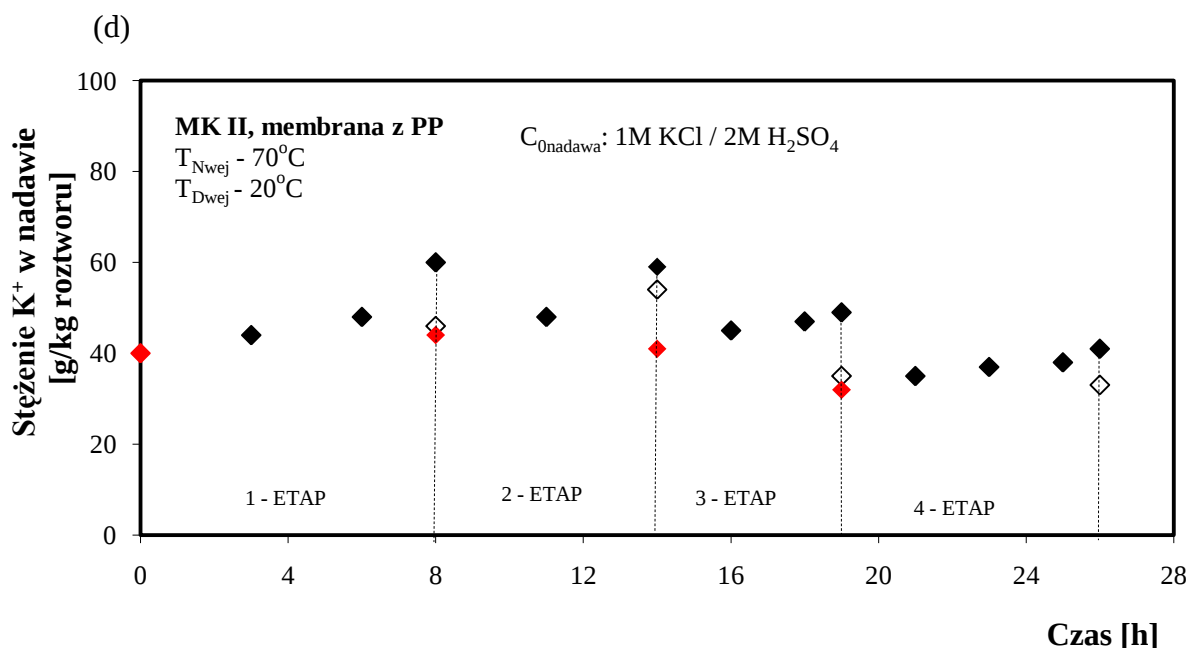
Stężenie chlorków rosło tylko na początku procesu i zmiany ich stężenia były mniejsze niż siarczanów i jonów potasu (rysunek 56 b). Przebieg zatężania na rysunku wskazywał, że stężenie HCl po stronie nadawy wciąż rosło mimo przenoszenia przez membranę. Stężenie HCl w destylacie wzrosło do 4,34 g/kg roztworu. Masa wydzielonej fazy stałej, która stanowiła czysty $KHSO_4$ wynosiła 328,04 g.

Wyniki badań, gdy molowy stosunek KCl/H_2SO_4 w mieszaninie reakcyjnej wynosił 1:1,25 były podobne do otrzymanych dla stosunku 1:1.

Podczas zatężania roztworu KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1:2, nadmiar kwasu przyspieszył proces osiągania stanu nasycenia roztworu. Zmiany stężenia siarczanów w nadawie były znacznie mniejsze niż dla stosunku 1:1 i 1:1,25 – wobec znacznie wyższego stężenia substancji rozpuszczonych prężność pary wodnej była niższa. Wytrącanie fazy stałej nastąpiło już po ośmiu godzinach, a cały proces czterokrotnego zatężania, wytrącania i uzupełniania świeżym roztworem był dwukrotnie krótszy i trwał tylko 27 godzin, rysunek 57 a – d.

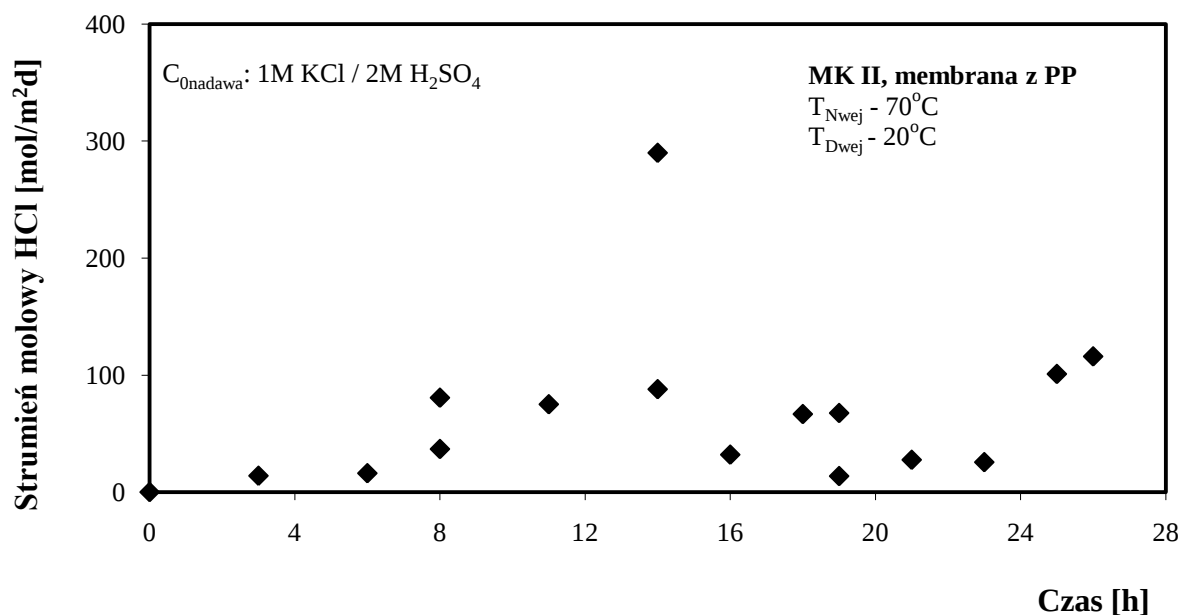
Analogicznie zmieniło się stężenie jonów potasu, rysunek 57 d.





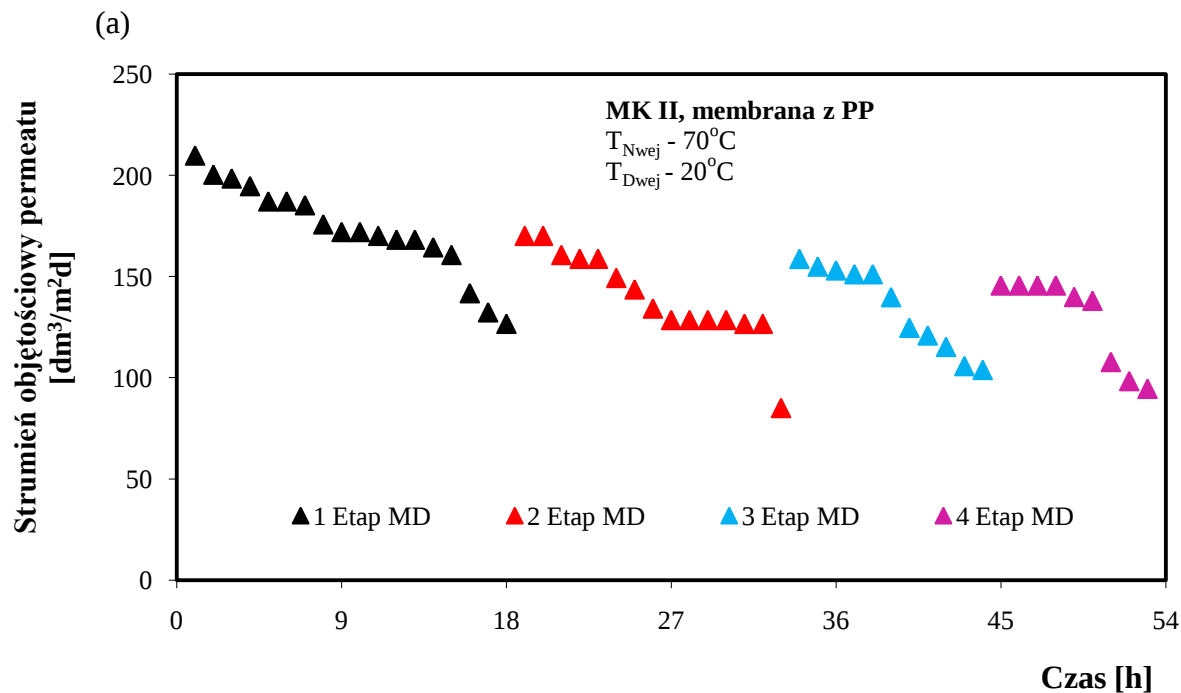
Rysunek 57. Zmiana składu nadawy podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o składzie początkowym KCl/ H_2SO_4 równym stosunkowi molowemu 1:2, a) H^+ , b) SO_4^{2-} , c) Cl^- i d) K^+ ($\diamond$ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; $\blacklozenge$ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)

Ze względu na wysokie stężenie substancji nielotnych w mieszaninie reakcyjnej, usuwanie HCl z mieszaniny reakcyjnej było szybkie. Mimo zateżnienia stężenie chlorków w nadawie rosło bardzo wolno, rysunek 57 c. Strumień HCl był znacznie wyższy niż w procesie prowadzonym przy stechiometrycznym stosunku reagentów. Już po pierwszej godzinie następowało przenoszenie chlorowodoru oprócz pary wodnej. W czasie czterech etapów zateżnienia, wytrącania i uzupełniania nadawy stężenie kwasu solnego po stronie destylatu wzrosło do 8,75 g/kg roztworu a strumień molowy HCl wzrósł do 115,96 mol/ m^2d . Rosnący strumień HCl wskazywał na postęp konwersji KCl z H_2SO_4 do $KHSO_4$ (rysunek 58).

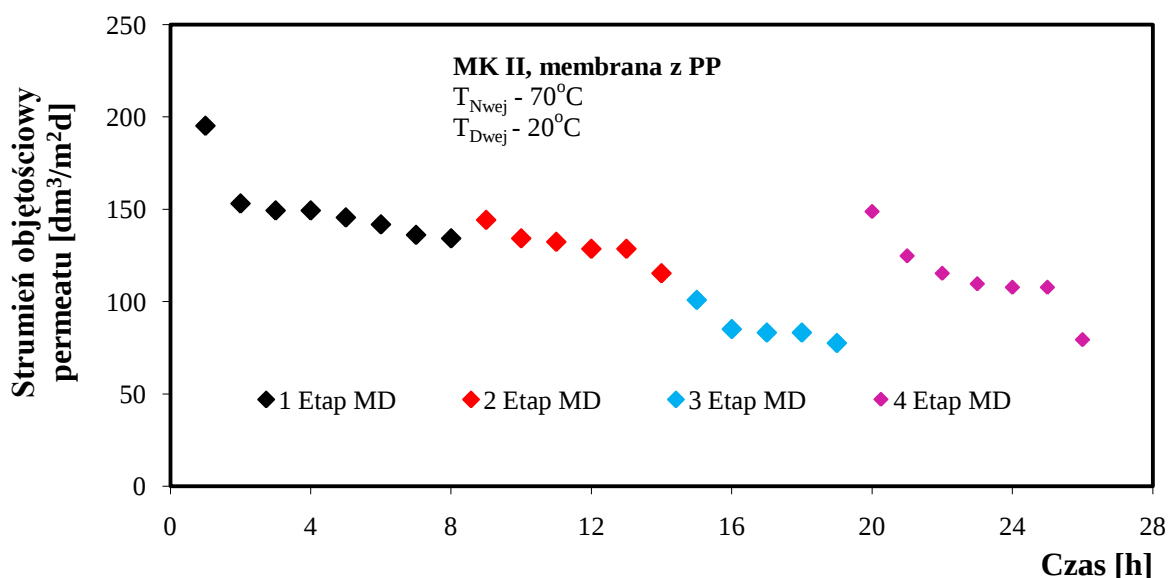


Rysunek 58. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas MD w module kapilarnym. Proces z okresowym uzupełnianiem nadawy

Strumień objętościowy permeatu obniżył się do $100 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ i w końcowym etapie był zbliżony do wartości uzyskanej dla nadawy o stosunków reagentów 1/1 ($94,45 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ – rysunki 59 a i b).



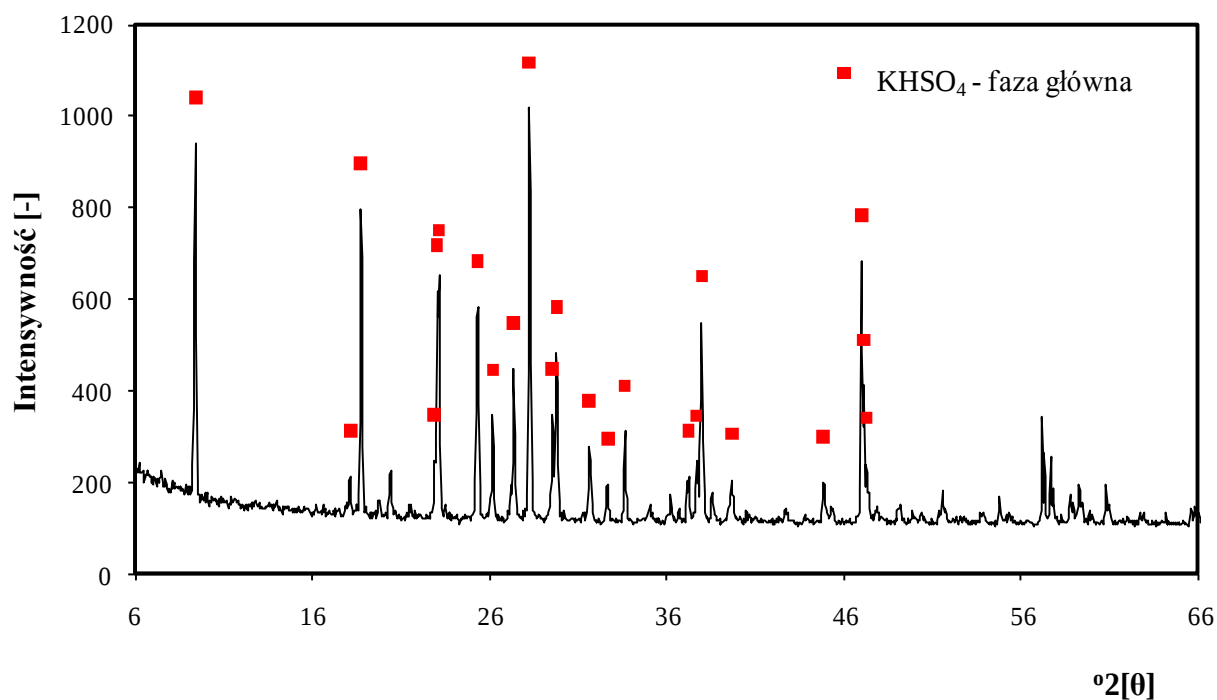
(b)

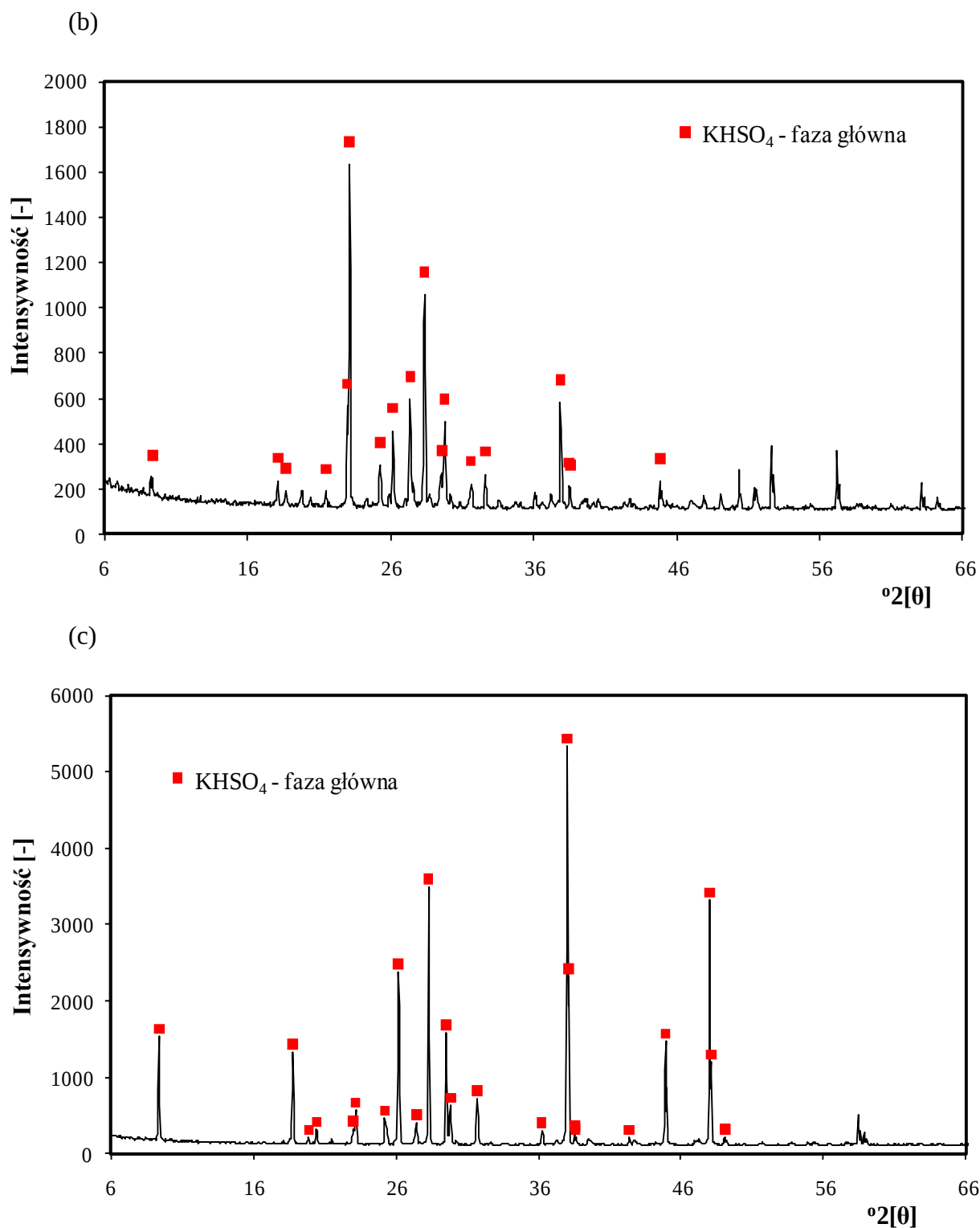


Rysunek 59. Zmiany strumienia permeatu podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o początkowym stosunku reagentów nadawy: a) 1M KCl / 1 M H_2SO_4 i b) 1M KCl / 2 M H_2SO_4

W procesie otrzymano fazę stałą, która jak wykazała analiza dyfrakcji rentgenowskiej była wodorosiarczanem potasu (rysunek 60 a - c).

(a)



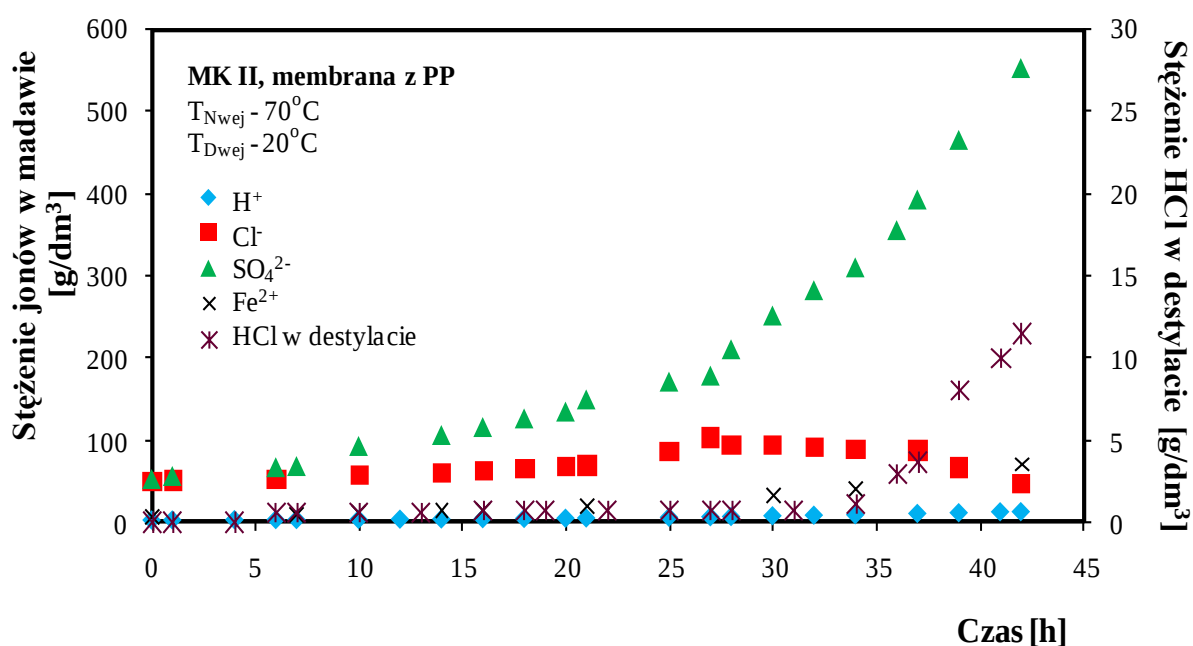


Rysunek 60. Dyfraktogramy fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl kwasem siarkowym o początkowym stosunku molowym ($KCl:H_2SO_4$) równym 1:1 oraz 1:2 w reaktorze membranowym podczas symulacji procesu ciągłego. Roztwór modelowy: a – 1 etap zateżnienia MD (1:1), b – 2 etap zateżnienia MD (1:1), c – 1 etap zateżnienia MD (1:2)

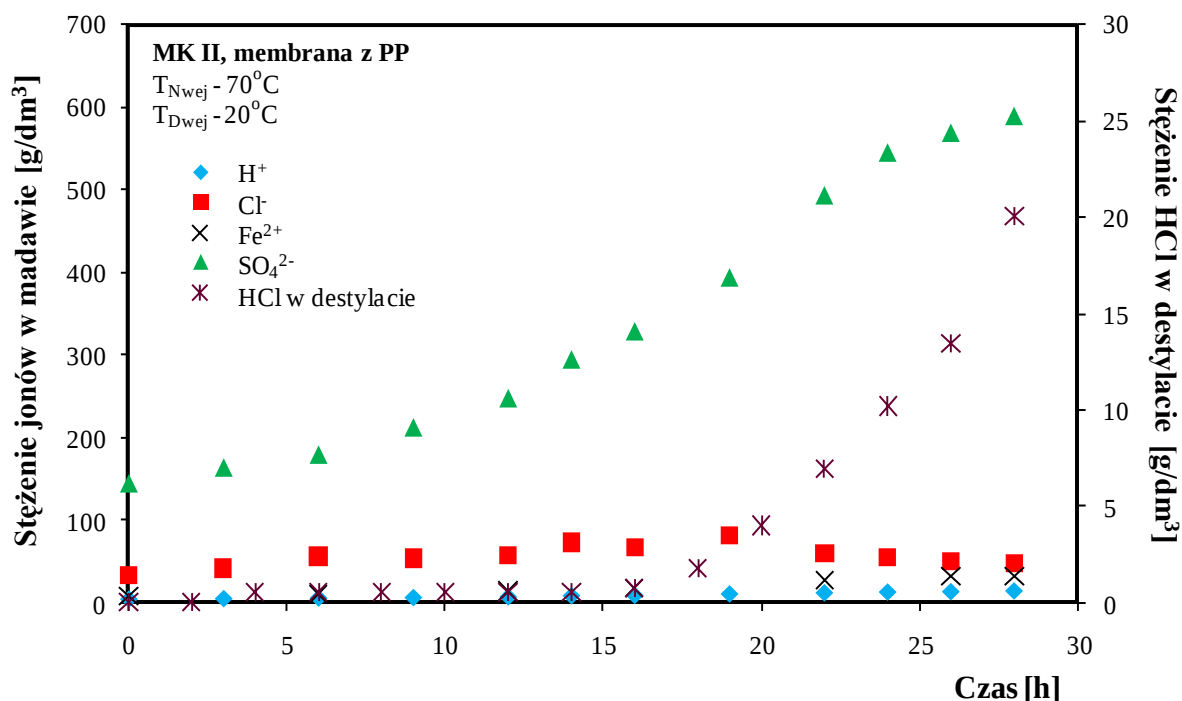
13. ZASTOSOWANIE POHYDROLITYCZNEGO KWASU SIARKOWEGO DO DCMD W MODULE KAPILARNYM

13.1. DCMD ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH POHYDROLITYCZNY H_2SO_4 I HCl

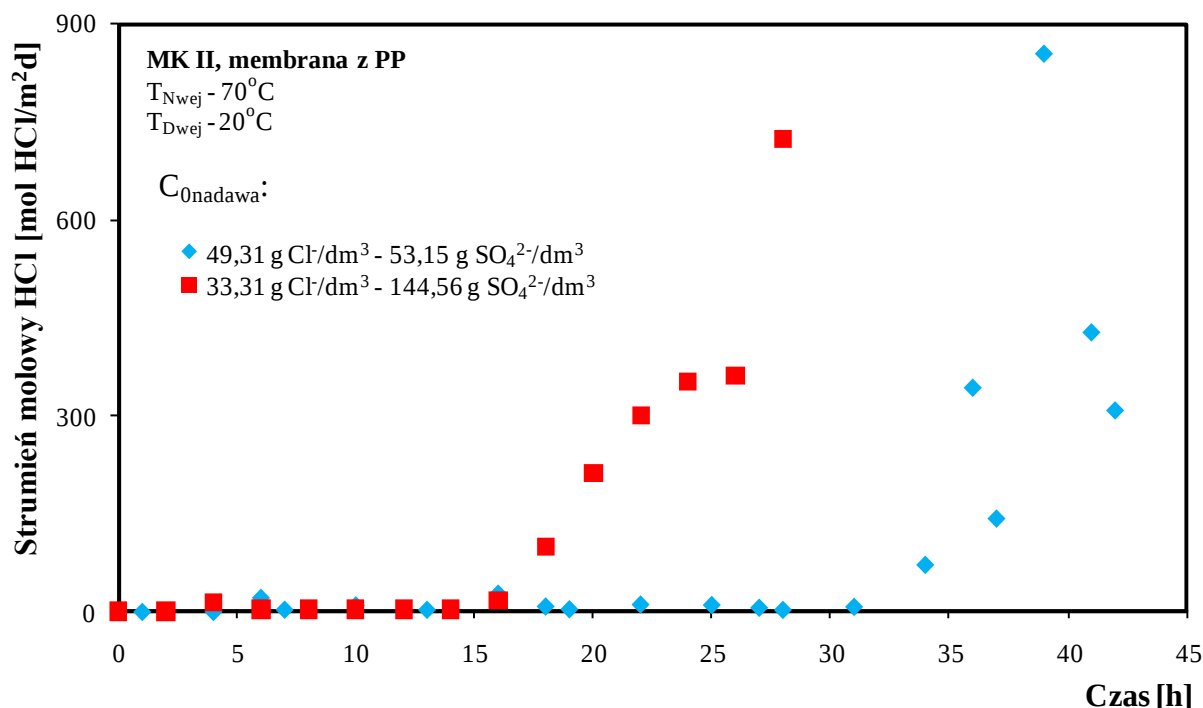
Kwas siarkowy pohydrolityczny powstaje, jako produkt uboczny podczas produkcji bieli tytanowej. Zakłady Chemiczne Police zagospodarowują go do rozkładu surowca fosforowego przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego oraz do otrzymywania siarczanu amonu. Pohydrolityczny kwas siarkowy zawiera około 3,5% mas. Fe_{og} , 2% mas. Mg^{2+} w przeliczeniu na MgO oraz około 0,4% mas. Al^{3+} . Przed przygotowaniem roztworów do badań kwas zdekantowano znad osadu siarczanu tytanu, pozostało w nim 0,16% mas. Ti. Ponieważ w warunkach MD sole nie są przenoszone przez membranę [107] zmiany ich stężenia badano na przykładzie Fe. Celem prac było zbadanie wpływu domieszek w kwasie siarkowym na strumień chlorowodoru przez membranę podczas konwersji oraz na czystość otrzymywanego produktu. Procesy MD prowadzono podobnie jak w przypadku roztworów modelowych, gdzie temperatura nadawy wynosiła $70^{\circ}C$. Zatężanie roztworów zawierających kwas solny i pohydrolityczny kwas siarkowy przedstawiono na rysunkach 61 - 64.



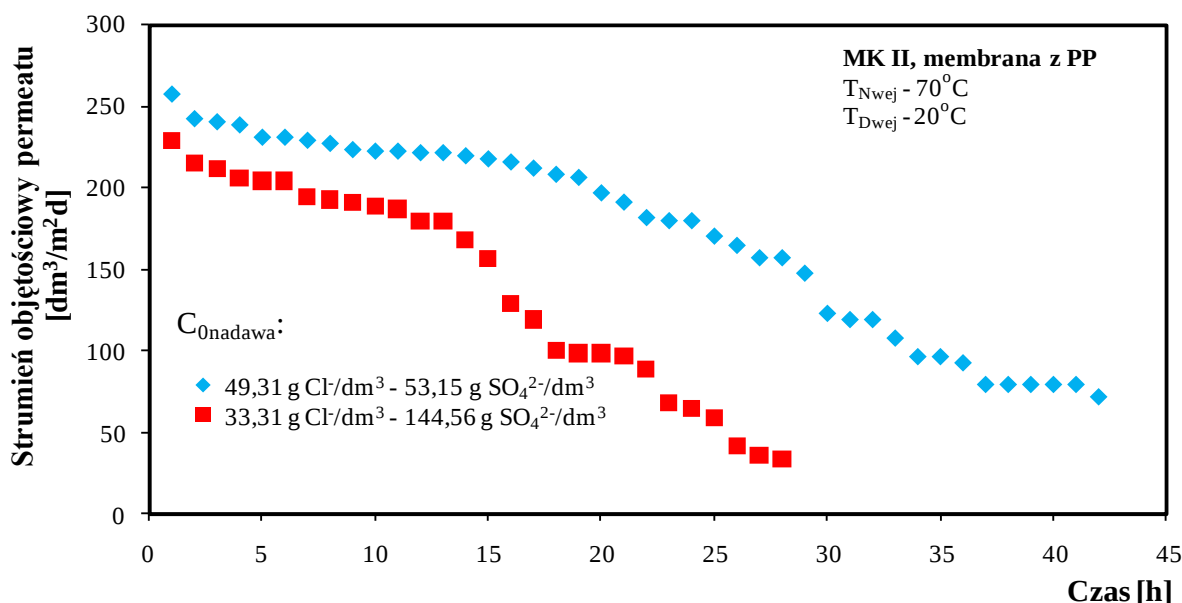
Rysunek 61. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zatężania kwasów solnego i siarkowego pohydrolitycznego metodą DCMD; stężenie początkowe nadawy: $C_{0HCl} / C_{0SO4} = 50 / 50 \text{ g/dm}^3$



Rysunek 62. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżniania kwasów solnego i siarkowego pohydrolitycznym metodą DCMD; stężenie początkowe nadawy: $C_{0HCl} / C_{0SO_4^{2-}} = 33,31 / 144,56 g/dm^3$



Rysunek 63. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę polipropylenową w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module kapilarnym z wykorzystaniem pohydrolitycznego kwasu siarkowego



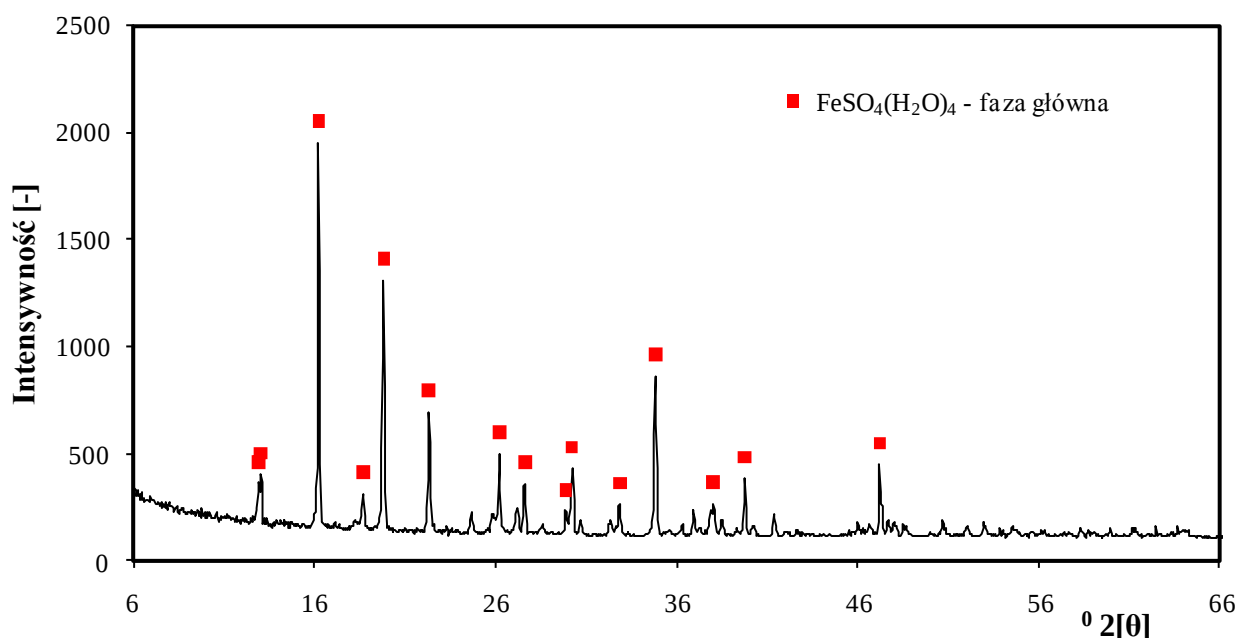
Rysunek 64. Zmiana strumienia permeatu przez membranę podczas DCMD mieszaniny kwasów pohydrolitycznego siarkowego i solnego

Przebieg krzywych na rysunku 60 przedstawiających zmiany stężenia jonów Cl^- , jonów SO_4^{2-} , jonów Fe^{2+} , jonów Fe^{3+} w nadawie wskazuje, że początkowo równomiernie wzrastało stężenie wszystkich składników. W pierwszych godzinach procesu permeat stanowiła czysta woda – przenoszona w formie pary wodnej przez pory PP membrany, wskutek niskiego stężenia poszczególnych jonów w nadawie. Kwas siarkowy oraz sole Fe, jako składniki nielotne, pozostawały w nadawie i ich stopień retencji wyniósł 100 %. Jednakże, gdy stężenia jonów chlorkowych i siarczanowych przekroczyły wartości 51,56 g/dm³ i 67,59, odpowiednio, nastąpił transport HCl przez pory membrany. Od tego momentu stężenie jonów Cl^- w nadawie wzrastało nieco wolniej, wskutek przenoszenia części chlorowodoru przez hydrofobową porowatą membranę. Proces prowadzono do momentu obniżenia jonów chlorkowych po stronie roztworu zasilającego. W miarę wzrostu stężenia składników nadawy strumień molowy HCl ulegał podwyższeniu i wzrósł do wartości 728 mol/m²·d (rysunek 63). W czasie procesu MD stężenie HCl w destylacie wzrosło do 11 g/dm³ (rysunek 61). Od momentu, gdy stężenie HCl w nadawie osiągnęło wartość 147 g/dm³ zaobserwowano obniżanie się jego stężenia wraz ze znacznie szybszym wzrostem stężenia SO_4^{2-} . Porównanie procesu z kwasem pohydrolitycznym z procesem zateżniania roztworu modelowego o składzie początkowym wynoszącym 59 g/dm³ HCl i 57 g/dm³ H_2SO_4 w temperaturze 70°C wykazało przebieg podobny. Obecność pohydrolitycznego kwasu siarkowego i obecnych w nim rozpuszczonych soli obniżała prężność pary wodnej nad

roztworem, czyli miała działanie wysalające. Podobnie jak siarczany, jony Fe^{2+} i Fe^{3+} były całkowicie zatrzymywane w nadawie.

Podwyższenie stężenia początkowego jonów siarczanowych (SO_4^{2-}) (rysunek 62) w nadawie do $144,56 \text{ g/dm}^3$ spowodowało większą prężność chlorowodoru. Zaobserwowano pojawienie się strumienia HCl przez membranę podobnie jak dla roztworu modelowego już w drugiej godzinie procesu, przy stężeniu jonów w nadawie, wynoszącym $163,73 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ oraz $41,49 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$ (rysunek 62). W końcowym etapie strumień molowy HCl wyniósł $723,05 \text{ mol/m}^2\text{d}$. Ze wzrostem stężenia jonów siarczanowych od $144,36$ do $591,3 \text{ g/dm}^3$, strumień objętościowy obniżył się z 207 do $25 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rysunek 64). Spowodowane to było niską prężnością pary wodnej nad roztworem bliskim nasycenia. Stężenie czystego kwasu solnego po stronie destylatu wynosiło 20 g/dm^3 .

Zatężanie roztworu rzeczywistego o początkowym stężeniu $145,26 \text{ g SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$, i $50,6 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$ doprowadziło do wytrącenia się osadu w nadawie i nastąpiło to przy stężeniu zawierającym $589,63 \text{ g SO}_4^{2-}$ i $48,24 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej wykazała, że główną fazą w osadzie był $FeSO_4 \cdot (H_2O)_4$. Wydzielany siarczan żelaza można zagospodarować przy produkcji koagulantów (rysunek 65). Nie zaobserwowano wpływu składników znajdujących się w pohydrolitycznym kwasie siarkowym na proces DCMD w porównaniu z roztworami modelowymi.



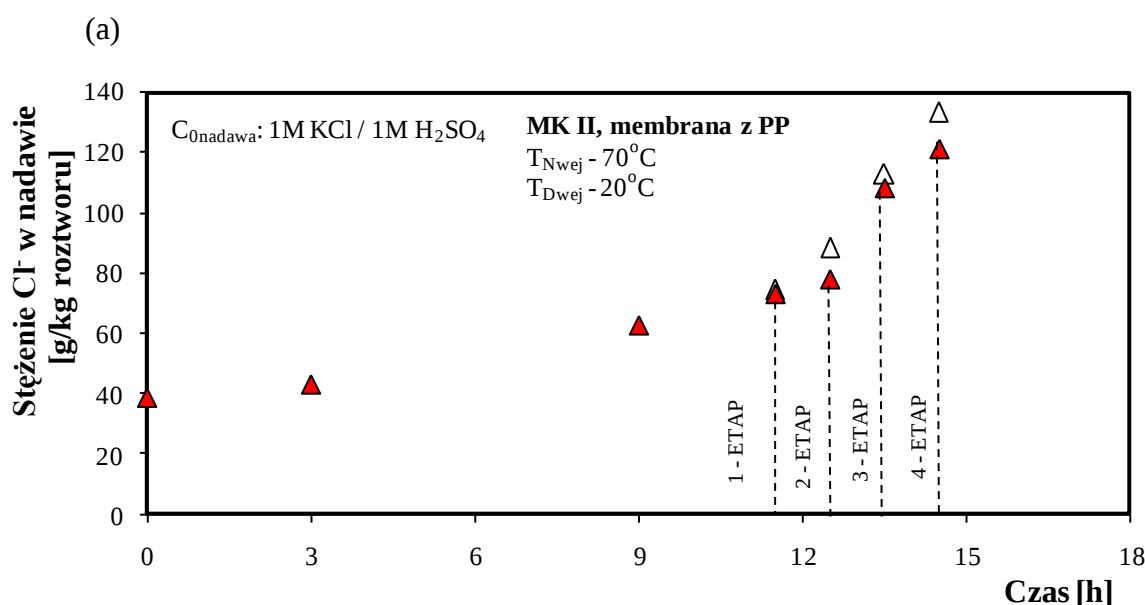
Rysunek 65. Dyfraktogram fazy stałej tworzącej się podczas zatężania metodą DCMD roztworu zawierającej kwas solny i pohydrolityczny kwas siarkowy o początkowym stężeniu równym: $C_{OCl^-} / C_{OSO_4^{2-}} = 33,31 / 144,56 \text{ g/dm}^3$

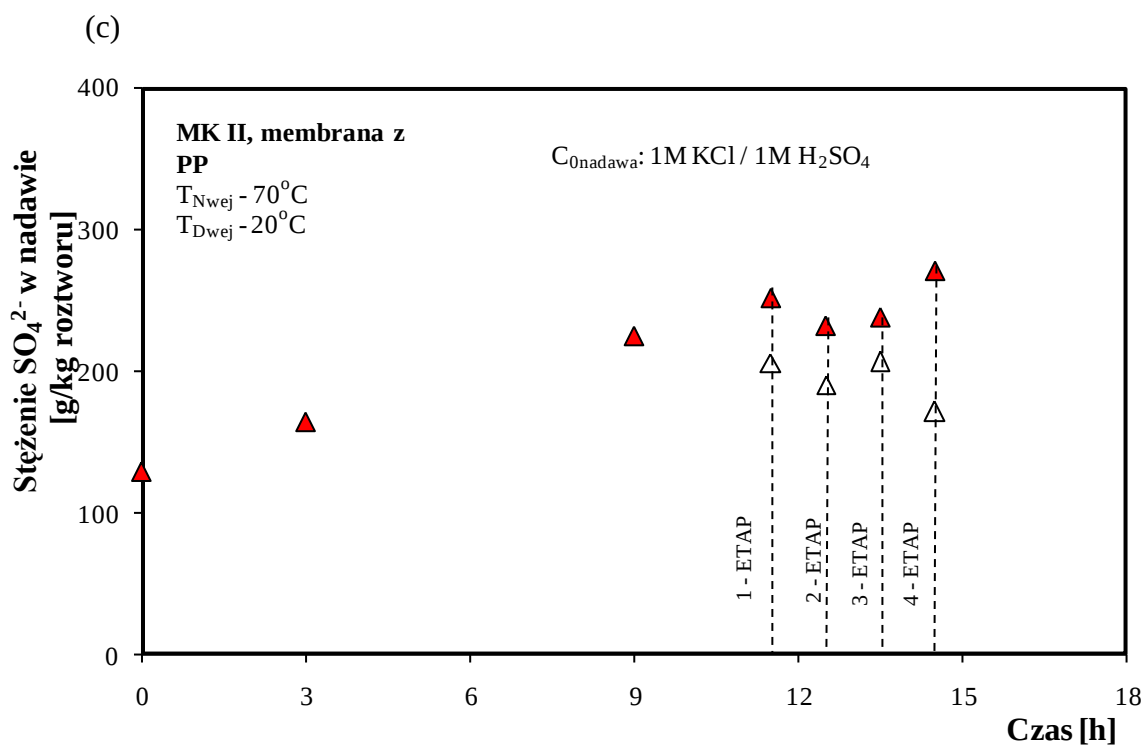
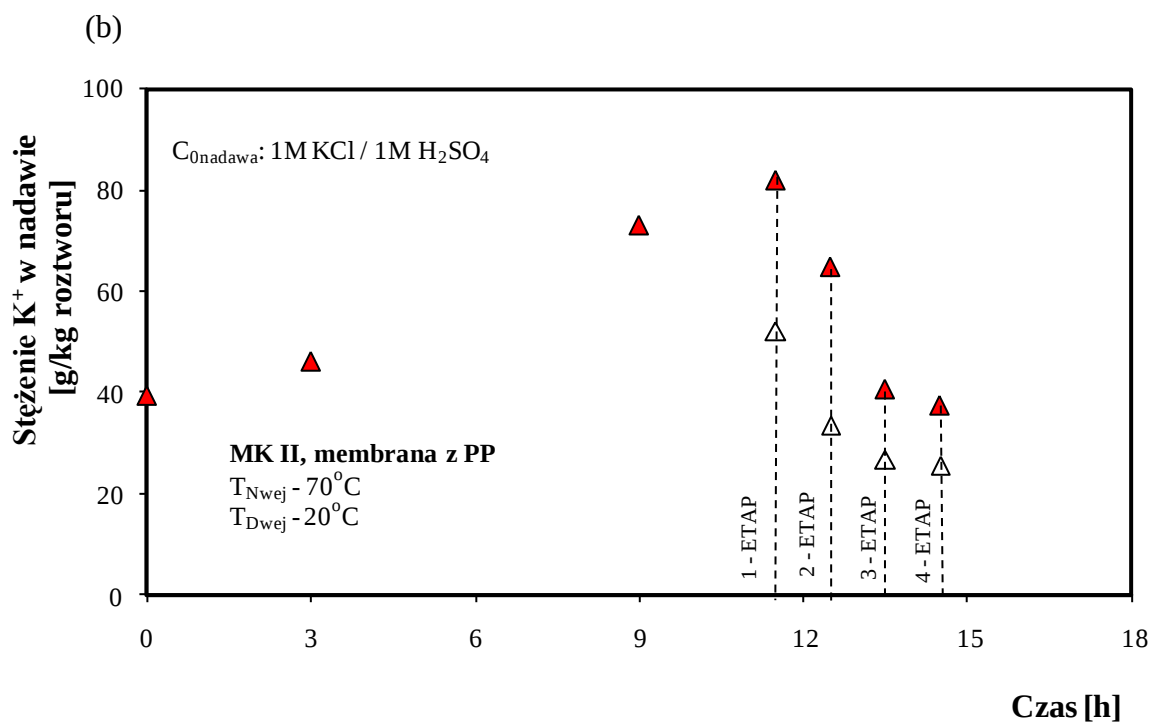
13.2. DCMD ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH POHYDROLITYCZNY H_2SO_4 I KCl W SYSTEMIE SZARŻOWYM

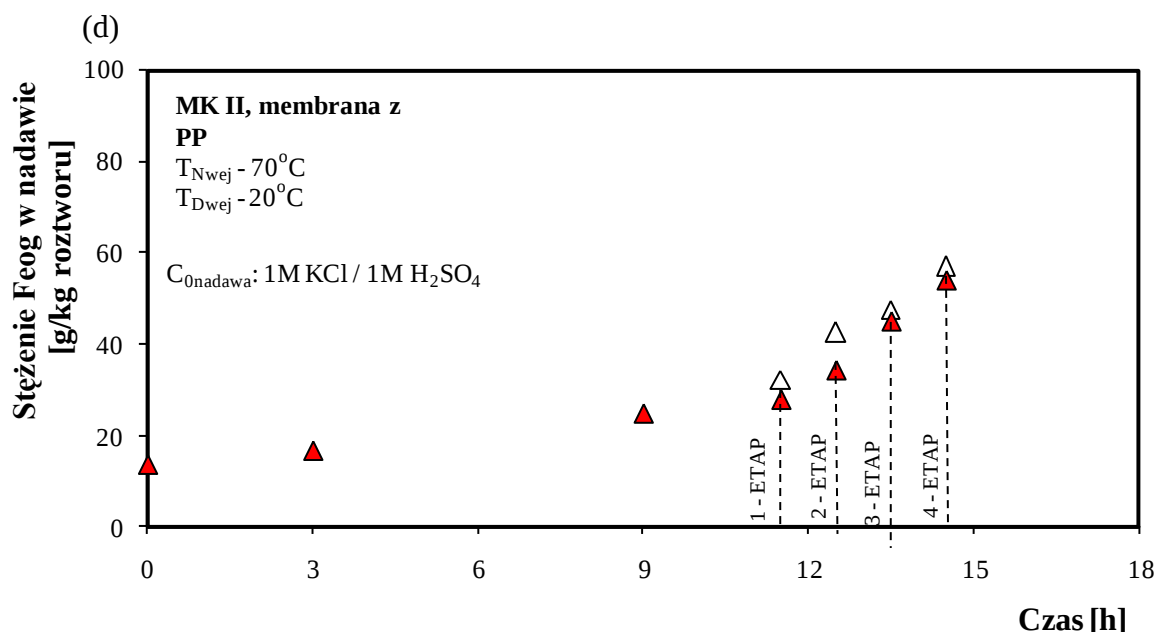
Doświadczenie i wiedzę odnośnie konwersji KCl do $KHSO_4$ i transportu chlorowodoru przez membranę w reaktorze membranowym zespolonym z destylacją membranową w układach modelowych wykorzystano w badaniach konwersji technicznego chlorku potasu stosowanego w Z.Ch. Police. Jako kwas siarkowy wykorzystano kwas pohydrolityczny. Kwas ten zawiera Fe, Mg i Al. Celem prac było zbadanie wpływu domieszek w kwasie siarkowym na strumień chlorowodoru przez membranę podczas konwersji oraz na czystość otrzymywanego produktu.

Proces konwersji KCl z pohydrolitycznym H_2SO_4 przeprowadzono w temperaturze 70°C , do wyczerpania roztworu reakcyjnego. Nadawą były roztwory o początkowych stosunkach molowych KCl/ H_2SO_4 równych: 1:1, 1:1,25 oraz 1:2. Masa początkowa nadawy wynosiła 3000g. Początkowa masa wody w destylacie wynosiła każdorazowo 500g. Analogicznie jak poprzednio, proces konwersji prowadzono do momentu wykrystalizowania osadu w próbce nadawy pobranej do analizy, ochłodzonej do temperatury pokojowej. Po odsączeniu fazy stałej roztwór macierzysty zwracano do procesu MD. Po czterokrotnym uzyskaniu krystalicznego produktu w zbiorniku nadawy pozostało zbyt mało roztworu do wypełnienia instalacji. W wyniku procesu konwersji wydzieliał się produkt nielotny – $KHSO_4$ oraz lotny – HCl, który razem z parą wodną dyfundował przez pory membrany PP i rozpuszczał się w destylacie.

Na rysunku 66 a – d przedstawiono przebieg zmian stężenia składników w roztworze reakcyjnym, zawierającym początkowo reagenty w stosunku molowym 1:1.







Rysunek 66. Zmiana stężenia składników w roztworze reakcyjnym podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym (Δ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu fazy stałej)

Przeprowadzone badania wykazały, że podczas destylacji membranowej jony obecne w roztworze reakcyjnym jak: K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Al^{3+} i Fe_{og} były całkowicie zatrzymywane przez membranę. Ich stopień retencji wynosił 100%. Stąd jak w poprzednich doświadczeniach, H_2SO_4 i jego zanieczyszczenia oraz jony K^+ były ciągle zateżane. Spośród zanieczyszczeń kwasu pohydrolitycznego analizowano zmiany stężenia żelaza, ponieważ inne sole były w mniejszych stężeniach, a ponadto ich zmiany podczas MD były analogiczne do zmian jonów Fe. Stężenie siarczanów (składowe kwasu i soli) podczas procesu MD wzrosło bardzo szybko, rysunek 66 c, i w stanie bliskim nasycenia wynosiło 233,46 g/kg roztworu. Po ochłodzeniu i wydzieleniu fazy stałej obniżyło się do 177,69 g/kg roztworu. Roztwór macierzysty zateżano nadal. Fazę stałą wydzielono 4 –krotnie.

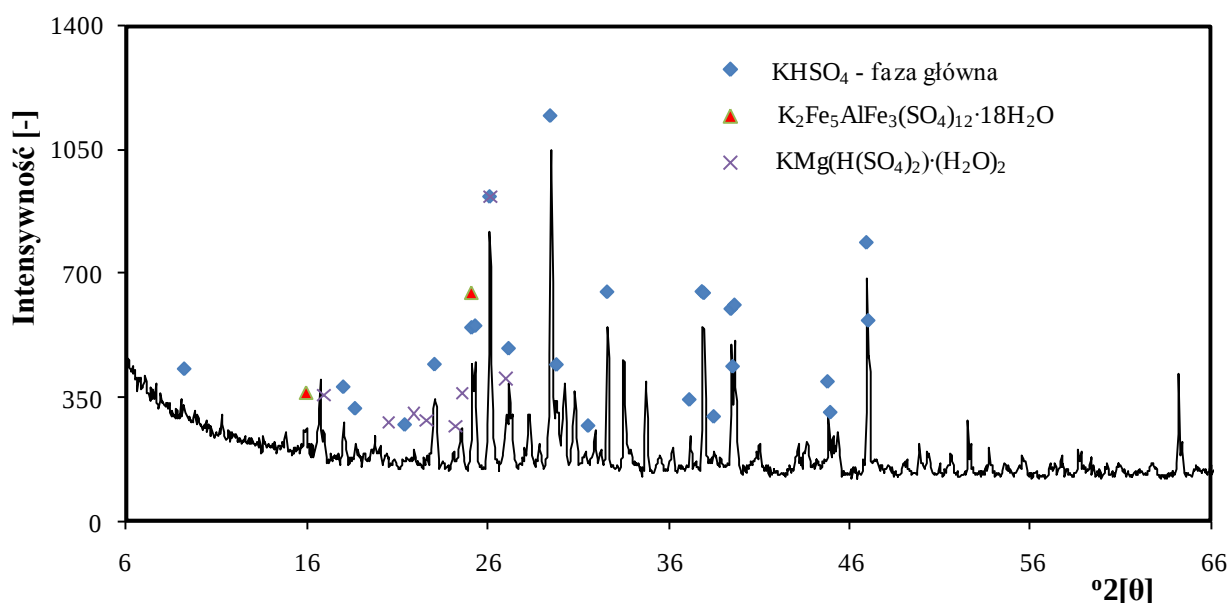
Na rysunku 65 b przedstawiono zmiany stężenia jonów K^+ , ich stężenie obniżało się znacznie w czasie wydzielania fazy stałej i było coraz to niższe na początku kolejnych etapów zateżania. Stężenie Fe_{og} w nadawie ciągle rosło, co wskazuje, że jony te nie występowały w wydzielanej fazie stałej lub występowały w niewielkich ilościach (w wyniku zaokludowania roztworu reakcyjnego). Stężenie Fe_{og} w nadawie rosło od 13,48 do 61,33 g/kg roztworu (rysunek 66 d). W tabeli 1 przedstawiono udział zanieczyszczeń pochodzących od pohydrolitycznego kwasu siarkowego w wodorosiarczanie potasu wydzielonym w poszczególnych etapach. Analiza przeprowadzona metodą ICP (tabela 10) i dyfrakcji

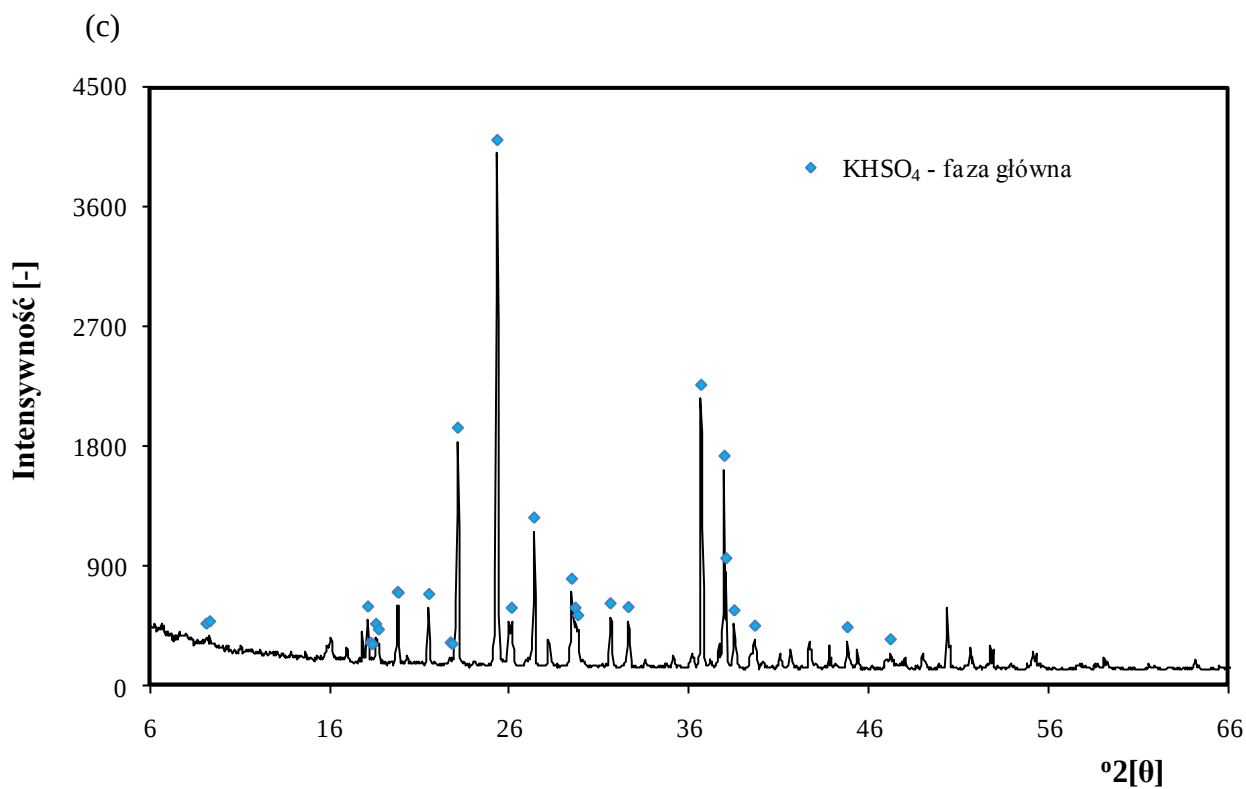
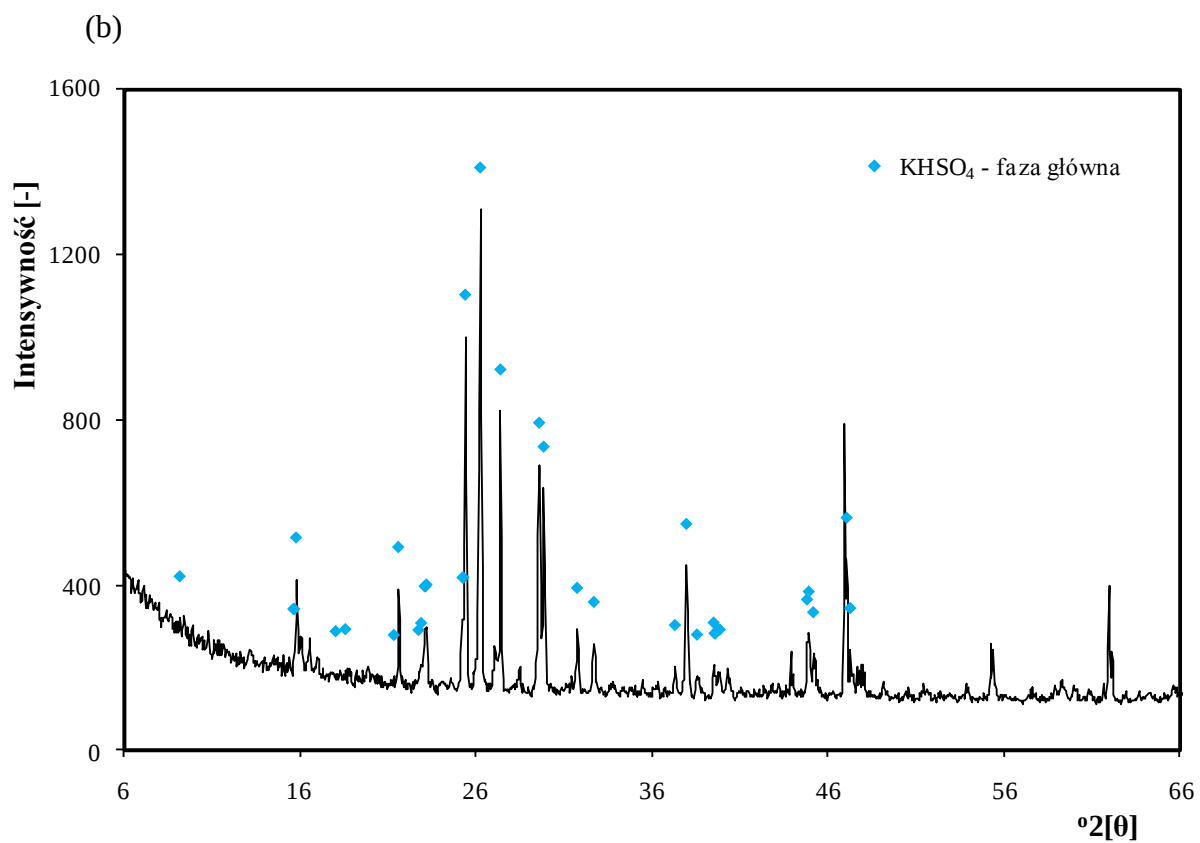
rentgenowskiej wykazała, że faza stała wydzielona w etapach I-IV była wodorosiarczanem potasu z niewielkimi ilościami soli złożonych Mg i Fe (rysunek 67 a - d).

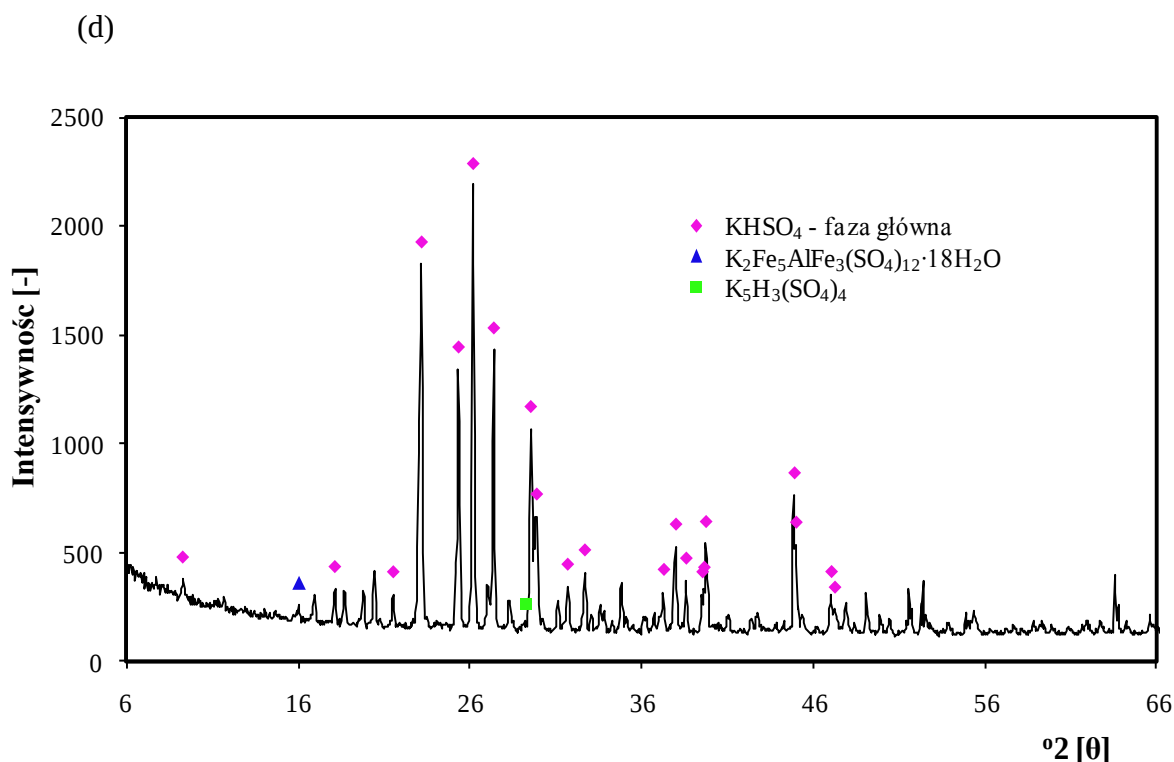
Tabela 10. Udział zanieczyszczeń w $KHSO_4$ wydzielonym podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w etapach zateżniania roztworu reakcyjnego i dla różnych stosunków molowych reagentów

Stosunek reagentów w nadawie (KCl:H ₂ SO ₄)		Udział zanieczyszczeń w fazie KHSO ₄ [%wag]		
		Fe _{og}	Mg ²⁺	Al ³⁺
1:1	I etap MD	1,29	0,18	0,02
	II etap MD	0,33	0	0
	III etap MD	0,45	0	0
	IV etap MD	0,85	0	0,040
1:1,25	I etap MD	1,29	0,14	0
	II etap MD	0,31	0	0
	III etap MD	0,5	0,01	0
	IV etap MD	1,22	0,09	0
	V etap MD	10,91	0,16	0
1:2	I etap MD	0,74	0,1	0
	II etap MD	6,9	0	0
1:1 (symulacja procesu ciągłego)	I etap MD	0,9	0	0
	II etap MD	0,4	0	0
	III etap MD	0,1	0	0
	IV etap MD	0,1	0	0

(a)

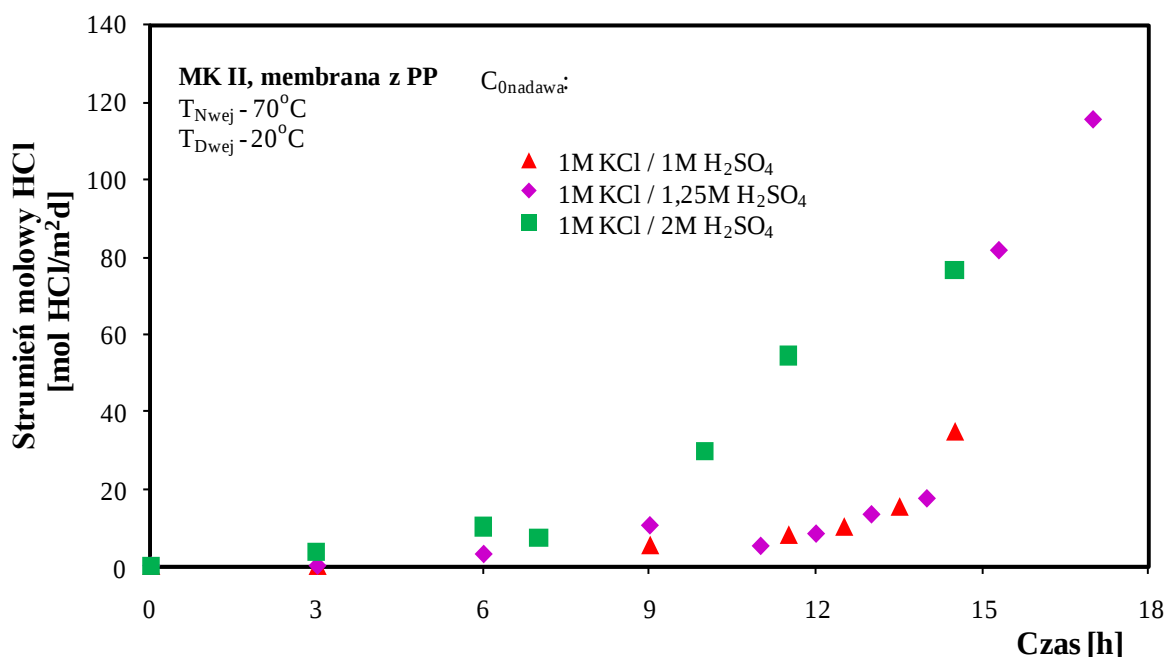




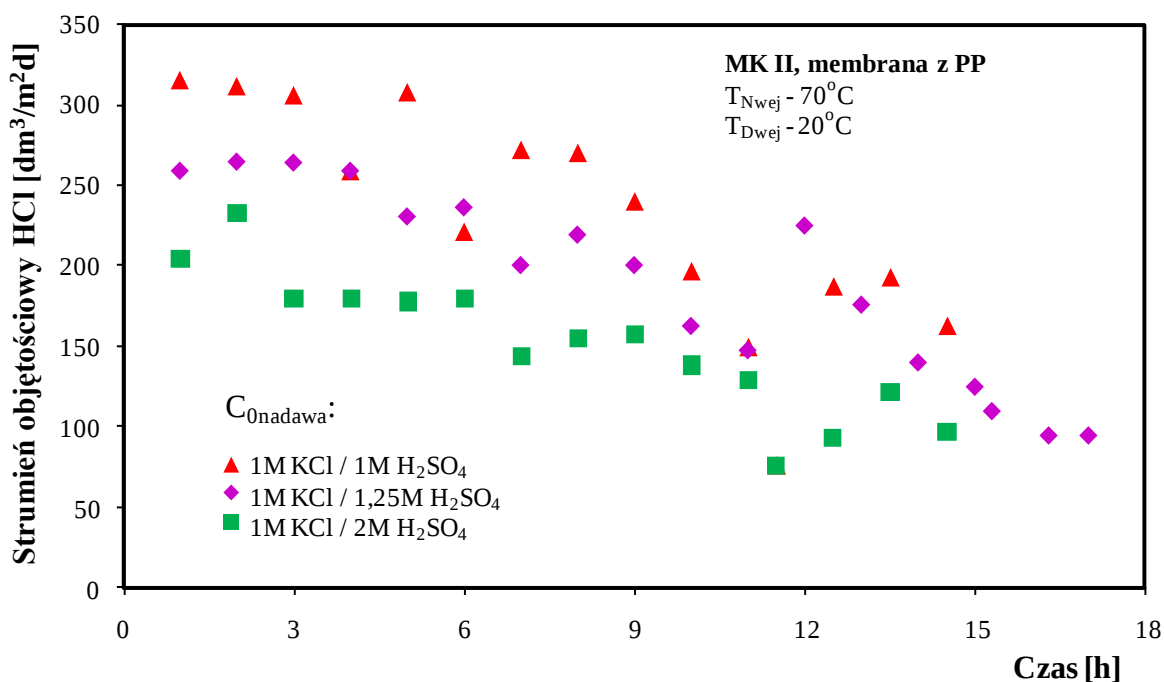


Rysunek 67. Dyfraktogramy fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl pohydrolitycznym kwasem siarkowym w reaktorze membranowym; a – 1 etap załężania MD, b – 2 etap załężania MD, c – 3 etap załężania MD, d – 4 etap załężania MD

Zmiany stężenia chlorków w roztworze podczas konwersji KCl do $KHSO_4$ (rysunek 62 a) były mniejsze niż zmiany K^+ i SO_4^{2-} , ponieważ następowało przenoszenie powstającego chlorowodoru przez membranę, jednak stężenie ich ciągle rosło, co wynikało z niewielkiego w tych warunkach strumienia HCl przez membranę. Przenoszenie HCl przez membranę wskazuje pośrednio na postęp konwersji KCl do $KHSO_4$. Jednocześnie wskazuje na wielkość ciśnienia cząstkowego HCl nad roztworem. Mimo stosunkowo niskiego stężenia kwasu solnego w nadawie, ciśnienie to było wystarczające, żeby następował transport przez membranę, co wynika z wysalającego działania kwasu siarkowego i soli obecnych w roztworze (zmniejszając rozpuszczalność chlorowodoru). Strumień HCl wzrósł do $35,01 \text{ mol/m}^2\text{d}$ (rysunek 68). Strumień objętościowy obniżył się od $185,2$ do $68,0 \text{ dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ (rysunek 69) i był mniejszy niż dla układu modelowego.



Rysunek 68. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym przy zastosowaniu pohydrolitycznego kwasu siarkowego; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów

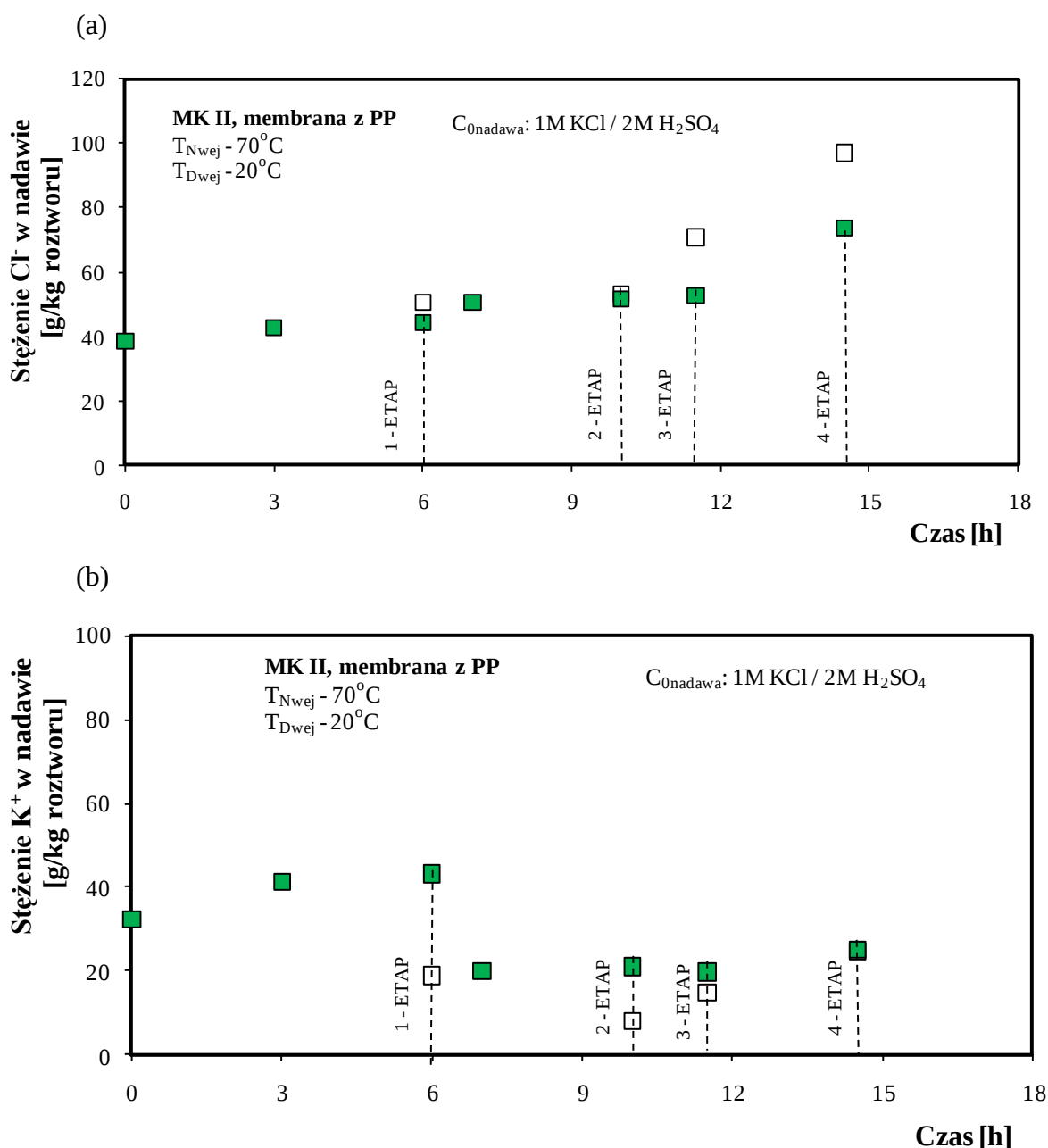


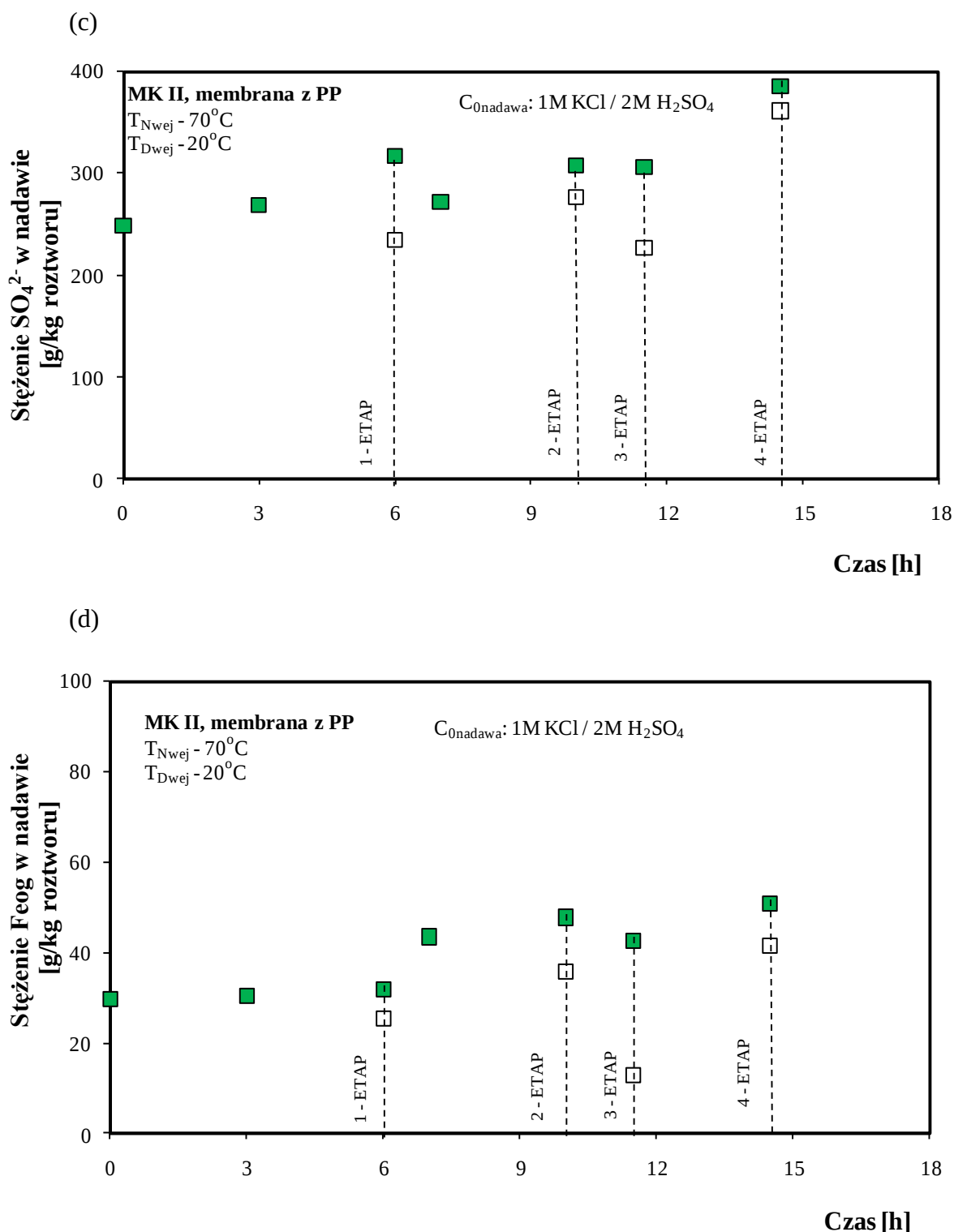
Rysunek 69. Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym przy zastosowaniu pohydrolitycznego kwasu siarkowego; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów, system szarżowy

W procesie przeprowadzonym dla stosunku reagentów 1:1,25 podobnie jak w układzie modelowym stężenie siarczanów rosło wolniej, natomiast wytrącanie fazy stałej wskutek

nadmiaru kwasu następowało szybciej, w 9 godzinie procesu. W czterech pierwszych etapach zateżniania faza stała była praktycznie czystym wodorosiarczanem potasu z niewielkimi domieszkami soli złożonych. W piątym etapie pojawiły się sole złożone, zawierające składniki kwasu pohydrolitycznego; główną fazą był $FeSO_4 \cdot H_2O$, a $KHSO_4$ występował w niewielkiej ilości, tabela 10. Strumień molowy chlorowodoru przez membranę wzrastał do 115,76 moli HCl/m^2d .

Jednomolowy nadmiar kwasu w stosunku do HCl jeszcze bardziej przyspieszył proces wytrącania fazy stałej. Zmiany stężenia składników nadawy przedstawiono na rysunku 70 a - d.

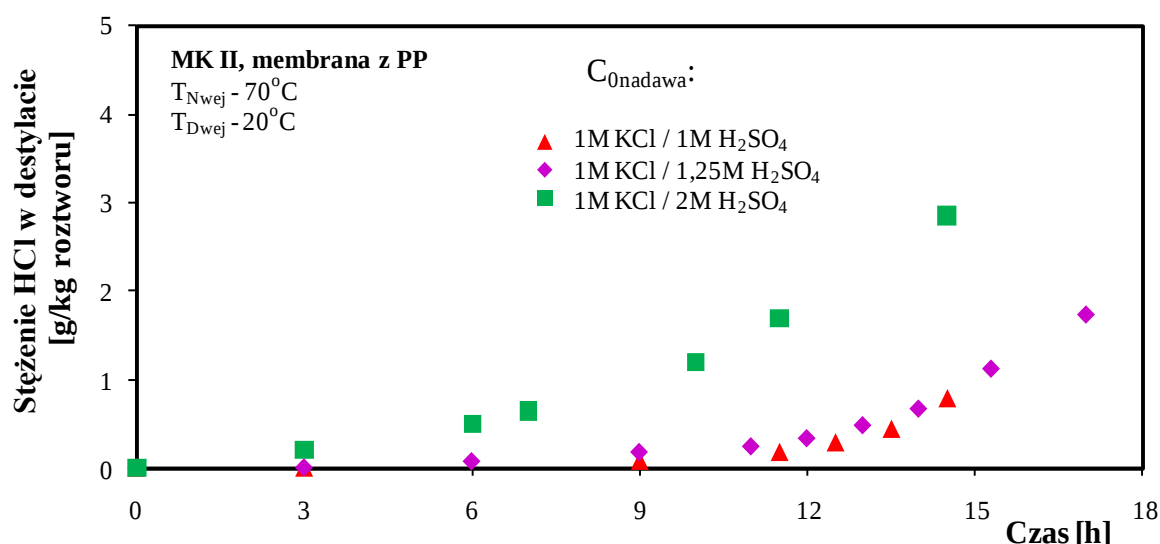




Rysunek 70. Zmiana stężenia składników w roztworze reakcyjnym podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym, molowy stosunek reagentów 1:2 ($\square$ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)

Przebieg krzywych wskazuje, że zmiany stężenia jonów potasu, żelaza, i siarczanów zachodziły wolniej. Szczególnie stężenie chlorków rosło znacznie wolniej w porównaniu z poprzednimi procesami, mimo ciągłego zateżnienia. Było to spowodowane przenoszeniem

chlorowodoru przez membranę wobec dużego stężenia substancji rozpuszczonych. Strumień molowy chlorowodoru wzrósł do 76,5 moli HCl/m²d w czasie trwania procesu. Wobec tak wysokiego nadmiaru kwasu pohydrolitycznego w roztworze reakcyjnym wzrosło również stężenie domieszek. W pierwszym etapie stężenia jonów żelaza i potasu były porównywalne, a po wytrącaniu fazy stałej stężenie jonów żelaza obniżyło się. Spowodowane to było wytrąceniem w 1 i 2 etapie fazy stałej zawierającej głównie KHSO₄ z niewielką domieszką soli złożonych. W osadzie z 3 i 4 etapu zateżnienia główną fazą był FeSO₄. W wyniku konwersji wydzielono w 1 i 2 etapie 505,35 g fazy stałej, a w 3 i 4 etapie – 185,05 g. Ze wzrostem stosunku molowego reagentów i stężenia składników w nadawie rósł strumień molowy HCl przez membranę i stężenie powstającego kwasu solnego w destylacie – 2,85 g/kg roztworu, rysunek 71.



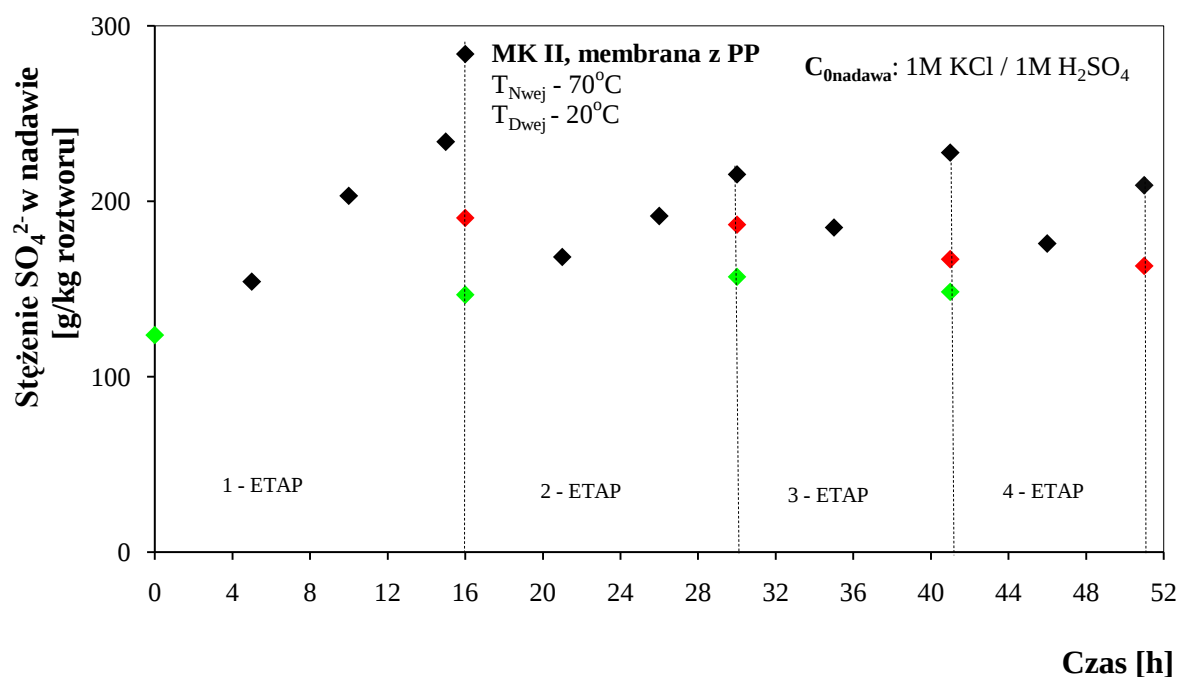
Rysunek 71. Zmiany składu strumienia chlorowodoru przez membranę w reaktorze membranowym podczas konwersji KCl z pohydrolitycznym kwasem siarkowym

Powstający kwas solny był wysokiej czystości, ale jego stężenie było niskie w stosunku do procesów, gdzie wykorzystywano roztwory modelowe. Badania przeprowadzone w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie badania wykazały, że można go zateżyć destylacją membranową do 16%. Strumień objętościowy zmieniał się granicach od 204 do 96 dm³/m²d (rysunek 69).

13. 3. DCMD ROZTWORÓW ZAWIERAJĄCYCH POHYDROLITYCZNY H_2SO_4 I KCl W SYSTEMIE CIĄGŁYM

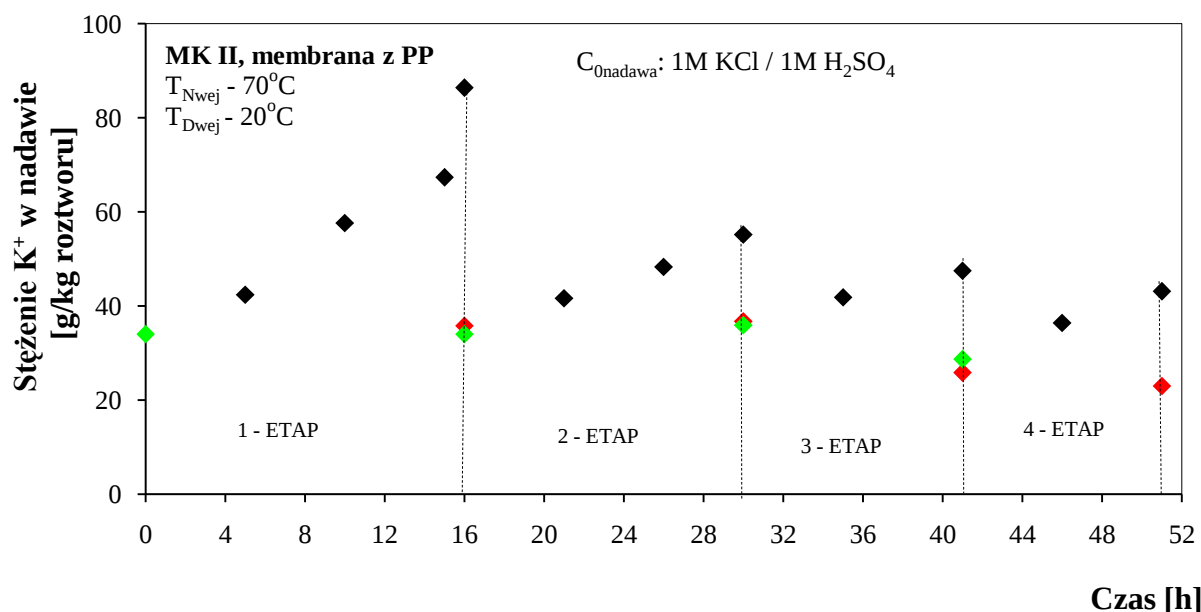
Ostatnie badania związane z bezpośrednią kontaktową destylacją membranową dotyczyły zastosowania pohydrolitycznego kwasu siarkowego do symulacji procesu ciągłego przy użyciu MD.

Nadawą były roztwory o początkowym stosunku molowym KCl: H_2SO_4 jak 1 do 1. Masa początkowa roztworu wynosiła 4000 g. Po wydzieleniu fazy stałej nadawę uzupełniano świeżym roztworem do masy początkowej. Destylat stanowiło 500 g wody destylowanej. Temperatura nadawy na wejściu do modułu wynosiła 70°C , a permeatu 20°C . Wszystkie jony oprócz chlorków i jonów wodorowych były zatrzymywane po stronie nadawy i ulegały ciągłemu zateżnieniu w roztworze reakcyjnym. Przez pory membrany przenoszone były jak poprzednio para wodna i chlorowódor tworzący się w reakcji. Stan bliskiego nasycenia roztworu został osiągnięty szybciej niż dla roztworu modelowego. Stężenie siarczanów w stanie nasycenia było niższe niż w układzie modelowym. Po wytrąceniu fazy stałej ich stężenie wynosiło każdorazowo około 175 g/kg roztworu, (rysunek 72).



Rysunek 72. Zmiana stężenia jonów siarczanów podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym z okresowy uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu fazy stałej; ◆ - stężeniu jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)

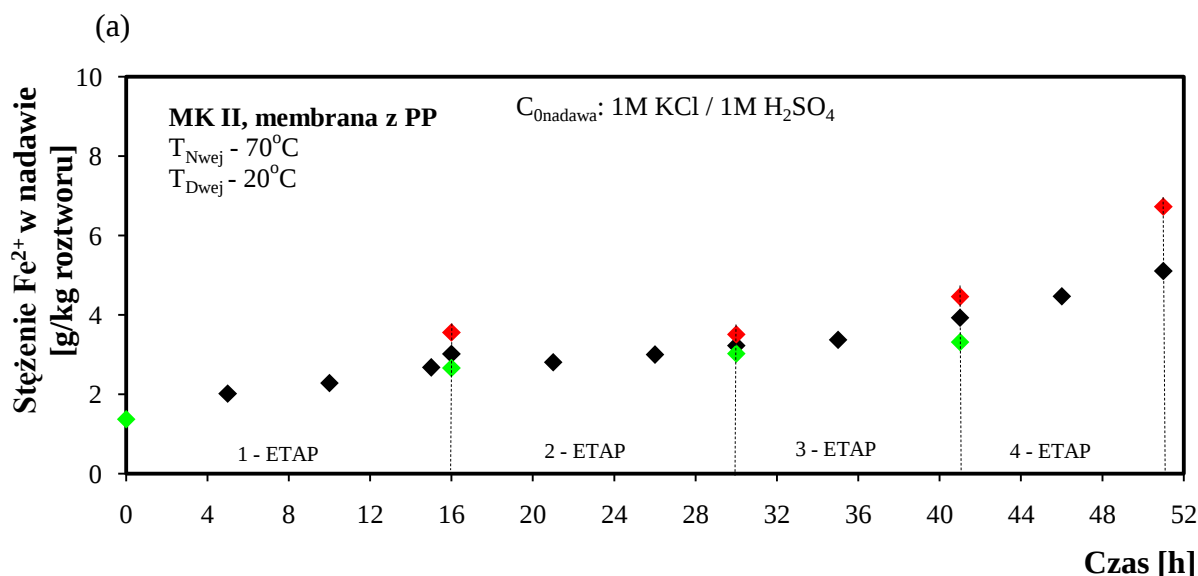
Stężenie jonów potasu po wytrącaniu fazy stałej było niższe niż dla procesu ciągłego z zastosowaniem roztworu modelowego i wynosiło każdorazowo około 30 g/kg roztworu (rysunek 73).

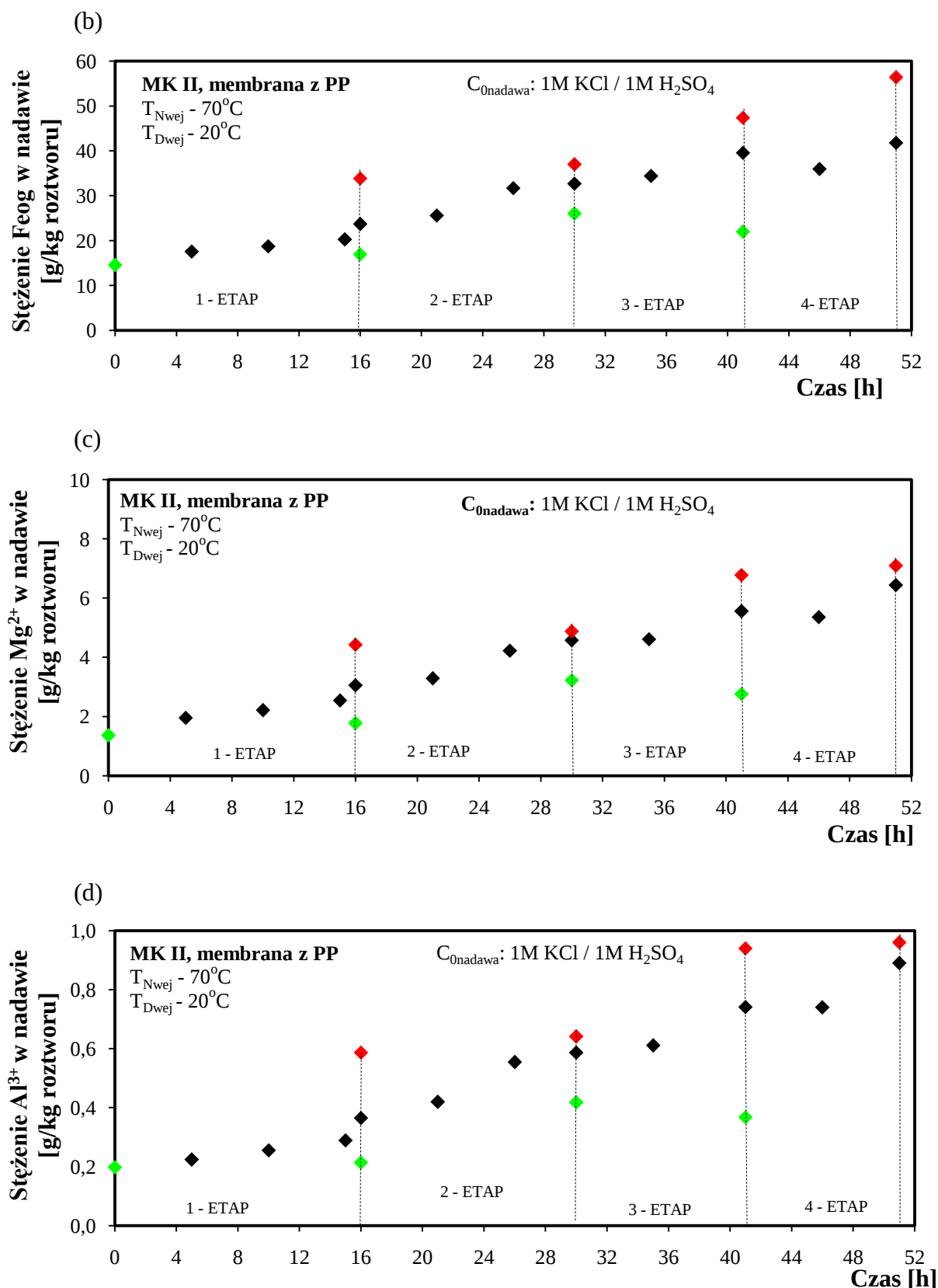


Rysunek 73. Zmiana stężenia jonów potasu podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym z okresowy uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu;

♦ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)

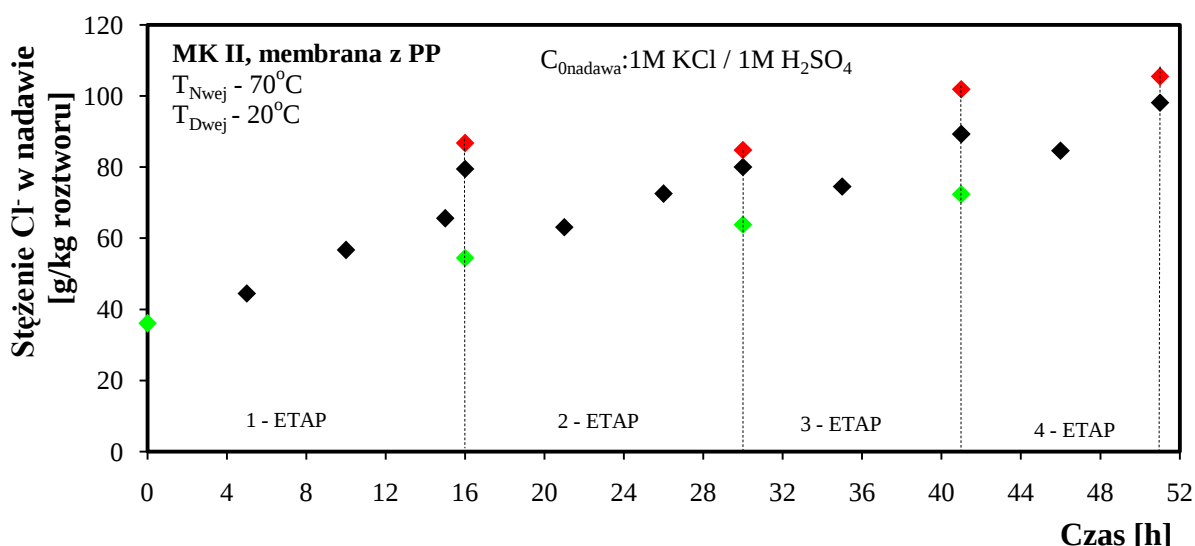
Tak jak w układzie modelowym, po uzupełnieniu roztworu reakcyjnego świeżym roztworem, stężenie składników obniżało się. Rozpuszczone sole w kwasie pohydrolitycznym również zataczały się, jak pokazano na przykładzie jonów żelaza II i ogólnego oraz magnezu i glinu (rysunek 74 a - d).



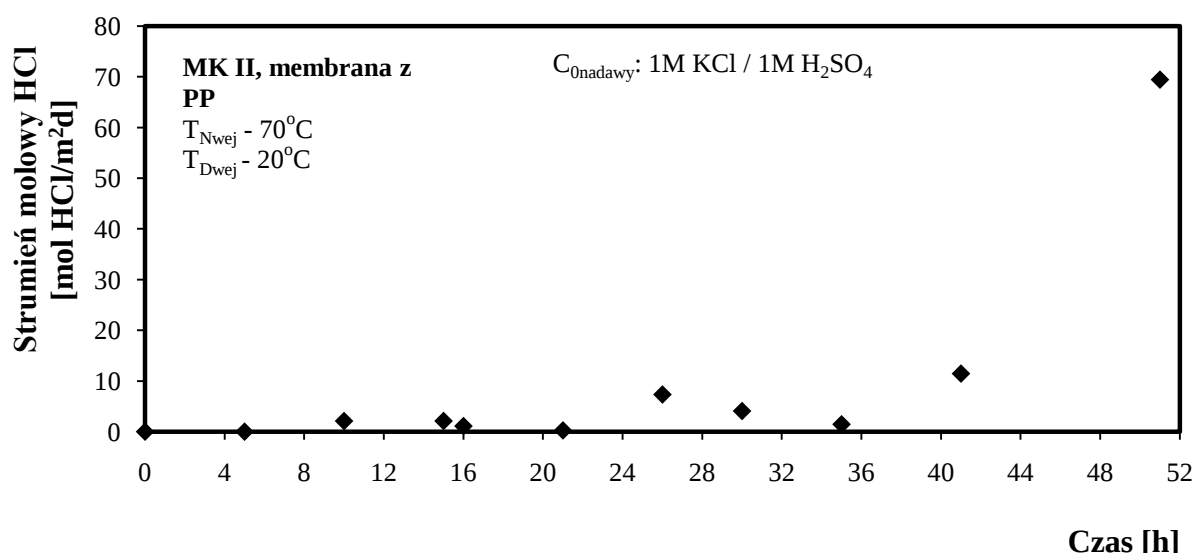


Rysunek 74. Zmiana stężenia jonów metali występujących w pohydrolitycznym kwasie siarkowym podczas konwersji KCl z kwasem w reaktorze membranowym z okresowym uzupełnianiem świeżym roztworem; stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ♦ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)

Stężenia ich były zbyt niskie by, nastąpiła ich krystalizacja podczas konwersji. Faza stała wydzielana w poszczególnych etapach zawierała niewielkie ilości zanieczyszczeń zawartych w kwasie pohydrolitycznym, jak pokazała analiza chemiczna osadów (tabela 10). Stężenie chlorków w roztworze rosło (rysunek 73), a strumienia chlorowodoru był niższy niż w układzie modelowym, który w końcowym etapie osiągnął wartość $69,4 \text{ mol/m}^2\text{d}$, rysunek 76, a maksymalne stężenie kwasu solnego po stronie destylatu wyniosła $0,6 \text{ g/kg}$ roztworu.

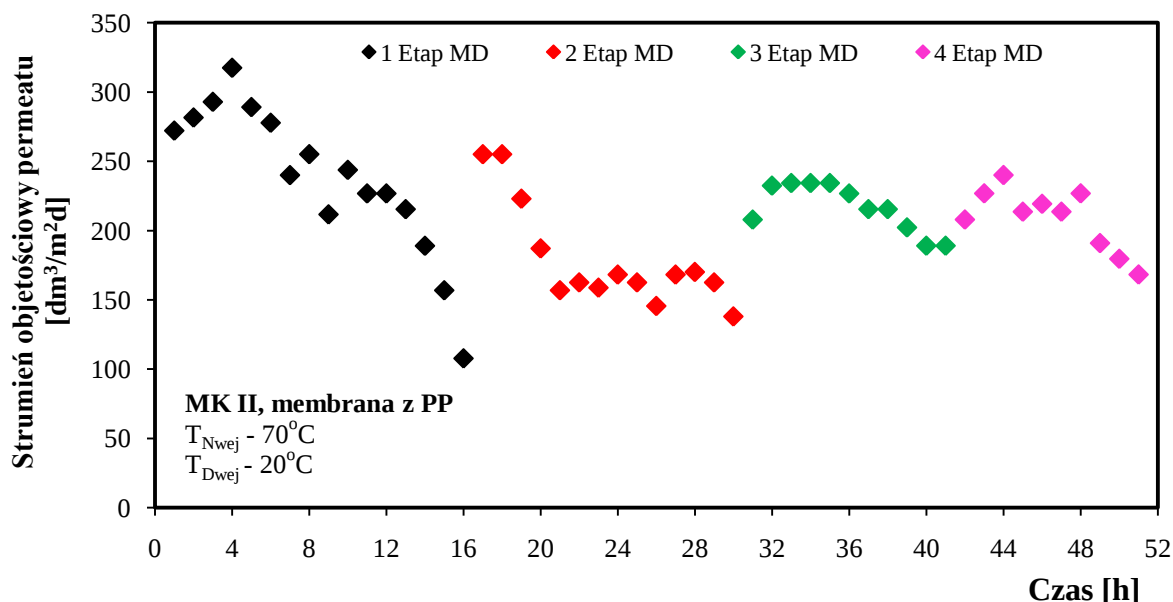


Rysunek 75. Zmiana stężenia jonów chlorkowych podczas konwersji KCl z kwasem siarkowym w reaktorze membranowym z okresowym uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ◆ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)



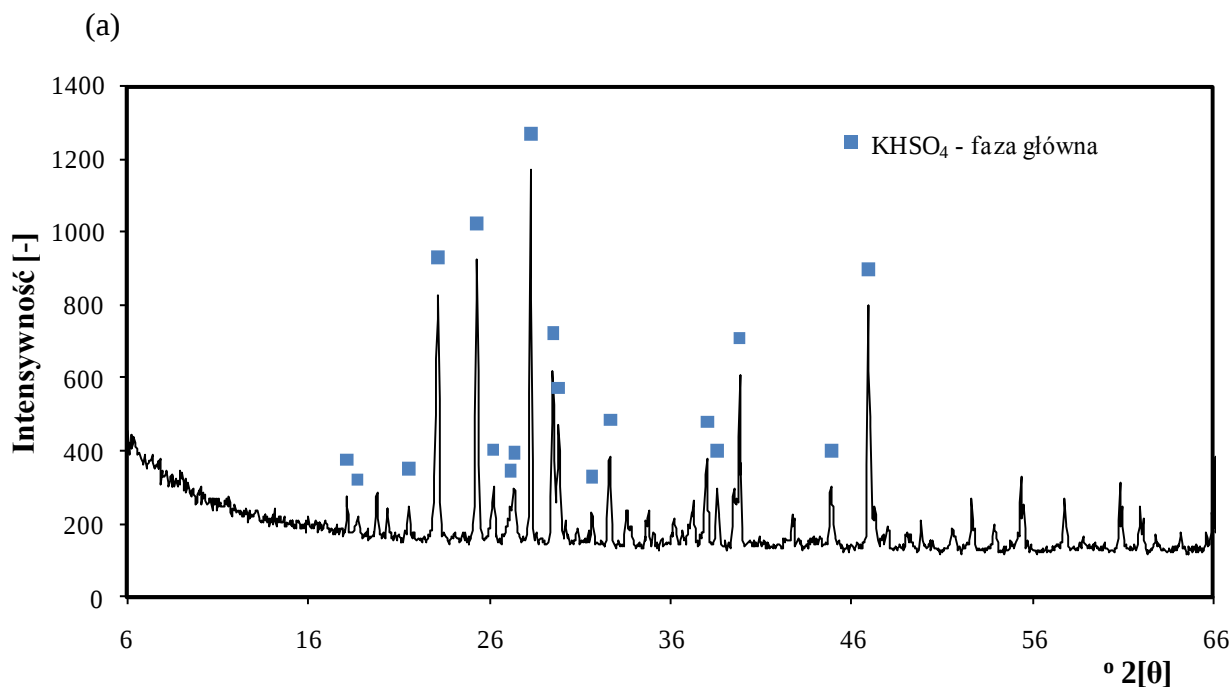
Rysunek 76. Strumień molowy chlorowodoru przez membranę podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym z okresowym uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1

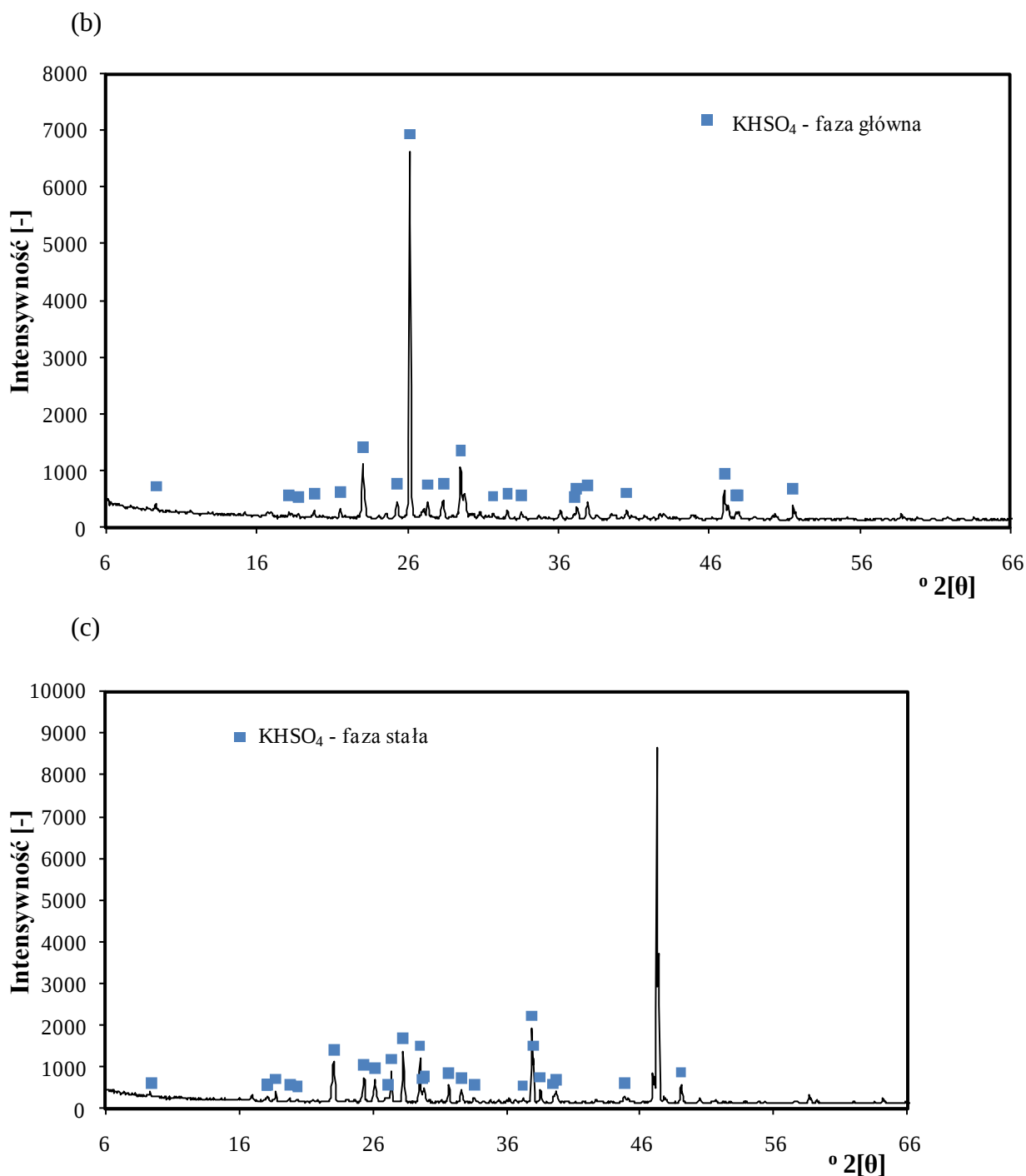
Niski strumień HCl związany był ze składem nadawy. Stężenie jonów wskutek okresowego wytrącania i uzupełnienia świeżym roztworem było niższe niż w układzie szarżowym. W czasie procesu strumień objętościowy obniżał się ze wzrostem stężenia składników od 272,13 do 162,18 $\text{dm}^3/\text{m}^2\text{d}$ i podwyższał po dodaniu świeżej nadawy (rysunek 77).



Rysunek 77. Zmiany strumienia permeatu podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o składzie początkowym równym 1 M KCl i 1 M H_2SO_4

W czasie procesu w wydzielonych fazach stałych fazą główną był wodorosiarczan potasu (rysunek 78 a - c).





Rysunek 78. Dyfraktogramy fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl kwasem siarkowym o początkowym stosunku molowym reagentów równym 1:1 ($KCl:H_2SO_4$) w reaktorze membranowym podczas symulacji procesu ciągłego w roztworze rzeczywistym; a – 1 etap załężania MD, b – 2 etap załężania MD, c – 3 etap załężania MD

Rysunek 79 i tabela 11 przedstawiają wydajność wydzielania fazy stałej z roztworu macierzystego zależną od stosunku molowego reagentów i sposobu prowadzenia procesu konwersji. Do analizy wydajności wzięto pod uwagę tylko te fazy stałe, gdzie główną był wodorosiarczan potasu. W badaniach, gdzie wykorzystano roztwory modelowe w systemie

szarżowym, wykazano, że nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do chlorku potasu zwiększa wydajność wydzielania fazy stałej. Podczas konwersji w układzie modelowym prowadzonej w systemie ciągłym efektywność wykorzystania potasu w wydzielonej fazie stałej była niższa niż w systemie szarżowym. W miarę wzrostu stosunku molowego reagentów wydajność wynosiła odpowiednio 15, 25, 32%. Wynikało to z okresowego rozcieńczania stężenia reagentów w mieszaninie reakcyjnej.

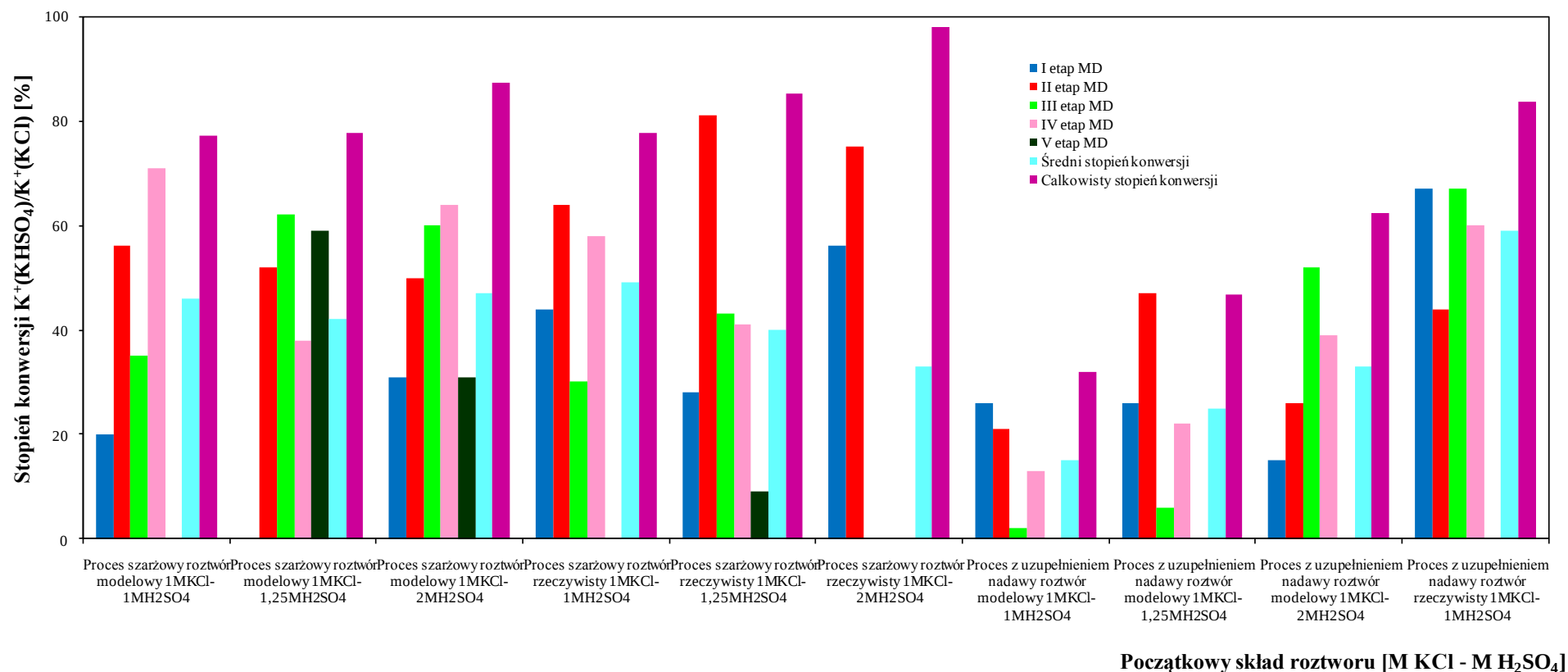
W roztworach rzeczywistych w systemie szarżowym efektywności malały wraz ze wzrostem stężenia początkowego kwasu siarkowego. W przypadku, gdzie stosunek reagentów wchodzących w skład procesu konwersji wynosił 1:1, stężenie substancji przeszkadzających było na tyle niskie, że nie występowało ich współwytrącanie z $KHSO_4$. Natomiast w procesie prowadzonym z uzupełnianiem mieszaniny świeżą nadawą, gdy stosunek reagentów wynosił 1:1, wydajność fazy stałej zawierającej $KHSO_4$ wyniosła 59%. Wydzielona faza stała zawierała praktycznie czysty produkt.

Tabela 11. Wpływ stosunku molowego reagentów i rodzaju prowadzenia procesu na ilość wydzielonego osadu podczas konwersji KCl do $KHSO_4$

Lp	Początkowy stosunek reagentów w nadawie (M KCl : M H_2SO_4)	Etap MD	Początkowa masa roztworu (g)	Masa wydzielonego osadu (g)
1	2	3	4	5
1	1:1 (proces szarżowy – roztwór modelowy)	1 etap	3000	81,97
2		2 etap	1180	152,81
3		3 etap	859	49,6
4		4 etap	420	36,11
5	1:1,25 (proces szarżowy – roztwór modelowy)	1 etap	3000	1,127
6		2 etap	1809	181,70
7		3 etap	1085	112,54
8		4 etap	798	20,5
9		5 etap	488	4,16
10	1:2 (proces szarżowy – roztwór modelowy)	1 etap	3000	128,29
11		2 etap	2056	139,41
12		3 etap	1615	66,19
13		4 etap	1040	25,43
14		5 etap	605	4,05

ciąg dalszy Tabeli 11

1	2	3	4	5
15	1:1 (proces z uzupełnieniem nadawy – roztwór modelowy)	1 etap	3000	81,89
16		2 etap	2996	114,07
17		3 etap	3007	19,51
18		4 etap	3001	112,57
19	1:1,25 (proces z uzupełnieniem nadawy – roztwór modelowy)	1 etap	3000	99,05
20		2 etap	2975	234,02
21		3 etap	2817	22,62
22		4 etap	2966	90,32
23	1:2 (proces z uzupełnieniem nadawy – roztwór modelowy)	1 etap	3000	50,0
24		2 etap	3002	97,05
25		3 etap	2997	176,15
26		4 etap	3000	106,71
27	1:1 (proces szarżowy – roztwór rzeczywisty)	1 etap	3000	150
29		2 etap	924	107,95
29		3 etap	695	26,11
30		4 etap	551	37,42
31	1:1,25 (proces szarżowy – roztwór rzeczywisty)	1 etap	3000	130
32		2 etap	1612	193
33		3 etap	1221	40,84
34		4 etap	790	15,57
35		5 etap	634	52,34
36	1:2 (proces szarżowy – roztwór rzeczywisty)	1 etap	3000	270,00
37		2 etap	2059	235,35
38		3 etap	1374	83,87
39		4 etap	1114	101,19
40	1:1 (proces z uzupełnieniem nadawy – roztwór rzeczywisty)	1 etap	4000	358,07
41		2 etap	3999	238,14
42		3 etap	3998	377,21
43		4 etap	3988	276,60



Rysunek 79. Zmiany ilościowe wydzielania fazy stałej z roztworu reakcyjnego w zależności od stosunku molowego reagentów i sposobu prowadzenia procesu konwersji

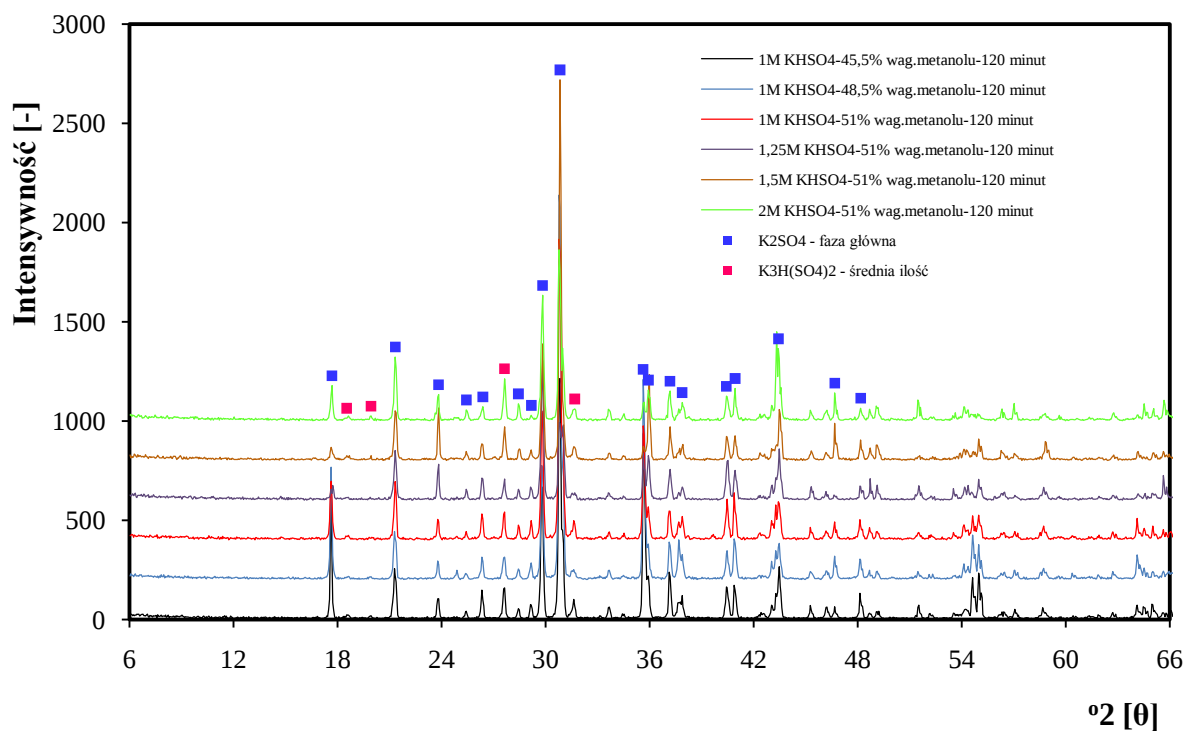
14. BADANIE WYSALANIA SIARCZANU POTASU Z WODOROSIARCZANU POTASU

Proces otrzymywania siarczanu potasu z wodorosiarczanu, wydzielonego w konwersji KCl kwasem siarkowym, prowadzono z wykorzystaniem metanolu, etanolu, n-propanolu i izopropanolu o różnym stężeniu rozpuszczalnika. Wysalanie prowadzono z modelowych i rzeczywistych roztworów wodnych $KHSO_4$ o stężeniu 1 M, 2,5 M, 3,5 M i 3,8 M. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazano, że skład fazy stałej wydzielonej podczas wysalania zależał od stężenia soli w roztworze, rodzaju alkoholu i jego stężenia w roztworze wysalającym oraz warunków panujących podczas prowadzenia procesu konwersji. W czasie wysalania wodorosiarczanu potasu alkoholem zgodnie z reakcją powstaje siarczan potasu i kwas siarkowy. Roztwór nasycony $KHSO_4$ w temperaturze 20°C zawiera 51,4 g $KHSO_4$ /100g wody [125]. K_2SO_4 jest słabiej rozpuszczalny w wodzie niż wodorosiarczan potasu, a obecność alkoholu dodatkowo obniża jego rozpuszczalność

14.1. KONWERSJA W UKŁADZIE MODELOWYM

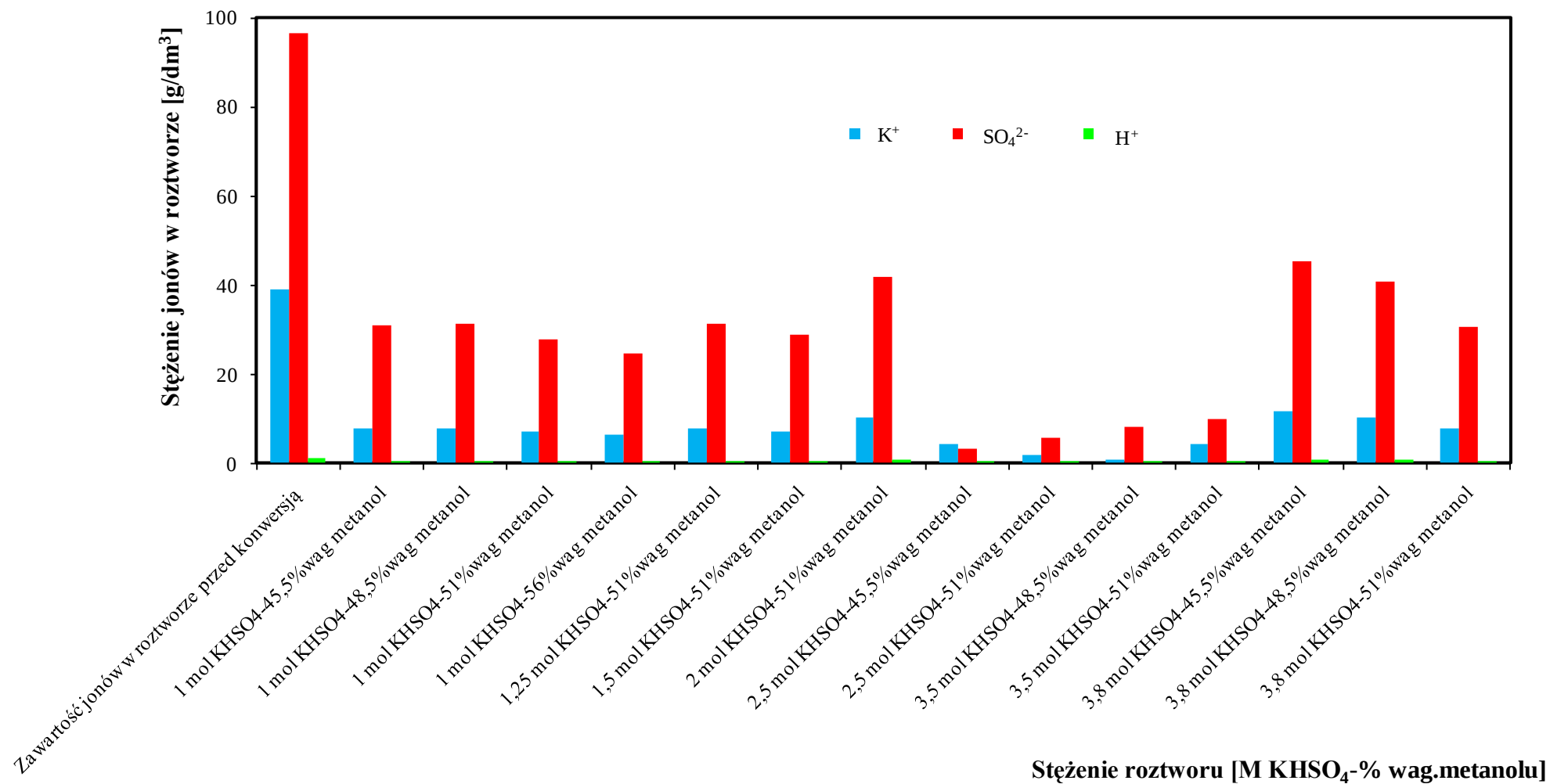
14.1.1. WYSALANIE K_2SO_4 METANOLEM

Wysalanie siarczanu potasu metanolem prowadzono przy stężeniu rozpuszczalnika w roztworze wysalającym równym 45,5, 48,5, 51 i 56 % mas. Analiza dyfrakcyjna wykazała, że w fazie stałej wydzielonej z 1M roztworu wodorosiarczanu potasu i wzrastającym stężeniu metanolu od 45,5 do 56% wag. oraz zachowując stały czas reakcji równy 120 minut, fazą główną był siarczan potasu. Osad zawierał również domieszki $K_3H(SO_4)_2$ (rysunek 80).



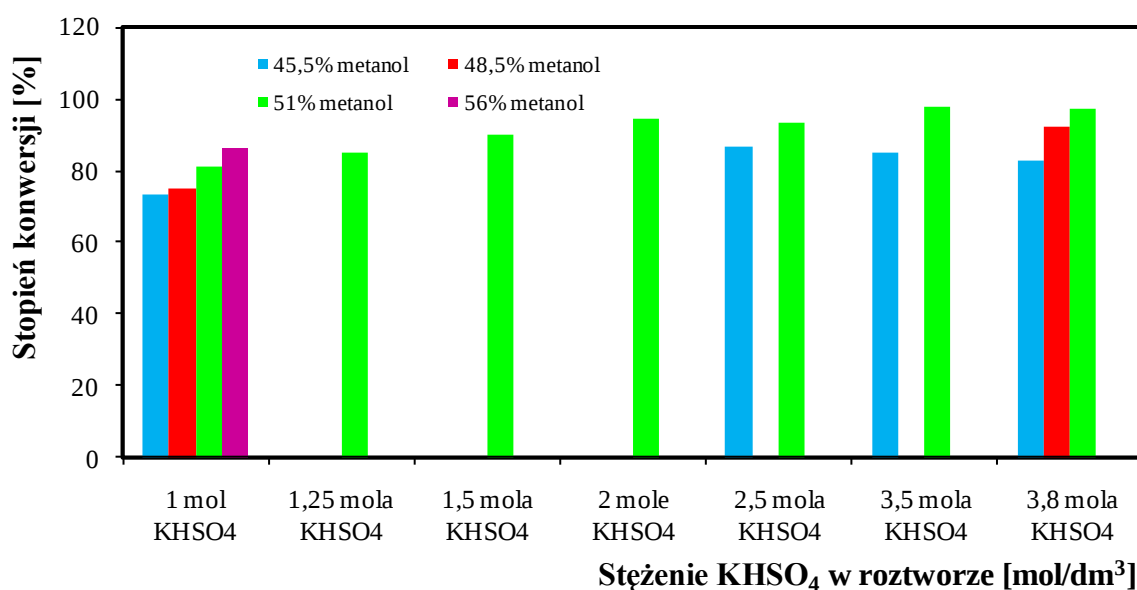
Rysunek 80. Dyfraktogram produktu konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4 w układzie modelowym. Wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na zawartość faz w produktach reakcji

Przy czym udział tego drugiego związku malał wraz ze wzrostem zawartości alkoholu w mieszaninie reakcyjnej, co potwierdzała analiza roztworu macierzystego po wysoleniu (rysunek 81).



Rysunek 81. Wpływ sumarycznej zawartości soli w mieszaninie reakcyjnej przed konwersją na zawartość poszczególnych jonów w roztworze pokryształizacyjnym

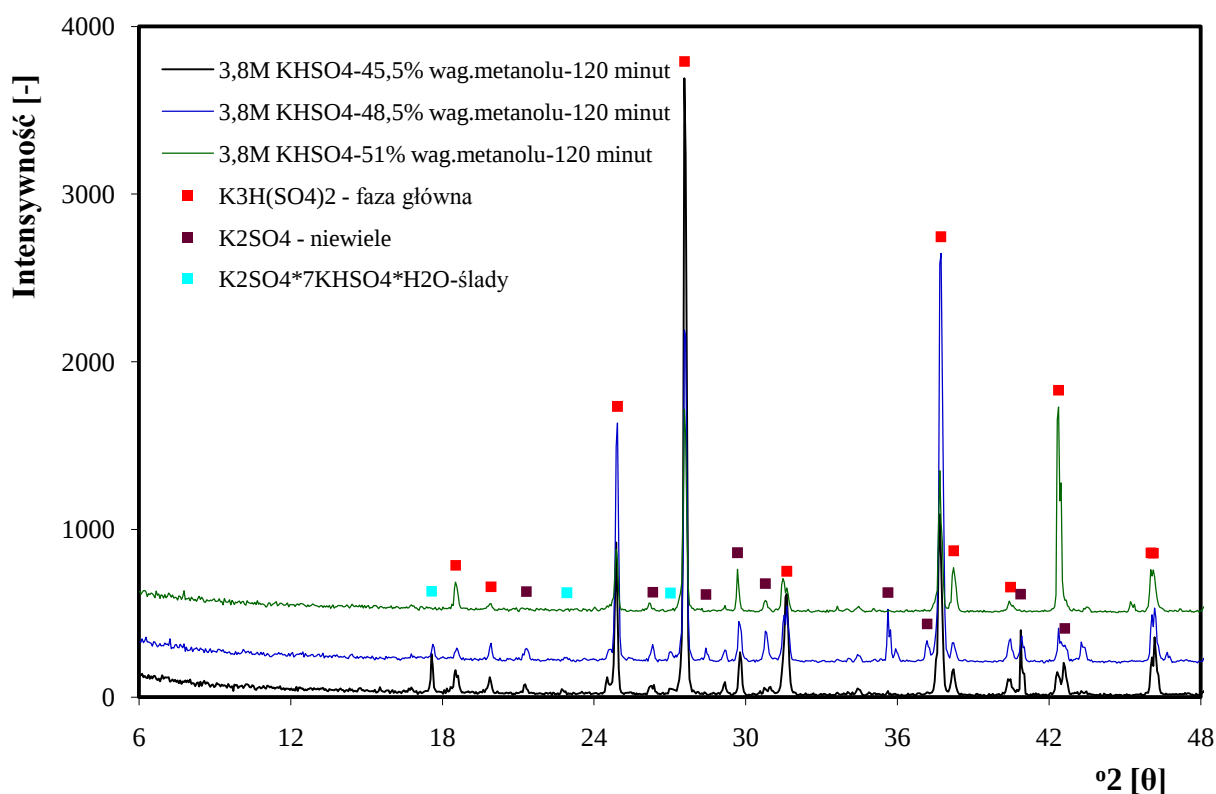
Zaobserwowano, że wraz z rosnącym, założonym stężeniem metanolu, malała zawartość nieprzereagowanego wodorosiarczanu w roztworze, ponieważ stężenie jonów potasu i siarczanów wchodzących w skład tej soli ulegało obniżeniu w roztworze. Równocześnie wraz z wzrostem stężenia metanolu stopniowo podwyższał się stopień wydzielenia soli siarczanu potasu do fazy stałej. Biorąc pod uwagę masę wydzielonego osadu i zawartość w nim potasu określono, że wynosił on odpowiednio 72% dla 45,5% mas. metanolu, 74% dla 48,5% mas. metanolu, 80,5% dla 51% mas. metanolu, oraz 85% dla 56% mas. metanolu. zachowując stały czas reakcji równy 120 minut (rysunek 82).



Rysunek 82. Wpływ zmiany stężenia KHSO₄ i alkoholu w roztworze na stopień przemiany z wodorosiarczanu na siarczan potasu

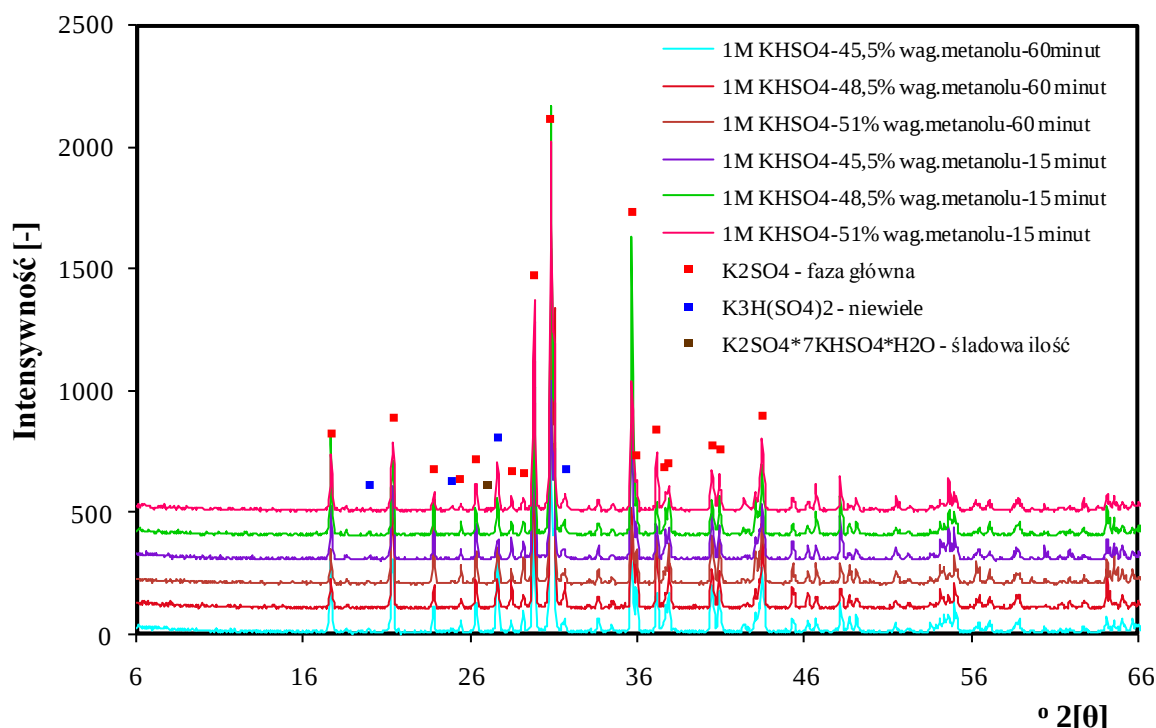
Podobne zależności zaobserwowano gdy, podwyższono stężenie wodorosiarczanu potasu w roztworze od 1,0 M do 2,5 M przy zachowaniu stężenia metanolu równego 51% mas. Wysalanie metanolem prowadziło do wytrącenia fazy stałej wolnej od wodorosiarczanu. Fazą główną był siarczan potasu z niewielką domieszką $K_3H(SO_4)_2$. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia soli rosła zawartość siarczanów i potasu w roztworze macierzystym, co świadczyło o zmniejszającej się konwersji do czystego siarczanu potasu. W wytworzonych produktach, jako główną fazę krystaliczną zidentyfikowano siarczan potasu oraz średnią ilość soli $K_3H(SO_4)_2$. Przykładowy dyfraktogram wytworzonej kompozycji przedstawiono na rysunku 80. Obliczony w oparciu o rentgenowską analizę dyfrakcyjną stopień przemiany wodorosiarczanu do siarczanu potasu w fazie stałej wynosił ok. 72% ze względu na rozpuszczalność soli w układzie, a więc pozostawiania części wprowadzonych składników w oddzielanej fazie ciekłej (rysunek 82). Wysalanie 45,5% mas. metanolem roztworu o stężeniu

3,5M i 3,8M ($KHSO_4$) przy zachowanym czasie procesu równym 120 minut spowodowało wyższe wydzielanie i wzrost wykorzystania soli potasu. Jednak ze wzrostem stężenia wodorosiarczanu w roztworze macierzystym nastąpiła zmiana składu wydzielonej fazy stałej. Osad wydzielony z 3,5M roztworu był mieszaniną $KHSO_4$ i $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$. Natomiast z roztworu o stężeniu 3,8M po przesyleniu fazą główną osadu był $K_3H(SO_4)_2$ ze śladami K_2SO_4 i $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ (rysunek 83).

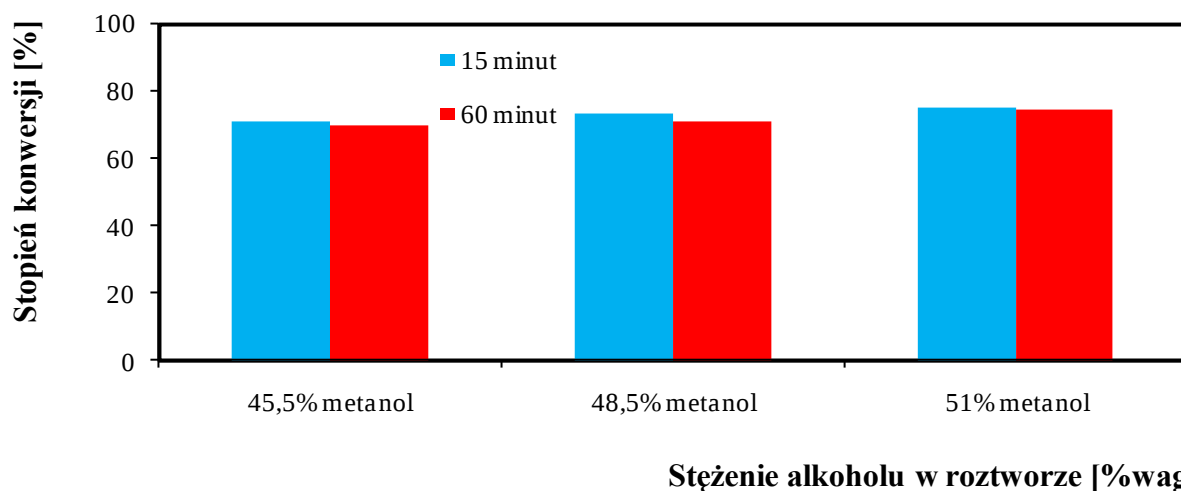


Rysunek 83. Dyfraktogram faz stałych powstałych z 3,8M $KHSO_4$ i 45,5 – 51% wag. metanolu. Wpływ składu roztworu macierzystego na zawartość soli w produkcie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4

Określono również wpływ czasu reakcji na zawartość poszczególnych składników w otrzymanych produktach oraz stopień konwersji wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu. Uzyskane wyniki zestawiono na rysunkach 84 i 85.



Rysunek 84. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych w produktach konwersji w układzie KHSO₄ – CH₃OH – H₂O



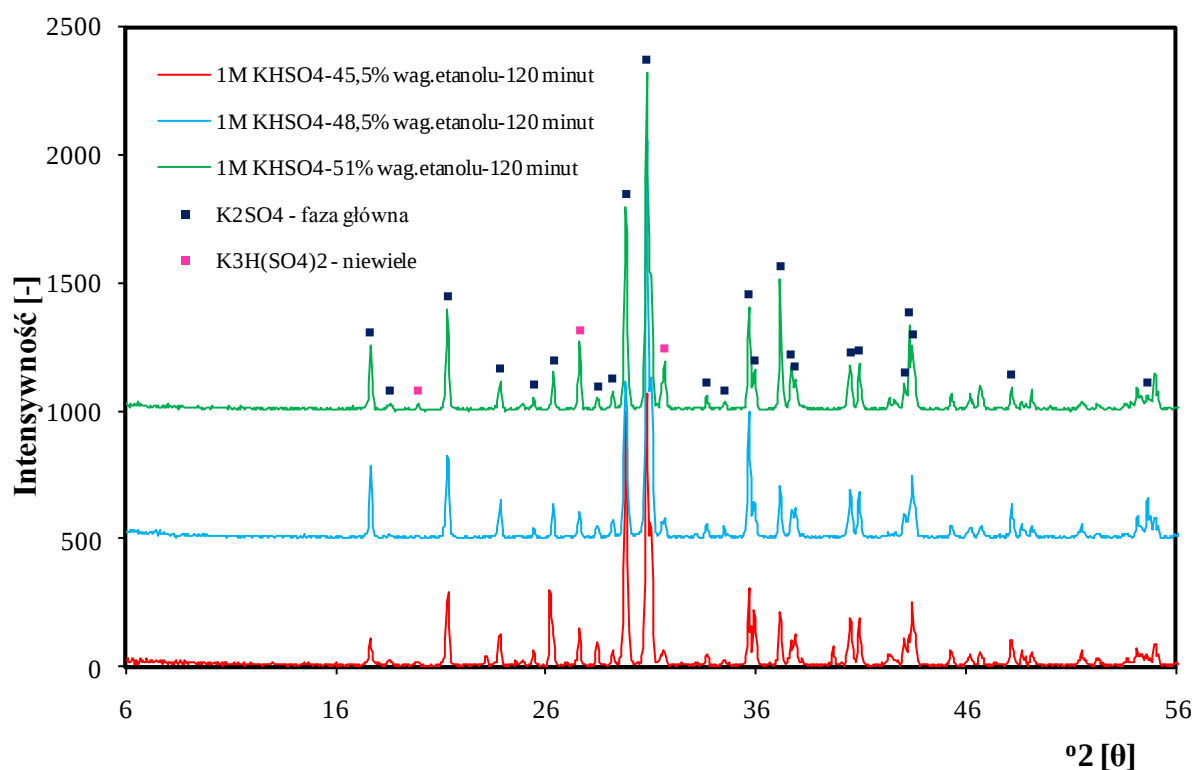
Rysunek 85. Wpływ czasu prowadzenia procesu konwersji na stopień przemiany z wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu

Stwierdzono, że parametr nie miał istotnego wpływu na skład chemiczny wytworzonych kompozycji, gdyż zawartość w nich poszczególnych składników zmieniła się jedynie w niewielkim stopniu (rysunek 84). W produktach otrzymanych przy czasach konwersji 15 i 60 minut stwierdzono jeszcze niewielką zawartość $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ oprócz głównej fazy K_2SO_4 i śladowych ilości $K_3H(SO_4)_2$. Przy niższych czasach prowadzenia procesu, stopień konwersji utrzymywał się na stałym poziomie i wyniósł około

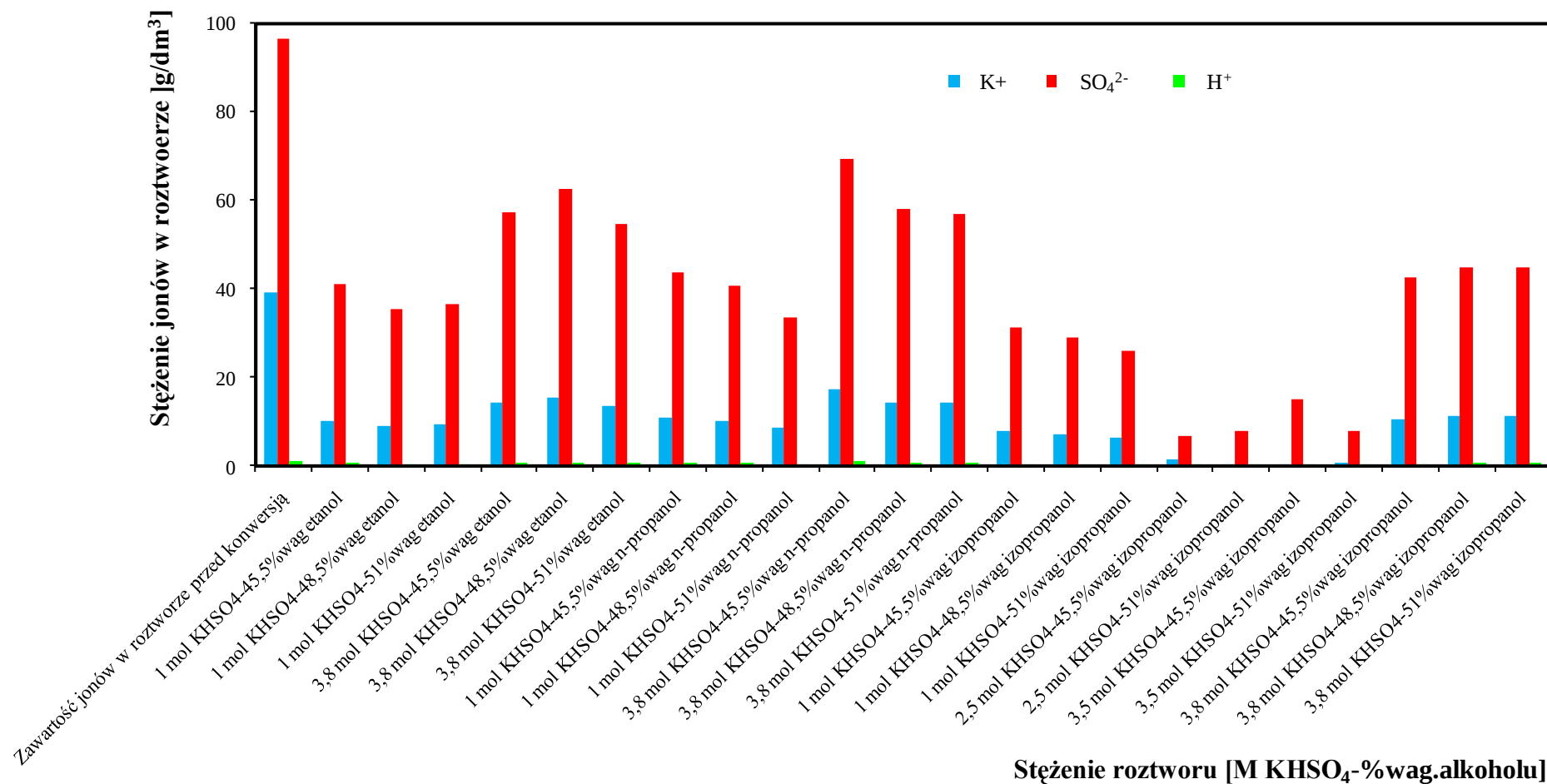
70% dla wszystkich przeprowadzonych procesów w wyżej przedstawionych warunkach, rysunek 85.

14.1.2. WYSALANIE K_2SO_4 ETANOLEM

Podczas wysalania 44,5, 47,5 i 50 % wag. etanolem fazy stałej z 1 M roztworu wodorosiarczanu potasu przy zachowaniu stałego czasu prowadzenia reakcji równego 120 minut, fazą główną podobnie jak w przypadku metanolu był siarczan potasu. W fazie stałej stwierdzono jednak również obecność większej ilości $K_3H(SO_4)_2$ (rysunek 86) niż dla wysalania metanolem przy takich samych zachowanych warunkach prowadzenia procesu, co pokazuje rysunek 87.

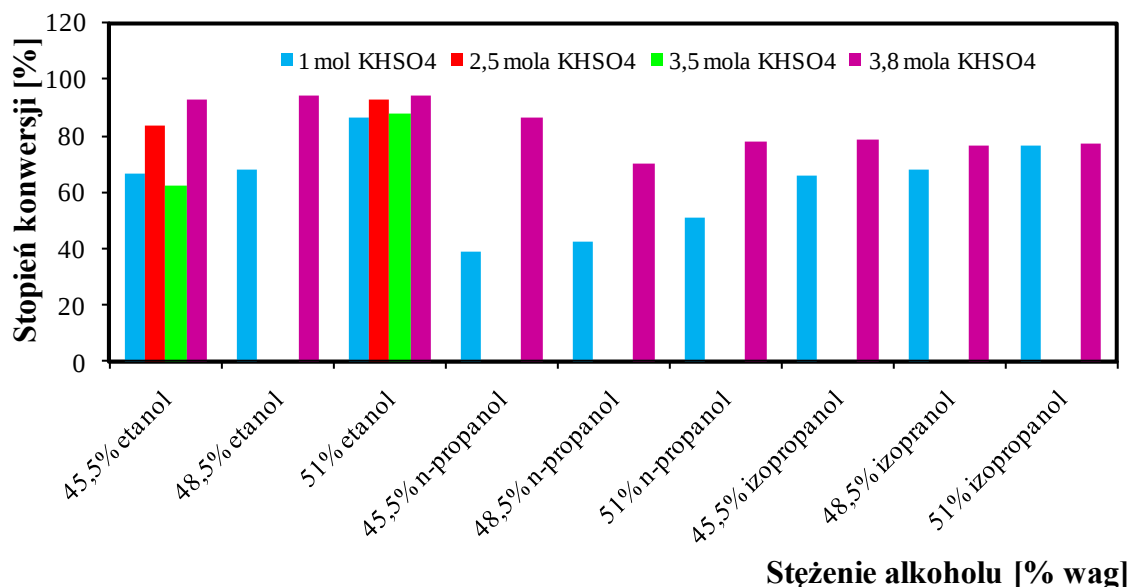


Rysunek 86. Dyfraktogram faz stałych 1M KHSO₄ i 44,5, 47,5 i 50% wag. etanolu w czasie reakcji równym 120 minut



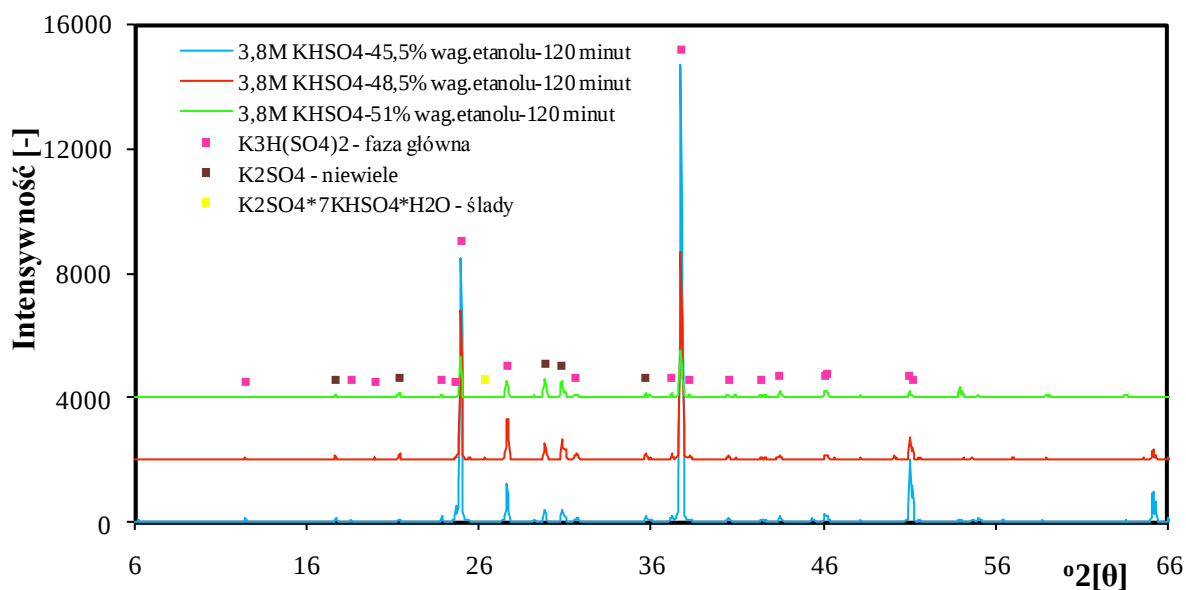
Rysunek 87. Wpływ stężenia KHSO₄ i alkoholu na stężenie K⁺, H⁺ i SO₄²⁻ w roztworze pokryształizacyjnym po procesie konwersji

Współczynnik konwersji wzrastał ze wzrostem stężenia etanolu, ale był nieco niższy niż przy wysalaniu metanolem i wynosił ok. 74 %, rysunek 88.



Rysunek 88. Wpływ stężenia $KHSO_4$ i alkoholu w roztworze macierzystym na stopień konwersji wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu

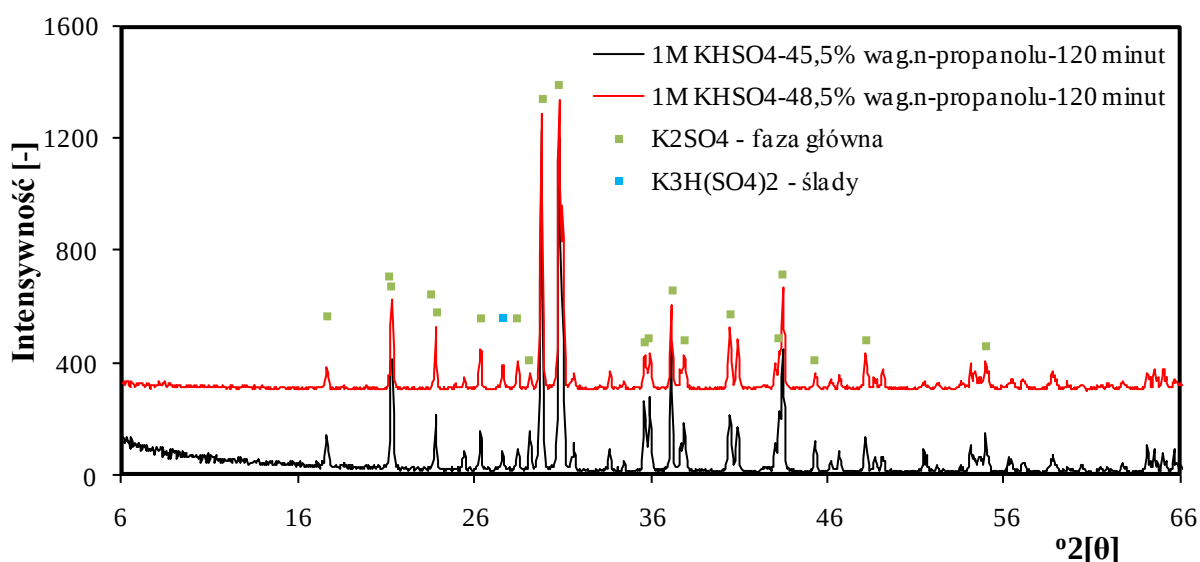
Wzrost początkowego stężenia wodorosiarczanu potasu w roztworze przy stałych założonych stężeniach alkoholu spowodował wyższy stopień konwersji. Utrzymywał się on na poziomie 95%. Spowodowane to było tym, że w fazie stałej nie wytrącał się głównie K_2SO_4 , tylko fazą główną był $K_3H(SO_4)_2$. Zidentyfikowano również śladową ilość $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$ (rysunek 88). Porównując stężenia jonów w roztworze pokryształizacyjnym (rysunek 87) z danymi otrzymanymi z dyfraktogramu (rysunek 89) można zaobserwować, że wzrost początkowego stężenia soli $KHSO_4$ obniżył stopień przereagowania wodorosiarczanu do siarczanu potasu. Wynikało to z niewystarczającej ilości alkoholu do procesu wysolenia.



Rysunek 89. Wpływ początkowego stężenia KHSO₄ i etanolu na jakość produktu po procesie konwersji KHSO₄ do K₂SO₄

14.1.3. WYSALANIE K₂SO₄ N-PROPANOLEM

Wysalanie n-propanolem nie dało pozytywnych rezultatów. W osadzie wydzielonym z 1 M roztworu KHSO₄ n-propanolem o stężeniu 45,5, 48,5 lub 51 % mas. fazą główną był K₂SO₄. Stwierdzono również ślady KHSO₄ a dla stężenia alkoholu wynoszącego stwierdzono zidentyfikowano oprócz tych dwóch faz śladową ilość K₂SO₄·7 KHSO₄·H₂O, rysunek 90.

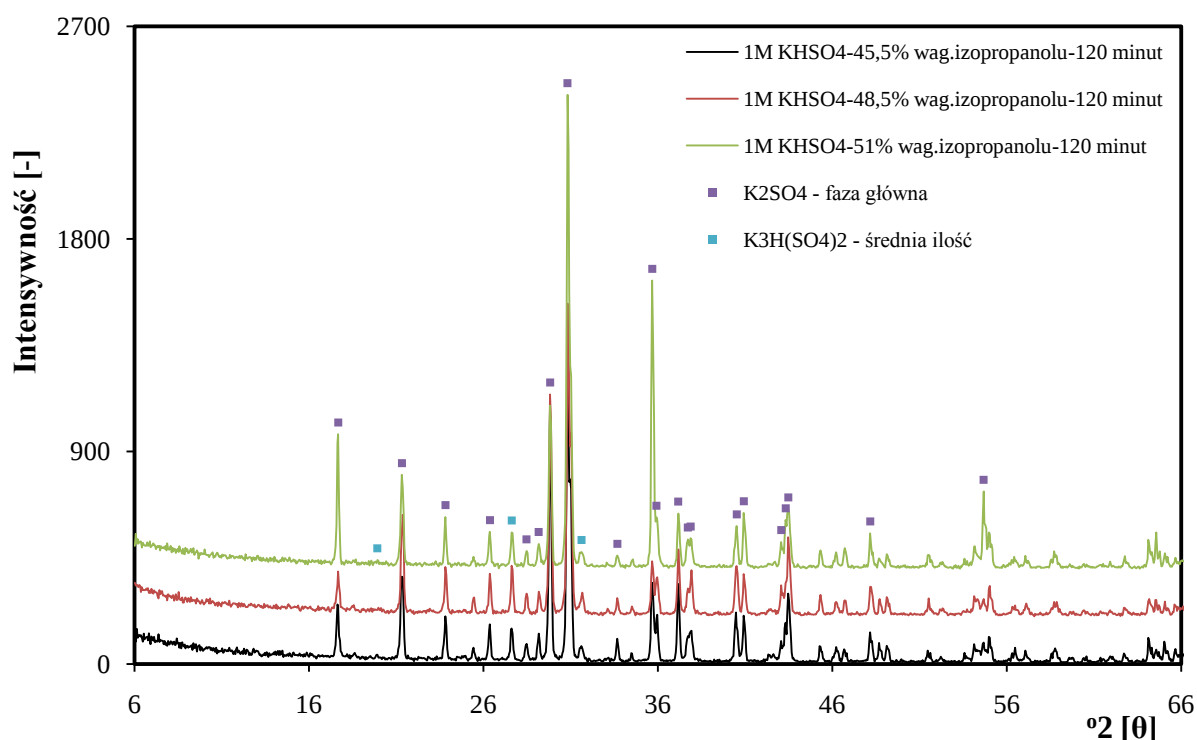


Rysunek 90. Dyfraktogramy faz stałych po procesie wysolenia wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu n- propanolem

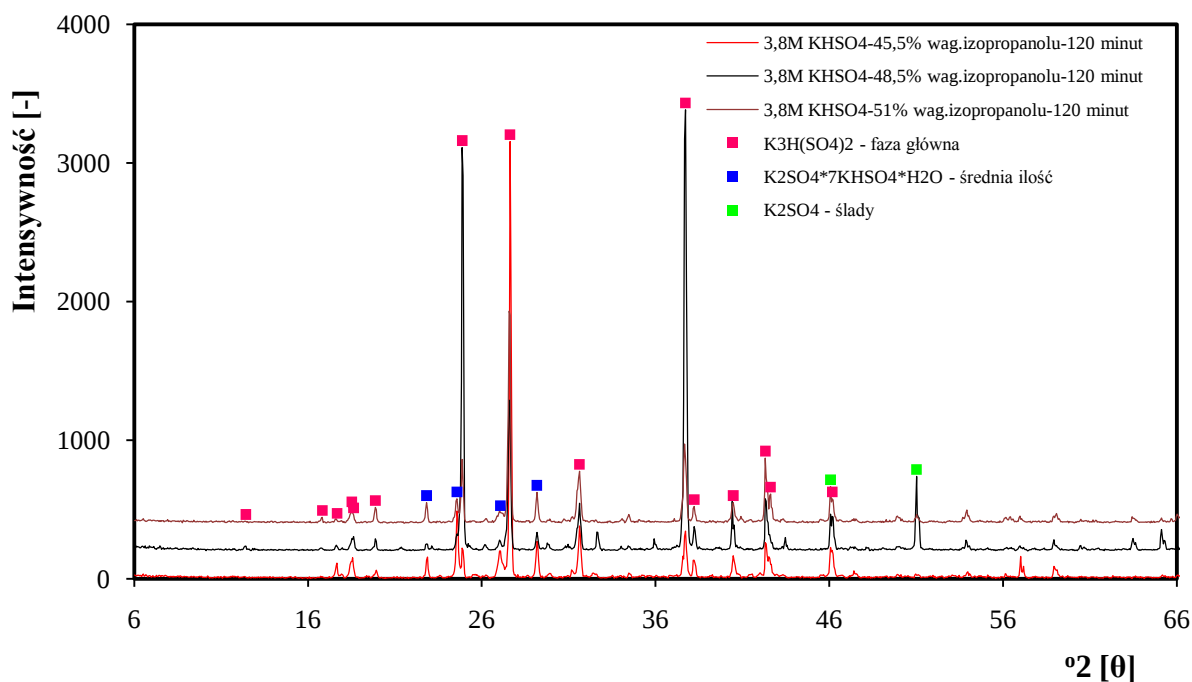
Porównując stopień wysolenia n- propanolem z dwoma wcześniejszymi rozpuszczalnikami zaobserwowano, że współczynnik konwersji był prawie 2 – krotnie niższy w tych samych warunkach prowadzenia procesu. Zestawiając wyniki analiz chemicznych roztworów pokryształizacyjnych zauważono niezmienną się tendencję obniżania stężenia jonów SO_4^{2-} , K^+ i H^+ wraz ze wzrostem stężenia alkoholu przy stałym stężeniu wodorosiarczanu potasu. Wzrost stężenia początkowego $KHSO_4$ w roztworze macierzystym spowodował zmianę fazy głównej z K_2SO_4 na $K_3H(SO_4)_2$. Zidentyfikowano również śladowe ilości K_2SO_4 i $K_2SO_4 \cdot 7KHSO_4 \cdot H_2O$.

14.1.4. WYSALANIE K_2SO_4 IZOPROPAÑOŁEM

Wysalanie osadu z 1 M roztworu izopropanolem dało podobne rezultaty jak w przypadku metanolu. Niezależnie od stosowanego stężenia izopropanolu fazę główną osadu stanowił K_2SO_4 (rysunek 91). Współczynnik wysolenia wzrósł z 60 do 75 % przy wysalaniu z roztworu 2,5 M, ale i tak był nieco mniejszy niż przy wysalaniu metanolem. Wysalanie z roztworu 3,8 M prowadziło do wydzielenia fazy stałej, której fazą główną był $K_3H(SO_4)_2$, rysunek 92.



Rysunek 91. Dyfraktogram faz stałych po procesie wysolenia $KHSO_4$ do K_2SO_4 izopropanolem



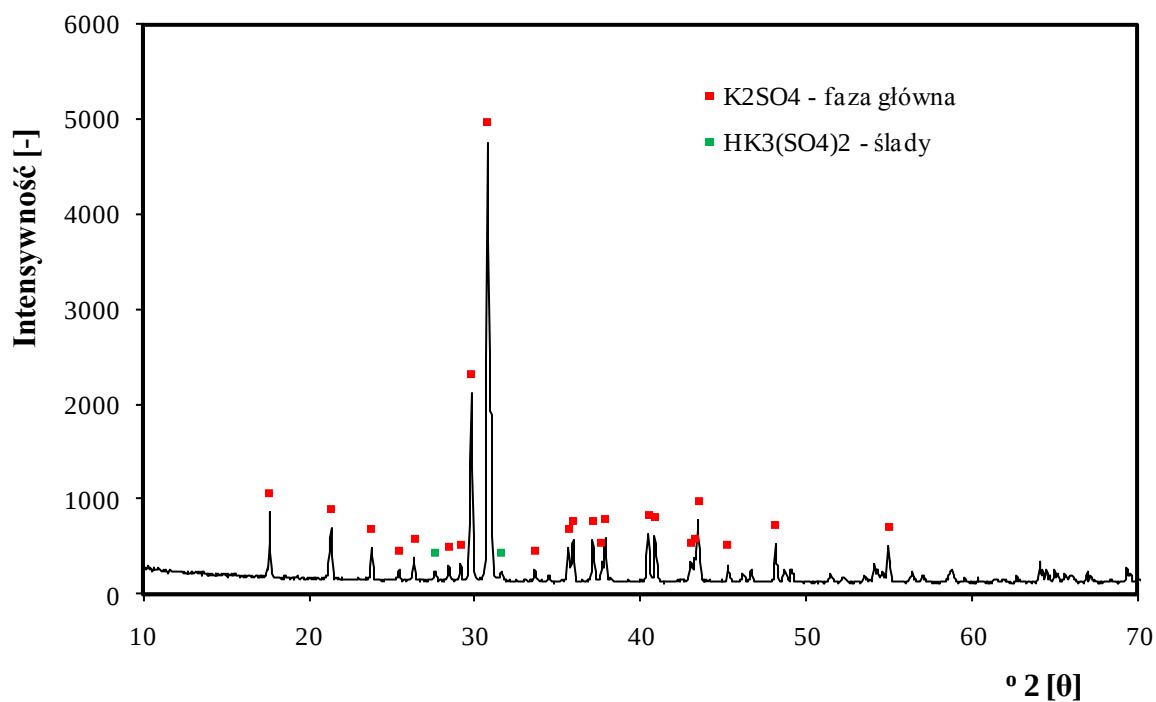
Rysunek 92. Wpływ stężenia $KHSO_4$ i alkoholu na czystość fazy stałej po konwersji do K_2SO_4

Z porównania omówionych rezultatów wynika, że wysalanie siarczanu potasu z wodorosiarczanu powinno być prowadzone z 1M $KHSO_4$ i 56% mas. metanolem przy stałym czasie reakcji równym 120 minut. W tak dobranych warunkach uzyskuje się, bowiem produkty o wysokiej zawartości siarczanu potasu i niskiej zawartości innych faz.

14.2. WYSALANIE $KHSO_4$ DO K_2SO_4 W UKŁADZIE RZECZYWISTYM

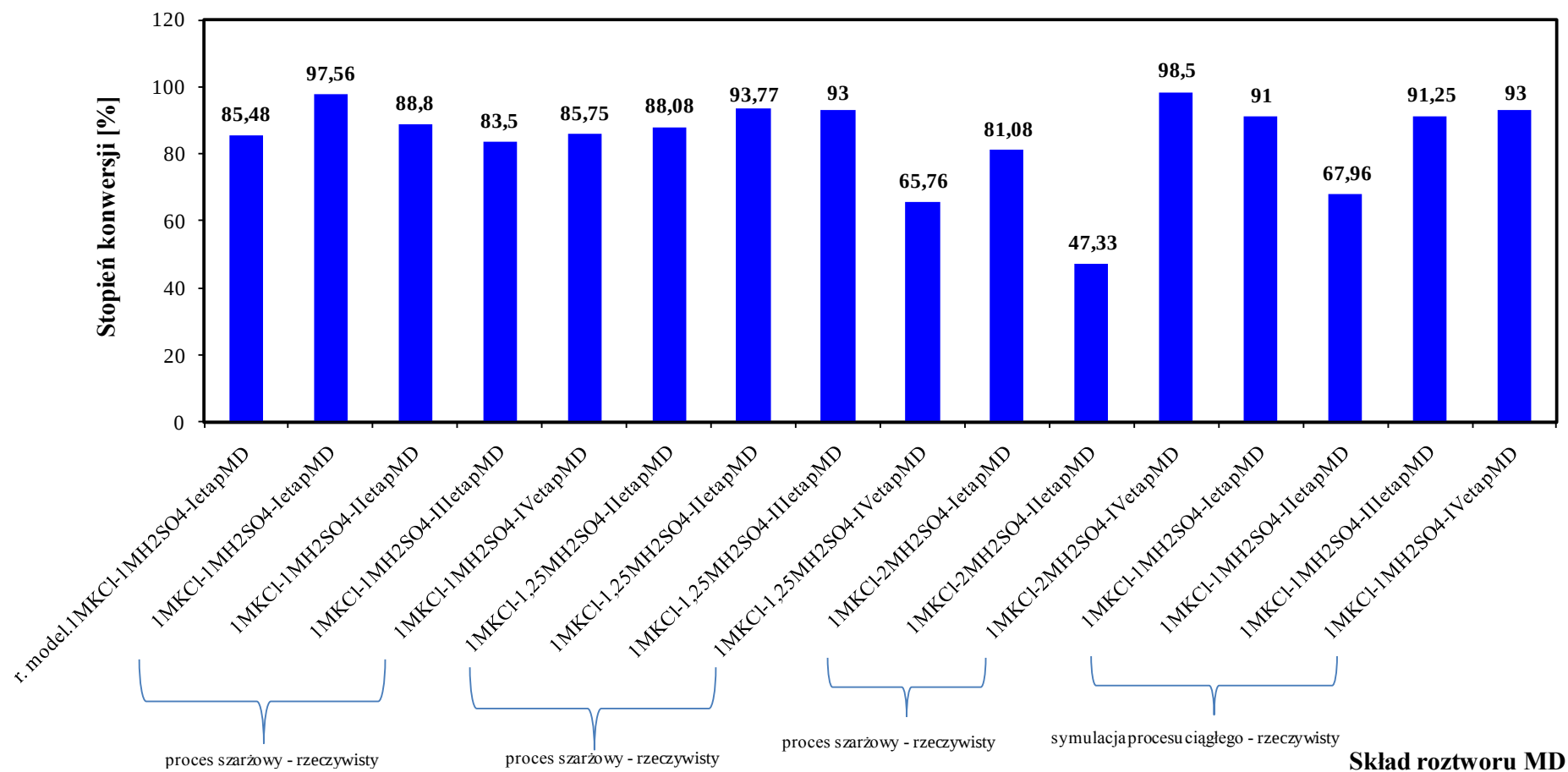
W tej fazie doświadczeń przeprowadzono dalsze badania procesu konwersji zastępując substraty o czystości odczynnikowej – technicznymi. W eksperymentach wykorzystano wodorosiarczan potasu otrzymany z I etapu konwersji, gdzie do tych badań zastosowano odczynnikowy kwas siarkowy i chlorek potasu z Zakładów Chemicznych „Police”. Przeprowadzona krystalizacja z tymi substratami pozwalała uzyskać czysty wodorosiarczan potasu, wolny od chlorków.

Badania wykonano przy ustalonych wcześniej parametrach procesu: 1M $KHSO_4$, wysalanie 56% metanolem i czas reakcji równy 120 minut. Skład wydzielonej fazy stałej nie różnił się znacznie pod względem zawartości poszczególnych składników od wysalania w takich samych warunkach w układzie modelowym. Fazą główną był siarczan potasu i z śladowymi ilościami $K_3H(SO_4)_2$ (rysunek 93).

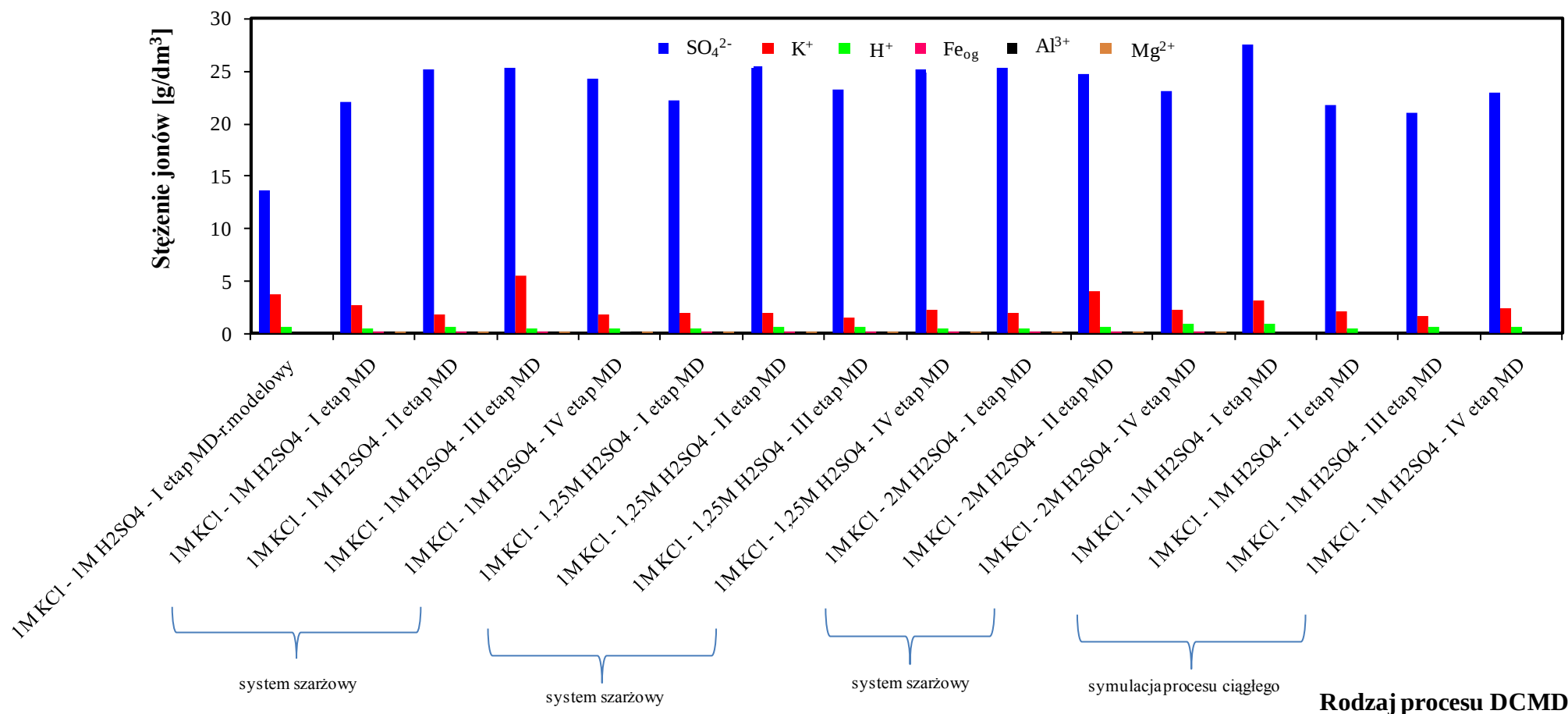


Rysunek 93. Dyfraktogram fazy stałej uzyskanej podczas konwersji wodosiarczanu potasu, uzyskanego z I etapu zatężania DCMD w systemie szarżowym w układzie modelowym, do K_2SO_4

Wartość współczynnika konwersji i analiza roztworu pokrystalizacyjnego powyższego osadu była porównywalna z konwersją w układzie modelowym (rysunki 81, 82, 94 i 95).



Rysunek 94. Stopień konwersji wysalania 1M $KHSO_4$, otrzymanego w różnych warunkach z roztworów modelowych i rzeczywistych, 56% wag. metanolem



Rysunek 95. Analiza chemiczna roztworu pokryształacyjnego po wysoleniu wodorosiarczanu potasu otrzymanego w reaktorze membranowym z KCl i pohydrolicznego kwasu siarkowego

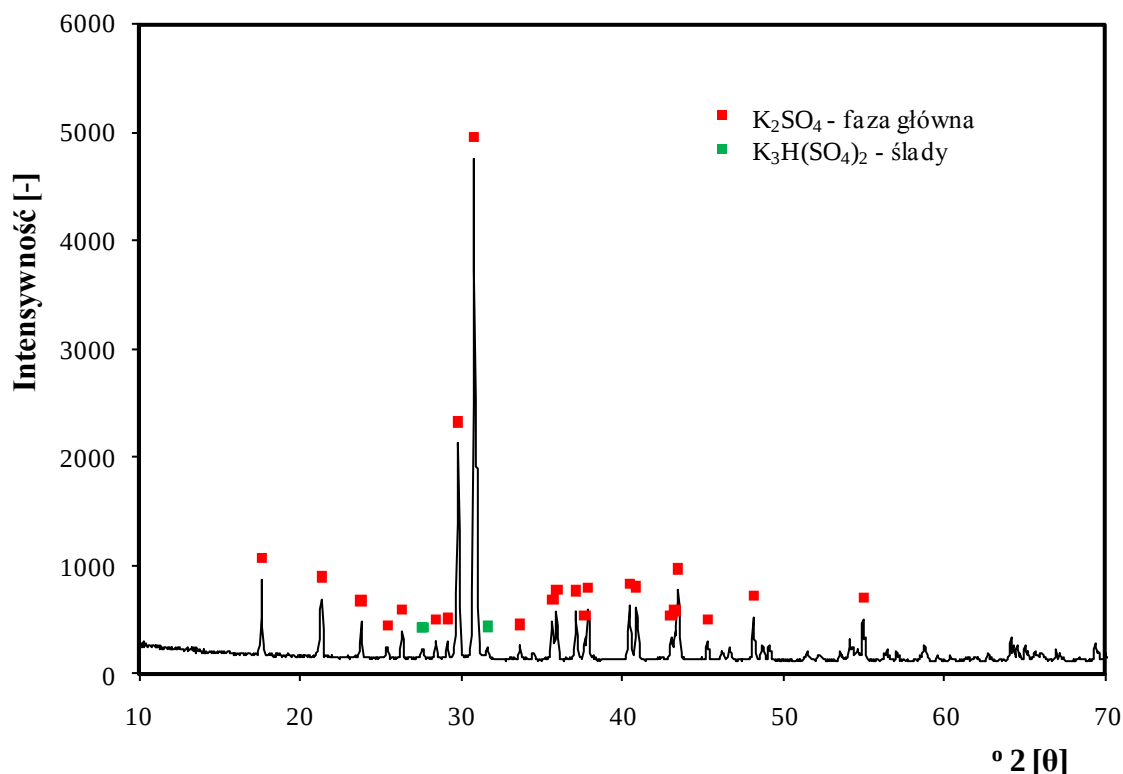
Następnie przeprowadzono wysalanie fazy stałej otrzymanej w konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym, po rozpuszczeniu jej w wodzie do utworzenia 1 M roztworu. Wysalanie przeprowadzono metanolem o stężeniu 56 % wag. Przy czym wysalaniu poddano fazę stałą otrzymaną z poszczególnych etapów zateżniania mieszaniny reakcyjnej i dla różnych stosunków molowych reagentów. Uzyskany stopień konwersji wynosił średnio 85%, rysunek 94. W tabeli 12 zestawiono wyniki analizy ICP osadów zawierających K_2SO_4 oraz występujące w nich zanieczyszczenia.

Tabela 12. Udział zanieczyszczeń w K_2SO_4 z osadów otrzymanych podczas wydzielania $KHSO_4$ z procesu konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w etapach zateżniania roztworu reakcyjnego i dla różnych stosunków molowych reagentów

Stosunek reagentów w nadawie (KCl:H ₂ SO ₄)		Udział zanieczyszczeń w fazie K ₂ SO ₄ [%wag]		
		Fe _{og}	Mg ²⁺	Al ³⁺
1:1	I etap MD	0	0	0
	II etap MD	0	0	0
	III etap MD	0	0	0
	IV etap MD	0,6	0	0
1:1,25	I etap MD	0	0	0
	II etap MD	0	0	0
	III etap MD	0	0	0
	IV etap MD	0	0	0
1:2	I etap MD	0	0	0
	II etap MD	0	0	0
	IV etap MD	0,4		
1:1 (symulacja procesu ciągłego)	I etap MD	0	0	0
	II etap MD	0	0	0
	III etap MD	0	0	0
	IV etap MD	0	0	0

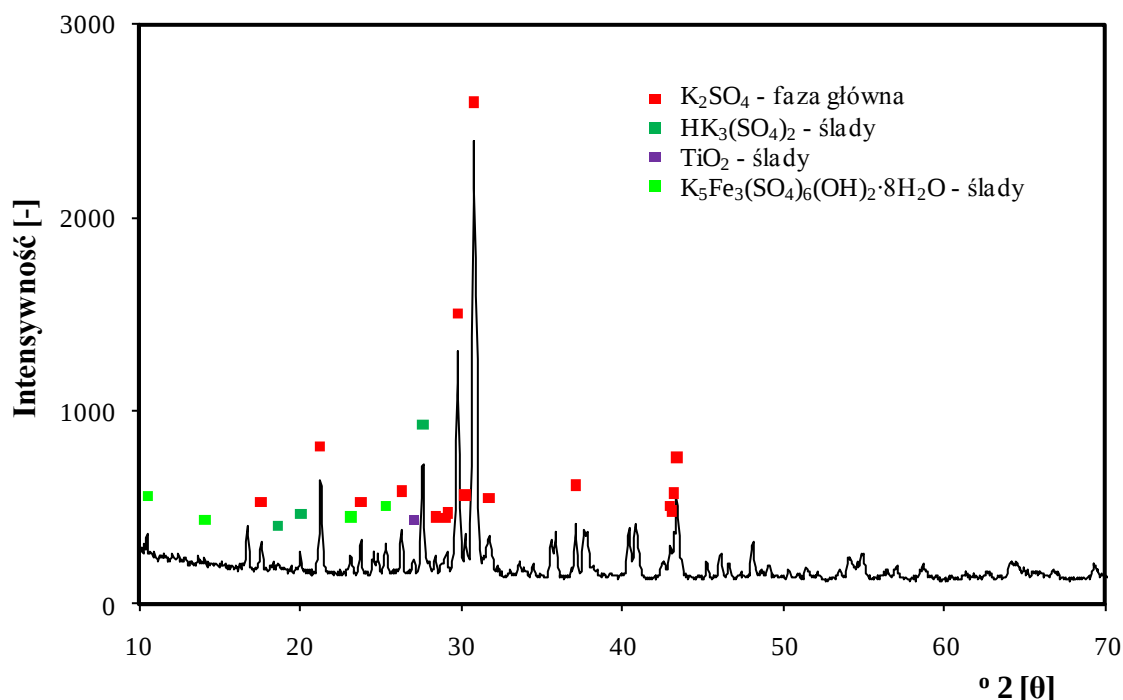
Nie prowadzono konwersji fazy stałej uzyskanej w V etapie zateżniania przy stosunku molowym reagentów 1:1,25, ponieważ nie zawierała ona wodorosiarczany potasu jako fazy głównej oraz fazy stałej otrzymanej w III etapie zateżniania przy stosunku molowym reagentów 1:2, ponieważ fazą główną był siarczan żelaza II. Jak pokazano wcześniej, w wydzielonej fazie stałej występowały niekiedy sole złożone, zawierające jony obecne w kwasie pohydrolitycznym, przeprowadzono zatem analizę metodą dyfrakcji rentgenowskiej fazy stałej wydzielonej podczas wysalania. Analizowano również roztwór pokryształizacyjny w celu stwierdzenia czy domieszki kwasu pohydrolitycznego jak jony żelaza, glinu i magnezu,

które zanieczyszczały wydzielany $KHSO_4$, pozostają w roztworze po wysalaniu, a nie wchodziły w skład wydzielonej fazy stałej. Fazy stałe wydzielone podczas procesu szarżowego w I – III etapie zateżniania roztworu o stosunku molowym reagentów 1:1 były praktycznie czystym wodorosiarczanem potasu i po wysalaniu 56 % wag. metanolem uzyskano siarczan potasu z niewielką ilością stanowiła $K_3H(SO_4)_2$ – rysunek 96.



Rysunek 96. Przykładowy dyfraktogram produktu konwersji II stopnia w układzie rzeczywistym; osad do konwersji uzyskany z II zateżniania MD roztworu 1:1 KCl/ H_2SO_4

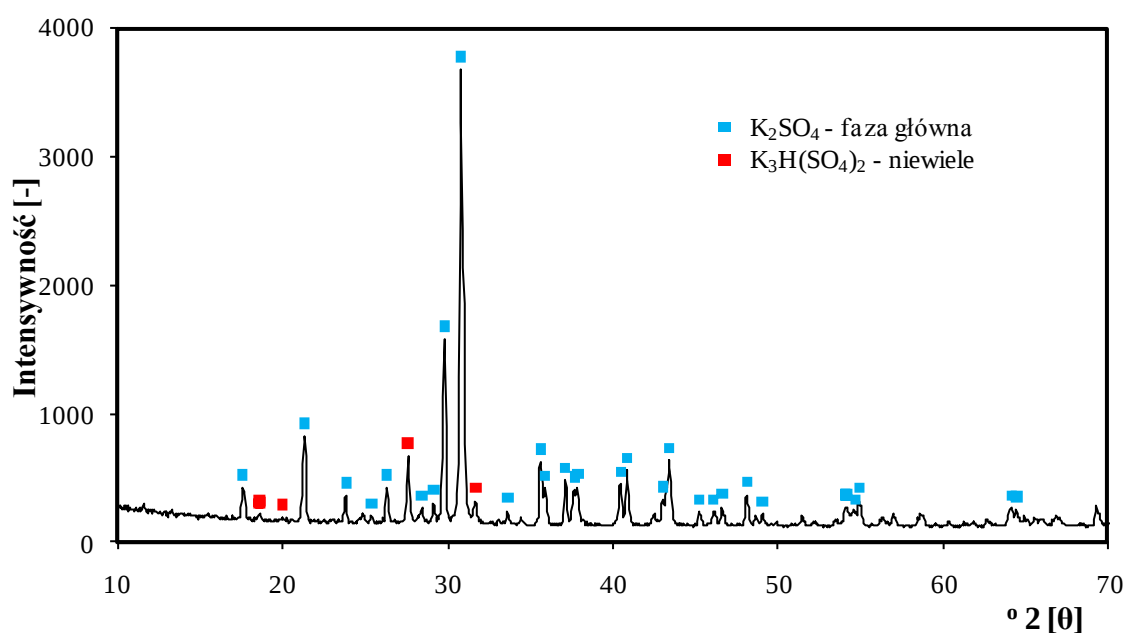
Średni stopień konwersji wynosił 91 %. Natomiast w IV etapie zateżniania w fazie stałej obecne były sole złożone. Po wysalaniu 56 % wag. metanolem uzyskano produkt z niewielką domieszką $K_3H(SO_4)_2$ i soli złożonej zawierającej potas i żelazo, rysunek 97.

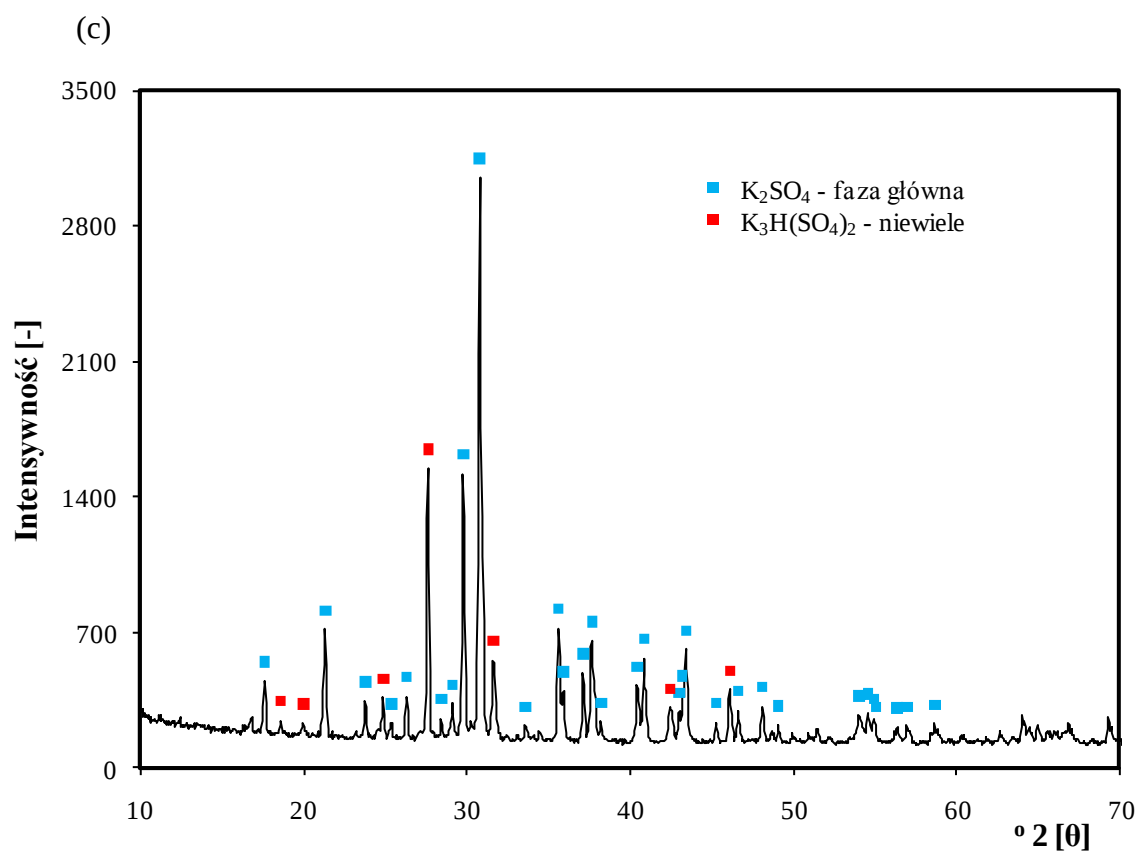
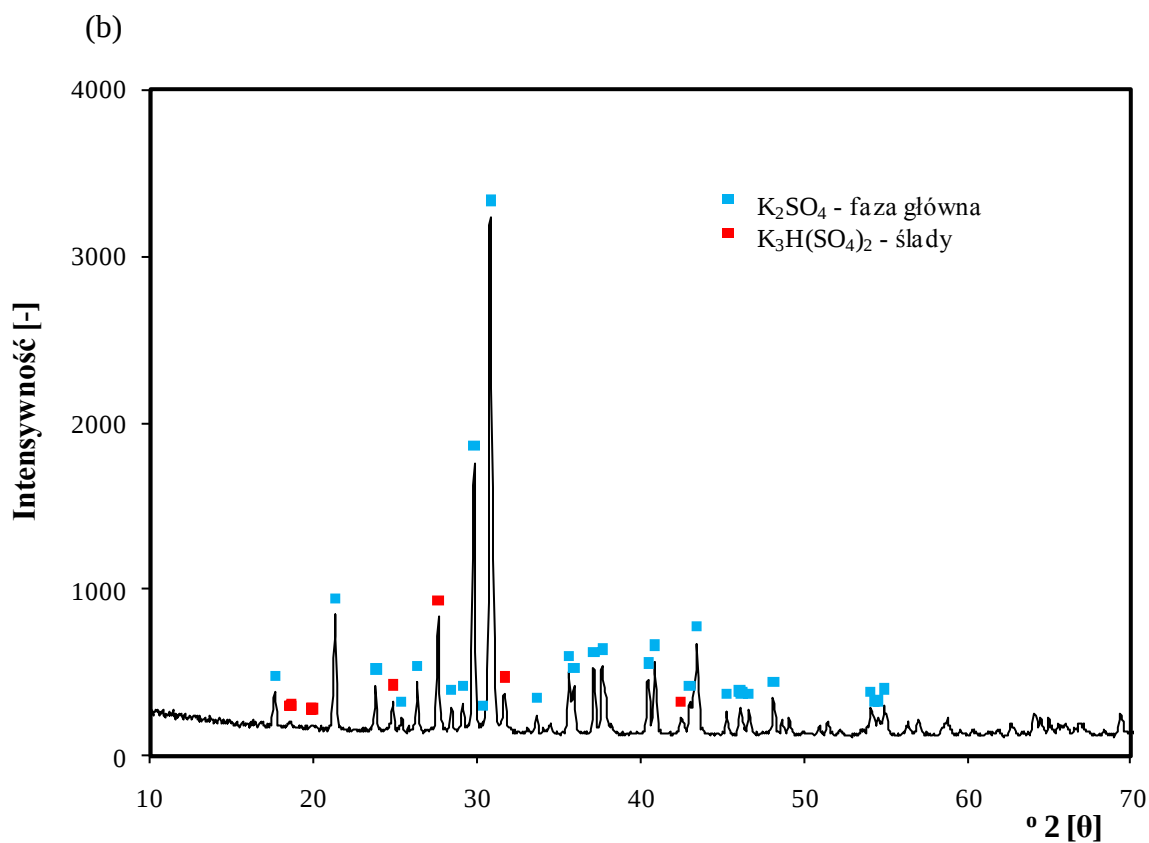


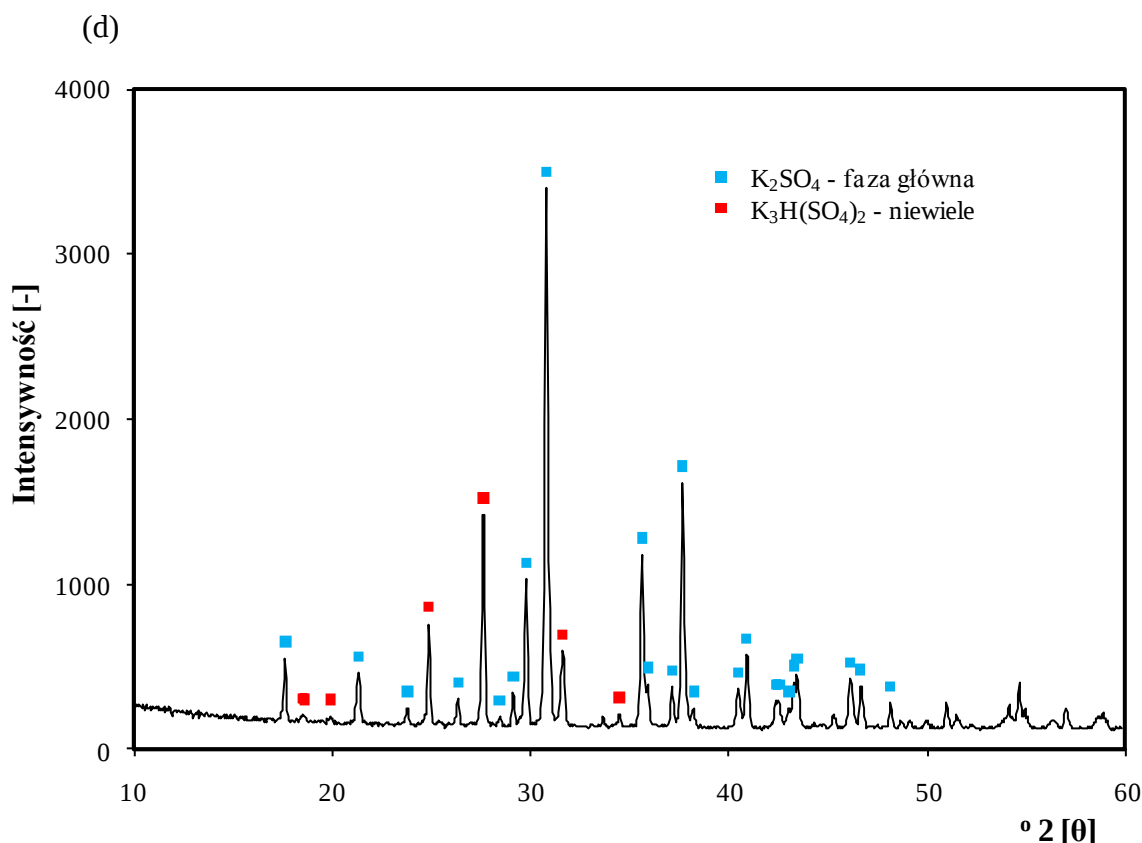
Rysunek 97. Dyfraktogram fazy stałej konwersji II stopnia w układzie rzeczywistym; osad do konwersji uzyskany z IV zateżenia MD roztworu 1:1 KCl/ H_2SO_4

Stopień konwersji do siarczanu potasu wynosił 83,5%. Fazy stałe uzyskane w reaktorze membranowym podczas procesu konwersji I przy stosunku molowym reagentów 1:1,25 w I, III i IV etapie zateżenia stanowiły $KHSO_4$ ze śladami soli złożonych zawierających jony żelaza i glinu a w II etapie zateżenia fazą główną i jedyną był $KHSO_4$ i po wysoleniu metanolem skład fazy stałej był jak na rysunku 98 a - d.

(a)

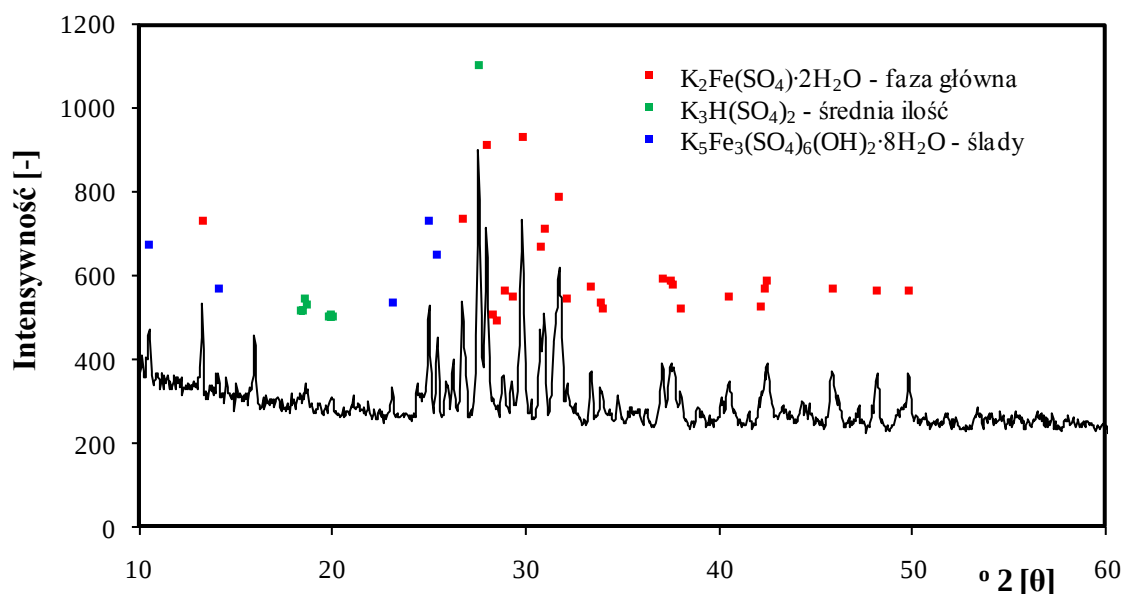






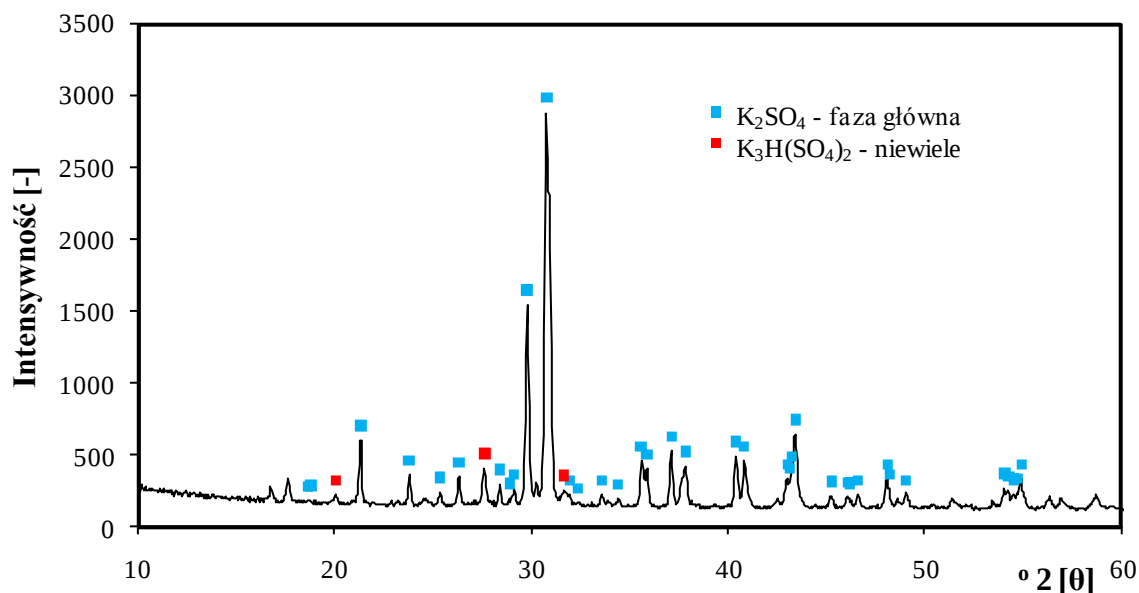
Rysunek 98. Dyfraktogram faz stałych wydzielonych podczas wysalania 1 M $KHSO_4$ z konwersji KCl kwasem pohydrolitycznym, stosunek 1:1,25 (a - etap I, b – etap II, c – III, d – etap IV) metanolem o stężeniu 56 % wag.

Po wysoleniu metanolem otrzymano fazę stałą zawierającą siarczan potasu, jako fazę główną z niewielkimi ilościami $K_3H(SO_4)_2$. Jony żelaza, glinu i magnezu, które wchodziły w skład osadów otrzymanych z reaktora membranowego po I etapie konwersji, w całości pozostały w roztworze pokryształacyjnym otrzymanym po II wysoleniu (rysunek 98). Natomiast po wysoleniu metanolem faz stałych uzyskanych podczas konwersji z jednomolowym nadmiarem kwasu pohydrolitycznego z I, II etapu zateżniania otrzymano siarczan potasu z niewielką domieszką $K_3H(SO_4)_2$, zaś z fazy stałej otrzymanej w IV etapie zateżniania otrzymano jako fazę główną $K_2Fe(SO_4) \cdot 2H_2O$ z domieszkami $K_3H(SO_4)_2$ i $K_5Fe(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 9H_2O$, rysunek 99.



Rysunek 99. Dyfraktogram fazy stałej wydzielonej podczas wysalania 1 M $KHSO_4$ z konwersji KCl kwasem pohydrolitycznym, stosunek 1:2 (etap IV) metanolem o stężeniu 56 % wag.

Przeprowadzono również wysalanie osadu otrzymanego podczas symulacji procesu ciągłego, gdzie fazą główną był $KHSO_4$ ze śladową ilością $KFeH(SO_4)_2 \cdot (H_2O)_2$. Po procesie wysolenia otrzymano siarczan potasu jako fazę główną w osadzie wraz z niewielką ilością $K_3H(SO_4)_2$ (rysunek 100).

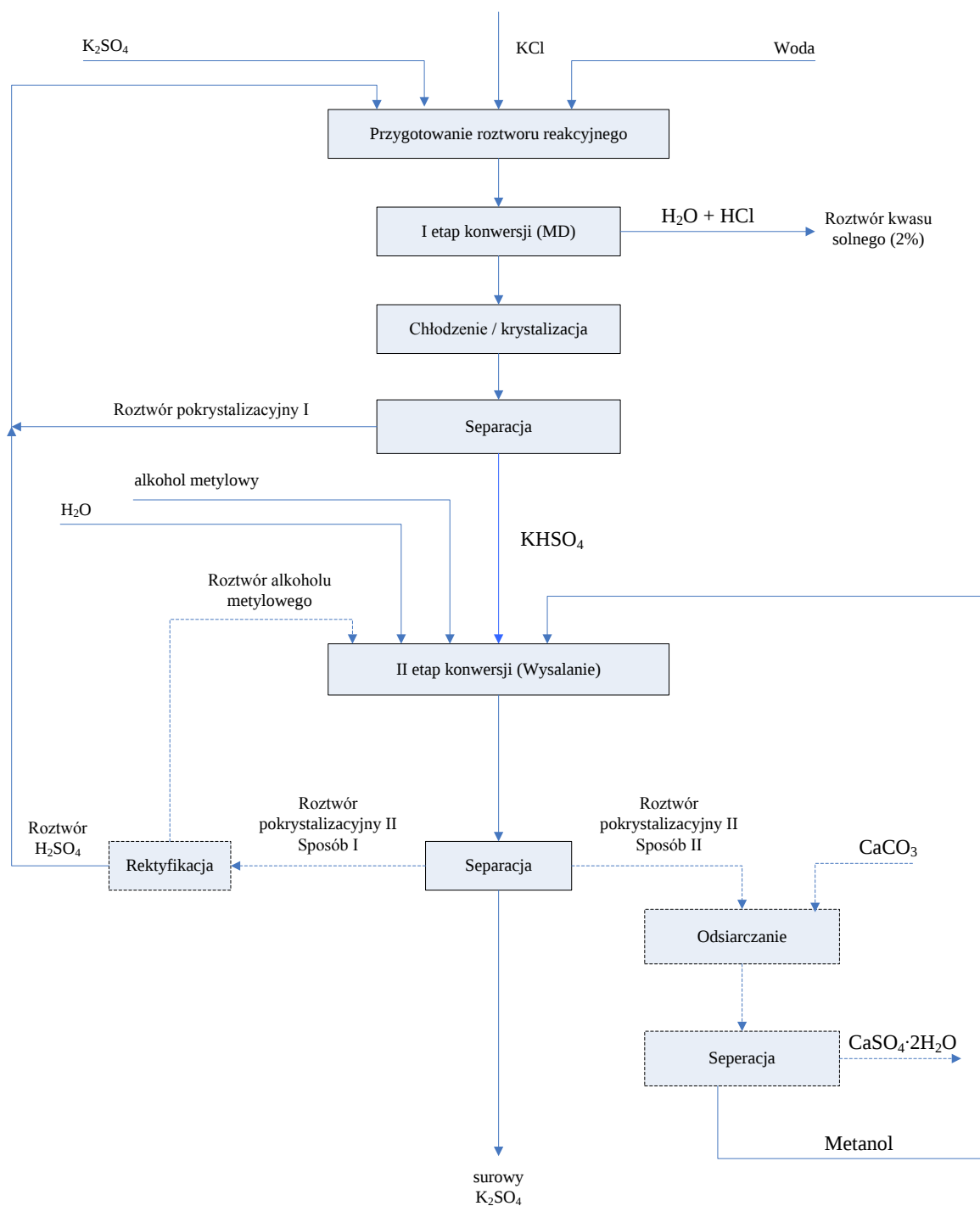


Rysunek 100. Dyfraktogram fazy stałej wydzielonej podczas wysalania 1 M $KHSO_4$ z konwersji KCl kwasem pohydrolitycznym, stosunek 1:1 (etap I – symulacja procesu ciągłego) metanolem o stężeniu 56 % wag.

Przedstawione wyniki wskazują, że z wodorosiarczanu potasu można otrzymać czysty siarczan potasu również z wykorzystaniem kwasu siarkowego pohydrolitycznego, pod warunkiem że I stopień konwersji w systemie szarżowym w reaktorze membranowym będzie prowadzony przy stosunku molowym reagentów 1:1 (1 - 4 etap wytrącania) i 1:1,25 (1 – 4 etap zateżania) oraz podczas symulacji procesu ciągłego przy stosunku molowym reagentów równym 1:1 (1, 2 i 4 etap zateżania). W roztworze reakcyjnym maksymalne stężenie Fe powinno wynosić 42 g/kg roztworu, aby wytrącił się czysty wodorosiarczan potasu. W ostatnich etapach wytrącania wobec ciągłego zateżania domieszek kwasu pohydrolitycznego w konwersji I obok wodorosiarczanu potasu wytrącają się sole złożone, których składniki występują również w niewielkich ilościach w fazie stałej wydzielonej po wysalaniu metanolem.

15. BILANS MASOWY I BILANS CIEPLNY

W następnym etapie badań, na podstawie uzyskanych wyników konwersji z wykorzystaniem roztworów modelowych i rzeczywistych wykonano bilanse materiałowy i cieplny opracowanego sposobu otrzymywania nawozowego siarczanu potasu. Celem było określenie wskaźników zużycia surowców. Schemat ideowy niskotemperaturowej konwersji KCl z kwasem siarkowym do siarczanu potasu przedstawiono na rysunku 101.



Rysunek 101. Schemat ideowy konwersji KCl z kwasem siarkowym do siarczanu potasu z wykorzystaniem reaktora membranowego zespólonego z destylacją membranową

15.1. BILANS MASOWY PROCESU KONWERSJI KCl DO K₂SO₄ W REAKTORZE MEMBRANOWYM PRZY UŻYCIU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

W oparciu o dane doświadczalne z wykorzystaniem roztworów modelowych, ilości wydzielonych faz stałych i ich składu wykonano bilans masowy otrzymywania K₂SO₄ z wykorzystaniem reaktora membranowego.

Dane wyjściowe do bilansu

- ✚ Zakładana zdolność produkcyjna – 50 000 Mg siarczanu potasu/rok;
- ✚ Instalacja pracuje metodą ciągłą przez 287 dni w roku (godzinowa zdolność produkcyjna: 7259 Mg siarczanu potasu/h).

Charakterystyka procesu technologicznego:

- ✚ Równania podstawowych reakcji procesu:



Schemat ideowy procesu

- ✚ Schemat procesu został przedstawiony na rysunku 101.

Charakterystyka surowców

- ✚ Chlorek potasu, techniczny – 98% mas. KCl;
- ✚ Kwas siarkowy, – 96% mas. H₂SO₄;
- ✚ Woda destylowana – H₂O;
- ✚ Alkohol metylowy – 98% obj.

Charakterystyka produktu

- ✚ Siarczan potasu 99% mas K₂SO₄.

Technologiczne warunki prowadzenia procesu

- ✚ stosunek molowy KCl:H₂SO₄:H₂O w roztworze wyjściowym do I etapu konwersji KCl do KHSO₄ - 1:1:46;
- ✚ stężenie kwasu solnego po procesie MD – 1,26 % wag.;
- ✚ temperatura I etapu procesu konwersji KCl do KHSO₄ - 70°C;
- ✚ stosunek molowy KHSO₄:H₂O:CH₃OH w roztworze wyjściowym do II etapu konwersji KHSO₄ do K₂SO₄ - 1:53:37;
- ✚ temperatura II etapu procesu konwersji KCl do KHSO₄ - 25°C;
- ✚ woda została wykorzystana do następujących roztworów: KCl – H₂SO₄ i KHSO₄ – CH₃OH;

+ w oparciu o dane doświadczalne w obliczeniach przyjęto zamieszczone w tabelach 13 - 7 średnie składy strumieni materiałowych;

+ proces przebiega według schematu ideowego przedstawionego na rysunku 101.

Sprawność operacji i procesów jednostkowych

+ I etap konwersji – $\eta_1 = 0,999$;

+ Separacja – $\eta_2 = 0,999$;

+ II etap konwersji – $\eta_3 = 0,999$;

+ Separacja – $\eta_4 = 0,999$.

Sumaryczna sprawność procesu

+ $\eta_{cal} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 \cdot \eta_4 = 0,999 \cdot 0,999 \cdot 0,999 \cdot 0,999 = \mathbf{0,996}$

Charakterystyka strumieni materiałowych

Tabela 13. Skład strumieni materiałowych I – IV etapów konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczony podczas badań doświadczalnych roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4

Rodzaj strumienia	Zawartość (%wag)					Ilość strumienia materiałowego (kg)
	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H^+	H_2O	
Mieszanina reakcyjna do I etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,621	3,677	10,063	0,209	82,430	3,0
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ I etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	7,737	7,845	21,503	0,446	62,469	1,355
Roztwór pokrystalizacyjny I po I etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	6,382	8,352	18,335	0,427	66,504	1,267
Mieszanina reakcyjna do II etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	6,382	8,352	18,335	0,427	66,504	1,267
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ II etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	7,227	9,437	20,763	0,483	62,091	1,108
Roztwór pokrystalizacyjny II po II etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	3,769	10,956	12,754	0,442	72,079	0,948
Mieszanina reakcyjna do III etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,769	10,956	12,754	0,442	72,079	0,948
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ III etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	5,385	15,43	18,224	0,632	60,329	0,644
Roztwór pokrystalizacyjny III po III etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	3,421	16,73	13,819	0,622	65,408	0,588
Mieszanina reakcyjna do IV etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,421	16,73	13,819	0,622	65,408	0,588
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ IV etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	4,694	22,384	18,96	0,854	53,108	0,424
Roztwór pokrystalizacyjny IV po IV etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	2,427	24,498	14,094	0,865	58,118	0,382

Tabela 14. Skład strumieni materiałowych I – IV etapów konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczony podczas badań doświadczalnych roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4

Rodzaj strumienia	Zawartość (%wag)					Ilość strumienia materiałowego (kg)
	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H^+	H_2O	
Mieszanina reakcyjna do I etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,377	4,322	12,573	0,275	79,453	3,0
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ I etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	5,630	7,217	21,084	0,461	65,608	1,754
Roztwór pokrystalizacyjny I po I etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	2,953	8,052	15,346	0,428	73,221	1,566
Mieszanina reakcyjna do II etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	2,953	8,052	15,346	0,428	73,221	1,566
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ II etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,834	10,456	19,928	0,556	65,225	1,194
Roztwór pokrystalizacyjny II po II etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	1,231	11,545	14,627	0,537	72,060	1,075
Mieszanina reakcyjna do III etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,231	11,545	14,627	0,537	72,060	1,075
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ III etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,900	17,820	22,576	0,828	56,876	0,690
Roztwór pokrystalizacyjny III po III etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	1,072	18,370	21,097	0,831	58,630	0,663
Mieszanina reakcyjna do IV etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,072	18,370	21,097	0,831	58,630	0,663
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ IV etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,791	30,693	35,248	1,389	30,880	0,390
Roztwór pokrystalizacyjny IV po IV etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	1,496	31,022	34,855	1,395	31,231	0,380

Tabela 15. Skład strumieni materiałowych I – V etapów konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczony podczas badań doświadczalnych roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4

Rodzaj strumienia	Zawartość (%wag)					Ilość strumienia materiałowego (kg)
	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H^+	H_2O	
Mieszanina reakcyjna do I etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,903	3,50	19,928	0,408	72,258	3,0
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ I etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	4,709	4,227	24,044	0,493	66,527	2,462
Roztwór pokrystalizacyjny I po I etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	3,387	4,459	21,482	0,479	70,193	2,328
Mieszanina reakcyjna do II etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,387	4,459	21,482	0,479	70,193	2,328
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ II etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	3,732	4,914	23,672	0,528	67,155	2,095
Roztwór pokrystalizacyjny II po II etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	1,946	5,264	20,320	0,513	71,957	1,949
Mieszanina reakcyjna do III etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,946	5,264	20,320	0,513	71,957	1,949
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ III etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	2,231	6,033	23,288	0,588	67,861	1,671
Roztwór pokrystalizacyjny III po III etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	1,135	6,282	21,331	0,581	70,671	1,599
Mieszanina reakcyjna do IV etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,135	6,282	21,331	0,581	70,671	1,599
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ IV etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	1,340	7,417	25,184	0,686	65,374	1,331
Roztwór pokrystalizacyjny IV po IV etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	0,850	7,561	24,296	0,685	66,653	1,299
Mieszanina reakcyjna do V etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	0,850	7,561	24,296	0,685	66,653	1,299
Mieszanina reakcyjna przed wydzieleniem $KHSO_4$ V etapu procesu - konwersja KCl do $KHSO_4$	0,921	8,650	27,793	0,784	61,853	1,089
Roztwór pokrystalizacyjny V po V etapie konwersji KCl do $KHSO_4$ i wydzieleniu fazy stałej	0,816	8,682	27,630	0,784	62,088	1,078

Tabela 16. Skład strumieni materiałowych II etapu konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczone podczas badań doświadczalnych roztworów modelowych

Rodzaj strumienia	Zawartość (%wag)			Ilość strumienia materiałowego (kg)
	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	
Mieszanina reakcyjna II etapu procesu – wysalanie $KHSO_4$ do K_2SO_4 (1M KCl – 1M H_2SO_4)	3,618	0,0	8,788	0,055
Roztwór pokrystalizacyjny II po II etapie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4 (1M KCl – 1M H_2SO_4)	0,464	0,0	4,734	0,044
Mieszanina reakcyjna II etapu procesu – wysalanie $KHSO_4$ do K_2SO_4 (1M KCl – 1,25M H_2SO_4)	3,717	0,0	9,122	0,055
Roztwór pokrystalizacyjny II po II etapie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4 (1M KCl – 1,25M H_2SO_4)	0,551	0,0	5,060	0,05
Mieszanina reakcyjna II etapu procesu – wysalanie $KHSO_4$ do K_2SO_4 (1M KCl – 2M H_2SO_4)	3,598	0,0	8,739	0,55
Roztwór pokrystalizacyjny II po II etapie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4 (1M KCl – 2M H_2SO_4)	0,458	0,0	4,707	0,044

Masa cząsteczkowa (M) surowców i produktów**Tabela 17.** Masa cząsteczkowa surowców i produktów wykorzystanych w procesie konwersji KCl do K_2SO_4

Wzór związku	Masa cząsteczkowa [kg/kmol]
KCl	74,55
H_2SO_4	98,00
H_2O	18,00
$KHSO_4$	136,10
HCl	36,45
K_2SO_4	176,00
CH_3OH	32,00

15.1.1. BILANS MATERIAŁOWY OTRZYMYWANIA SIARCZANU POTASU Z WYKORZYSTYWANIEM REAKTORA MEMBRANOWEGO. STOSUNEK MOŁOWY $KCl:H_2SO_4$ RÓWNY 1:1 (H_2SO_4 25% MAS.)

Tabela 18. Bilans masowy konwersji do K_2SO_4

Przygotowanie nadawy do I etapu zateżania MD

PRZYCHÓD	(Mg/h)	ROZCHÓD	(Mg/h)
roztwór po IV krystalizacji	19,122	roztwór do I zateżania MD	75,818
w tym: K^+	0,464	w tym: K^+	5,563
Cl^-	4,684	Cl^-	5,643
SO_4^{2-}	2,695	SO_4^{2-}	15,460
H_2O	11,090	H_2O	48,671
woda	2,527	straty	1,547
KCl (98% mas)	2,304	w tym: K^+	0,114
w tym: K^+	1,184	Cl^-	0,115
Cl^-	1,074	SO_4^{2-}	0,316
KHSO ₄ - faza stała	3,036	H_2O	0,993
w tym: K^+	2,065		
Cl^-	0,000		
SO_4^{2-}	0,850		
Kwas siarkowy (25%)	53,412		
w tym: SO_4^{2-}	13,081		
H_2O	40,059		
SUMA	77,365	SUMA	77,365

I etap zateżania MD

PRZYCHÓD	(Mg/h)	ROZCHÓD	(Mg/h)
roztwór do I zateżania MD	75,818	roztwór po I zateżaniu MD	67,800
w tym: K^+	5,563	w tym: K^+	5,246
Cl^-	5,643	Cl^-	5,319
SO_4^{2-}	15,460	SO_4^{2-}	14,579
H_2O	48,671	H_2O	42,202
		straty	4,318
		w tym: K^+	0,317
		Cl^-	0,323
		SO_4^{2-}	0,881
		H_2O	2,770
		permeat	4,000
		w tym: Cl^-	0,002
		H_2O	3,698
SUMA	75,818	SUMA	75,818

I etap krystalizacji $KHSO_4$

PRZYCHÓD			(Mg/h)	ROZCHÓD			(Mg/h)
roztwór po I zateżaniu MD			67,800	roztwór po I krystalizacji			63,386
w tym:		K ⁺	5,246	w tym:		K ⁺	4,045
		Cl ⁻	5,319			Cl ⁻	5,294
		SO ₄ ²⁻	14,579			SO ₄ ²⁻	11,622
		H ₂ O	42,202			H ₂ O	42,033
				wytrącony KHSO ₄			4,100
				w tym:		K ⁺	1,176
						Cl ⁻	0
						SO ₄ ²⁻	2,889
				straty			0,316
				w tym:		K ⁺	0,024
						Cl ⁻	0,025
						SO ₄ ²⁻	0,068
						H ₂ O	0,169
SUMA			67,800	SUMA			67,800

II etap zateżania MD

PRZYCHÓD			(Mg/h)	ROZCHÓD			(Mg/h)
roztwór po I krystalizacji			63,386	roztwór po II zateżaniu MD			55,409
w tym:				w tym:			
	K ⁺	4,045			K ⁺	4,004	
	Cl ⁻	5,294			Cl ⁻	5,229	
	SO ₄ ²⁻	11,622			SO ₄ ²⁻	11,505	
	H ₂ O	42,033			H ₂ O	34,284	
				straty			0,626
				w tym:			
					K ⁺	0,041	
					Cl ⁻	0,060	
					SO ₄ ²⁻	0,117	
					H ₂ O	0,404	
				permeat			7,350
				w tym:			
					Cl ⁻	0,005	
					H ₂ O	7,345	
SUMA			63,386	SUMA			63,386

II stopień krystalizacji $KHSO_4$

PRZYCHÓD			(Mg/h)	ROZCHÓD			(Mg/h)
roztwór po II zateżaniu MD			55,409	roztwór po II krystalizacji			47,400
w tym:				w tym:			
	K ⁺	4,004			K ⁺	1,787	
	Cl ⁻	5,229			Cl ⁻	5,193	
	SO ₄ ²⁻	11,505			SO ₄ ²⁻	6,045	
	H ₂ O	34,284			H ₂ O	34,103	
				wytrącony KHSO ₄			7,641
				w tym:			
					K ⁺	2,193	
					Cl ⁻	0	
					SO ₄ ²⁻	5,387	
				straty			0,369
				w tym:			
					K ⁺	0,025	
					Cl ⁻	0,036	
					SO ₄ ²⁻	0,073	
					H ₂ O	0,182	
SUMA			55,409	SUMA			55,409

III etap zateżania MD

PRZYCHÓD			(Mg/h)	ROZCHÓD			(Mg/h)	
roztwór po II krystalizacji			47,400	roztwór po III zatężaniu MD			32,229	
w tym:	K ⁺	1,787		w tym:	K ⁺	1,736		
	Cl ⁻	5,193			Cl ⁻	4,973		
	SO ₄ ²⁻	6,045			SO ₄ ²⁻	5,873		
	H ₂ O	34,103			H ₂ O	19,384		
				straty				1,171
				w tym:	K ⁺	0,051		
					Cl ⁻	0,191		
					SO ₄ ²⁻	0,172		
					H ₂ O	0,748		
				permeat				14,000
			w tym:	Cl ⁻	0,029			
				H ₂ O	13,970			
SUMA			47,400	SUMA			47,400	

III etap krystalizacji $KHSO_4$

PRZYCHÓD			(Mg/h)	ROZCHÓD			(Mg/h)
roztwór po III zateżaniu MD			32,229	roztwór po III krystalizacji			29,432
w tym:				w tym:			
	K ⁺	1,736			K ⁺	1,007	
	Cl ⁻	4,973			Cl ⁻	4,924	
	SO ₄ ²⁻	5,873			SO ₄ ²⁻	4,067	
	H ₂ O	19,384			H ₂ O	19,211	
				wytrącony KHSO ₄			2,480
				w tym:			
					K ⁺	0,7117	
					Cl ⁻	0	
					SO ₄ ²⁻	1,7484	
				straty			0,317
				w tym:			
					K ⁺	0,017	
					Cl ⁻	0,049	
					SO ₄ ²⁻	0,058	
					H ₂ O	0,190	
SUMA			32,229	SUMA			32,229

IV etap zateżania MD

PRZYCHÓD			(Mg/h)	ROZCHÓD			(Mg/h)
roztwór po III krystalizacji			29,432	roztwór po IV zateżaniu MD			21,386
w tym:				w tym:			
	K ⁺	1,007			K ⁺	1,004	
	Cl ⁻	4,924			Cl ⁻	4,787	
	SO ₄ ²⁻	4,067			SO ₄ ²⁻	4,055	
	H ₂ O	19,211			H ₂ O	11,321	
				straty			0,147
				w tym:			
					K ⁺	0,003	
					Cl ⁻	0,093	
					SO ₄ ²⁻	0,013	
					H ₂ O	0,035	
				permeat			7,900
				w tym:			
					Cl ⁻	0,044	
					H ₂ O	7,855	
SUMA			29,432	SUMA			29,432

IV etap krystalizacji $KHSO_4$

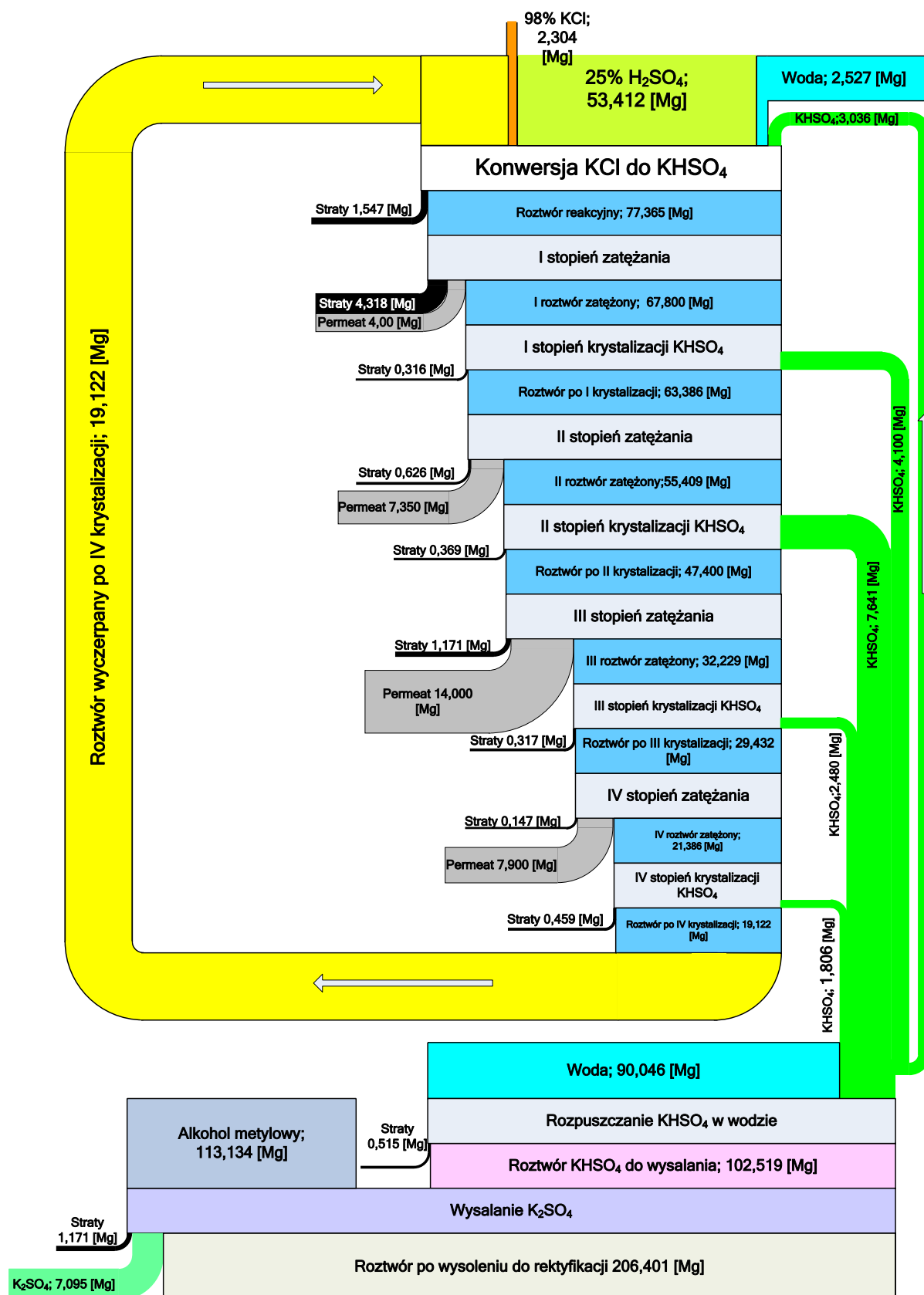
PRZYCHÓD	(Mg/h)	ROZCHÓD	(Mg/h)
roztwór po IV zatężaniu MD	21,386	roztwór po IV krystalizacji	19,122
w tym:		w tym:	
K^+	1,004	K^+	0,464
Cl^-	4,787	Cl^-	4,684
SO_4^{2-}	4,055	SO_4^{2-}	2,695
H_2O	11,321	H_2O	11,090
		wytrącony $KHSO_4$	1,806
		w tym:	
		K^+	0,518
		Cl^-	0
		SO_4^{2-}	1,272
		straty	0,459
		w tym:	
		K^+	0,022
		Cl^-	0,103
		SO_4^{2-}	0,087
		H_2O	0,243
SUMA	21,386	SUMA	21,386

Rozpuszczanie $KHSO_4$ w wodzie

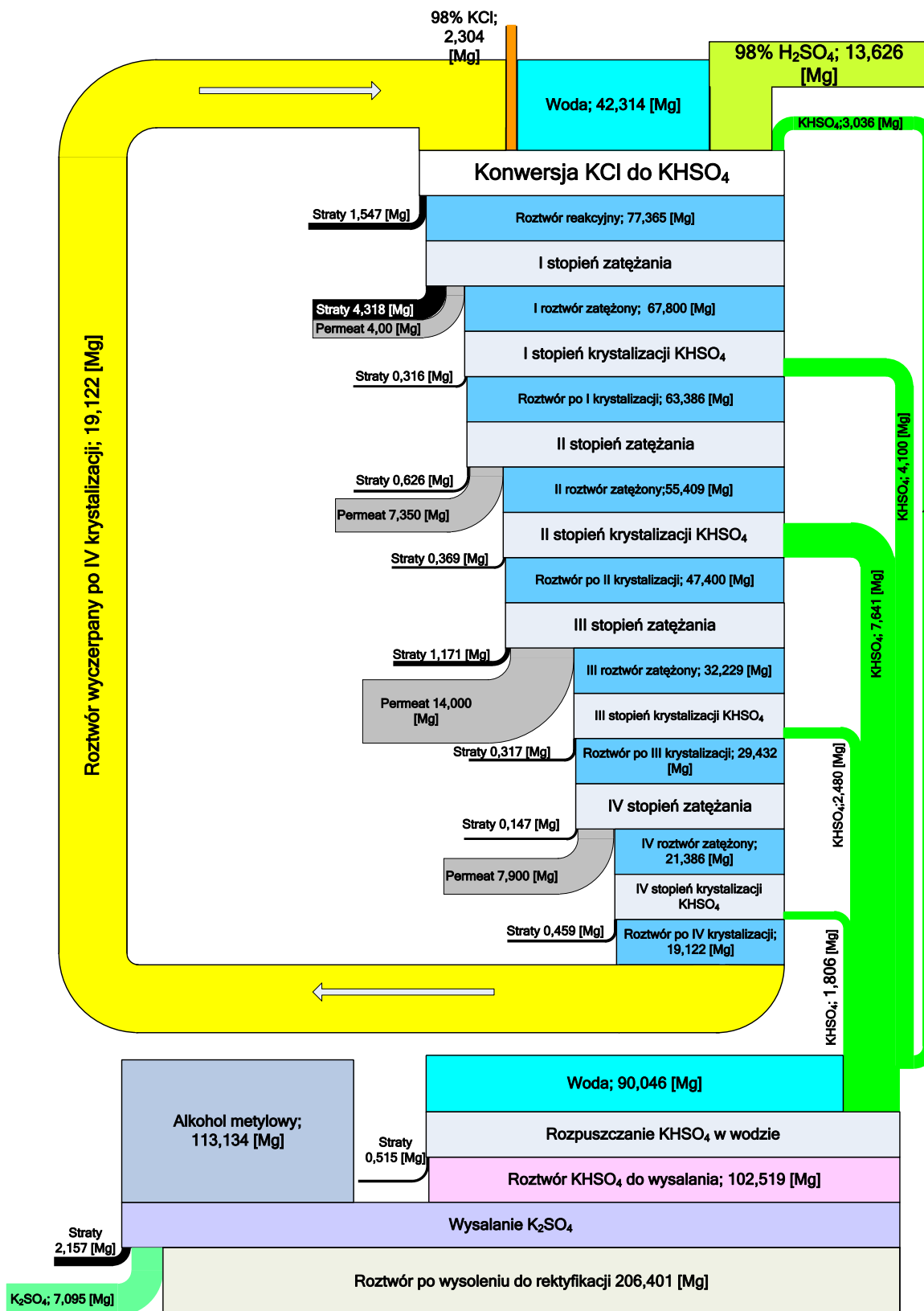
PRZYCHÓD	(Mg/h)	ROZCHÓD	(Mg/h)
$KHSO_4$ do rozpuszczania	12,988	roztwór $KHSO_4$ do wysalania	102,519
w tym:		w tym:	
K^+	3,637	K^+	3,618
Cl^-	0,091	SO_4^{2-}	8,788
SO_4^{2-}	8,832	Cl^-	0,090
woda	90,046	H_2O	89,596
		straty	0,515
		w tym:	
		K^+	0,018
		Cl^-	0,001
		SO_4^{2-}	0,044
		H_2O	0,450
SUMA	103,034	SUMA	103,034

Wysalanie K_2SO_4

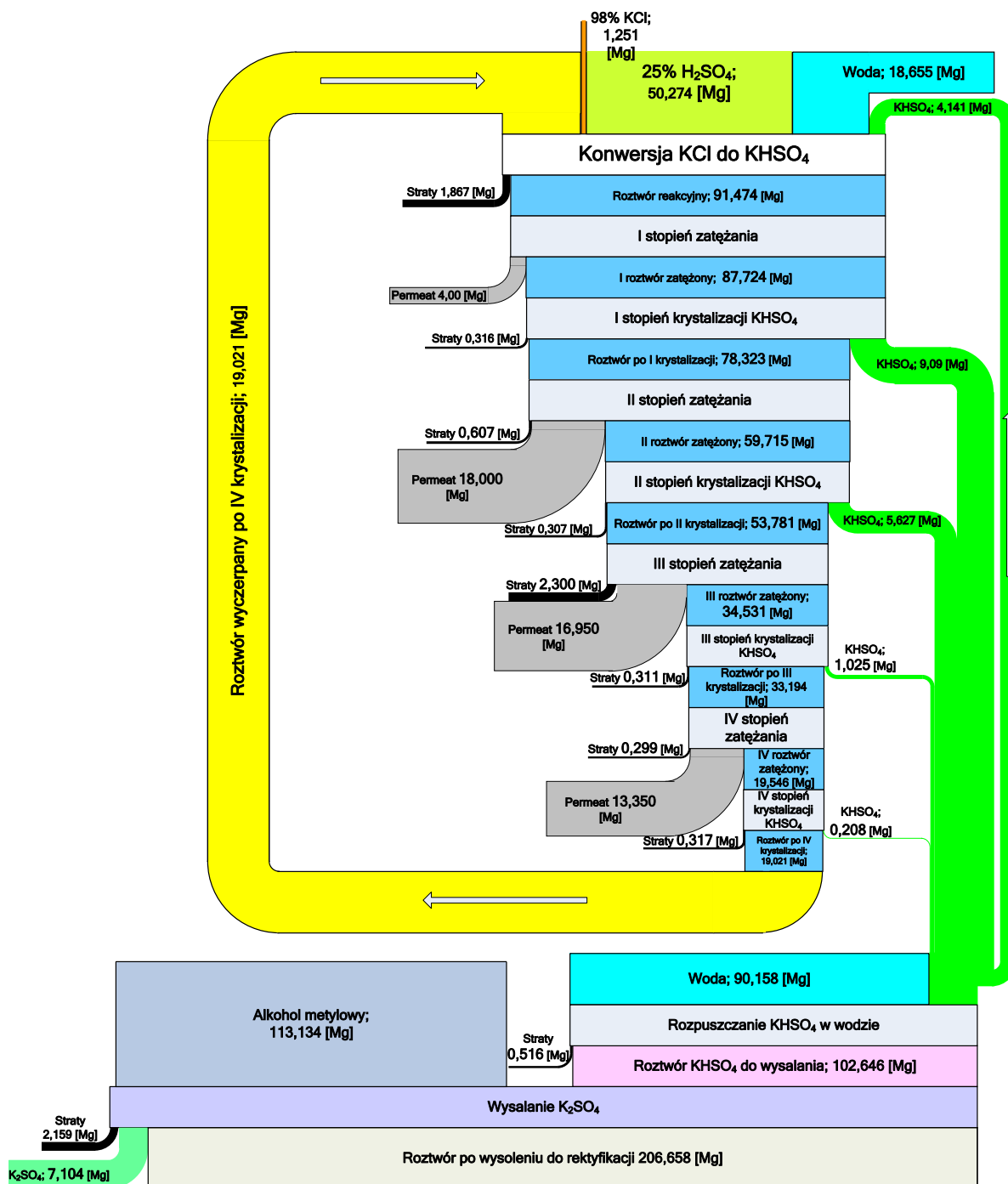
PRZYCHÓD	(Mg/h)	ROZCHÓD	(Mg/h)
roztwór $KHSO_4$ do wysalania	102,519	produkt (K_2SO_4)	7,095
w tym:		w tym:	
K^+	3,618	K^+	3,122
Cl^-	0,090	Cl^-	0,000
SO_4^{2-}	8,788	SO_4^{2+}	3,966
H_2O	89,596	H_2O	0,000
alkohol metylowy (98%)	113,134	roztwór po wysoleniu	206,401
		w tym:	
		K^+	0,461
		Cl^-	0,090
		SO_4^{2-}	4,734
		H_2O	88,700
		alkohol	112,003
		straty	2,157
		w tym:	
		K^+	0,036
		Cl^-	0,001
		SO_4^{2-}	0,088
		H_2O	0,896
		alkohol	1,131
SUMA	215,653	SUMA	215,653



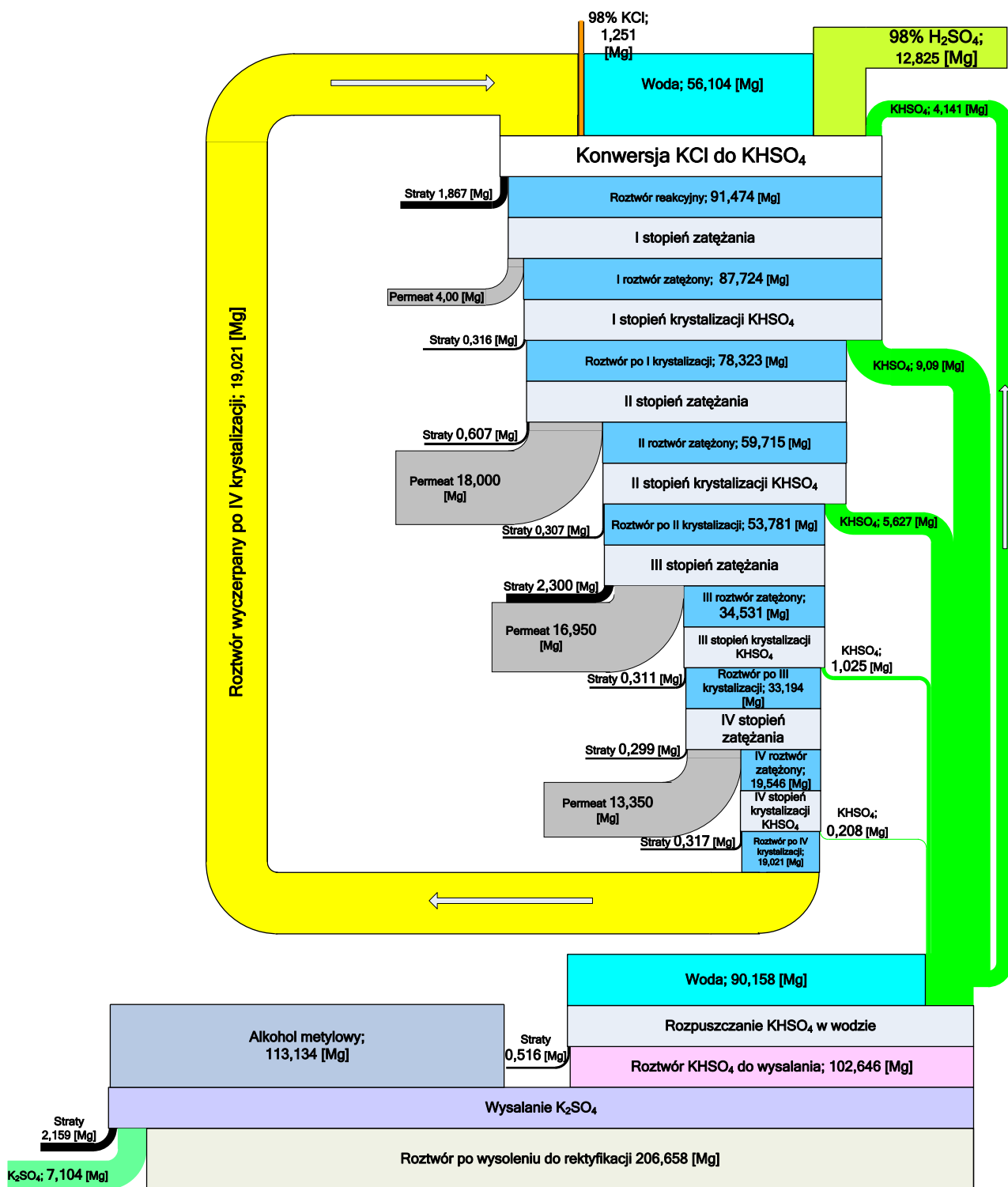
Rysunek 102. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (25% mas.)



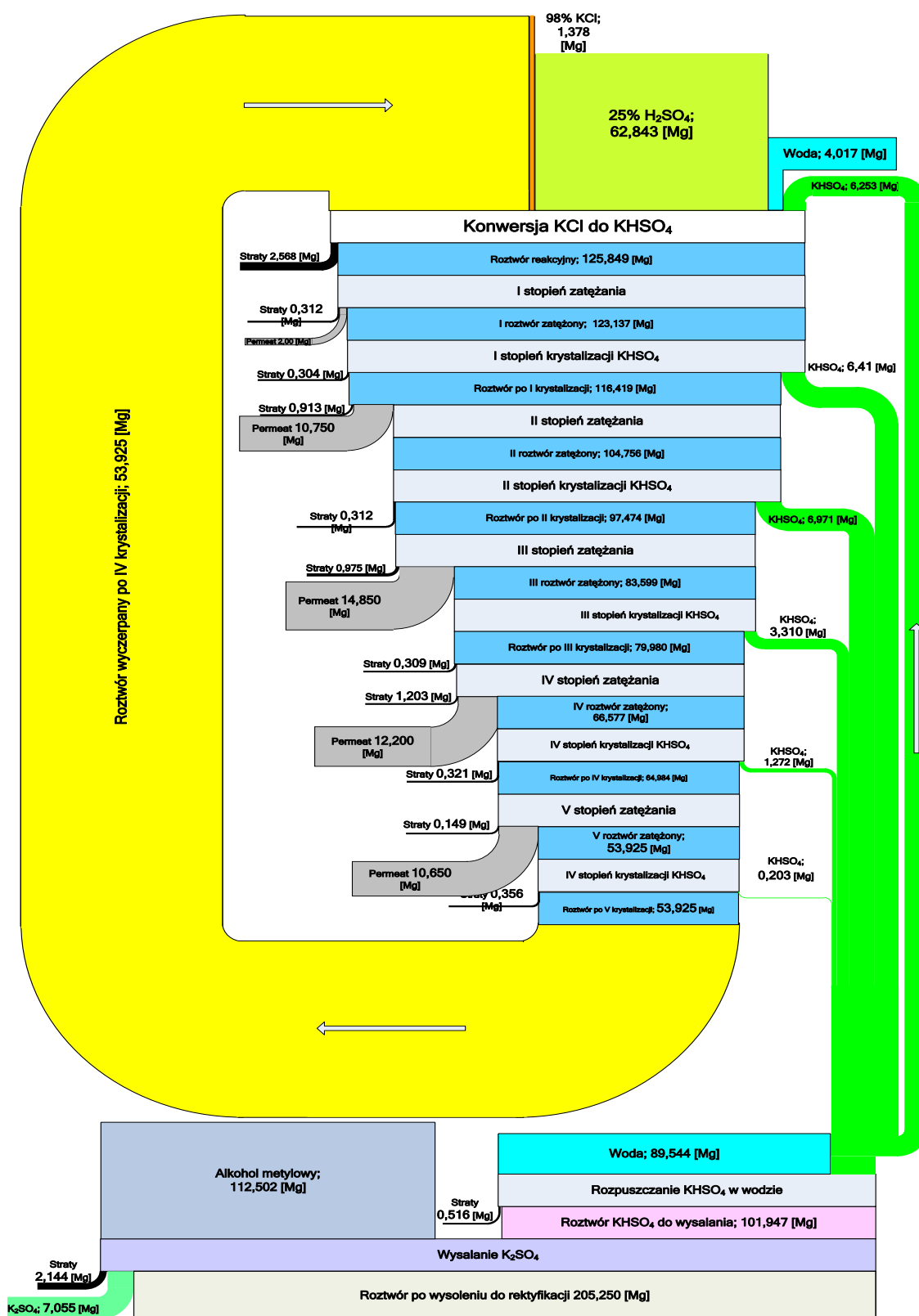
Rysunek 103. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (98% mas.)



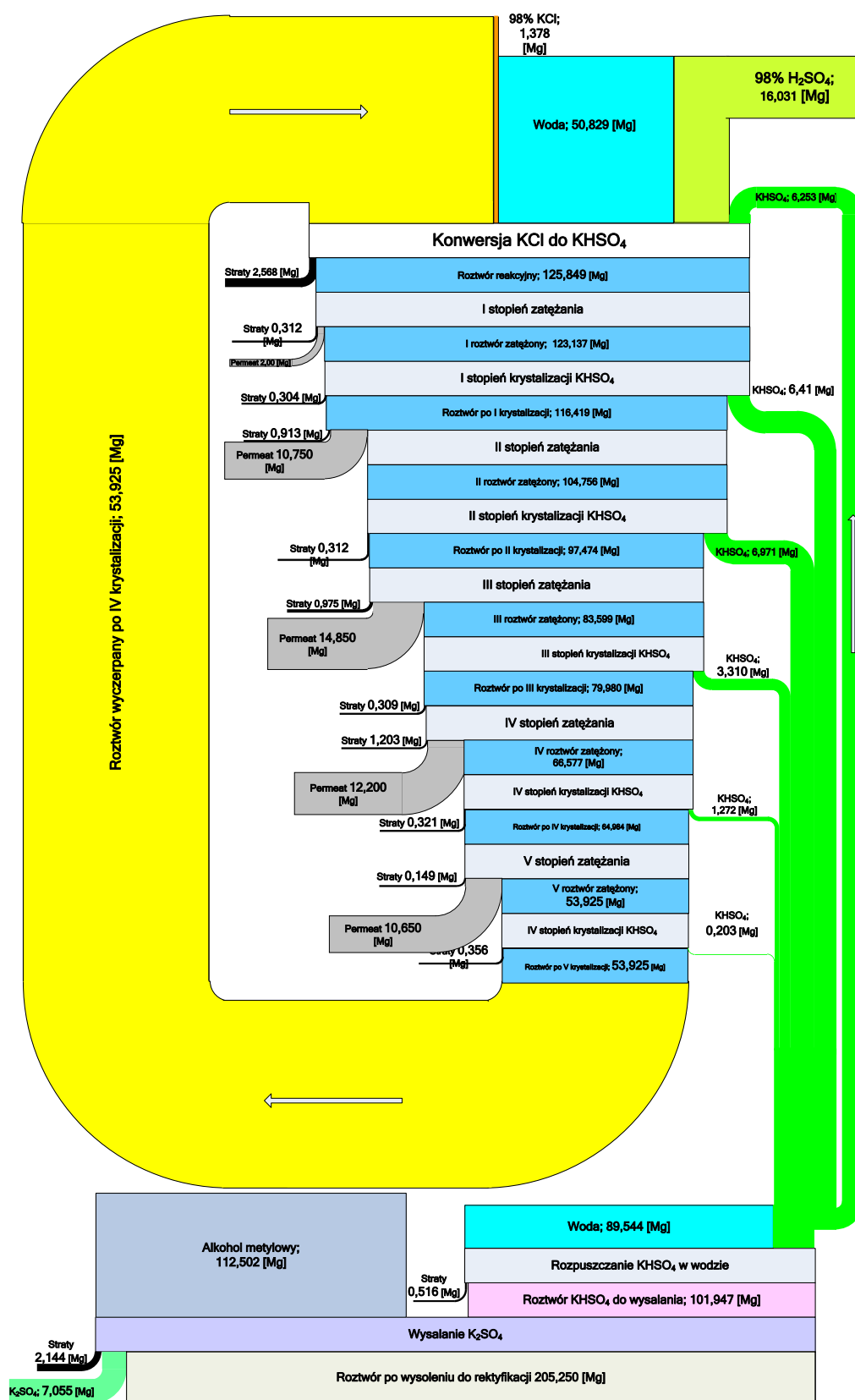
Rysunek 104. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (25% mas.)



Rysunek 105. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (98% mas.)



Rysunek 106. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (25% mas.)



Rysunek 107. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (98% mas.)

15.2. BILANS CIEPLNY PROCESU KONWERSJI KCl DO K_2SO_4 W REAKTORZE MEMBRANOWYM PRZY UŻYCIU DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Sporządzając bilans cieplny wykorzystano następujące równania:

- ✚ Ciepło wnoszone przez substraty i produkty przemiany (kJ)

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t \text{ [kJ]}$$

gdzie:

m – masa substratu lub produktu (kg),

c_p – średnie ciepło właściwe substancji w temperaturze doprowadzenia ich do przemiany (kJ/kg·K),

t – temperatura substancji w momencie wprowadzenia lub odprowadzenia z przemiany (K).

- ✚ Ciepło przemian fazowych (kJ)

$$Q_2 = m \cdot \Delta H^0_T / M \text{ [kJ/kg]}$$

gdzie:

ΔH^0_T – molowe ciepło przemian fizycznych (kJ/kg),

M – masa molowa substratu lub produktu (kg/kmol).

- ✚ Molowe ciepło reakcji chemicznych (kJ/mol)

$$\Delta H^0 = \sum \nu_j H_j^0 - \sum \nu_i H_i^0 \text{ (kJ/mol)}$$

gdzie:

ν_i – współczynniki stechiometryczne substratów,

ν_j – współczynniki stechiometryczne produktów,

H_i^0 – entalpie tworzenia substratów (kJ/mol),

H_j^0 – entalpie tworzenia produktów (kJ/mol).

- ✚ Ciepło reakcji chemicznych (kJ)

$$h_r = n \cdot \Delta H_r^0 \text{ (kJ)}$$

gdzie:

n – liczba moli produktu reakcji,

ΔH_r^0 – molowa entalpia reakcji (kJ/mol)

- ✚ Entalpia tworzenia (kJ/mol)

$$\frac{\Delta H^0}{w} = a \cdot \log z + b$$

gdzie:

w – wartościowość związku,

z – liczba porządkowa głównego składnika,

a, b – stałe (obliczone na podstawie układu równań powstałego po wstawieniu do wzoru wartości dla dwóch związków o wspólnym anionie z tym, którego entalpia tworzenia jest niewiadomą).

✚ Średnie ciepło właściwe (kJ/kg·K)

$$M \cdot c = \sum c_j \cdot n_j$$

gdzie:

M – masa cząsteczkowa (kg/kmol),

c_j – atomowe ciepło właściwe (kJ/katom·K),

n_j – liczba atomów pierwiastka

Tabela 19. Wartości atomowych ciepł właściwych pierwiastków

Pierwiastek	H	S	O	K	Cl
c_i (Kj/katom·K)	9,6232	22,5936	16,736	26,7776	4,81

✚ Ciepło właściwe mieszaniny

$$c_m = \sum c_i \cdot w_i$$

gdzie:

c_i – ciepło właściwe składnika mieszaniny (kJ/kg·K),

w_i – ułamek wagowy składnika w mieszaninie.

Dane wyjściowe do bilansu:

✚ temperatury surowców i produktów pośrednich:

- chlorek potasu, kwas siarkowy (VI), metanol, wodorosiarczan potasu **20°C;**

- woda do przygotowania roztworów: KCl – H_2SO_4 – H_2O i CH_3OH – $KHSO_4$ - H_2O **20°C;**

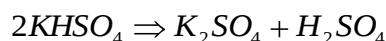
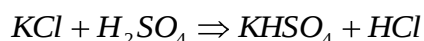
- roztwór pokryształizacyjny (zawrót do I etapu procesu zatężania MD) **20°C;**

✚ I etap konwersji przebiega w temperaturze **70°C;**

✚ I etap krystalizacji po zatężaniu MD przebiega w temperaturze **25°C;**

✚ II etap konwersji przebiega w temperaturze **25°C;**

✚ równania reakcji będące podstawą do obliczeń bilansowych:

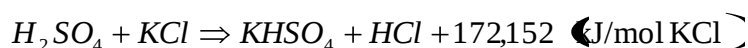


- ✚ ciepła właściwe i entalpie tworzenia związków na podstawie danych literaturowych [131] lub obliczone z wyżej podanych równań:

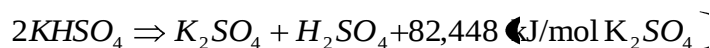
Tabela 20. Ciepła właściwe oraz entalpie tworzenia związków

Wzór związku	Ciepło właściwe (kJ/kgK) [*obliczone]	$\Delta H_{t,25}^0$ (kJ/mol) [*obliczone]
KCl	0,6750	-435,89
H ₂ SO ₄	1,3444	-516,33
HCl	0,06	-1890,26
KHSO ₄	0,746*	126,66
K ₂ SO ₄	0,746	150,40
CH ₃ OH	2,469	-68,1
H ₂ O	4,1796	-1646,97*
		-285,84

- ✚ ciepło reakcji konwersji dla 25°C:



- ✚ ciepło reakcji konwersji KHSO₄ do K₂SO₄ (wysalanie metanolem) dla 25°C:



15.1.2. BILANS CIEPLNY KONWERSJI KCl DO K₂SO₄ ROZTWORU MODELOWEGO ZAWIERAJĄCEGO 1M KCl I 1M H₂SO₄ (25% MAS.)

Tabela 21. Bilans materiałowo - cieplny otrzymywania siarczanu potasu z wykorzystywaniem reaktora membranowego

Przygotowanie roztworu nadawy do I etapu zażęzania MD

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
Roztwór po IV krystalizacji	19,122	15,706	Roztwór do I zażęzania MD	75,818	77,861
CIEPŁO ROZCIEŃCZANIA		-0,261	Straty	1,547	5,840
Woda	2,527	3,095			
KCl	2,340	0,454			
CIEPŁO ROZPUSZCZANIA		-0,544			
Faza stała - KHSO ₄	3,036	0,664			
CIEPŁO ROZPUSZCZANIA		-0,385			
Kwas siarkowy (25%)	53,412	59,468			
CIEPŁO REAKCJI KONWERSJI		-5,214			
CIEPŁO Z CZYNNIKIEM GRZEJNYM		10,387			
SUMA	77,365	83,700	SUMA	77,365	83,700

I etap zatężania MD

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
Roztwór reakcyjny I	75,818	77,861	Roztwór zatężony I	67,800	66,296
			Permeat	4,000	8,92
			Straty	4,318	2,649
SUMA	75,818	77,861	SUMA	75,818	77,861

I stopień krystalizacji $KHSO_4$

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
I roztwór zatężony	67,800	66,296	roztwór po I krystalizacji	63,386	56,643
ciepło krystalizacji $KHSO_4$		0,519	wytrącony $KHSO_4$	4,10	0,896
			ciepło z czynnikiem chłodzącym		6,603
			straty	0,316	2,673
SUMA	67,800	66,815	SUMA	67,800	66,815

II etap zatężania MD

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
roztwór po I krystalizacji	63,386	56,643	II roztwór po zatężeniu	55,409	54,009
CIEPŁO Z CZYNNIKIEM GRZEJNYM		14,945	permeat	7,350	16,382
			straty	0,626	1,197
SUMA	63,386	71,589	SUMA	63,386	71,589

II etap krystalizacji $KHSO_4$

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
II roztwór zatężony	55,409	54,009	roztwór po II krystalizacji	47,400	45,104
ciepło krystalizacji $KHSO_4$		0,968	wytrącony $KHSO_4$	7,641	1,671
			ciepło z czynnikiem chłodzącym		6,279
			straty	0,369	1,923
SUMA	55,409	54,977	SUMA	55,409	54,977

III etap zatężania MD

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
roztwór po II krystalizacji	47,400	45,104	III roztwór zatężony	32,229	30,923
CIEPŁO Z CZYNNIKIEM GRZEJNYM		21,683	permeat	14,000	31,204
			straty	1,171	4,660
SUMA	47,400	66,787	SUMA	47,400	66,787

III etap krystalizacji $KHSO_4$

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
III roztwór zatężony	32,229	30,993	roztwór po III krystalizacji	29,432	26,156
ciepło krystalizacji $KHSO_4$		0,314	wytrącony $KHSO_4$	2,480	0,542
			ciepło z czynnikiem chłodzącym		3,445
			straty	0,317	1,093
SUMA	32,229	31,237	SUMA	32,229	31,237

IV etap zatężania MD

PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
roztwór po III krystalizacji	29,432	26,156	IV roztwór zatężony	21,382	18,871
			permeat	7,900	17,608
CIEPŁO Z CZYNNIKIEM GRZEJNYM		13,059	straty	0,147	2,736
SUMA	29,432	39,215	SUMA	29,432	39,215

IV etap krystalizacji $KHSO_4$

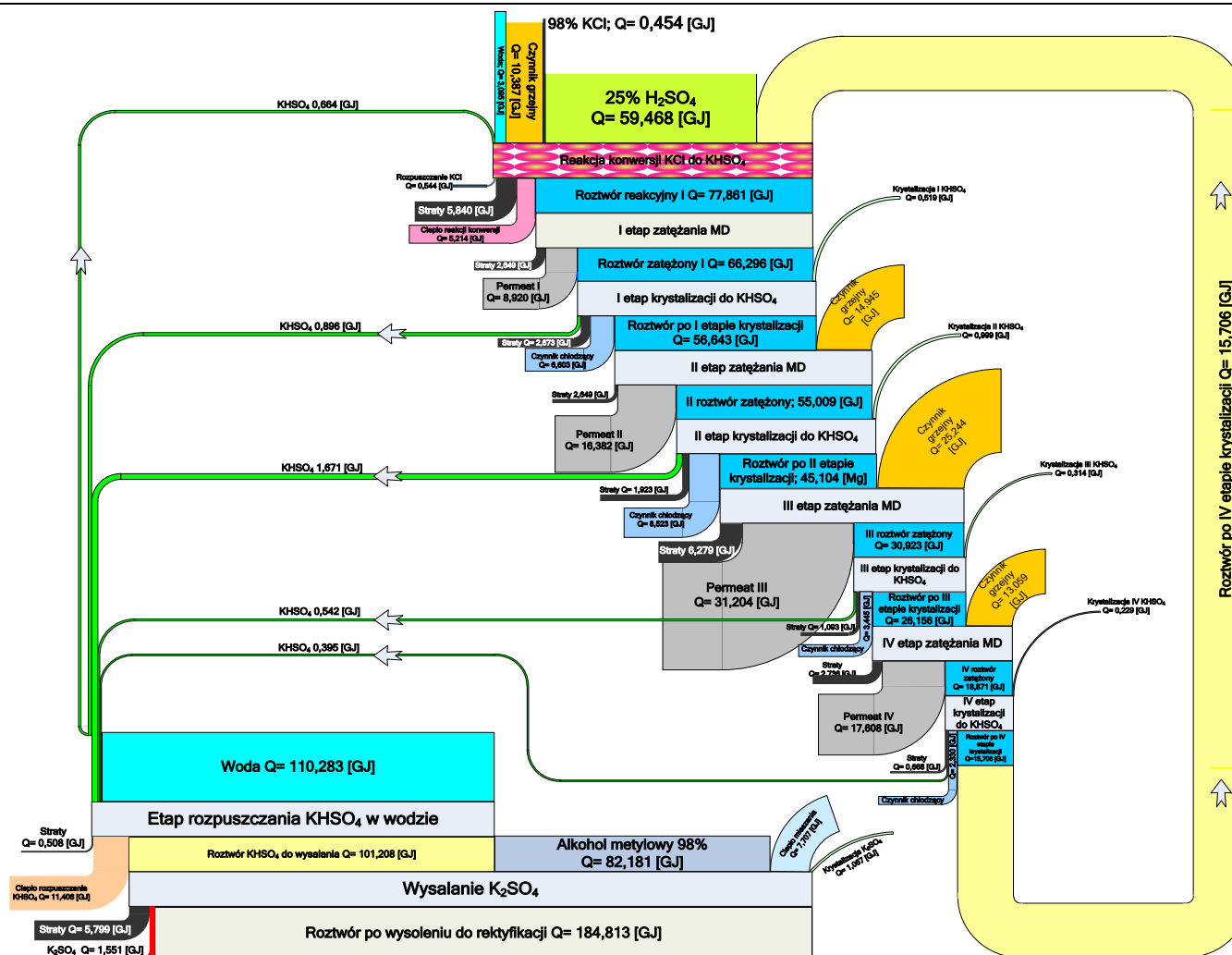
PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
roztwór po IV zatężeniu MD	21,386	18,871	roztwór po IV krystalizacji	19,122	15,706
ciepło krystalizacji $KHSO_4$		0,229	wytrącony $KHSO_4$	1,806	0,395
			ciepło z czynnikiem chłodzącym		2,330
			straty	0,459	0,668
SUMA	21,386	19,100	SUMA	21,386	19,100

Rozpuszczanie $KHSO_4$ w wodzie

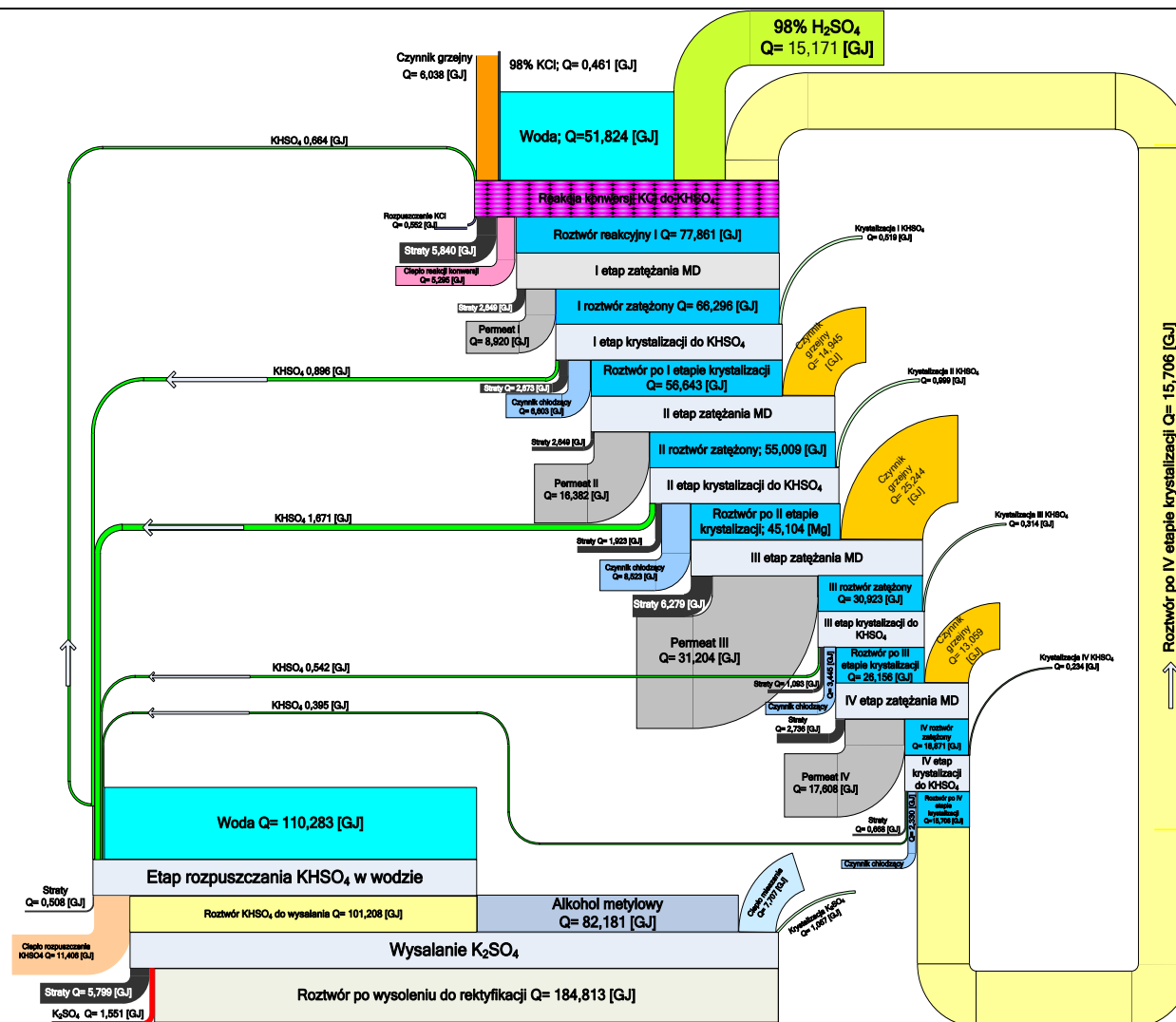
PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
$KHSO_4$ do rozpuszczania	12,988	2,840	roztwór $KHSO_4$ do wysalania	102,519	101,208
woda	90,046	110,283	straty	0,515	0,508
CIEPŁO ROZPUSZCZANIA		-11,406			
SUMA	103,034	101,716	SUMA	103,034	101,716

Konwersja K_2SO_4

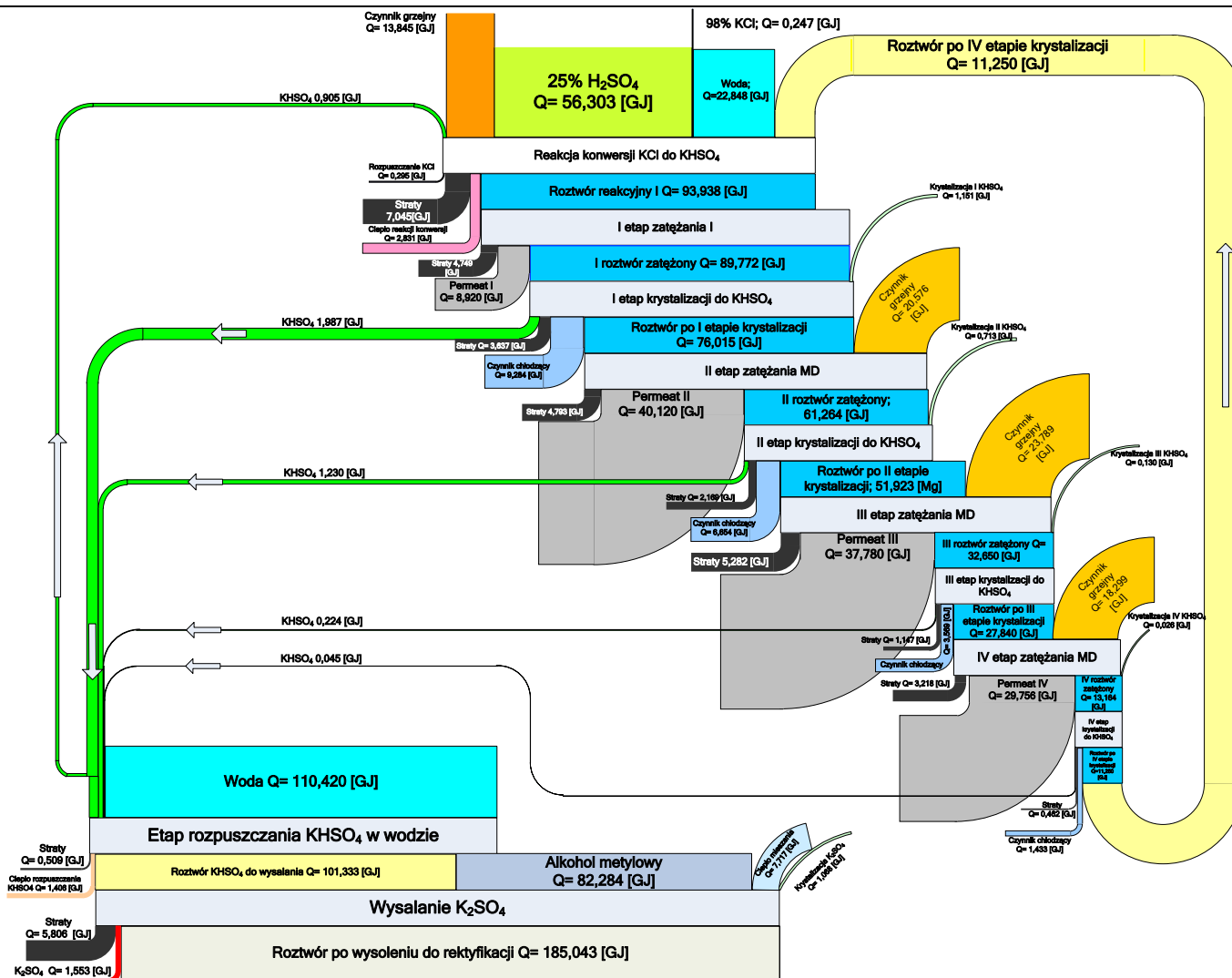
PRZYCHÓD	Mg/h	GJ/h	ROZCHÓD	Mg/h	GJ/h
roztwór $KHSO_4$ do wysalania	102,519	101,208	produkt (K_2SO_4)	7,095	1,551
alkohol metylowy (98%)	113,134	82,181	roztwór po wysoleniu	206,401	184,813
ciepło mieszania		7,707	straty	2,157	5,799
ciepło krystalizacji K_2SO_4		1,067			
SUMA	215,653	192,164	SUMA	215,653	192,164



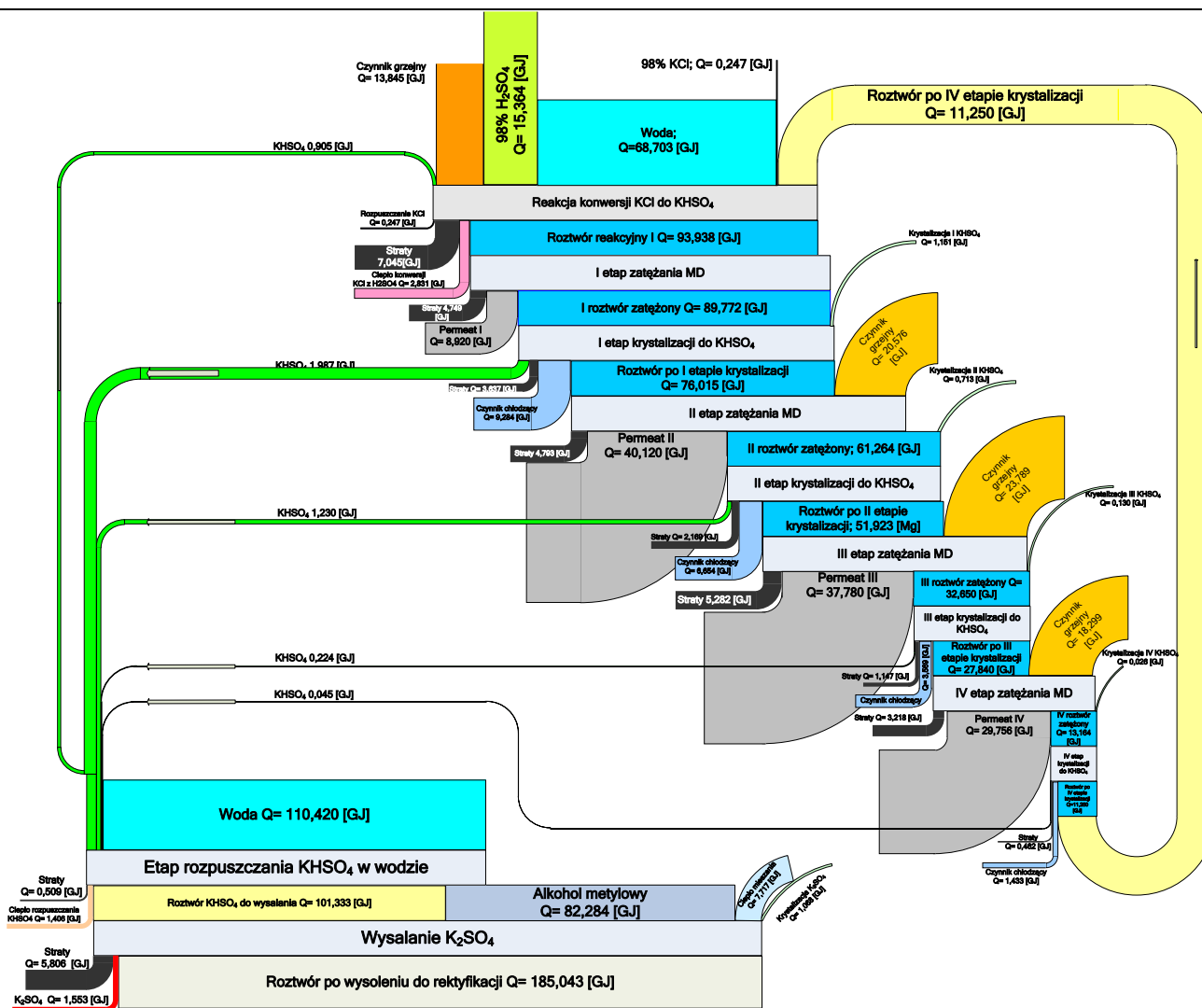
Rysunek 108. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (25% mas.)



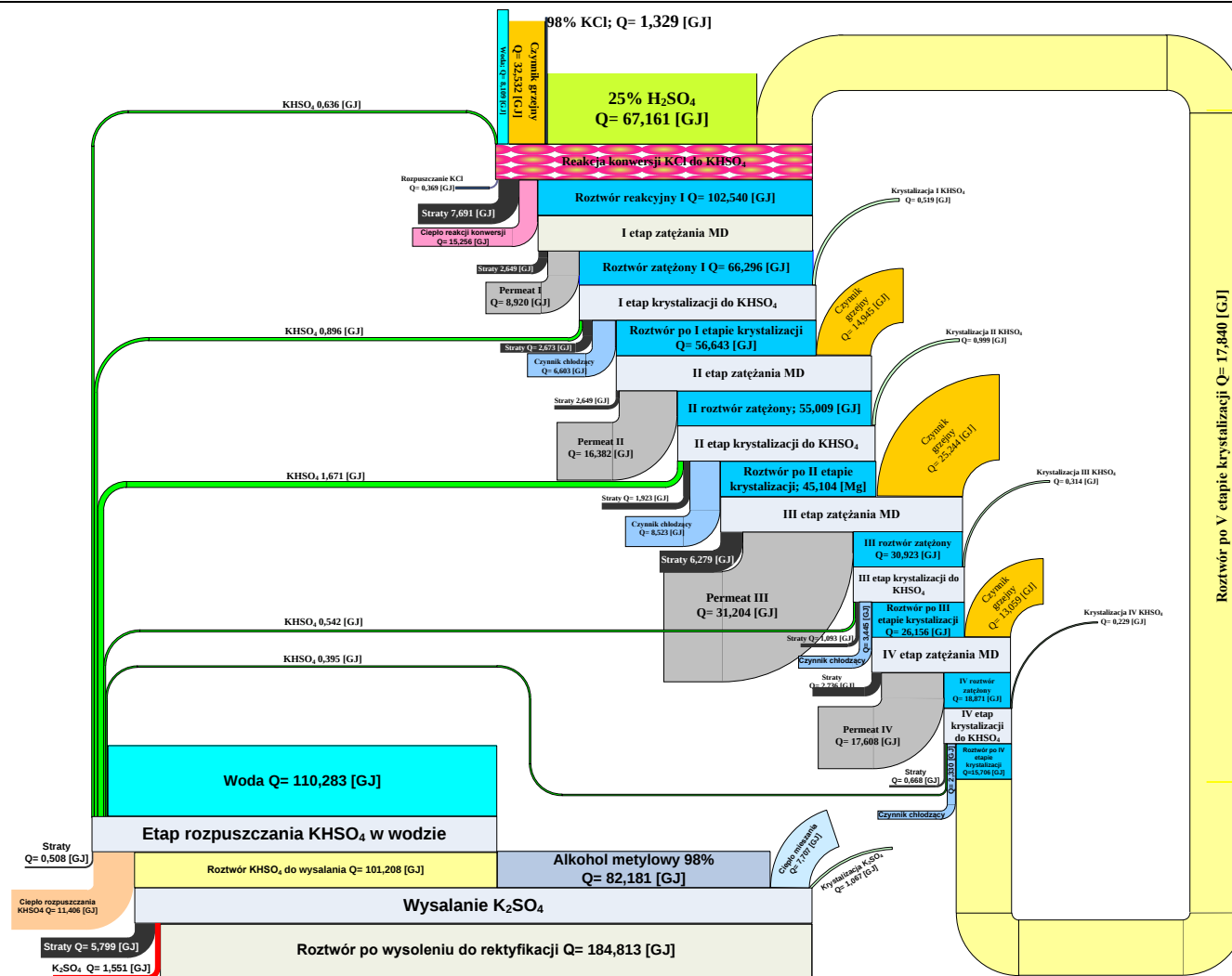
Rysunek 109. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (98% mas.)



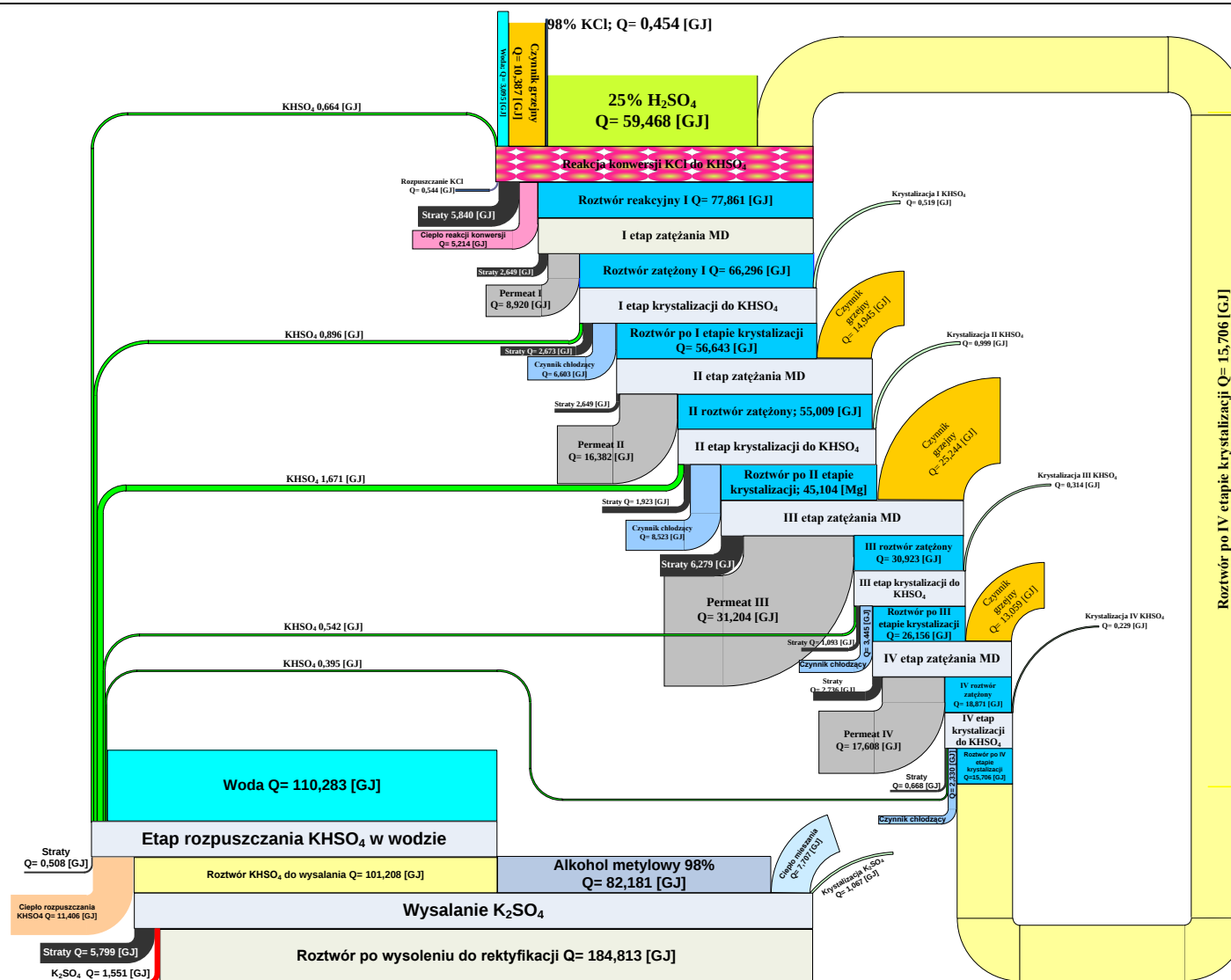
Rysunek 110. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (25% mas.)



Rysunek 111. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (98% mas.)



Rysunek 112. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (25% mas.)



Rysunek 113. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (98% mas.)

Otrzymywanie siarczanu potasu w niskotemperaturowej konwersji KCl z kwasem siarkowym przebiegało w dwóch etapach.

Przeprowadzenie I etapu przeprowadzono w reaktorze membranowym, w którym reakcja zachodziła w obiegu ciepłym instalacji destylacji membranowej. W zakresie temperatur stosowanych w MD, zgodnie z diagramem fazowym KCl - H_2SO_4 powstawał wodorosiarczan potasu. Chlorowódz powstający w reakcji konwersji był przenoszony przez membranę oprócz pary wodnej, co przesuwało reakcję konwersji w kierunku powstawania wodorosiarczanu. Siłą napędową przenoszenia masy przez membranę jest różnica prężności składników lotnych po obu stronach membrany. Na rysunku 78 przedstawiono wydajność wydzielania fazy stałej z roztworu reakcyjnego w zależności od stosunku molowego reagentów i sposobu prowadzenia procesu konwersji. Fazą główną wydzielonego osadu stanowił przede wszystkim czysty wodorosiarczan potasu.

Badania modelowe, przeprowadzone w systemie szarżowym wykazały, że nadmiar kwasu siarkowego w stosunku do chlorku potasu wyraźnie zwiększa wydajność wydzielania fazy stałej, przy czym efektywność wykorzystania potasu rośnie. Z jednej strony korzystnie wpływa usuwanie chlorowodoru z mieszaniny reakcyjnej, z drugiej nadmiar kwasu pozwala na pełniejsze wykorzystanie potasu w reakcji konwersji. Nadmiar kwasu siarkowego może być wykorzystany do przygotowania roztworu reakcyjnego, który będzie uzupełniony chlorkiem potasu i świeżym kwasem.

W reakcji konwersji można wykorzystać również rozcieńczony odpadowy kwas siarkowy, w badaniach stosowano np. 25%. Podczas destylacji membranowej nastąpi jego zateżenie i po osiągnięciu odpowiedniego stężenia zgodnie z równowagą fazową nastąpi wydzielenie fazy stałej. Porównując wpływ nadmiaru kwasu siarkowego na stopień konwersji można zauważyć, że wraz ze wzrostem początkowego stężenia kwasu rosła wydajność procesu, ale również wzrastała masa zużycia substratów reakcji. Nadmiar kwasu siarkowego spowodował także wzrost zużycia energii, co spowoduje wzrost kosztów prowadzenia procesu. Zaobserwowano, że wzrost początkowego stężenia kwasu siarkowego spowodował szybsze zanieczyszczenie osadu wydzielanego podczas konwersji jonami wchodzącymi w skład kwasu. Aby całkowicie zbilansować jony chlorkowe część otrzymanego półproduktu – $KHSO_4$ – powinno zwracać się do momentu startu procesu konwersji.

Można zaproponować prowadzenie procesu w układzie szeregowym modułów destylacji membranowej, w których będzie zachodziła konwersja. Po wychłodzeniu nadawy zateżonej do stanu bliskiego nasycenia i separacji $KHSO_4$, roztwór macierzysty stanowiłby nadawę dla kolejnego modułu MD, kolejnej szarży itd., ale zbiorniki nadawy byłyby

mniej, co skutkowałoby mniejszym zużyciem energii na ogrzanie kolejnych roztworów. Należy przy tym zwrócić uwagę, że do ogrzania nadawy do 70°C można wykorzystać ciepło o niskich parametrach, które w zakładzie produkcyjnym jest traktowane jako ciepło odpadowe.

W metodzie z uzupełnianiem roztworu reakcyjnego świeżym roztworem również korzystnie wpływa nadmiar kwasu siarkowego, ale wydajność wykorzystania potasu jest nieco mniejsza, ze względu na niższe stężenia reagentów w mieszaniu reakcyjnej. I w tym przypadku można wykorzystać rozcieńczony kwas siarkowy. Rozcieńczony kwas solny, o stężeniu ok. 2 % wag stanowi roztwór wysokiej czystości, nie zawierający innych jonów może być wykorzystywany po odpowiednim zateżeniu. We wcześniejszych badaniach wykazano [65], że metodą MD można go zateżyć do 37 %.

II etap konwersji – wysalanie 56 % wag metanolem prowadzi do otrzymania krystalicznego czystego siarczanu potasu, który nie zawierał jonów chlorkowych. Zachowanie stosunkowo dużego nadmiaru metanolu zapewnia otrzymanie praktycznie czystego produktu, jakim jest siarczan potasu.

Ług pokrystalizacyjny zawierający metanol, kwas siarkowy, wodę i niewielkie ilości jonów potasu można poddać rektyfikacji w celu regeneracji metanolu i kwasu siarkowego. W wyniku rektyfikacji roztwór wodno-metanolowy po uzupełnieniu można zawrócić do wysalania, a roztwór dolny – ciecz wyczerpaną, stanowiącą rozcieńczony kwas siarkowy należy wykorzystać do konwersji chlorku potasu.

Wykazano, że czysty siarczan potasu można otrzymać wykorzystując pohydrolityczny kwas siarkowy, zawierający ok. 3,5 % wag. Fe. Jednak dla otrzymania czystego siarczanu potasu konwersja KCl do $KHSO_4$ w systemie szarżowym w reaktorze membranowym powinna być prowadzona przy stosunku molowym reagentów 1:1 (cztery etapy wytrącania) lub 1:1,25 (trzy pierwsze etapy zateżania). Przy dalszym zateżaniu destylacją membranową wskutek nagromadzenia soli będzie następowało wytrącanie soli złożonych. Wobec wysokiego stężenia sole Fe w kwasie pohydrolitycznym następowało nawet wytrącanie siarczanu żelaza II. W takim przypadku należałoby nagromadzone sole żelaza okresowo krystalizować i traktować jako odpad.

16. WNIOSKI

1. Wzrost stężenia kwasu siarkowego w mieszaninie kwasów siarkowego i solnego oraz temperatury mieszaniny sprzyjała wydzieleniu kwasu solnego przez membranę w procesie destylacji membranowej.
2. Obecność kwasu solnego w mieszaninie z chlorkiem potasu zmniejsza rozpuszczalność KCl.
3. Konwersja chlorku potasu z kwasem siarkowym w reaktorze membranowym sprzężonym z destylacją membranową prowadziła do wydzielenia fazy stałej stanowiącej wodorosiarczan potasu. Stopień konwersji KCl do $KHSO_4$ był wyższy przy nadmiarze kwasu siarkowego i w systemie szarżowym.
4. Wykazano, że podczas procesu konwersji KCl do $KHSO_4$ wydzieliał się do destylatu czysty HCl.
5. Wykazano, że pohydrolityczny kwas siarkowy można zastosować do produkcji siarczanu potasu metodą bezpośrednią kontaktową destylacją membranową. Stwierdzono, że w wyniku konwersji KCl z pohydrolitycznym kwasem siarkowym, otrzymano praktycznie czysty $KHSO_4$.
6. Czysty wodorosiarczan potasu otrzymano z roztworu macierzystego, gdy maksymalne stężenie Fe w roztworze wynosiło ok. 45 g/kg roztworu.
7. Podczas wysalania K_2SO_4 z $KHSO_4$ najwyższą efektywność uzyskano przy użyciu metanolu o stężeniu 56 % wag. Otrzymany siarczan potasu był wolny od chlorków i domieszek znajdujących się w pohydrolitycznym kwasie siarkowym.

SPIS TABEL

Tabela 1. Ilość pobieranego przez rośliny potasu oraz przeciętna zawartość tlenu potasu w roślinach uprawnych wyrażona w procentach suchej masy [12].....	12
Tabela 2. Produkcja nawozów mineralnych lub chemicznych w Polsce [2].....	15
Tabela 3. Zużycie nawozów mineralnych lub chemicznych oraz wapniowych w Polsce [2].	16
Tabela 4. Skład chemiczny minerałów zawierających potas [3 – 6]	17
Tabela 5. Indeksy solne związków potasu do zastosowań nawozowych [3 – 6].....	19
Tabela 6. Charakterystyka modułów kapilarnych użytych w pracy doświadczalnej	59
Tabela 7. Założone początkowe składy roztworów zasilających modelowych, zawierających HCl i H_2SO_4	67
Tabela 8. Założone początkowe składy roztworów zasilających zawierających HCl i KCl ...	69
Tabela 9. Początkowe składy roztworów zasilających proces wysalania.....	72
Tabela 10. Udział zanieczyszczeń w $KHSO_4$ wydzielonym podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w etapach zateżniania roztworu reakcyjnego i dla różnych stosunków molowych reagentów	132
Tabela 11. Wpływ stosunku molowego reagentów i rodzaju prowadzenia procesu na ilość wydzielonego osadu podczas konwersji KCl do $KHSO_4$	146
Tabela 12. Udział zanieczyszczeń w K_2SO_4 z osadów otrzymanych podczas wydzielania $KHSO_4$ z procesu konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w etapach zateżniania roztworu reakcyjnego i dla różnych stosunków molowych reagentów	164
Tabela 13. Skład strumieni materiałowych I – IV etapów konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczony podczas badań doświadczalnych roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4	174
Tabela 14. Skład strumieni materiałowych I – IV etapów konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczony podczas badań doświadczalnych roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4	175
Tabela 15. Skład strumieni materiałowych I – V etapów konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczony podczas badań doświadczalnych roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4	176
Tabela 16. Skład strumieni materiałowych II etapu konwersji KCl do $KHSO_4$ wyznaczone podczas badań doświadczalnych roztworów modelowych	177
Tabela 17. Masa cząsteczkowa surowców i produktów wykorzystanych w procesie konwersji KCl do K_2SO_4	177
Tabela 18. Bilans masowy konwersji do K_2SO_4	178

Tabela 19. Wartości atomowych ciepł właściwych pierwiastków	189
Tabela 20. Ciepła właściwe oraz entalpie tworzenia związków	190
Tabela 21. Bilans materiałowo - cieplny otrzymywania siarczanu potasu z wykorzystywaniem reaktora membranowego	190

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Formowanie się K_2SO_4 w roztworze zawierającym $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ w temperaturze $30^\circ C$ [64].....	27
Rysunek 2. Formowanie się K_2SO_4 w roztworze zawierającym $KHSO_4 - K_2SO_4 - HCl - H_2O$ w $40^\circ C$ [65]	28
Rysunek 3. Schemat przebiegu destylacji membranowej J – strumień masy, Q – strumień ciepła, p – prężność pary, indeksy: 1, 2 – warstwa przymembranowa, odpowiednio po stronie nadawy i destylatu [80 – 90].....	34
Rysunek 4. Transport masy i ciepła przez membranę kompozytową [91]	39
Rysunek 5. Schemat polaryzacji temperaturowej [88]	40
Rysunek 6. Schemat polaryzacji stężeniowej w osmotycznej destylacji membranowej [78]	41
Rysunek 7. Strefa metastabilna układu: sól - woda (przypadek, w którym rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury	51
Rysunek 8. Schemat instalacji doświadczalnej MD. 1 – moduł membranowy, 2 – membrany kapilarne, 3 – zbiornik nadawy, 4 – zbiornik destylatu, 5 – wymiennik ciepła, 6 – termostat, 7 – dopływ zimnej wody, 8 – odpływ wody chłodzącej, 9 – manometr rtęciowy, 10 – termometr rtęciowy, 11- pompa perystaltyczna	57
Rysunek 9. Moduł kapilarny do procesu MD. 1 – obudowa z tworzywa PCW, 2 – polipropylenowe membrany kapilarne, 3 – klej, 4 – wejście nadawy, 5 – wyjście nadawy, 6 – wejście destylatu, 7 – wyjście destylatu	58
Rysunek 10. Budowa modułu płytowego. 1 - powierzchnia rowkowana, 2 - uszczelka typu o-ring, 3 - dopływ permeatu, 4 - membrana, 5 - komora permeatu, 6 - odpływ permeatu, 7- dopływ nadawy, 8 - komora nadawy, 9 - odpływ nadawy [95].....	59
Rysunek 11. Schemat instalacji laboratoryjnej do procesu konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4	62
Rysunek 12. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżniania mieszaniny kwasów metodą DCMD w temperaturze $60^\circ C$; $C_{0nadawy}$: $59,05 \text{ g HCl/dm}^3$ i $57,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$	74
Rysunek 13. Wpływ stężenia kwasu siarkowego i kwasu solnego na strumień molowy HCl przez polipropylenową membranę przy zastosowaniu DCMD w temperaturze $60^\circ C$	75
Rysunek 15. Zmiana strumienia permeatu przez membranę w zależności od składu początkowego nadawy podczas MD w module kapilarnym w temperaturze $60^\circ C$	76
Rysunek 14. Zależność prężności pary na zawartość HCl w fazie ciekłej	76
Rysunek 16. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżniania mieszaniny kwasów metodą DCMD w temperaturze $60^\circ C$; $C_{0nadawy}$: $50,01 \text{ g HCl/dm}^3$ i $101,82 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{dm}^3$	77

Rysunek 17. Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżenia mieszaniny kwasów metodą DCMD w temperaturze 60°C; $C_{0nadawy}$: 50 g HCl/dm ³ i 250,88 g H ₂ SO ₄ /dm ³	78
Rysunek 18. Zmiany składu nadawy podczas zateżenia roztworów zawierających kwas solny i kwas siarkowy metodą DCMD w temperaturze 70°C	79
Rysunek 20. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module kapilarnym w temperaturze 70°C	80
Rysunek 21. Zmiana strumienia permeatu przez membranę podczas DCMD mieszaniny kwasów siarkowego i solnego w temperaturze 70°C.....	81
Rysunek 22. Wpływ zmiany początkowego stężenia kwasu solnego w nadawie na zmianę składu roztworu zasilającego podczas zateżenia metodą DCMD modelowych roztworów w temperaturze 70°C.....	82
Rysunek 23. Zmiana składu destylatu podczas zateżenia metodą DCMD roztworów modelowych w temperaturze 70°C	82
Rysunek 24. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module kapilarnym w temperaturze 70°C	82
Rysunek 25. Zmiana strumienia permeatu przez membranę podczas MD mieszaniny kwasów siarkowego i solnego w temperaturze 70°C.....	83
Rysunek 26. Zmiana składu nadawy podczas zateżenia roztworu modelowego, zawierającego kwas solny i kwas siarkowy, metodą DCMD w module płaskim w temperaturze 70°C	85
Rysunek 27. Zmiana składu destylatu podczas zateżenia roztworu modelowego, zawierającego kwas solny i kwas siarkowy, metodą DCMD w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego	85
Rysunek 28. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego	86
Rysunek 29. Zmiana strumienia permeatu przez membranę hydrofobową podczas DCMD mieszaniny kwasów siarkowego i solnego przy zastosowaniu modułu płaskiego w temperaturze 70°C.....	86
Rysunek 30. Wpływ zmiany początkowego stężenia kwasu solnego na zmianę składu nadawy podczas zateżenia metodą DCMD roztworów modelowych w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego	87
Rysunek 31. Wpływ początkowego stężenia kwasu solnego w nadawie na zmianę składu destylatu podczas zateżenia metodą DCMD roztworów modelowych w temperaturze 70°C przy zastosowaniu modułu płaskiego	87

Rysunek 32. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module płaskim z membraną PTFE w temperaturze 70°C.....	88
Rysunek 33. Wpływ zmiany początkowego stężenia kwasu solnego w nadawie na objętościowy strumień permeatu przez hydrofobową membranę podczas DCMD mieszaniny kwasów solnego i siarkowego w temperaturze 70°C.....	88
Rysunek 34. Zmiana składu nadawy podczas bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej roztworu KCl w kwasie solnym w temperaturze 60°C	89
Rysunek 35. Zmiana składu destylatu podczas bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej roztworu KCl z kwasem solnym w temperaturze 60°C	90
Rysunek 36. Wpływ składu nadawy na zmianę strumienia chlorowodoru przez membranę podczas DCMD w reaktorze membranowym roztworu KCl w kwasie solnym w temperaturze 60°C	91
Rysunek 37. Wpływ zmiany składu roztworu zasilającego na strumień objętościowy przez membranę podczas DCMD w reaktorze membranowym	91
Rysunek 38. Wpływ temperatury na a) zmianę składu nadawy, b) zmianę składu destylatu, c) strumień molowy HCl i d) strumień objętościowy permeatu podczas procesu DCMD roztworu KCl w kwasie solnym.....	94
Rysunek 39. Wpływ temperatury na a i b) zmianę składu nadawy, c i d) strumień molowy HCl oraz e i f) strumień objętościowy permeatu podczas procesu DCMD roztworu KCl w kwasie solnym przy zastosowaniu membrany z PTFE.....	98
Rysunek 40. Zmiana stężenia składników nadawy w czasie destylacji membranowej roztworu zawierającego KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1:1; a – H^+ , b – Cl^- , c – SO_4^{2-} , d – K^+ (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)	101
Rysunek 41. Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o stosunku molowym reagentów 1:1	101
Rysunek 42. Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym	102
Rysunek 43. Przykładowy dyfraktogram fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl kwasem siarkowym w reaktorze membranowym; 1 etap zateżniania MD.....	103
Rysunek 44. Zmiana stężenia składników nadawy w czasie destylacji membranowej 3000g roztworu zawierającego KCl i H_2SO_4 w stosunku molowym 1:1 w systemie szarżowym; a – H^+ , b – Cl^- , c – K^+ , d – SO_4^{2-} (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)	105
Rysunek 45. Zmiana stężenia kwasu solnego w destylacie w czasie destylacji membranowej roztworu zawierającego KCl i H_2SO_4 w różnych stosunkach molowych	106

- Rysunek 46.** Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o stosunku molowym reagentów równym 1:1106
- Rysunek 47.** Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów 107
- Rysunek 48.** Zmiana stężenia jonów H^+ w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu).....108
- Rysunek 49.** Zmiana stężenia jonów Cl^- w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)109
- Rysunek 50.** Zmiana stężenia jonów K^+ w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu).....111
- Rysunek 51.** Zmiana stężenia jonów SO_4^{2-} w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym; a – 1/1,25 KCl/ H_2SO_4 , b – 1/2 KCl/ H_2SO_4 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu).....112
- Rysunek 52.** Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o stosunku molowym reagentów równym 1:2113
- Rysunek 53.** Zmiana stężenia jonów w mieszaninie reakcyjnej o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym (◇ , □ , △ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu fazy stałej)114
- Rysunek 54.** Zmiana stężenia chlorowodoru po stronie destylatu o różnym stosunku molowym reagentów podczas konwersji w reaktorze membranowym115
- Rysunek 55.** Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów 115
- Rysunek 56.** Zmiany składu nadawy podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o składzie początkowym; stosunek molowy reagentów równy 1:1 ($KCl:H_2SO_4$), a) siarczanów, b) chlorków, c) wodoru i d) potasu (△ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ▲ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu).....118
- Rysunek 57.** Zmiana składu nadawy podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o składzie

- początkowym KCl/H₂SO₄ równym stosunkowi molowemu 1:2, a) H⁺, b) SO₄²⁻, c) Cl⁻ i d) K⁺ (◊ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ♦ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu).....121
- Rysunek 58.** Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas MD w module kapilarnym. Proces z okresowym uzupełnianiem nadawy122
- Rysunek 59.** Zmiany strumienia permeatu podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o początkowym stosunku reagentów nadawy: a) 1M KCl / 1 M H₂SO₄ i b) 1M KCl / 2 M H₂SO₄123
- Rysunek 60.** Dyfraktogramy fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl kwasem siarkowym o początkowym stosunku molowym (KCl:H₂SO₄) równym 1:1 oraz 1:2 w reaktorze membranowym podczas symulacji procesu ciągłego. Roztwór modelowy: a – 1 etap zateżania MD (1:1), b – 2 etap zateżania MD (1:1), c – 1 etap zateżania MD (1:2)124
- Rysunek 61.** Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżania kwasów solnego i siarkowego po hydrolitycznego metodą DCMD; stężenie początkowe nadawy: C_{0HCl} / C_{0SO42-} = 50 / 50 g/dm³125
- Rysunek 62.** Zmiana składu nadawy i destylatu podczas zateżania kwasów solnego i siarkowego po hydrolitycznego metodą DCMD; stężenie początkowe nadawy: C_{0HCl} / C_{0SO42-} = 33,31 / 144,56 g/dm³126
- Rysunek 63.** Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę polipropylenową w zależności od składu nadawy podczas DCMD w module kapilarnym z wykorzystaniem po hydrolitycznego kwasu siarkowego126
- Rysunek 64.** Zmiana strumienia permeatu przez membranę podczas DCMD mieszaniny kwasów po hydrolitycznego siarkowego i solnego127
- Rysunek 65.** Dyfraktogram fazy stałej tworzącej się podczas zateżania metodą DCMD roztworu zawierającej kwas solny i po hydrolityczny kwas siarkowy o początkowym stężeniu równym: C_{0Cl-} / C_{0SO42-} = 33,31 / 144,56 g/dm³128
- Rysunek 66.** Zmiana stężenia składników w roztworze reakcyjnym podczas konwersji KCl z kwasem po hydrolitycznym w reaktorze membranowym (△- stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu fazy stałej)131
- Rysunek 67.** Dyfraktogramy fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl po hydrolitycznym kwasem siarkowym w reaktorze membranowym; a – 1 etap zateżania MD, b – 2 etap zateżania MD, c – 3 etap zateżania MD, d – 4 etap zateżania MD134

- Rysunek 68.** Zmiana strumienia chlorowodoru przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym przy zastosowaniu pohydrolitycznego kwasu siarkowego; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów.....135
- Rysunek 69.** Zmiana strumienia objętościowego przez membranę podczas konwersji w reaktorze membranowym przy zastosowaniu pohydrolitycznego kwasu siarkowego; mieszanina reakcyjna o różnym stosunku molowym reagentów, system szarżowy135
- Rysunek 70.** Zmiana stężenia składników w roztworze reakcyjnym podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym, molowy stosunek reagentów 1:2 (□ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu)137
- Rysunek 71.** Zmiana składu strumienia chlorowodoru przez membranę w reaktorze membranowym podczas konwersji KCl z pohydrolitycznym kwasem siarkowym.....138
- Rysunek 72.** Zmiana stężenia jonów siarczanów podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym z okresowy uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu fazy stałej; ♦ - stężeniu jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)139
- Rysunek 73.** Zmiana stężenia jonów potasu podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym z okresowy uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ♦ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)140
- Rysunek 74.** Zmiana stężenia jonów metali występujących w pohydrolitycznym kwasie siarkowym podczas konwersji KCl z kwasem w reaktorze membranowym z okresowym uzupełnianiem świeżym roztworem; stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ♦ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu)141
- Rysunek 75.** Zmiana stężenia jonów chlorkowych podczas konwersji KCl z kwasem siarkowym w reaktorze membranowym z okresowym uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1 (♦ - stężenie jonów w nadawie po oddzieleniu osadu; ♦ - stężenie jonów w nadawie po dodaniu świeżego roztworu).....142
- Rysunek 76.** Strumień molowy chlorowodoru przez membranę podczas konwersji KCl z kwasem pohydrolitycznym w reaktorze membranowym z okresowy uzupełnianiem świeżym roztworem. Stosunek reagentów 1:1142
- Rysunek 77.** Zmiany strumienia permeatu podczas konwersji w reaktorze membranowym z okresowym wytrącaniem fazy stałej i uzupełnianiem mieszaniny roztworem o składzie początkowym równym 1 M KCl i 1 M H_2SO_4 143

Rysunek 78. Dyfraktogramy fazy stałej tworzącej się podczas konwersji KCl kwasem siarkowym o początkowym stosunku molowym reagentów równym 1:1 ($KCl:H_2SO_4$) w reaktorze membranowym podczas symulacji procesu ciągłego w roztworze rzeczywistym; a – 1 etap zateżniania MD, b – 2 etap zateżniania MD, c – 3 etap zateżniania MD.....	144
Rysunek 79. Zmiany ilościowe wydzielania fazy stałej z roztworu reakcyjnego w zależności od stosunku molowego reagentów i sposobu prowadzenia procesu konwersji.....	148
Rysunek 80. Dyfraktogram produktu konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4 w układzie modelowym. Wpływ składu mieszaniny reakcyjnej na zawartość faz w produktach reakcji.....	150
Rysunek 81. Wpływ sumarycznej zawartości soli w mieszaninie reakcyjnej przed konwersją na zawartość poszczególnych jonów w roztworze pokryształizacyjnym.....	151
Rysunek 82. Wpływ zmiany stężenia $KHSO_4$ i alkoholu w roztworze na stopień przemiany z wodorosiarczanu na siarczan potasu.....	152
Rysunek 83. Dyfraktogram faz stałych powstałych z 3,8M $KHSO_4$ i 45,5 – 51% wag. metanolu. Wpływ składu roztworu macierzystego na zawartość soli w produkcie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4	153
Rysunek 84. Zestawienie zidentyfikowanych faz krystalicznych w produktach konwersji w układzie $KHSO_4 - CH_3OH - H_2O$	154
Rysunek 85. Wpływ czasu prowadzenia procesu konwersji na stopień przemiany z wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu.....	154
Rysunek 86. Dyfraktogram faz stałych 1M $KHSO_4$ i 44,5, 47,5 i 50% wag. etanolu w czasie reakcji równym 120 min.....	155
Rysunek 87. Wpływ stężenia $KHSO_4$ i alkoholu na stężenie K^+ , H^+ i SO_4^{2-} w roztworze pokryształizacyjnym po procesie konwersji.....	156
Rysunek 88. Wpływ stężenia $KHSO_4$ i alkoholu w roztworze macierzystym na stopień konwersji wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu.....	157
Rysunek 89. Wpływ początkowego stężenia $KHSO_4$ i etanolu na jakość produktu po procesie konwersji $KHSO_4$ do K_2SO_4	157
Rysunek 90. Dyfraktogramy faz stałych po procesie wysolenia wodorosiarczanu potasu do siarczanu potasu n- propanolem.....	158
Rysunek 91. Dyfraktogram faz stałych po procesie wysolenia $KHSO_4$ do K_2SO_4 izopropanolem.....	159
Rysunek 92. Wpływ stężenia $KHSO_4$ i alkoholu na czystość fazy stałej po konwersji do K_2SO_4	160

Rysunek 93. Dyfraktogram fazy stałej uzyskanej podczas konwersji wodosiarczanu potasu, uzyskanego z I etapu zateżniania DCMD w systemie szarżowym w układzie modelowym, do K_2SO_4	161
Rysunek 94. Stopień konwersji wysalania 1M $KHSO_4$, otrzymanego w różnych warunkach z roztworów modelowych i rzeczywistych, 56% wag. metanolem.....	162
Rysunek 95. Analiza chemiczna roztworu pokryształizacyjnego po wysoleniu wodorosiarczanem potasu otrzymanego w reaktorze membranowym z KCl i pohydrolitycznego kwasu siarkowego.....	157
Rysunek 96. Przykładowy dyfraktogram produktu konwersji II stopnia w układzie rzeczywistym; osad do konwersji uzyskany z II zateżniania MD roztworu 1:1 KCl/ H_2SO_4	157
Rysunek 97. Dyfraktogram fazy stałej konwersji II stopnia w układzie rzeczywistym; osad do konwersji uzyskany z IV zateżniania MD roztworu 1:1 KCl/ H_2SO_4	157
Rysunek 98. Dyfraktogram faz stałych wydzielonych podczas wysalania 1 M $KHSO_4$ z konwersji KCl kwasem pohydrolitycznym, stosunek 1:1,25 (a - etap I, b – etap II, c – III, d – etap IV) metanolem o stężeniu 56 % wag	168
Rysunek 99. Dyfraktogram fazy stałej wydzielonej podczas wysalania 1 M $KHSO_4$ z konwersji KCl kwasem pohydrolitycznym, stosunek 1:2 (etap IV) metanolem o stężeniu 56 % wag.....	169
Rysunek 101. Schemat ideowy konwersji KCl z kwasem siarkowym do siarczanu potasu z wykorzystaniem reaktora membranowego zespolonego z destylacją membranową.....	171
Rysunek 102. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (25% mas.)	182
Rysunek 103. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (98% mas.)	183
Rysunek 104. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (25% mas.)	184
Rysunek 105. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (98% mas.).....	185
Rysunek 106. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (25% mas.)	186
Rysunek 107. Bilans masowy konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (25% mas.)	187
Rysunek 108. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (25% mas.).....	187

Rysunek 109. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1M H_2SO_4 (98% mas.).....	187
Rysunek 110. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (25% mas.).....	187
Rysunek 111. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 1,25M H_2SO_4 (98% mas.).....	187
Rysunek 112. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (25% mas.)	197
Rysunek 114. Bilans cieplny konwersji KCl do K_2SO_4 roztworu modelowego zawierającego 1M KCl i 2M H_2SO_4 (98% mas.).....	198

LITERATURA

1. Fotyma M., *Zapotrzebowanie rolnictwa polskiego na nawozy*, Chemik, 3 (2000) 64, 66
2. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej, Główny Urząd Statystyczny, Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa, 2009
3. Fotyma M., Igras J., *Zużycie nawozów i produkcja rolnicza w okresie przekształceń ekonomicznych kraju*, Chemik, nr specjalny (1992) 16
4. Fotyma M., Mercik S., *Chemia rolna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995
5. Koter M., *Chemia rolna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1972
6. Grobelny M., *Stan i perspektywy przemysłu nawozowego w Polsce*, 2 (1994) 49
7. http://www.iic.prw.wroc.pl/~siechu/pervaporation/procesy_membranowe/procesy_membranowe.html
8. Górski M., Kuszelewski L., *Chemia rolna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1970
9. Ćwikach W., *Nawozy sztuczne – poradnik dla sprzedawców i użytkowników*, WNT Warszawa 1967
10. Grzmil B., Kałucki K., *Chlorek potasu w procesach otrzymywania siarczanu potasu. Część I. Wytwarzanie siarczanu potasu z surowców naturalnych*, Przemysł Chemiczny, 79/2 (2000) 44 – 46
11. US Patent 6,365,22B1, 2002
12. Siuta J., Pondel H., Gosek S., *Przemiany potasu w glebie. Perspektywy nawozów i nawożenia w Polsce*, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1972
13. Samir I. A. – E., Bani – Kananeh A., Mamdouh A. A., *K_2SO_4 production via the double decomposition reaction of KCl and phoshogypsum*, Chemical Engineering Journal, 76 (2000) 197 – 207
14. Góralski J., *Nawożenie*, PWRiL, 289, 298, Warszawa 1960
15. Krzywy E., *Nawożenie gleb i roślin*, Akademia Rolnicza, Szczecin 2000
16. Bobrownicki W., Pieniążek T., *Technologia soli potasowych*, WNT, Warszawa 1969
17. Magnicki K., *Diagnostyka potrzeb nawozowych roślin*, PWRiL, 91, 93, Warszawa 1975
18. Thompson L.M., Troech F.R., *Gleba i jej żyzność*, PWRiL, 325, Warszawa 1978

19. Pompowski T., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, PWN, 212-213, Warszawa 1972
20. Chaudhary M. J., Merrett S. J., *Growth, ion content and proline accumulation in NaCl - selected and non-selected cell lines of lucerne cultured on sodium and potassium salts*, Plant Science, 127 (1997) 71-79
21. Gougazeh M., *Experimental study of parameters influencing the purity of potassium sulfate fertilizer produced from Jordanian Raw Materials*, American Journal of Environmental Sciences, 1 (2) (2005) 139-141
22. Boratyński K., Czuba R., *Zapotrzebowanie rolnictwa na nawozy mineralne, Perspektywy nawozów i nawożenia w Polsce*, Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1951
23. Czuba R. *Nawożenie*, PWRiL, Warszawa 1986
24. USTAWA z dnia 26 lipca 2000 r. o nawozach i nawożeniu, Dz.U. z 2000 r. Nr 89, poz. 991, http://ks.sejm.gov.pl:8009/proc3/ustawy/988_u.htm
25. Technology Linked Business Opportunity Publications, *Recovery of potassium fertilizer salts from Sea Bittner*, <http://www.tifac.org.in/offer/tlbo/rep/st163.htm>
26. *Specjalne nawozy potasowe – alternatywne za chlorek potasu*, Phosphorus & Potassium, 219 (1999) 26
27. Praca zbiorowa, *Poradnik fizyko – chemiczny*, WNT, 235-243, Warszawa 1974
28. *Ceny produktów nawozowych na rynkach międzynarodowych*, Bieżąca Informacja Chemiczna, Przemysł Nawozowy 10 (1998) 29
29. Dojka M., Krajewski J., Kmiec B., Dąbek M., *Niektóre aspekty stosowania siarki do nawożenia gleb*, Chemik, 4 (1994) 101
30. US Patent 229,249, 1880
31. US Patent 2,107,701, 1938
32. US Patent 2,902,344, 1959
33. US Patent 3,058,806, 1962
34. US Patent 3,082,063, 1963
35. US Patent 3,243,259, 1966
36. US Patent 3,348,913, 1967
37. US Patent 4,334,885, 1982
38. US Patent 4,533,536, 1985
39. US Patent 3,207,576, 1965
40. US Patent 3,198,601, 1965

41. Opis patentowy PL 51994, Sincat Societa Industriale Catanese S.P.A, Palermo
42. Bobrownicki W., Pieniążek T., *Technologia soli potasowych*, WNT, 212 – 217, Warszawa 1969
43. PL Patent 89 643, 1975
44. PL Patent 99 789, 1975
45. US Patent 2,882,128, 1959
46. US Patent 3,096,153, 1963
47. WO 01/02895 A1, 2001
48. US Patent 6,334,990, 2002
49. Aagli A., Tamer N., Atbir A., Boukbir L., El Hadek M., *Conversion of phosphohypsum to potassium sulfate: Part I. The effect of temperature on the solubility of calcium sulfate in concentrated aqueous chloride solutions*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 82 (2005) 395 – 399
50. US Patent 4,504,458, 1985
51. Fernandez – Lozano J. A., Wint A., *Production of glaserite and potassium sulfate from gypsum and sylvinite catalyzed by ammonia*, Chemical Engineering Journal 67 (1997) 1 – 7
52. Ettouney R. S., *Double decomposition process analysis*, Chemical Engineering and Processing 45, (2006), 198 – 203
53. UK Patent Application 2068918, 1981
54. PL Patent 107 445
55. Kępiński J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 334, Warszawa 1975
56. US Patent 4,129,462, 1978
57. US Patent 1,389,862, 1921
58. US Patent 4,045,543, 1977
59. US Patent 3,888,653
60. US Patent 3,998,935, 1976
61. US Patent 1,936,070, 1933
62. US Patent 5,552,126, 1996
63. Scherzberg H., Smitz R., *Duisburg's alternative to Mannheim*, Phosphorus and Potassium, 1994, No. 192

64. Grzmil B., Kałucki K., *Chlorek potasu w procesach otrzymywania siarczanu potasu, Część II. Wytwarzanie siarczanu potasu z odpadowych siarczanów*, Przemysł Chemiczny, 79/3 (2000) 80-82
65. Dankiewicz J., Rudkowska Z., *Wytwarzanie nawozowego siarczanu potasowego z KCl metodą niskotemperaturową*, Przemysł Chemiczny, 4 (1988) 67
66. Grzmil B., Kic B., Zienkiewicz M., *Utilization of waste sodium sulphate to produce potassium sulphate*, Polish Journal Chemical Technology, t. 6, nr 1, (2004), 17 – 23
67. *Recovery of potassium fertiliser salts from sea bittern*, Department of Science & Technology, Dehli, Indie 2000
68. US Patent 1,166,151, 1969
69. US Patent 4,306,880, 1981
70. http://pl.wikipedia.org/wiki/Morze_Martwe
71. Muraviev D., *Conversion of pollutants to fertilizers: ion exchange synthesis of potassium sulphate from acid mine waters*, Water Science & Technology, Vol. 48, No 1, (2003) 199 – 206
72. US Patent 4,268,429, 1981
73. Iisa K., Lu Y., *Sulfation of potassium chloride at combustion conditions*, Energy & Fuels, 13 (1999), 1184 – 1190
74. Biernacka E., Suchecka T., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2004
75. Kołtuniewicz A., *Wydajność ciśnieniowych procesów membranowych w świetle teorii odnawiania powierzchni*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996
76. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K., *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
77. Tomaszewska M., *Destylacja membranowa*, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1996
78. Lawson K. W., Lloyd D. R., *Membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 124 (1997) 1 – 25
79. Gryta M., *Rozdzielanie składników roztworów techniką destylacji membranowej*, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 2003
80. Gryta M., *Możliwości zastosowania destylacji membranowej*, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, Politechnika Szczecińska, Szczecin

81. Rautenbach R., *Procesy membranowe – podstawy projektowania modułów i instalacji*, WNT, Warszawa 1996
82. Tomaszewska M., *Membrane distillation – examples of applications in technology and environmental protection*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 9, No. 1 (2000), 27 – 36
83. Tomaszewska M., *Membrane distillation*, Environment Protection Engineering, vol. 25 no. 1 – 2 (1999)
84. Tomaszewska M., *Dyfuzyjne techniki separacji membranowej – destylacja membranowa – teoria i zastosowanie w inżynierii środowiska*, IX Szkoła membranowa, “Membrany I techniki membranowe w ochronie środowiska”, Pyskowice, 6 – 9 maj 2007
85. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A. W., *Bezpośrednia kontaktowa destylacja membranowa*, Chemik, 4 (1996) 91 – 95
86. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A. W., *Oczyszczanie wód techniką destylacji membranowej*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, Politechnika Szczecińska, 22 (2001) 311 – 322
87. Shofield R. W., Fane A. G., Fell C. J. D., *Gas and vapour transport through microporous membranes. II. Membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 53 (1990) 173 – 184
88. Tomaszewska M., *Procesy permeacji par i gazów przez membrany porowate*, VII Wiosenna szkoła membranowa, Ciechocinek 2005
89. Gryta M., *Long-term performance of membrane distillation process*, Journal of Membrane Science, 265 (2005) 153–159
90. Khayet M., Mengual J.I., Matsuura T., *Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes. Application in desalination using direct contact membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 252 (2005) 101–113
91. Alklaibi A. M., Lior N., *Membrane – distillation desalination: status and potential*, Desalination 171, 2004, 111 - 131
92. Termpiyakul P., Jiratananon R., Srisurichan S., *Heat and mass transfer characteristics of a direct contact membrane distillation process for desalination*, Desalination, 177 (2005) 133-141
93. Narębska A., *Membrany i membranowe techniki rozdziału*, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 1997

94. Gryta M., *The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system*, Desalination 142 (2002) 79-88
95. Gryta M., *Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process*, Journal of Membrane Science 287, (2007), 67 – 78
96. Gryta M., Tomaszewska M., Karakulski K., *Wastewater treatment by membrane distillation*, Desalination 198, (2006), 67 – 73
97. Srisurichan S., Jiraratananon R., Fane A. G., *Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process*, Journal of Membrane Science 277, (2006), 186 - 194
98. Gryta M., Tomaszewska M., *Instalacje do destylacji membranowej*, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa, „Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska, Jachranka, 21 – 22 września 2000
99. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A.W., *Moduł płytowy do destylacji membranowej*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 6 (1999) 11-15
100. Gryta M., Tomaszewska M., Morawski A.W., *A capillary module for membrane distillation process*, Chemical Papers., 54 (6a) (2000) 370-374
101. Lawson K. W., Lloyd D. R., *Membrane distillation. II. Direct contact membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 120 (1996) 123 – 133
102. Martinez L., *Comparison of membrane distillation performance using different feeds*, Desalination, 168 (2004) 359 – 365
103. Zhogwei D., Runyu M., Fane A. G., *A New model for mass transfer in direct contact membrane distillation*, Desalination, 151 (2002) 217 – 227
104. Gryta M., *Osmotic MD and other membrane distillation variants*, Journal of Membrane Science, 246 (2005) 145 -156
105. Kim Byoung – Sik, Harriot P., *Critical entry pressure for liquids in hydrophobic membranes*, Journal of Colloid Interface Science, 115 (1987) 1 – 8
106. Calabro V., Drioli E., Matera F., *Membrane distillation in textile wastewater treatment*, Desalination, 83 (1991) 209-224
107. Tomaszewska M., *Concentration of the extraction fluid from sulfuric acid treatment of phosphogypsum by membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 78 (1993) 277-282
108. Gryta M., *Destylacja membranowa – nowe kierunki rozwoju*, Technologia chemiczna na przełomie wieków, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice 2000, 765 – 767

109. Zakrzewska-Trznadel G., Harasimowicz M., Chmielewski A.G., *Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 163 (1999) 257
110. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., *Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation*, Separation and Purification Technology, 22 – 23 (2001) 591 – 600
111. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., *Oczyszczanie ścieków po trawieniu metali*, XVI Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Kraków – Muszyna 1998
112. Tomaszewska M., *Odzyskiwanie kwasu solnego z kwaśnych roztworów odpadowych*, IV Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle Chemicznym i Rolnictwie, Łukęcin 1998
113. Tomaszewska M., *Destylacja membranowa – możliwości zastosowania*, III Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Jachranka 15 – 16 września 1997
114. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., *Mass transfer of HCl and H₂O cross the hydrophobic membrane during membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 166 (2000) 149 – 157
115. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., *The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation*, Separation and Purification Technology, 22 – 23 (2001) 591 – 600
116. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., *Study on the concentration of acids by membrane distillation*, Journal of Membrane Science, 102 (1995) 113 – 122
117. Tomaszewska M., *An influence of salt in solution on hydrochloric acids recovery by membrane distillation*, Third International Symposium, Progress in Membrane Science and Technology, University of Twente, June 1997
118. Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., *Mass transfer of HCl and H₂O through hydrophobic membrane during membrane distillation*, Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Membrane Contactors, July 2 – 4 1998
119. Budz J., Jones A. G., Mullin J. W., *On the shape – size dependence of potassium sulfate crystals*, Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987) 820 – 824
120. Garside J., Gibilaro L. G., Tavare N. S., *Evaluation of crystal growth kinetics from a desupersaturation curve using initial derivatives*, Chemical Engineering Science, vol. 37 No. 11 (1982) 1625 – 1628

121. Garside J., Jančič S., *On the determination of crystallization kinetics from crystal size distribution data*, Chemical Engineering Science, Vol. 30 (1975) 1301 – 1304
122. Praca Zbiorowa, *Krystalizacja i Fluidyzacja*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1973
123. Lipiński K., Szaniawska D., Szaniawski A., *Membrany dynamiczne. Nowy rodzaj membran do ultrafiltracji i osmozy odwróconej*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1990
124. Choong K. L., Smith R., *Optimallization of batch cooling crystallization*, Chemical Engineering Science, 59 (2004) 313 – 327
125. Garside J., Tavare N. S., *Non – isothermal effectiveness factors for crystal growth*, Chemical Engineering Science, Vol. 36 (1981) 863 – 866
126. Mullin J. W., Teodossiev N., Söhnel O., *Potassium sulphate precipitation from aqueous solution by salting – out with acetone*, Chem. Eng. Process., 26 (1989) 93 – 99
127. Randolph A. D., Rajagopal K., *Direct measurement of crystal nucleation and growth rate kinetics in a backmixed crystal slurry*, Fundamentals, Vol. 9. No 1, 1970
128. Thomsen K., Rasmussen P., Gani R., *Simulation and optimization of fractional crystallization processes*, Chemical Engineering Science, Vol. 53 No. 8 rok 2000 1551 – 1564
129. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., *Fizykochemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999
130. Minczewski J., Marczenko J., *Chemia analityczna. Analiza jakościowa, tom 3*, PWN, Warszawa 1985
131. *Poradnik Fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1974

DOROBK NAUKOWY AUTORA – SPIS PUBLIKACJI

ORYGINALNE OPUBLIKOWANE PRACE TWÓRCZE

1. Krystyna Przybulewska, Andrzej Nowak, Agnieszka Mientka, *Metabolic activity of styrene-degrading bacteria towards sugars, fats and proteins decomposition*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Rolnictwo LXXXIX NR 546, 2006, 295 – 302

2. Agnieszka Mientka, Barbara Grzmil and Maria Tomaszewska, *Production of potassium sulfate from potassium hydrosulfate solutions using alcohols*, Chemical Paper, 62 (2008) (1) 1 – 4
3. Maria U. Tomaszewska, Agnieszka Surowik, Agnieszka Mientka, *Odzyskiwanie kwasu solnego z mieszaniny HCl – H_2SO_4* , Przemysł Chemiczny, 87/5 (2008), 2-5
4. M. Tomaszewska, A. Mientka, Separation of HCl from the mixture of KCl and HCl using membrane distillation, Polish Journal of Chemical Technology, 10, 2 (2008), 38 – 43
5. Maria Tomaszewska, Agnieszka Mientka, *Otrzymywanie K_2SO_4 z wykorzystaniem reaktora membranowego*, Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 2008, vol. 49, 183 – 192, ISBN 978 – 83 – 89293 – 69 – 5
6. Tomaszewska M., Mientka A., *Conversion of KCl into $KHSO_4$ in a membrane reactor. Long – term experiments*, Desalination, 245 (1), 2009, 647-656
7. Tomaszewska M., Mientka A., *Separation of HCl from HCl- H_2SO_4 solutions by membrane distillation*, Desalination, 240 (1), 2009, 244-250
8. Tomaszewska Maria U., Łapin Agnieszka M., *Wytwarzanie bezchlorkowej soli potasowej z konwersją chlorku potasu do wodorosiarczanu potasu w reaktorze membranowym*, Przemysł Chemiczny, 89/4 2010, 564 - 566

PREZENTACJE NA KONFERENCJACH

1. M. Tomaszewska, A. Mientka, B. Grzmil, *Preparation of potassium sulfate from potassium hydrosulfate using alcohol*, proc. 34th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare, Słowacja, May 21-25, 2007, Ed. J.Markos and V.Stefuca, ISBN 978-80-227-2640-5, pp.231 – 236
2. Mientka Agnieszka, Maria Tomaszewska, *Effect of a feed composition on the separation of HCl from a membrane reactor associated with direct contact membrane distillation*, China – EU Seminar on the Application of Membrane Technology & Cooperation Fair, 8 - 12 Lipiec 2007, Weihai, Chiny, pp. 29 – 32
3. Mientka Agnieszka, Maria Tomaszewska, *Separation of HCl from the acid solutions by membrane distillation*, PERMEA 2007, Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries – Siófok, Hungary, 2 – 6 Wrzesień 2007

4. Mientka Agnieszka, Maria Tomaszewska, *Wydzielanie HCl z roztworu KCl – HCl metodą destylacji membranowej*, VII Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle Chemicznym i Rolnictwie, Międzyzdroje, 12 – 15 Czerwiec **2007**, p. 149
5. Tomaszewska Maria, Mientka Agnieszka, Surowik Agnieszka, *Badanie wpływu temperatury na wydzielanie HCl z roztworów kwaśnych metodą destylacji membranowej*, IX Szkoła Membranowa, 6 – 9 Maj **2007**, Pyskowice
6. Mientka Agnieszka, Tomaszewska Maria, *Badanie wydzielania HCl z roztworów KCl - HCl metodą destylacji membranowej*, IX Szkoła Membranowa, 6 – 9 Maj **2007** Pyskowice, streszczenie
7. Maria Tomaszewska, Agnieszka Mientka, Barbara Grzmil, *Production of K_2SO_4 with $KHSO_4$ using solvent metod*, XXXII Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne “Nauka, Przemysł, Technologie, Marketing” z cyklu Chemistry for Agriculture, Jeseník, Republika Czeska, 3.12 – 6.12. **2007**
8. A. Mientka, M. Tomaszewska, *Conversion of KCl into $KHSO_4$ in a membrane reactor. Long – term experiments*, Engineering with membranes 2008, Membrane Process: Development, Monitoring and Modeling – From the Nano to the Macro Scale, Vale de Lobo, Algarve (Portugal), 25- 28 May **2008**, 357-360
9. Maria Tomaszewska, Agnieszka Mientka, *Zastosowanie destylacji membranowej do odzyskiwania kwasu solnego z mieszaniny HCl – H_2SO_4* , Konferencja Naukowa, Szkoła, Jakości Wody, Kołobrzeg, **2008**
10. Tomaszewska M., Mientka A., *Studies on conversion of KCl into $KHSO_4$ in a membrane reactor using post – hydrolytic sulfuric acid*, EURMED 2008, Desalination for Clean Water and Energy, November 9-13, **2008**, Jordan, pełny tekst na nośniku elektronicznym
11. A. Mientka, B. Grzmil, M. Tomaszewska, *The application of post-hydrolytic sulphuric acid to production of $KHSO_4$ using direct contact membrane distillation*, International Conference, Waste Recycling XII, Kraków, 20-22.11.**2008**, 59
12. A. Mientka, M. Tomaszewska, *Wpływ stężenia H_2SO_4 na wydzielanie HCl z mieszaniny KCl- H_2SO_4 z wykorzystaniem bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej*, X Szkoła Membranowa „Od pomysłu do przemysłu”, Rogowo, 26-29 kwietnia **2008**
13. Maria Tomaszewska, Agnieszka Łapin, Barbara Grzmil, *Wytwarzanie siarczanu potasu z wykorzystaniem reaktora membranowego*, Jeseník, **2008**

14. Agnieszka Łapin, Maria Tomaszewska, *The influence of concentration post sulphuric acid in the feed on HCl separation in membrane reactor by direct contact membrane distillation*, Euromembrane 2009 Conference, September 6 – 10, **2009**, Montpellier, France
15. Agnieszka Łapin, Maria Tomaszewska, *Conversion of KCl into $KHSO_4$ in a membrane reactor using flat – sheet module*, 5th IWA Specialised Membrane Technology Conference for Water and Wastewater Treatment 1 - 3 September **2009** Beijing, P.R.China, 335 – 336
16. Agnieszka Mientka, Maria Tomaszewska, *Konwersja KCl do $KHSO_4$ w reaktorze membranowym metodą ciągłą w DCMD*, VI KONGRES TECHNOLOGII CHEMICZNEJ, Warszawa, 22 – 26 czerwiec, **2009**

ZGŁOSZENIE PATENTOWE

1. Maria Tomaszewska, Barbara Grzmil, Agnieszka Mientka, Sposób zagospodarowania roztworów pohydrolitycznego kwasu siarkowego, P 386,508, 22 listopada **2008** – zgłoszenie patentowe