

УДК 661.152.2

**О.Г. Стефанцова, А.Б. Ахунова,
В.А. Рупчева, В.З. Пойлов**

Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОГО СУЛЬФАТА КАЛИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ

Производство сульфатных калийных удобрений является перспективным направлением в развитии калийной промышленности. Главным преимуществом таких удобрений является возможность использования их для растений, не переносящих избытка хлора. Кроме того, они пригодны для всех способов внесения удобрений и могут использоваться на различных почвах и для всех культур.

Известные способы получения сульфатных калийных удобрений делятся на 2 группы. К первой группе относятся конверсионные способы, ко второй – методы переработки природного полиминерального сырья, в качестве которого могут быть использованы полигалитовые или лангбейнитовые руды. В конверсионных способах получения сырьем, как правило, является хлорид калия, который вступает в реакцию с серной кислотой, сульфатом натрия и сульфатом аммония. Также известны технологии получения сульфатных калийных удобрений, в которых в качестве калий-содержащего сырья используется поташ. Но это дорогостоящее сырье, поэтому применяется крайне редко. В нашем регионе наиболее целесообразно использовать технологию получения сульфатных удобрений из хлорида калия и серной кислоты, ввиду близости и доступности ресурсов. Получение сульфатных калийных удобрений конверсией хлорида калия серной кислотой проводят в 2 стадии. На первой стадии получают кислый сульфат калия ($KHSO_4$), на второй стадии проводят его нейтрализацию. В качестве нейтрализующих реагентов в известных технологиях используют магнезит ($MgCO_3$) и преципитат ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$).

В данной работе была исследована первая стадия технологии получения сульфатных калийных удобрений методом конверсии хлорида калия серной кислотой. Целью работы было определение

оптимальных параметров протекания процесса. В качестве сырья для получения кислого сульфата калия использовалась концентрированная серная кислота (95 %) и циклонная пыль хлорида калия. Циклонная пыль является отходом в производстве флотационного хлорида калия. В ходе исследования было установлено, что оптимальная температура протекания конверсии 110 °С.

Ключевые слова: сульфатные калийные удобрения, хлорид калия, серная кислота, кислый сульфат калия, конверсия.

**O.G. Stefantsova, A.B. Akhunova,
V.A. Rupcheva, V.Z. Poilov**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

A STUDY OF THE STAGE OF ACID POTASSIUM SULFATE OBTAINING IN SULFATE POTASSIUM FERTILIZERS PRODUCTION TECHNOLOGY

The production of the sulfate potassium fertilizers is a promising direction of the development of the potassium industry. The main advantage of such fertilizer is possibility of using for the plants, which not endure the chlorine excess. In addition they can be used for all methods of fertilizing, different soils and all culture of plants.

Methods of sulfate potassium fertilizers production are divided into the two groups. The conversion methods are related to first group, methods of natural mineral raw processing are related to second group. Polyhalite and langbeinite (ores can be used as raw. Generally, potassium chloride is a raw in obtaining conversion methods, it reacts with sulfuric acid, sodium sulfate and ammonium sulfate. Also sulfate potassium fertilizers production technologies are known, where potash is used as source of potassium. But it is very expensive raw, therefore it is applied very rarely. Using of sulfate potassium fertilizers production technology from potassium chloride and sulfuric acid is the best in our region, in view of resources proximity. The sulfate potassium fertilizers production by conversion of potassium chloride by sulfuric acid is carried out in two stages. Acid potassium sulfate (KHSO_4) is obtained into first step, it is neutralized into second step. Magnesite (MgCO_3) and precipitate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are used as neutralizing reagents in known technology.

The first stage of sulfate potassium fertilizers production technology by conversion of potassium chloride by sulfuric acid was studied

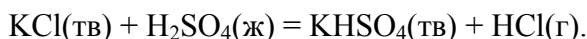
in this work. The aim of work was to determine of optimal parameters for these processes. The concentrated sulfuric acid (95 %) and cyclone dust of potassium chloride was used as raw for acid potassium sulfate production. The cyclone dust is waste in production of flotating potassium chloride. The optimal temperature (110 °C) of conversion was installed during research.

Keywords: *sulfate potassium fertilizers, potassium chloride, sulfuric acid, acid potassium sulfate, conversion.*

Технология получения сульфатных калийных удобрений методом конверсии хлорида калия серной кислотой – двухстадийный процесс. Первая стадия предусматривает получение кислого сульфата калия. В промышленности известно 2 способа проведения этой стадии: термическая и жидкофазная конверсия [1, 2, 3].

При термической конверсии кристаллический хлорид калия обрабатывают концентрированной серной кислотой при температурах 250–300 °C [4]. Процесс проводят в барабанной печи. Такой вариант технологии очень энергоемкий. К тому же необходима дополнительная защита оборудования от высоких температур и агрессивной среды. Еще одним недостатком данной технологии является налипание реагентов и продуктов реакции на стенки оборудования, что значительно затрудняет процесс и приводит к быстрому износу [5].

Взаимодействие хлорида калия с серной кислотой протекает по реакции



Данная реакция эндотермическая, поэтому повышение температуры благоприятно влияет на протекание конверсии. Зависимость энергии Гиббса от температуры приведена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, энергия Гиббса для данной реакции увеличивается с ростом температуры, следовательно, также увеличивается термодинамическая вероятность протекания реакции. Реакция с термодинамической точки зрения невозможна при температурах ниже 20 °C. Таким образом, для проведения технологического процесса необходимы повышенные температуры.

При жидкофазной конверсии кристаллический хлорид калия обрабатывают разбавленной серной кислотой, концентрация которой равна 70 %. Процесс проводят при температуре порядка 120 °C в реакторе при постоянном перемешивании [6]. Жидкофазная конверсия

имеет ряд преимуществ. Во-первых, это снижение температуры более чем в 2 раза, что приводит к значительной экономии на энергетических затратах. Во-вторых, разбавление серной кислоты ведет к уменьшению коррозионной активности реакционной среды. Однако при проведении процесса жидкофазной конверсии усложняется технологический процесс, необходимы дополнительные стадии, такие как фильтрование и сушка конечного продукта [7].

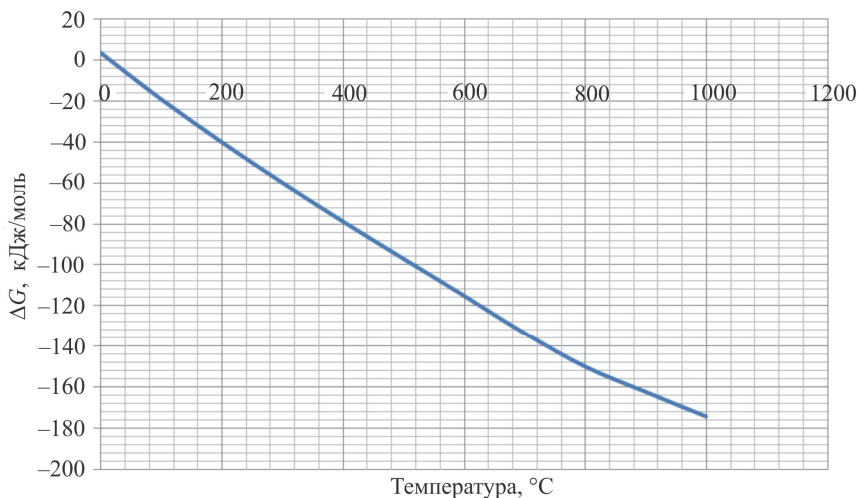


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакции взаимодействия хлорида калия и серной кислоты

В данной работе сырьем (источником хлорида калия) была циклонная пыль, которая является отходом в производстве флотационного хлорида калия. Циклонная пыль по своему виду представляет собой порошок бурого цвета. Она содержит нерастворимые примеси, что необходимо было учитывать при ее использовании в исследуемой технологии. Для очистки хлорида калия от нерастворимых примесей циклонную пыль предварительно растворяли в воде и фильтровали. Для конверсии использовали полученный раствор хлорида калия с концентрацией 25 %. При исследовании технологического процесса применяли серную кислоту с концентрацией 95 %. Для того чтобы хлорид калия полностью вступил в реакцию, т.е. продукт не содержал остаточного количества хлорид-ионов, реакцию проводили при избытке серной кислоты (1,1 от стехиометрического количества).

Процесс проводили в реакторе при постоянной скорости перемешивания 600 об/мин. В реактор помещали раствор хлорида калия,

разогревали систему до температуры 80 °С, а затем в небольшом количестве добавляли серную кислоту. При добавлении кислоты реакционная смесь продолжала нагреваться. Конечная температура, при которой проводили процесс, составила 100–110 °С. Продолжительность конверсии 2 ч. При проведении реакции наблюдалось интенсивное выделение газообразного HCl и паров H₂O, появление кристаллов гидросульфата калия. После конверсии полученную суспензию охлаждали на воздухе, при этом происходила дальнейшая кристаллизация продукта. Полученный продукт фильтровали и сушили при температуре 115 °С, далее исследовали посредством химического и рентгенофазового анализа.

Поскольку в работе использовали избыток серной кислоты, маточный раствор после кристаллизации содержал значительную часть не прореагировавшей серной кислоты, поэтому процесс проводили с рециклом маточного раствора, который смешивали с раствором хлорида калия. Протекание процесса исследовали при температурах 100 и 110 °С. Состав конечного продукта при проведении процесса при различных температурах приведен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание основных веществ в полученном продукте
при различных температурах проведения конверсии

Температура конверсии, °С	Содержание KHSO ₄ , %	Содержание KCl, %	Содержание H ₂ SO ₄ , %
100	78,6	9,7	11,7
110	96,3	1,5	2,2

Из данных табл. 1 следует, что проведение процесса при температуре 100 °С не позволяет получить желаемого результата, так как содержание ценного компонента KHSO₄ невысокое. Также продукт содержит значительное количество исходных веществ, не вступивших в реакцию. В ходе проведения процесса при 110 °С удалось получить продукт с содержанием основного вещества 96 % и остаточного хлорида калия менее 2 %.

Содержание основных веществ в маточном растворе после кристаллизации кислого сульфата калия приведено в табл. 2.

По данным, приведенным в табл. 2, можно отметить, что с увеличением температуры остаточное содержание хлорида калия и сер-

ной кислоты в маточном растворе уменьшается, а содержание основного вещества гидросульфата калия увеличивается. Также можно видеть, что при более высокой температуре незначительно уменьшается количество воды в маточном растворе, что вызвано более интенсивным процессом испарения воды. При проведении конверсии в маточном растворе остается около 15 % неизрасходованной серной кислоты, поэтому рекомендуется проводить процесс с рециклом маточного раствора.

Таблица 2

Содержание основных веществ в маточном растворе
после кристаллизации

Температура, °С	Содержание KHSO_4 , %	Содержание KCl , %	Содержание H_2SO_4 , %	Содержание H_2O , %
100	20,6	5,6	15,5	58,3
110	28,2	1,6	13,8	56,4

В ходе работы также был проведен рентгенофазовый анализ полученного продукта. Рентгенограмма, приведенная на рис. 2, подтверждает, что полученным продуктом является кислый сульфат калия KHSO_4 .

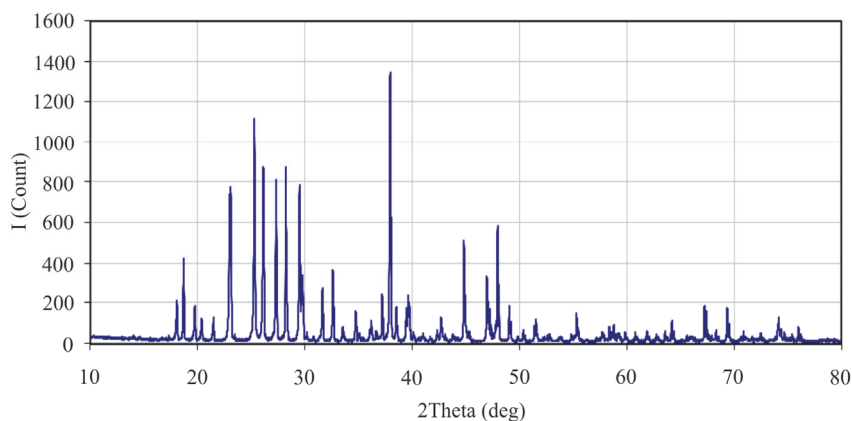


Рис. 2. Рентгенограмма полученного продукта

Таким образом, проведено исследование первой стадии в технологии получения сульфатных калийных удобрений из циклонной пыли хлорида калия и серной кислоты. Установлено, что при конверсии хлорида калия серной кислотой при температуре 110 °С образуется гидро-

сульфат калия с содержанием основного вещества 96 % и остаточной долей хлорид-ионов около 1 %. В связи с высокой кислотностью использовать данное вещество в качестве удобрения нельзя, так как оно содержит значительную долю серной кислоты (36–38 %). Таким образом, необходима дополнительная стадия нейтрализации.

Список литературы

1. Вишняков А.К., Шакирзянова Д.Р., Габдрахманова В.И. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
3. Способ конверсии хлорида металла в его сульфат: пат. 2489502 Рос. Федерация / А.Г. Касиков. № 1842091/35; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013. Бюл. № 4. – 8 с.
4. Способ получения сульфата калия; пат. 2144501 Рос. Федерация / В.И. Тимофеев, Ю.В. Букша, Ю.С. Сафрыгин. № 98117919/12; заявл. 01.10.1998; опубл. 20.01.2000. Бюл. № 6. – 5 с.
5. Способ получения соляной кислоты и бисульфата калия: пат. 1527143 СССР / В.А. Хуснутдинов, Ю.В. Букша, В.В. Шестаков. № 4297401/31-26; заявл. 11.06.1987; опубл. 07.12.1989. Бюл. № 45. – 8 с.
6. Способ получения бесхлоридного удобрения: пат. 1625857 СССР / Ю.С. Сафрыгин, И.Д. Соколов, Г.В. Шемерянкина, И.В. Иванова. № 4365333/26; заявл. 18.01.1988; опубл. 07.02.1991. Бюл. № 5. – 4 с.
7. Способ получения калийно-магниевого удобрения: пат. 1736970 СССР / В.А. Хуснутдинов, В.А. Грабовенко, В.В. Шестаков. № 4766443/26; заявл. 11.12.1989; опубл. 30.05.1992. Бюл. № 20. – 8 с.

References

1. Vishnyakov A.K., Shakirzyanova D.R., Gabdrakhmanova V.I. Poligalitovyie rudy – novoe syre dlya proizvodstva sulfatnykh kaliyno-magnievyykh udobreniy [Polyhalite ores – new raw for the production of the sulphate potassium-magnesium fertilizer]. *Razvedka i okhrana neдр*, 2007, no. 11, pp. 29-33.
2. Grabovenko V.A. Proizvodstvo beskhloridnykh kaliynykh udobreniy [The production of the chlorate-free potassium fertilizer]. Leningrad: Khimiya, 1980. 256 p.
3. Kasikov A.G. Sposob konversii khlorida metalla v ego sulfat [The method of metal chloride conversion with sulfate obtain]. *Patent RF № 2489502*.
4. Timofeev V.I., Buksha Y.V., Safrigin Y.A. Sposob polucheniya sulfata kaliya [The method of the potassium sulfate obtain]. *Patent RF № 2144501*.

5. Khusnutdinov V.A., Buksha Y.V., Shestakov V.V. Sposob polucheniya solyanoy kisloty i bisulfata kaliya [The method of obtain of hydrochloric acid and-potassium bisulfate]. *Patent USSR № 1527143*.

6. Safrigin Y.A., Sokolov I.D., Shemeryakina V.V. Sposob polucheniya beskhloridnogo udobreniya [The method of the chloride-free fertilizer obtain]. *Patent USSR № 1625857*.

7. Khusnutdinov V.A., Grabovenko V.A., Shestakov V.V. Sposob polucheniya kaliyno-magnievogo udobreniya [The method of potassium-magnesium fertilizer obtain]. *Patent USSR № 1736970*.

Об авторах

Стефанцова Ольга Геннадьевна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: Olgatnv07@rambler.ru).

Ахунова Алина Булатовна (Пермь, Россия) – студентка кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: amaya.moon91@gmail.com).

Рупчева Вера Александровна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: Poilov@pstu.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: Poilov@pstu.ru).

About the authors

Olga G. Stefantsova (Perm, Russian Federation) – graduate student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Olgatnv07@rambler.ru).

Alina B. Akhunova (Perm, Russian Federation) – student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: amaya.moon91@gmail.com).

Vera A. Rupcheva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of technical sciences, associate professor, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Poilov@pstu.ru).

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – doctor of technical sciences, professor, head of department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Poilov@pstu.ru).

Получено 10.04.2014