

УДК 661.152.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГИДРОСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Шевелева Ольга Геннадьевна,

аспирант каф. «Химические технологии» Пермского национального
исследовательского политехнического университета, Россия, 614990,
г. Пермь, Комсомольский пр., 29. E-mail: Olgatnv07@rambler.ru

Рупчева Вера Александровна,

канд. техн. наук, доцент каф. «Химические технологии» Пермского
национального исследовательского политехнического университета,
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29. E-mail: Poilov@pstu.ru

Пойлов Владимир Зотович,

д-р техн. наук, профессор, заведующий каф. «Химические технологии»
Пермского национального исследовательского политехнического
университета, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29.
E-mail: Poilov@pstu.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения комплексных сульфатных калийных удобрений, не содержащих в своем составе хлорид-иона, накопление которого в почве приводит к снижению урожайности и повышению уровня солености почвы.

Цель работы: установление кинетических зависимостей процесса нейтрализации гидросульфата калия с различным размером частиц аммиака в реакторе с кипящим и неподвижным слоем.

Методы исследования: теоретический анализ протекающих процессов, моделирование технологического процесса в лабораторных условиях, исследование изменения содержания серной кислоты в продукте от времени эксперимента посредством титрования продукта гидроксидом натрия, рентгенофазовый анализ продукта, полученного при нейтрализации, нахождение уравнения зависимости степени превращения от времени с помощью программы «Table Curve 2D».

Результаты. Проведен теоретический анализ возможных способов нейтрализации, исследован процесс нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком в аппарате с кипящим и неподвижным слоем. Получены уравнения изменения степени и скорости нейтрализации гидросульфата калия аммиаком с течением времени для размеров частиц гидросульфата калия 0,3, 0,6 и 1,2 мм.

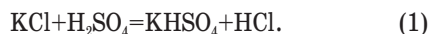
Выводы. Установлено, что наиболее приемлемым нейтрализующим агентом является аммиак. Процесс нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком в аппарате с кипящим слоем следует проводить при линейной скорости движения газа 0,042 м/с. Конечным продуктом при нейтрализации KHSO_4 газообразным аммиаком в кипящем слое является смесь гидросульфата калия и аммония $(\text{KNH}_4\text{H})_2(\text{SO}_4)_3$ и кислого сульфата калия $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$. Использовать данное вещество в качестве удобрения нецелесообразно, поэтому требуется его донейтрализация при промывке продукта на фильтре. При проведении нейтрализации в неподвижном слое процесс тормозится и остаточное содержание серной кислоты в продукте составляет выше 8 %. Анализ зависимостей степени нейтрализации гидросульфата калия аммиаком от времени при проведении процесса в кипящем и неподвижном слое показал, что степень нейтрализации увеличивается, достигая максимального значения при длительности 20 минут, затем постепенно уменьшается при проведении процесса в кипящем слое, и резко падает при проведении нейтрализации в неподвижном слое.

Ключевые слова:

Сульфатные калийные удобрения, двойной сульфат калия и аммония, нейтрализация, аппарат кипящего слоя, гидросульфат калия.

Калийные удобрения, применяемые в сельском хозяйстве, подразделяют на хлоридсодержащие и сульфатные [1]. Основным хлоридсодержащим калийным удобрением является хлорид калия (KCl), к сульфатным удобрениям можно отнести калиймагнезию ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$), шенит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), лонит ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), сульфат калия (K_2SO_4) [2]. Производство сульфатных калийных удобрений – это перспективное направление в развитии калийной промышленности. Такие удобрения применимы для растений, не переносящих избытка хлора, а также могут быть использованы для всех грунтов и при всех способах внесения удобрения в почву. Кроме того, накопление в почве хлорид-ионов снижает урожайность и повышает уровень солености почвы [3].

Известные способы получения сульфатных удобрений можно условно разделить на две группы. К первой группе относят методы получения сульфатных удобрений переработкой природного полиминерального сырья (галургические методы) [4–6]. Ко второй группе относят конверсионные методы, в которых хлорид калия или поташ применяют как калийсодержащее сырье, на которое воздействуют сульфатами натрия (Na_2SO_4), магния (MgSO_4), аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) или серной кислотой (H_2SO_4) [7–11]. В данной работе рассмотрена технология получения сульфатных калийных удобрений конверсией хлорида калия серной кислотой. Взаимодействие хлорида калия и серной кислоты протекает по реакции [12]:



Представленная реакция является эндотермической, поэтому проводить технологический процесс получения гидросульфата калия рекомендуется при повышенных температурах. На практике различают твердофазную и жидкофазную конверсию [13]. При твердофазной конверсии в качестве сырья используют кристаллический хлорид калия и концентрированную серную кислоту. Процесс проводят в печи при температурах выше 250 °С. Вариант термической конверсии 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 оборудования [14].

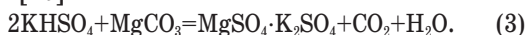
При жидкофазной конверсии на кристаллический хлорид калия воздействуют серной кислотой с концентрацией 70 %, либо насыщенный раствор хлорида калия конвертируют концентрированной серной кислотой. Процесс проводят в реакторе при постоянном перемешивании при температурах 100–120 °С. В данной технологии получения сульфатных калийных удобрений промежуточным продуктом является гидросульфат калия KHSO_4 . Использовать данное вещество в качестве готового удобрения невозможно, так как оно имеет высокое содержание серной кислоты. Процесс перекристаллизации KHSO_4 в сульфат калия энергоемкий, протекает при температурах 600–700 °С. В связи с этим более целесообразно проводить нейтрализацию кислого сульфата калия различными реагентами, посредством которой возможно получить комплексные сульфатные калийные удобрения. Выбор нейтрализующего агента обусловлен составом конечного продукта [15].

Нейтрализацию гидросульфата калия можно проводить поташом (K_2CO_3) согласно уравнению реакции



Поташ в качестве нейтрализующего агента применим в том случае, когда требуется получить сульфат калия в качестве конечного продукта. Однако данный способ связан с использованием дорогостоящего и дефицитного поташа, в связи с чем этот способ менее пригоден для использования в промышленности.

Возможно получение калийно-магниевых удобрений при нейтрализации гидросульфата калия магнезитом (MgCO_3), которая протекает по реакции [16]



Этот способ нейтрализации гидросульфата калия исследован в диссертационной работе В.В. Шестакова [17]. Однако в литературе практически отсутствуют данные по закономерностям протекания процесса нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком в аппарате с кипящим слоем и водным раствором аммиака.

В связи с этим в представленной работе изучали процесс нейтрализации гидросульфата калия аммиаком, который протекает согласно реакции:



Для исследования использовали аммиак безводный сжиженный марки Б ОКП 21 8192 0100 с массовой долей аммиака не менее 99,6 % (ГОСТ 6221–90) [18], для промывки полученного продукта применяли водный раствор аммиака марки А ОКП 21 3325 0200 с массовой долей аммиака не менее 25 % (ГОСТ 9–92). Нейтрализацию гидросульфата калия газообразным аммиаком исследовали в цилиндрическом реакторе с перфорированной перегородкой, на которую насыпали гидросульфат калия, затем через слой гидросульфата калия пропускали аммиак, подаваемый из баллона при различных расходах. Расход аммиака измеряли посредством реометра. Процесс исследовали в двух режимах: в кипящем и фильтрующем (неподвижном) слое, в зависимости от высоты слоя, размеров частиц гидросульфата калия и расхода аммиака.

Как известно, неподвижный слой поглотителя газа переходит в кипящий, когда гидродинамическое давление потока уравнивает силу тяжести, действующую на частицы поглотителя. При этом скорость газообразного агента называют скоростью псевдооживления (ω'). При дальнейшем увеличении скорости газа слой поглотителя расширяется при неизменном гидравлическом сопротивлении (ΔP). Если гидродинамическое давление потока превышает силу тяжести, частицы поглотителя начинают выноситься из слоя. Такое явление происходит при скорости газа, равной скорости уноса частиц (ω''). Таким образом, для создания кипящего слоя в аппарате скорость газообразного агента должна находиться в пределах: $\omega' < \omega < \omega''$ [19].

В данной работе для определения скорости псевдооживления и оптимальной скорости движения аммиака использовали зависимость гидравлического сопротивления от линейной скорости газа (ω), которую рассчитывали по формуле

$$\omega = \frac{4F}{\pi d^2},$$

где F – расход аммиака, м³/с; d – диаметр аппарата, м.

Гидравлическое сопротивление слоя (ΔP) определяли по формуле

$$\Delta P = \rho(1 - \varepsilon)gH,$$

где ρ – плотность гидросульфата калия, кг/м³; ε – порозность слоя; g – ускорение свободного падения, 9,8 м/с²; H – высота слоя, м.

Так как гидравлическое сопротивление решетки мало по сравнению с сопротивлением слоя и в течение экспериментов остается постоянным, в данных расчетах им можно пренебречь. В приближенных расчетах порозность слоя (ε) можно рассчитать как отношение объема твердой фазы (V_s) к объему слоя (V_c), согласно следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{V_c - V_0}{V_c}.$$

Объем твердой фазы находили, зная массы гидросульфата калия (m), по формуле

$$V_0 = \frac{m}{\rho}.$$

Объем слоя вычисляли по нижеследующей формуле:

$$V_c = H \frac{\pi d^2}{4}.$$

Для построения зависимости гидравлического сопротивления слоя гидросульфата калия от скорости движения аммиака проводили эксперимент, в котором при различном расходе газа определяли высоту слоя поглотителя с помощью измерительной металлической линейки с пределом измерения 100 мм и ценой деления 1 мм. При исследовании использовали гидросульфат калия со следующим гранулометрическим составом: частицы с размером 1,2 мм – 25 мас. %, с размером 0,6 мм – 50 мас. %, 0,3 мм – 25 мас. %. Результаты проведенных экспериментов и расчетов скорости движения газа и гидравлического сопротивления при различных расходах аммиака представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчета гидравлического сопротивления слоя гидросульфата калия и скорости движения газа при различном расходе аммиака

Table 1. Results of calculation of hydraulic resistance of potassium hydrogen sulfate layer and gas flow velocity at different ammonia consumption

Расход аммиака, л/ч Ammonia consumption, l/h	Расход аммиака, м ³ /с Ammonia consumption, m ³ /s	Высота слоя, м Bed height, m	Скорость движения газа, м/с Gas flow velocity, m/s	Порозность слоя Bed porosity	Гидравлическое сопротивление, Па Hydraulic resistance, Pa
20	5,4·10 ⁻⁶	0,03	0,004	0,66	448,6
40	1,08·10 ⁻⁵	0,04	0,008	0,74	676,1
60	1,62·10 ⁻⁵	0,05	0,013	0,79	903,7
80	2,16·10 ⁻⁵	0,06	0,017	0,83	1131,3
100	2,7·10 ⁻⁵	0,07	0,021	0,85	1358,8
120	3,24·10 ⁻⁵		0,026		
140	3,78·10 ⁻⁵		0,030		
160	4,32·10 ⁻⁵		0,034		
180	4,86·10 ⁻⁵		0,039		
200	5,4·10 ⁻⁵		0,042		
210	5,67·10 ⁻⁵		0,045		

Как видно из значений, представленных в табл. 1, высота слоя гидросульфата калия и гидравлическое сопротивление постепенно увеличиваются, пока не достигнут постоянного значения при расходе аммиака 100 л/ч. На рис. 1 приведена зависимость гидравлического сопротивления слоя гидросульфата калия от скорости движения аммиака. При увеличении расхода аммиака выше 210 л/ч слой гидросульфата калия становится не-

однородным, частицы гидросульфата калия интенсивно выбрасывают в пространство над его поверхностью.

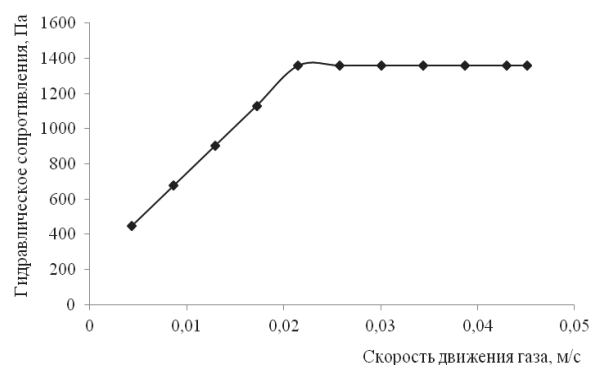


Рис. 1. Зависимость гидравлического сопротивления слоя гидросульфата калия от скорости движения аммиака

Fig. 1. Dependence of hydraulic resistance of potassium hydrogen sulfate bed on ammonia flow velocity

При скорости движения аммиака менее 0,021 м/с гидравлическое сопротивление увеличивается с ростом скорости газа, при этом слой остается неподвижным. При дальнейшем увеличении скорости газа гидравлическое сопротивление остается постоянным, слой переходит в псевдооживленное состояние. Таким образом, скорость 0,021 м/с является скоростью псевдооживления. Интенсивность перемешивания частиц в кипящем слое характеризует число псевдооживления (W), равное отношению рабочей скорости газа к скорости псевдооживления [19]. Наиболее интенсивному перемешиванию соответствует $W=2$, при дальнейшем росте W слой становится неоднородным, происходит прорыв крупных пузырей газа через слой и начинается интенсивное выбрасывание частиц в пространство над его поверхностью [20]. Поэтому процесс нейтрализации гидросульфата калия следует проводить при линейной скорости газообразного аммиака не менее 0,021 и не более 0,042 м/с.

В исследовании процесса нейтрализации использовали гидросульфат калия, содержащий 38 мас. % серной кислоты. Поскольку получаемое сульфатное удобрение должно быть полностью нейтральным, при проведении нейтрализации необходимо стремиться к полному удалению серной кислоты. В течение эксперимента каждые 15 минут отбирали пробы твердого продукта и определяли в нем остаточное содержание серной кислоты. Время проведения эксперимента составило 90 минут. Зависимости остаточного содержания серной кислоты в продукте от времени проведения нейтрализации в кипящем слое приведены на рис. 2.

Из анализа кривых на рис. 3 следует, что содержание серной кислоты в продукте нейтрализации снижается в течение часа, когда взаимодействие аммиака и гидросульфата калия протекает вблизи поверхности частицы гидросульфата калия, затем

процесс нейтрализации существенно замедляется для всех размеров частиц и полной нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком не происходит. По истечении 90 минут от начала процесса содержание серной кислоты в продукте уменьшается до 0,8 мас. % для размера частиц KHSO_4 0,3 мм, до 2 мас. % при размере 0,6 мм и до 4,5 мас. % для 1,2 мм. Таким образом, наиболее полно нейтрализация протекает при меньшем размере частиц гидросульфата калия.

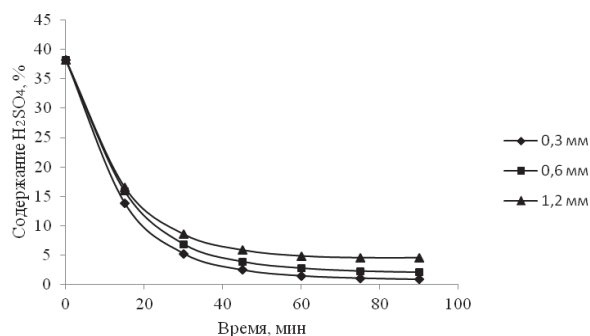


Рис. 2. Зависимости остаточного содержания серной кислоты в продукте от времени проведения нейтрализации KHSO_4 в кипящем слое

Fig. 2. Dependence of residual content of sulfuric acid in the product on KHSO_4 neutralization time in fluidized bed

Рентгенофазовый анализ продукта (рис. 3), полученного при нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком в кипящем слое, показал, что в этом случае образуется смешанная соль – гидросульфат калия и аммония $(\text{KNH}_4\text{H})_2(\text{SO}_4)_3$ с примесью кислого сульфата калия $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$.

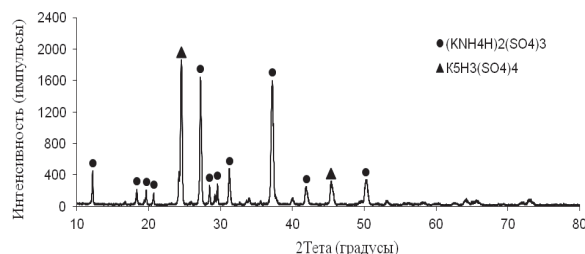


Рис. 3. Рентгенограмма продукта нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком

Fig. 3. X-ray pattern of potassium hydrogen sulfate product neutralization by gaseous ammonia

Гидросульфат калия и аммония с примесью кислого сульфата калия – соединение, имеющее кислую среду, поэтому использовать его в качестве удобрения невозможно. Экспериментально установлено, что полной донейтрализации гидросульфата калия можно добиться при введении дополнительной стадии промывки полученного продукта раствором аммиака на фильтре.

Полагая, что при медленном движении газа сквозь слой гидросульфата калия и увеличении времени соприкосновения взаимодействующих веществ нейтрализация будет протекать полнее, в данной работе также исследовали процесс нейтрализа-

ции в неподвижном (фильтрующем) слое гидросульфата калия (при линейной скорости движения аммиака 0,01 м/с, которая ниже скорости псевдооживления). Результаты экспериментов по нейтрализации в неподвижном слое представлены на рис. 4.

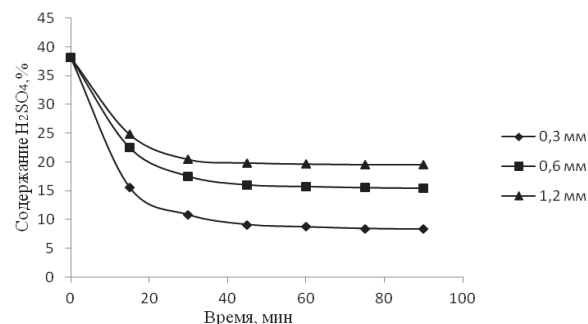


Рис. 4. Зависимости остаточного содержания серной кислоты в продукте от времени проведения нейтрализации KHSO_4 в неподвижном слое

Fig. 4. Dependence of the residual content of sulfuric acid in the product on KHSO_4 neutralization time in fixed bed

Зависимости остаточного содержания серной кислоты в продукте нейтрализации, приведенные на рис. 4, показывают, что в неподвижном слое нейтрализация проходит не полностью. При этом процесс протекает в течение первых 45 минут, а затем содержание серной кислоты в продукте не изменяется и остается высоким. При размере частиц гидросульфата калия 0,3 мм конечное содержание серной кислоты в продукте составило 8,3 мас. %, при размере частиц 0,6 мм – 15,4 мас. %, а при размере 1,2 мм – 19,5 мас. %. Таким образом, остаточное содержание серной кислоты в продукте при различном размере частиц сильно отличается между собой. При этом содержание серной кислоты при нейтрализации гидросульфата калия в неподвижном слое значительно выше, чем в кипящем слое. При проведении нейтрализации в кипящем слое за счет интенсивного перемешивания улучшается диффузия молекул аммиака к поверхности гидросульфата калия, поэтому процесс протекает наиболее полно.

Взаимодействие аммиака и гидросульфата калия можно отнести к топомхимическим реакциям, так как это гетерогенный процесс в котором участвует твердое исходное вещество и образуется твердый продукт. При этом реакция локализована на границе раздела между исходным гидросульфатом калия и твердым продуктом – двойным сульфатом калия. Поэтому скорость химической реакции будет определяться как числом зародышей, так и скоростью их роста. В представленной работе скорость химической реакции оценивали по изменению степени нейтрализации гидросульфата калия во времени [21]. Степень нейтрализации гидросульфата калия (α) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0},$$

где C_0 – начальное содержание серной кислоты в гидросульфате калия; C – остаточное содержание серной кислоты в гидросульфате калия в исследуемый промежуток времени.

По результатам расчетов были построены зависимости степени нейтрализации гидросульфата калия от времени при проведении процесса в кипящем и неподвижном слое, которые представлены на рис. 5 и 6 соответственно.

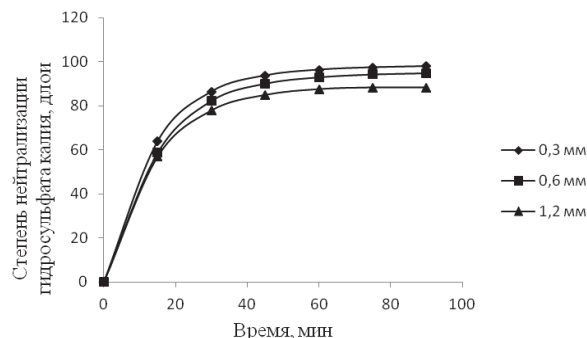


Рис. 5. Зависимость степени нейтрализации гидросульфата калия от времени при проведении процесса в кипящем слое

Fig. 5. Time dependence of potassium hydrogen sulfate neutralization degree in fluidized bed

Как видно на рис. 5, степень нейтрализации гидросульфата калия резко увеличивается в первые 20 минут протекания процесса, а затем практически не изменяется. Такой характер кривых свидетельствует о небольшом индукционном периоде реакции, в который образуются зародыши фазы твердого продукта реакции на поверхности частиц гидросульфата калия, – появляется реакционная поверхность раздела фаз. Затем реакционная поверхность раздела фаз растет за счет роста сформировавшихся зародышей новой фазы и за счет образования новых зародышей. В это время происходит интенсивный рост степени превращения. По мере развития поверхности раздела фаз растущие зародыши начинают объединяться [21]. Из-за отсутствия свободной поверхности образования новых зародышей практически не происходит. Объединение зародышей приводит к уменьшению реакционной поверхности раздела фаз и образованию сплошного слоя твердых продуктов, граница которого постепенно продвигается вглубь зерен гидросульфата калия. Степень превращения увеличивается медленно. При меньшем размере частиц гидросульфата калия степень нейтрализации выше, так как при этом больше реакционная поверхность.

При проведении процесса в неподвижном слое (рис. 6) степень нейтрализации также быстро увеличивается в первые 20 минут, как и в кипящем слое, а затем также практически не изменяется. Но значения степени превращения в идентичные интервалы времени в неподвижном слое ниже, чем в кипящем. Это можно объяснить тем, что при продвижении реакционной поверхности вглубь зерна

гидросульфата калия затрудняется подвод молекул аммиака к зоне химической реакции. При этом чем больше размер частиц гидросульфата калия, тем степень нейтрализации ниже.

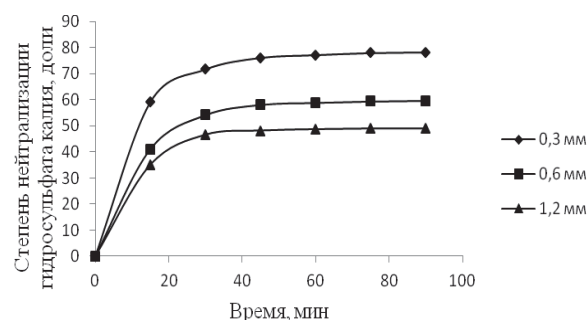


Рис. 6. Зависимость степени нейтрализации гидросульфата калия от времени при проведении процесса в неподвижном слое

Fig. 6. Time dependence of potassium hydrogen sulfate neutralization degree in fixed bed

Зависимости степени нейтрализации от времени в дифференциальной форме для различных размеров частиц при проведении процесса в кипящем и неподвижном слое обработаны в программе «Table Curve 2D». В результате было получено следующее уравнение зависимости степени нейтрализации от времени, схожее с уравнением Аврами, описывающим изменение степени превращения со временем при протекании топочимической реакции, в котором образование зародышей новой фазы происходит по экспоненциальному закону [21]:

$$a = K(1 - e^{-t + bt + ct^2 + dt^3}). \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения 1 представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения 1, вычисленные для проведения процесса в кипящем и неподвижном слое для различных размеров частиц гидросульфата калия

Table 2. Coefficients of the equation 1 for the process in fluidized and fixed beds for different size particles of potassium hydrogen sulfate

Проведение процесса нейтрализации в кипящем слое Neutralization in fluidized bed				
Размер частиц KHSO ₄ KHSO ₄ particle size	Коэффициенты в уравнении Coefficients in the equation			
	K	b	c	d
0,3	0,527	0,011	-0,00032	1,76·10 ⁻⁶
0,6	0,407	0,009	-0,00039	1,48·10 ⁻⁶
1,2	0,211	0,007	-0,00044	1,23·10 ⁻⁶
Проведение процесса нейтрализации в неподвижном слое Neutralization in fixed bed				
Размер частиц KHSO ₄ KHSO ₄ particle size	Коэффициенты в уравнении Coefficients in the equation			
	K	b	c	d
0,3	0,383	0,008	-0,00037	1,57·10 ⁻⁶
0,6	0,234	0,005	-0,00054	1,35·10 ⁻⁶
1,2	0,135	0,003	-0,00068	1,04·10 ⁻⁶

Адекватность полученных уравнений с коэффициентами в табл. 2 оценивали посредством множественного коэффициента детерминации. Во всех случаях коэффициенты детерминации $R^2 > 0,9992$, следовательно, полученные уравнения адекватны.

При проведении процесса нейтрализации в неподвижном слое положительные коэффициенты в уравнении 1 имеют меньшее значение, а отрицательные – большее, чем в кипящем слое, вследствие чего уменьшается степень превращения. Также положительные коэффициенты уменьшаются, а отрицательные увеличиваются при увеличении размера частиц. Коэффициенты в уравнении 1 зависят от числа зародышей продукта реакции, поверхности реакционной зоны и от скорости диффузии молекул аммиака к поверхности раздела фаз.

Дифференцирование уравнения 1 позволило получить уравнение скорости процесса (2), представленное ниже:

$$\frac{da}{dt} = K(e^{-t} + b + 2ct + 3dt^2). \quad (2)$$

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Получение сульфата калия из гидросульфата – процесс дорогостоящий, наиболее перспективно получать комплексные калийные сульфатные удобрения путем нейтрализации гидросульфата калия различными реагентами. При этом для получения калийно-азотных сульфатных удобрений целесообразно использовать в качестве нейтрализующего агента аммиак.
2. Нейтрализацию гидросульфата калия газообразным аммиаком следует проводить в реакто-

ре с кипящим слоем при линейной скорости аммиака 0,042 м/с, что обеспечивает интенсивное перемешивание частиц в слое. Дальнейшее увеличение расхода аммиака приводит к неоднородности слоя, происходит прорыв крупных пузырей газа через слой и начинается интенсивное выбрасывание частиц в пространство над его поверхностью.

3. Конечным продуктом нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком в кипящем слое является смесь гидросульфата калия и аммония $(\text{KNH}_4\text{H})_2(\text{SO}_4)_3$ и кислого сульфата калия $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$. Данный продукт имеет кислую среду и его невозможно использовать как удобрение. Поэтому необходима дополнительная стадия промывки кислых сульфатов калия и аммония раствором аммиака.
4. Нейтрализация гидросульфата калия газообразным аммиаком, в реакторе с неподвижным слоем при линейной скорости аммиака 0,01 м/с проходит не полностью. Процесс протекает в течение первых 45 минут, а затем содержание серной кислоты в продукте не изменяется с течением времени. Этот способ нейтрализации не рекомендован для дальнейшего использования.
5. Степень нейтрализации увеличивается, достигая максимального значения при длительности 20 минут, затем постепенно уменьшается при проведении процесса в кипящем слое, и резко падает при проведении нейтрализации в неподвижном слое. Получено уравнение зависимости степени нейтрализации от времени, и на его основе выведено уравнение скорости химической реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Справочник по переработке минеральных солей и рассолов / под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1985. – 452 с.
3. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – М.: Химия, 1978. – 354 с.
4. 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.
5. Хузиахметов Р.Х., Ахметов Т.Г., Хуснутдинов В.А. Технология бесхлоридных комплексных удобрений и оценка их агрохимической эффективности // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 3. – С. 21–31.
6. Способ получения шенита: пат. 2373151 Рос. Федерация № 2007143342/15; заявл. 22.11.2007; опубл. 20.11.2009. Бюл. № 18. – 11 с.
7. Химический процесс получения хлоровода и бесхлоридных комплексных калийных сульфатных удобрений или сульфатов других металлов: пат. США № 887776; заявл. 13.09.2010; опубл. 02.08.2011.
8. Томасевская М. Предварительное исследование конверсии хлорида калия в сульфат калия, используя мембранный реактор // Журнал мембранной науки. – 2008. – № 5. – С. 14–18.
9. Способ получения сульфата калия: пат. 2144501 Рос. Федерация № 98117919/12; заявл. 01.10.1998; опубл. 20.01.2000. Бюл. № 6. – 5 с.
10. Метод получения сульфата калия: пат. США № 6315976; заявл. 14.06.1999; опубл. 13.09.2001.
11. Исследование стадии получения кислого сульфата калия в технологии производства сульфатных калийных удобрений / О.Г. Стефанцова, А.Б. Ахунова, В.А. Рупчева, В.З. Пойлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – № 1. – С. 75–83.
12. Процесс для получения сульфатных калийных удобрений и сульфатов других металлов: пат. США № 6365122; заявл. 22.06.1998; опубл. 02.04.2002.
13. Получение гидросульфата калия из циклонной пыли хлорида калия и серной кислоты / А.Б. Ахунова, О.Г. Стефанцова, В.А. Рупчева, В.З. Пойлов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – № 3. – С. 79–88.
14. Способ конверсии хлорида металла в его сульфат: пат. Рос. Федерация № 2489502; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013. Бюл. № 4. – 8 с.
15. Метод получения сульфата калия из хлорида калия: пат. США № 8409542; заявл. 14.06.2011; опубл. 02.04.2013.
16. Процесс получения сульфата калия и хлороводородной кислоты: пат. Япония № 2040109; заявл. 09.04.1991; опубл. 11.10.1991.
17. Шестаков В.В. Технология получения бесхлоридных калийно-фосфорного и калийно-магниевого удобрений на основе жидкофазной конверсии хлорида калия серной кислотой: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1990. – 15 с.

18. Брудзь В.Г., Раковская В.А., Ускова Л.Е. Справочник показателей качества химических реактивов. – М.: Химия, 1968. – 992 с.
19. Тимонин А.С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования. – Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 2002. – 852 с.
20. Альперт Л.З. Основы проектирования химических установок. – М.: Высш. шк., 1989. – 304 с.
21. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 495 с.

Поступила 15.09.2015 г.

UDC 661.152.32

STUDY OF POTASSIUM HYDROGENSULFATE NEUTRALIZATION

Olga G. Sheveleva,

Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky Avenue,
614990, Perm, Russia. E-mail: Olgatnv07@rambler.ru

Vera A. Rupcheva,

Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky Avenue,
614990, Perm, Russia. E-mail: Poilov@pstu.ru

Vladimir Z. Poilov,

Perm National Research Polytechnic University, 29, Komsomolsky Avenue,
614990, Perm, Russia. E-mail: Poilov@pstu.ru

The relevance of the research is caused by the necessity to obtain the complex potassium sulfate fertilizers, which not contain chloride ion. The accumulation of chloride ion in soil leads to lower yields and increases the soil salinity level.

The main aim of the work is to investigate potassium hydrogensulfate neutralization by ammonia in reactor with fluidized and fixed bed at different particle size; to establish the kinetic dependences of neutralization.

The methods used in the study: theoretical analysis of processes, modeling of technological process in laboratory conditions, study of changes in the content of sulfuric acid in product in time by titration of product with sodium hydroxide, X-ray analysis of product, obtained by neutralization, finding of conversion degree of equation depending on time using the program «Table Curve 2D».

The results. The authors have carried out the theoretical analysis of possible neutralizing ways and studied the hydrogen sulfate neutralization by ammonia gas in apparatus with fluidized and fixed bed. The equations of change in degree and rate of potassium hydrogensulfate neutralization by ammonia over time for particle sizes of potassium hydrogensulfate 0,3, 0,6 and 1,2 mm were obtained.

The conclusions. It was ascertained that the most acceptable neutralizing agent is ammonia. The potassium hydrogensulfate should be neutralized by ammonia gas in apparatus with fluidized bed at linear gas velocity of 0,042 m/s. The end product of neutralization KHSO_4 by ammonia gas in fluidized bed is the mixture of potassium and ammonium hydrogensulfate $(\text{KNH}_4\text{H})_2(\text{SO}_4)_3$ and potassium hydrogen sulfate $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4$. It is not reasonable to use this substance as fertilizer, therefore, it requires additional neutralization by washing. The process is inhibited at neutralization in a fixed bed and residual sulfuric acid content in the product is higher than 8 %. The analysis of dependence of potassium hydrogensulfate neutralization degree on time in fluidized and fixed bed showed, that the neutralization degree increases, reaching a maximum at duration of 20 minutes, then it decreases gradually during the process in a fluidized bed, and it falls sharply during the neutralization in a fixed bed. The rate of chemical reactions in fluidized bed is determined by the size of reaction phase interface and it is limited by the formation and growth of reaction product nuclei, and limiting step in fixed bed is diffusion of ammonia molecules to the reaction zone.

Key words:

Sulfate potassium fertilizers, double potassium and ammonium sulfate, neutralization, apparatus with fluidized bed, potassium hydrogensulfate.

REFERENCES

1. Grabovenko V.A. *Proizvodstvo beskhloridnykh kaliynykh udobreniy* [Production of the chloride-free potassium fertilizers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 256 p
2. Sokolov I.D. *Spravochnik po pererabotke mineralnykh soley i ras-solov* [Catalog on mineral salts and brine processing]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. 452 p
3. Kashkarov O.D., Sokolov I.D. *Tekhnologiya kaliynykh udobreniy* [Technology of potassium fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 354 p.
4. Vishnyakov A.K., Shakirzyanova D.R., Gabdrakhmanova V.I. Poligalitovaya ruda – novoe syre dlya proizvodstva sulfatnykh kaliyno-magnievykh udobreniy [Polyhalite ores is the new raw for producing sulphate potassium-magnesium fertilizer]. *Exploration and conservation of mineral resources*, 2007, no. 11. pp. 29–33.
5. Khuziakhmetov R.Kh., Akhmetov T.G., Khusnutdinov V.A. *Tekhnologiya beskhloridnykh kompleksnykh udobreniy i otsenka ikh agrokhimicheskoy effektivnosti* [Technology of chloride-free complex fertilizers and estimation of their agrochemical efficiency]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i bio tekhnologiya*, 2009, no. 3, pp. 21–31.
6. Safirygin Yu.A., Osipova G.V., Buksha Yu.V., Timofeev V.I. *Sposob polucheniya shenita* [The method of the schoenite obtain]. Patent RF, no. 2373151, 2009.

7. Finkelshtein L. *Khimicheskiy protsess polucheniya khlorovodorda i beskhloridnykh kompleksnykh kaliynykh sulfatnykh udobreniy ili sulfatov drugikh metallov* [Chemical production of hydrogen chloride and chloride-free compound potassium sulfate fertilizers or other metal sulfates]. Patent US, no. 887776, 2011.
8. Tomaszewska M. Predvaritelnoe issledovanie konversii khlorida kaliya v sulfat kaliya, ispolzuya membranny reaktor [Preliminary studies on potassium chloride conversion into potassium sulfate using membrane reactor]. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 317, no. 5, pp. 14–18.
9. Timofeev V.I., Buksha Yu.V., Safrigin Yu.A. *Sposob polucheniya sulfata kaliya* [The method of obtaining potassium sulfate]. Patent RF, no. 2144501, 2000.
10. Phinney G., Robin V. *Metod polucheniya sulfata kaliya* [Method of producing potassium sulfate]. Patent US, no. 6315976, 2001.
11. Stefantsova O.G., Akhunova A.B., Rupcheva V.A., Poylov V.Z. Issledovanie stadii polucheniya kislogo sulfata kaliya v tekhnologii proizvodstva sulfatnykh kaliynykh udobreniy [A study of the stage of obtaining acid potassium sulfate in sulfate potassium fertilizers production technology]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i bio tekhnologiya*, 2014, no. 1, pp. 75–83.
12. William J., Keith D., Timothy G. *Protsess polucheniya sulfatnogo kaliynogo udobreniya i sulfatov drugikh metallov* [Process for manufacturing potassium sulfate fertilizer and other metal sulfates]. Patent US, no. 6365122, 2002.
13. Akhunova A.B., Stefantsova O.G., Rupcheva V.A., Poylov V.Z. Poluchenie gidrosulfata kaliya iz tsiklonnoy pyli khlorida kaliya [A study of the stage of obtaining acid potassium sulfate from cyclone dust of potassium chloride and sulfuric acid]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i bio tekhnologiya*, 2014, no. 3, pp. 79–88.
14. Kasikov A.G. *Sposob konversii khlorida metalla v ego sulfat* [The method of metal chloride conversion with sulfate obtain]. Patent RF, no. 2489502, 2013.
15. Lalancette J.-M., Lemieux D., Dubreuil B. *Metod polucheniya sulfata kaliya iz khlorda kaliya* [Method for producing potassium sulfate from potassium chloride]. Patent US, no. 8409542, 2013.
16. Khiguchi. *Protsess polucheniya sulfata kaliya i khlorovodorodnoy kisloty* [Process for producing potassium sulfate and hydrochloric acid]. Patent Japan, no. 2040109, 1991.
17. Shestakov V.V. *Tekhnologiya polucheniya beskhloridnykh kaliyno-fosfornykh i kaliyno-magnievykh udobreniy na osnove zhidkofaznoy konversii khlorda kaliya sernoy kislotoy* [The production technology of the chlorate-free potassium-phosphorus and potassium-magnesium fertilizers by conversion of potassium chloride by sulfuric acid. Cand. Diss. Abstract]. Moscow, 1990. 15 p.
18. Bruzd V.G., Rakovskaya V.A., Uskova L.E. *Spravochnik pokazateley kachestva khimicheskikh reaktivov* [The catalog of chemicals quality indicators]. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 992 p.
19. Timonin A.S. *Osnovy konstruirovaniya i rascheta khimiko-tekhnologicheskogo i prirodookhrannogo oborudovaniya* [The bases of designing and calculating chemical, technological and environmental equipment]. Kaluga, N. Bochkareva Publ., 2002. 852 p.
20. Alpert L.Z. *Osnovy proektirovaniya khimicheskikh ustanovok* [The bases of chemical installations designing]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 304 p.
21. Stromberg A.G., Semchenko D.P. *Fizicheskaya khimiya* [The physical chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988. 495 p.

Received: 15 September 2015.