

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION MAASTRICHT.

Over de bereiding van zwavelzure kalimagnesia en kaliumsulfaat

DOOR

A. VÜRTHEIM.

(Ingezonden 31 October 1922).

Inleiding.

Over de fabriekmatige bereiding van zwavelzure kalimagnesia en kaliumsulfaat bestaan dikwijls nog geheel verkeerde voorstellingen; veelal is men de meening nog toegedaan, dat zwavelzure kalimagnesia gezuiverde, z.g.n. chloorvrije kainiet is. Mag in den beginne kainiet de grondstof geweest zijn, waaruit patentkali bereid is geworden, de hedendaagsche techniek is op dat gebied door allerlei omstandigheden geheel gewijzigd.

Dat elk mengsel van een chloorvrij kalizout met een of ander kalkzout identiek zou zijn met patentkali, de gecodificeerde, gezuiverde meststof, is natuurlijk een geheel verkeerde meening.

Een en ander heeft er toe geleid over de bereiding van zwavelzure kalimagnesia en kaliumsulfaat een historisch overzicht te geven, waardoor het begrip patentkali beter tot zijn recht komt.

Zwavelzure kalimagnesia (synoniem met „Patentkali”) en kaliumsulfaat zijn als z.g.n. gezuiverde kalimeststoffen hier te lande in landbouwkringen reeds lang algemeen bekend. Met zeer veel succes worden zij als kalimeststof toegepast, waarbij zij tegenover de ruwe kalizouten en chloorkalium het groote voordeel hebben, dat zij nagenoeg chloorvrij zijn, waardoor zij bij uitstek geschikt zijn voor chloorgevoelige gewassen, zooals aardappelen, tabak, enz.

Volgens de „Codex Meststoffen” wordt onder zwavelzure kalimagnesia verstaan een dubbelzout of een mengsel van kaliumsulfaat en magnesiumsulfaat, waarvan het gehalte aan kali, oplosbaar in water, 25 pct. moet bedragen, terwijl het gehalte aan chloor niet hooger dan 4 pct. mag zijn; onder kaliumsulfaat wordt het ruw zout verstaan met een gehalte aan kali, oplosbaar

2087383

in water, van 50 pct. en een maximum gehalte aan chloor van 2,5 pct.

Zooals reeds is gezegd wordt patentkali bij voorkeur aangewend bij chloorgevoelige gewassen en speciaal bij aardappelen.

In hoeverre de magnesiumzouten, welke in deze meststof voorkomen, eene meer of minder belangrijke rol bij de ontwikkeling der gewassen spelen, is proefondervindelijk nog niet voldoende met zekerheid uitgemaakt. Naar aanleiding van de uitspraak van WILLSTATTER, dat magnesium in het chlorophyl een werkzaam deel neemt aan de omzetting der anorganische koolzuurverbindingen tot organische zetmeelstoffen, zijn er in de laatste jaren, vooral in Duitschland, uitgebreide proeven met magnesiumhoudende meststoffen genomen. Terwijl aan magnesiumchloride een minder gunstige werking moet toegeschreven worden, schijnt magnesiumsulfaat, vooral bij aardappelen, gunstig te werken. De uitgebreide proefnemingen, hiermede bij dit gewas door Dr. A. JACOB ¹⁾ en anderen verricht, hebben tot de gevolgtrekking geleid, dat eenerzijds door de afwezigheid van chloriden het zetmeelgehalte der aardappelen wordt verhoogd, terwijl anderzijds door de aanwezigheid van magnesiumsulfaat de knollenopbrengst vermeerderd wordt. Ook in ons land zijn meerdere proefnemingen op dit gebied verricht; met voldoende zekerheid is echter de werking van magnesiumsulfaat nog niet uitgemaakt. Hoe het zij, de gezuiverde chloorvrije kalimeststoffen, kaliummagnesiumsulfaat en kaliumsulfaat, kunnen in vele gevallen niet door ruwe kalizouten of chloorkalium vervangen worden. Het is dus niet geheel van belang ontbloot, de bereidingswijze dezer beide meststoffen, waarover nog dikwijls verkeerde voorstellingen gegeven worden, wat nader toe te lichten.

1. De oude bereidingswijze van patentkali uit kaïniet.

Hoewel er in de Deutsche kalizoutbeddingen dubbelzouten van kaliumsulfaat en magnesiumsulfaat voorkomen, zooals „Langbeiniet” ($K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$), „Leoniet” ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4 H_2O$), „Schoeniet” ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$), zijn deze niet geschikt, om als zoodanig direct als meststof voor chloorgevoelige gewassen gebruikt te worden, daar zij zonder uitzondering altijd verontreinigd zijn door verschillende chloriden.

Toen het groote belang van chloorvrije kalimeststoffen werd ingezien, werden er direct pogingen aangewend, om door zuivering uit deze ruwe kalizouten chloorvrije te bereiden.

Groot was het aantal patentaanvragen, dat omstreeks 1870 voor de bereiding van kalimagnesia gedaan werd en het is uit dien

¹⁾ „Kali”, Zeitschr. f. Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze, 16, 1 (1921); 16, 10 (1922).

tijd, dat in Nederland, dat voor zijn aardappelcultuur bij voorkeur deze chloorvrije kalimeststof verlangde, de naam „*Patentkali*” voor zwavelzure kalimagnesia gebruikelijk werd.

Daar echter de hoeveelheid van deze natuurlijk voorkomende dubbelzouten, waaruit door betrekkelijk eenvoudige omkristallisatie chloorvrije patentkali bereid kon worden, slechts beperkt bleek te zijn, moest men zijn toevlucht nemen tot een dubbelzout van kaliumchloride en magnesiumsulfaat, „*Kainiet*” ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), waarvan de omzetting tot chloorvrije patentkali vele technische moeilijkheden ondervond. Tenslotte slaagde men er in op de volgende wijze een bevredigend rendement aan zwavelzure kalimagnesia te verkrijgen.

Ruwe kainiet, die bijna altijd, sterk vergroeid met steenzout, als hoedvorming boven carnalliet voorkomt, wordt fijngemalen en op twee manieren bij 80° tot 85°C . in de moederloog van vroegere bewerkingen opgelost. Deze loog mag niet meer dan ± 180 gram magnesiumchloride per liter bevatten. Dit oplossen geschiedt of in ketels met roerwerk onder voortdurend roeren, of in zogenoemde dekvaten, waarin eerst de benodigde hoeveelheid oplosloog gebracht wordt, waaraan het fijngemalen zout wordt toegevoegd, zulks ter vermijding van verstijfseling, waardoor groote verliezen zouden ontstaan. De bewerking in dekvaten, waarbij het oplossen wel is waar minder snel plaats vindt dan in roerketels, heeft het voordeel, dat de later ontstane oplossing helderder is, waardoor nauwkeuriger het soortelijk gewicht bepaald kan worden. Het zout moet hierbij minder fijn gemalen worden dan noodig is voor het proces in de roerketels, daar anders de bodems der dekvaten verstoppen.

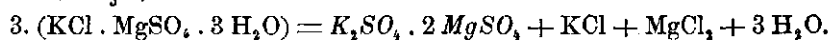
Snel oplossen van het zout in de loog is gewenscht, omdat daardoor de vorming van moeielijk oplosbaar, onzuiver langbeiniet en glaseriet voorkomen wordt. Bij het oplossen gaat kainiet voor ongeveer 80 pct. over in zwavelzure kalimagnesia en magnesiumchloride, ongeveer volgens de vergelijking:



De uit de dekvaten of roerketels komende heete loog van bepaald soortelijk gewicht, wordt, na zoo nodig eerst geklaard te zijn, in kristalliseerbakken gevoerd, waarin zich bij afkoelen tot de luchttemperatuur op den bodem fijn kristallijn kaliummagnesiumsulfaat afzet. Dit bevat zes of vier molekulen water al naar gelang de moederloog meer of minder sterk magnesiumchloridehoudend was. Tegen de wanden der kristalliseerbakken vormen zich grovere kristallen, die later bij het dekken (ter verwijdering der aanklevende loog) eerst fijngemalen moeten worden. De kristal massa wordt eerst met een dunne loog gedekt, waardoor het grootste gedeelte van het magnesiumchloride verwijderd wordt, daarna met zuiver water, waardoor, onder vorming van het tusschenproduct „*glaseriet*” (kalium-natriumsulfaat), de natriumzouten weggewassen worden. Het kaliummagnesiumsulfaat blijft

ten slotte als hexahydraat ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$) achter, dat afgezogen en luchtdroog of gedroogd bij hooge temperatuur en dan fijngemalen (gecalcineerd), als patentkali met hoogstens 2,5 pct. chloor en 48 pct. kaliumsulfaat verhandeld wordt. Het uiterst fijne product wordt wegens het stuiven niet los verladen, doch in zakken verpakt verzonden. De loog, die overblijft na het uitkristalliseeren van het dubbelzout kalimagnesia, wordt met de dekloog daarvan in het proces teruggevoerd, om ruwe kaïniet op te lossen; het magnesiumchloridegehalte daarvan mag echter niet grooter dan ± 180 gram per liter loog wezen.

Tot voor enkele jaren werd te Nieuw-Stassfurt een door Prof. PRECHT uitgewerkt procédé voor de bereiding van kalimagnesia uit kaïniet onder druk uitgevoerd, waarbij de chemische reactie in de richting van „langbeiniet” ($K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$) en chloorkaliumhoudende loog verloopt, terwijl een gedeelte kaïniet onveranderd blijft.



De bewerking geschiedt in draaibare, horizontale zeeftrommels, die met stoom onder 2 tot 4 atmosferen druk gebracht worden. Het fijngemalen zout wordt in zoo'n zeeftrommel gebracht, de oplossing, die per liter 100 tot 200 gram magnesiumchloride moet bevatten, in een tweede trommel, die om de zeeftrommel heen gebouwd is. De inhoud wordt met stoom tot ongeveer het kookpunt verhit, de druk tot 2 à 4 atmosferen gebracht en de zeeftrommel langzaam rondgedraaid. Het gevormde dubbelzout, langbeiniet, valt door de zeefopeningen in de onderste trommel, steenzout en onveranderd kaïniet blijven in de zeeftrommel achter, het gevormde kaliumchloride en magnesiumchloride lossen in de loog op.

Na afloop van de reactie worden de trommels eenigen tijd met rust gelaten, waardoor het langbeiniet zich onderop verzamelt. De loog wordt door een zijdelingsche kraan afgetapt en in kristalliseerbakken het chloorkalium uitgekristalliseerd. Het gevormde langbeiniet wordt met de rest van de loog door een kraan, die zich onder aan de trommel bevindt, op zuigfilters gebracht en afgezogen.

De samenstelling van dit ruwe product is gemiddeld:

30 pCt. K_2SO_4 ,	7 pCt. NaCl,
37 „ $MgSO_4$,	4 „ $MgCl_2$,
20 „ water,	2 „ onoplosbaar.

Ter zuivering wordt het in roerketels zoolang met water geroerd, tot het gewenschte chloorgehalte verkregen is. De hierbij ontstane loog keert als oplosloog voor kaïniet in het proces terug. Bij het uitwasschen neemt het watervrije langbeiniet water op, onder vorming van hexahydraat ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$) en tetrahydraat ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4 H_2O$). Na calcineeren en malen, wordt het, in juten zakken verpakt, verhandeld.

2. De bereidingswijze van patentkali uit chloorkalium en kieseriet.

Noch de gewone wijze van bereiden van patentkali uit kainiet, noch de Prechtsche methode hebben op den duur in de behoefte aan chloorvrije kalimeststof kunnen voorzien, aangezien de hoeveelheid natuurlijk voorkomend kainiet, dat voor deze bereidingsmethoden geschikt is, d.w.z. niet te veel verontreinigd is door sylviniet of hardzout, waardoor de omzettingsreacties bemoeilijkt worden, zeer beperkt is. Na uitgebreide onderzoekingen over de vorming der dubbelsulfaten van kalium en magnesium in het stelsel KCl , $MgSO_4$ en $NaCl$ is men er tegenwoordig toe overgegaan, om patentkali en kaliumsulfaat uit ruwe chloorkalium (die $NaCl$ houdend is) en kieseriet, beide bereidingsproducten der Stassfurter kalizouten, te verkrijgen. Wij zullen eerst in het kort de bereiding van deze uitgangproducten bespreken.

a. Chloorkalium. KCl .

Chloorkalium wordt bereid uit I. „*Carnalliet*” ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$), II. uit „*Sylvien*” (sterk verontreinigd KCl) en III. uit „*Hardzout*” (een vergroeiing van KCl , $NaCl$ en kieseriet verontreinigd door wat anhydriet).

I. Uit carnalliet:

Theoretisch berust de bereiding van chloorkalium uit carnalliet op het feit, dat zich uit een oplossing van het dubbelzout van kalium-magnesiumchloride in weinig water het grootste gedeelte van het chloorkalium afscheidt, terwijl de rest zich bij uitdampen der loog weer als kunstmatig carnalliet afzet, waarna er een kaliarme, magnesiumchloride houdende loog overblijft. In de praktijk wordt ruw carnalliet, dat zeer sterk door natriumchloride en kieseriet verontreinigd is, in magnesiumchloride houdende loog opgelost, waardoor eenerzijds het natriumchloride moeielijk oplost, anderzijds het gevormde kaliumchloride in oplossing blijft.

Het ruwe zout wordt eerst in klokmolens (ingericht ongeveer als de bekende koffiemolens) gemalen, niet te grof, daar dan de kalizouten moeielijk oplossen, niet te fijn, daar er dan te veel kieseriet mee in oplossing gaat. Het oplossen geschiedt in gegoten ijzeren ketels, waarin onderaan door een stoomverdeeler stoom ingeblazen wordt. De moeder-, dek- en waschloog van vorige bewerkingen wordt eerst tot 80° à 100° C. verwarmd, tijdens het proces wordt voortdurend stoom doorgeblazen, waarbij gestadig de concentratie en daarmee ook het kookpunt toeneemt, zoodat de thermometer bij dit proces het eindpunt aangeeft (ongeveer het verzadigingspunt der loog met chloorkalium). Nadat door eenigen tijd rust onopgelost steenzout en kieseriet bezonken zijn, wordt de heete loog, die ongeveer tot samenstelling heeft: 160 gram KCl , 40 gram $MgSO_4$, 233 gram $MgCl_2$, 60 gram $NaCl$ per liter, in kristalliseerbakken gelaten, welke drie tot vier

dagen aan de lucht blijven afkoelen, waarbij zich ruw chloorkalium afzet, dat ongeveer 56 pct. KCl, 18,5 pct. NaCl, 5,7 pct. MgCl₂ en 19 pct. water bevat. Door dekken, eerst met kaliumchlorideloog en daarna met water, van dit zout wordt het gehalte aan KCl op 70 pct. à 80 pct., dat van NaCl op 30 pct. à 20 pct. gebracht, waardoor het voldoende zuiver is om direct als geconcentreerde kalimeststof, of voor de patentkalibereiding te dienen. Door centrifugeeren wordt het zout gedroogd. Het in den oplosketel achterblijvende mengsel van steenzout en kieseriet wordt door uitspoelen met water van de aanklevende chloorkaliumloog ontdaan. De moederloog der ruwe chloorkalium wordt met de waschloog van bovengenoemd restant in vacuumapparaten ingedikt, waardoor kunstmatig carnalliet zich afscheidt en kaliarme „eindloog” overblijft, die niet meer in het proces teruggebracht wordt. Het kunstmatig carnalliet wordt weer tot chloorkalium verwerkt.

II. Uit sylvien:

Sylvien bestaat uit natuurlijk voorkomend chloorkalium, sterk verontreinigd door steenzout; het gehalte aan KCl wisselt af van 25 pct. tot 80 à 90 pct. Door oplossen bij $\pm 83^{\circ}$ C. en uitkristalliseeren bij lagere temperatuur wordt hieruit vrij zuiver chloorkalium gewonnen.

1000 mol. H₂O lossen bij 25° C. 89 NaCl en 39 KCl, bij 83° C. 78 NaCl en 74 KCl op, zoodat bij afkoelen van de heete loog er zich relatief veel meer chloorkalium dan chloornatrium af zal zetten. Daar sylvien veel harder is dan carnalliet, waardoor het langzamer oplost, moet het zout fijner gemalen worden dan carnalliet. Onder stoomverwarming, waarbij door toepassing van verhittingsbuizen in de loog verdunning door condenseerenden stoom wordt voorkomen, wordt het gemalen zout in water opgelost, heet geklaard en gekristalliseerd. Het ontstane product bevat ongeveer 90 pct. KCl. De moederloog komt in het proces terug.

III. Uit hardzout:

Uit hardzout, een mengsel van ± 20 pct. sylvien, 25 pct. kieseriet en 55 pct. steenzout, kan chloorkalium door oplossing gemakkelijk afgescheiden worden. Het zeer harde zout moet evenals sylvien fijn gemalen worden, de oplosttemperatuur mag niet hoger dan 90° C. wezen, daar anders het kieseriet te veel oplost. Als oplosmiddel wordt magnesiumchloride loog gebruikt, waarin zoo weinig mogelijk SO₄-ionen voorkomen, teneinde een hinderlijke uitwisseling tusschen KCl, MgCl₂ en SO₄ tot ongewenschte sulfaten of dubbelsulfaten te voorkomen. Onder voortdurend roeren wordt het chloorkalium in oplossing gebracht, steenzout en kieseriet blijven achter en de heete loog wordt geklaard en gekristalliseerd. Het verkregen product is analoog aan dat uit sylvien.

b. Kieseriet. $MgSO_4 \cdot H_2O$.

Als uitgangsmateriaal voor de kieserietbereiding dienen de onopgeloste resten, die bij het bereiden van chloorkalium uit carnalliet en hardzout (I en III) achtergebleven zijn.

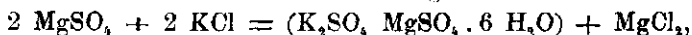
De samenstelling dezer brijachtige massa moet zich tusschen de volgende grenzen bewegen:

20 tot 40 pCt. $MgSO_4$,	1 tot 3 pCt. $MgCl_2$,
40 „ 60 „ NaCl,	8 „ 15 „ water en
2 „ 4 „ KCl,	2 „ 6 „ onoplosbaar.

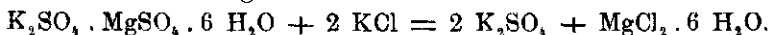
De afgekoelde massa wordt onder energisch roeren met koud water gedurende eenigen tijd opgespoeld, waarbij het meeste steenzout oplost en het kieseriet zich fijn verdeelt. De bovenstaande vloeistof, waarin zich het kieseriet zwevend bevindt, wordt, nadat zij een zeef, de zoogenaamde „*kieserietzeef*” gepasseerd heeft, op een stelsel afvloeibakken gebracht. De meege-sleepte grove stukjes onopgelost steenzout blijven achter de zeef achter, het kieseriet zet zich door stroomsnelheidsvermindering op de bodems der afvloeibakken af. Door opspoelen met water wordt het nagenoeg chloorvrij uitgewassen, waarna de papachtige substantie in platte ijzeren bakken gebracht wordt, waarin zij spoedig verhardt en blokken vormt, die 15 tot 30 K.G. wegen. Dit zoogenaamd „*blokkieseriet*” bevat gemiddeld 55 pct. tot 58 pct. magnesiumsulfaat, welk gehalte door calcineeren tot \pm 70 pct. gebracht wordt. Voor de patentkali- en kaliumsulfaatbereiding is het calcineeren niet noodig.

Thans gaan wij over de eigenlijke patentkali- en kaliumsulfaatbereiding volgens de nieuwere werkwijzen, die de bereiding uit kalniet geheel verdrongen hebben.

Zij berusten op de wisselwerking tusschen magnesiumsulfaat en chloorkalium tot schoeniet en magnesiumchloride:



en op de wisselwerking tusschen schoeniet en kaliumchloride tot kaliumsulfaat en magnesiumchloride:



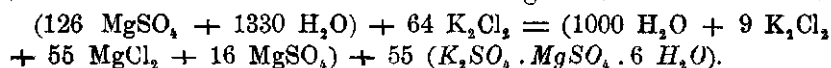
In de praktijk verlopen deze reacties natuurlijk niet geheel volgens voorgestelde vergelijkingen. Ten eerste wordt niet met chemisch zuivere producten gewerkt; het chloorkalium is chloornatriumhoudend, zoodat in werkelijkheid in het stelsel de vijf ionen K, Na, Mg, Cl en SO_4 aanwezig zijn, ten tweede is er bij elke concentratie een bepaald evenwicht, waarbij de componenten zonder uitwisseling naast elkaar blijven bestaan.

De studies van D'ANS, waarover KRULL ¹⁾ een uitvoerige beschrijving geeft, hebben de voorwaarden leeren kennen, waaron-

¹⁾ „*Kali*”, Zeitschr. für Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze, 12, 347 (1918).

der het rendement aan patentkali of kaliumsulfaat het grootst is. D'ANS heeft van 0° tot 83° C. het stelsel der vijf ionen K, Na, Mg, Cl en SO₄ uitgewerkt, waarbij bleek, dat onder bepaalde omstandigheden bij 25° C. de vorming van schoeniet het grootst is, terwijl dan tevens aan de voorwaarde van de vorming van zoo weinig mogelijk loog met zoo laag mogelijk SO₄-gehalte is voldaan.

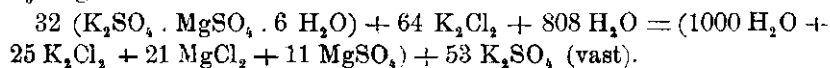
De omzettingsloog moet bij 25° C. per 1000 gram water 507 gram magnesiumsulfaat bevatten; er lost per 1000 gram water 367 gram MgSO₄ op, dus moet aan de verzadigde oplossing dan nog 140 gram vast magnesiumsulfaat worden toegevoegd. Magnesiumsulfaat is in het stelsel dus als vaste phase aanwezig. Theoretisch wordt de reactie aldus voorgesteld:



Bij hogere temperatuur dan 25° C. verloopt de reactie sneller, doch dan ontstaat bij ± 52° C. „langbeiniet” (K₂SO₄ 2 MgSO₄), hetgeen vermeden moet worden, daar dan 1/3 inplaats van 1/2 van het magnesiumsulfaat in kaliumsulfaat wordt omgezet. „PRZBYLLA” stelt daarom voor, om de reactie bij hooge temperatuur in te zetten en door snel roeren tot lage temperatuur af te dalen.

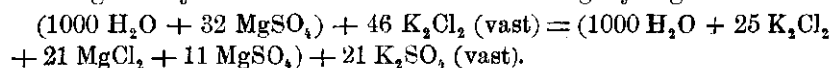
In de praktijk wordt bij ± 78° C. een kieserietoplossing gemaakt, die 38,6 pct. magnesiumsulfaat overmaat heeft; hieraan wordt vast chloorkalium toegevoegd en onder gestadig roeren tot 25° C. afgekoeld.

Het tweede gedeelte van het proces, de vorming van kaliumsulfaat uit schoeniet en chloorkalium, dat in overmaat wordt toegevoegd, verloopt bij 25° C. theoretisch volgens de vergelijking:



Hoogstens 83 pct. SO₃ of 70 pct. van het ingevoerde kalium wordt hierbij in kaliumsulfaat omgezet; practisch is dit gehalte nog geringer. Het proces wordt in den regel bij 50--70° C. ingezet.

„KUBIERSCHKY”¹⁾ heeft een methode uitgewerkt, waarbij de bereiding van het tusschenproduct, schoeniet, vervalt, zoodat er direct kaliumsulfaat uit magnesiumsulfaat en chloorkalium wordt verkregen. Bij 25° C. is de theoretische vergelijking:



Chloorkalium wordt hierbij in overmaat aan een bitterzoutoplossing toegevoegd. Het rendement aan kaliumsulfaat is niet groot.

In het grootbedrijf wordt de benoodigde hoeveelheid kieseriet (MgSO₄ · H₂O) door hydratisering eerst in bitterzout (MgSO₄

¹⁾ K. KUBIERSCHKY, „Die Deutsche Kali-industrie”, 87, (1907).

7 H₂O) omgezet, waartoe het in roerketels met water door middel van stoom tot ongeveer het kookpunt verhit wordt. De bitterzoutloog moet zoo blank mogelijk gehouden worden. Is de vereischte concentratie verkregen en in de tot 30° C. afgekoelde loog voldoende vast magnesiumsulfaat aanwezig, dan wordt de berekende hoeveelheid vast ruw chloorkalium toegevoegd en de massa eenigen tijd krachtig dooreen geroerd. Het gevormde fijnkristallijne dubbelzout K₂SO₄ · MgSO₄ · 6 H₂O wordt op een zuigfilter gebracht en daarop zolang met koud water gedekt tot het genoeg chloorvrij is. Het product wordt of als zoodanig verhandeld of gecalcineerd en gemalen.

Moet het dubbelzout tot kaliumsulfaat verwerkt worden, dan behoeft het niet eerst chloorvrij te worden uitgewasschen, doch dan wordt het vanaf de zuigfilters in roerketels gebracht, waarin het onder stoom doorvoeren wordt opgelost, afgekoeld tot 25 à 30° C. en er een overmaat vast chloorkalium aan toegevoegd. Het na eenigen tijd, door krachtig roeren, ontstane kristallijne kaliumsulfaat wordt evenals het dubbelzout op zuigfilters met koud water tot chloorvrij uitgewasschen, desgewenscht gecalcineerd en gemalen.

Op sommige kaliwerken wordt in plaats van chloorkalium, kunstmatig carnalliet gebruikt. Het magnesiumchloridegehalte hiervan brengt weer andere evenwichtsvoorwaarden in het stelsel met zich mee; over het algemeen vermindert er het rendement aan schoeniet door, hetgeen echter door verschil in prijs van carnalliet en chloorkalium gecompenseerd kan worden. In plaats van kunstmatig carnalliet gebruiken enkele fabrieken het in sommige groeven voorkomend „witte carnalliet”, bijgenaamd „badzout”. Dit natuurlijk voorkomend dubbelzout is zoo zuiver, dat het de kunstmatige ruwe chloorkalium vervangen kan.

3. De nieuwe bereidingswijze van patentkali en kaliumsulfaat uit chloorkalium en kieseriet.

Hetzij dat bij de hiervoor beschreven bereidingswijzen wordt uitgegaan van een bitterzoutoplossing, waaraan vast chloorkalium wordt toegevoegd, hetzij dat chloorkalium in oplossing gebracht wordt en daaraan de andere omzettingcomponent vast wordt toegevoegd, een der beide componenten moet in oplossing wezen. Dit kost eenerzijds veel warmte energie, terwijl er anderzijds altijd relatief veel eindloog ontstaat, hetgeen verliezen aan kalium meebrengt.

Door het kaliwerk „Groothertog van Sachsen” werd in 1917 een patentaanvraag gedaan, waarin een methode beschreven stond, waarbij de omzetting der zoutparen zonder directe oplossing in de koude geschiedt ¹⁾. De chemische omzetting tusschen chloor-

¹⁾ „Kali”, Zeitschr. für Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung der Kalisalze, 13, 154 (1919).

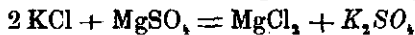
kalium en kieseriet eenerzijds en tusschen zwavelzure kalimagnesia en chloorkalium anderzijds verloopt volledig, wanneer de zouten als een brij vermengd worden, mits er voor gezorgd wordt, dat de zich vormende magnesiumchloride dekloog gestadig verwijderd wordt. Een innige vermenging is niet noodig, zoodat veel energie voor roerwerken bespaard wordt. In de verhouding van:

$2 \text{KCl} + 2 \text{MgSO}_4 = \text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ met 30 tot 50 pct. overmaat aan chloorkalium worden de zouten in een dekvat ruw vermengd en er zooveel water bijgevoegd, dat de brij juist onder de vloeistof komt. Naar gelang de meerdere of mindere fijnheid der beide zouten laat men het geheel twee of meer dagen staan, waarna de gevormde magnesiumchloride loog wordt afgetapt en zoolang de massa met versch water gedekt, tot de aflopende loog MgCl_2 vrij is. Het verkregen product wordt of op zuigfilters tot nagenoeg chloorvrij uitgewasschen en desgewenscht gecalcineerd en gemalen verhandeld, of zonder verwijdering uit het dekvat na toevoeging van vast chloorkalium op dezelfde wijze tot kaliumsulfaat omgezet.



Ook hierbij wordt 30 tot 50 pct. KCl in overmaat toegevoegd, waarna de ruw gemengde brij juist onder de vloeistof twee of meer dagen blijft staan. Op zuigfilters wordt wederom tot nagenoeg chloorvrij met water gedekt en het product na calcineeren en malen door vermenging met kieseriet, waarbij het gehalte aan K_2SO_4 op 48 pct. wordt gebracht, als patentkali verhandeld.

Wordt, met een overmaat van 30 tot 50 pct. KCl, de verhouding der zouten in het dekvak volgens de vergelijking:



genomen, dan ontstaat er direct kaliumsulfaat, zoodat dan de vorming van het tusschenproduct schoeniet voorkomen wordt.

Ueber die Herstellung von Schwefelsaurem Kalimagnesia und Kaliumsulfat.

(Kurze Zusammenfassung).

Die gereinigten, chlorfreien Kaliumdünger, Schwefelsauren Kalimagnesia (synonim mit Patentkalium) und Kaliumsulfat, wurden anfänglich aus Kainit hergestellt, das, nachdem es feingemahlen war, in bereits vorhandener Lauge, die jedoch nicht mehr als 180 gr. Magnesiumchlorid im Liter enthalten durfte, aufgelöst. Das Doppelsalz wurde infolge Abkühlung auskristallisiert und durch decken mit Wasser von der anhaftenden Lauge befreit. Nach dem Kalzinieren kam es als Patentkalium das höchstens 2,5 pct. Chlor und 48 pct. Kaliumsulfat enthielt, in den Handel.

„PRECHT“ führte noch ein anderes Verfahren ein, bei dem die Reaktion unter einem Druck von 2 bis 4 Atmosphären, in drehbaren Trommelsieben vor sich ging.

Aus Mangel an Kainit ging man später für die Herstellung des Kaliumdüngers von Kaliumchlorid (das aus Carnallit oder aus Sylvin oder aus Hartsalz hergestellt wurde) und Kieserit aus. Durch Aenderung der in Reaktion tretenden Mengen kann als Endproduct das Doppelsalz, oder Kaliumsulfat erhalten werden.

Durch decken werden die Producte wiederum Chlorfrei gemacht.

In letzter Zeit wird ein ganz neues Verfahren angewandt, wobei die Grundstoffe Kaliumchlorid und Kieserit nicht in Lösung, sondern mit wenig Wasser vermischt als dicker Brei zur Verwendung kommen. Der ganze Prozess geht in der Kälte vor sich und stellt sich dem nach bedeutend billiger (durch Heizmaterial Ersparnisse) her. Nachdem man einige Tage hat einwirken lassen, wobei die entstandene Magnesiumchlorid-Lauge jedesmal durch wenig kaltes Wasser verdrängt wurde, wird das Product gesammelt und chlorfrei ausgewaschen, abgesaugt und kalziniert.

Auch bei diesem Verfahren kann durch Aenderung der in Reaktion tretenden Mengen, Patentkalium oder Kaliumsulfat erhalten werden.
