

УДК 661.152.32

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛИЙНО-АЗОТНОГО СУЛЬФАТНОГО УДОБРЕНИЯ КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Шевелева Ольга Геннадьевна¹,
Olgatnv07@rambler.ru

Рупчева Вера Александровна¹,
Poilov@pstu.ru

Пойлов Владимир Зотович¹,
Poilov@pstu.ru

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, пр. Комсомольский, 29.

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 засоления почвы.

Цель работы: исследование стадий конверсии хлорида калия серной кислотой и нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака в технологии получения калийно-азотного сульфатного удобрения, определение оптимальных параметров протекания этих стадий.

Методы исследования: теоретический анализ протекающих процессов, моделирование технологического процесса в лабораторных условиях, определение концентрации соляной кислоты путем argentометрического титрования хлорид-иона, исследование изменения содержания иона HSO_4^- посредством титрования продукта гидроксидом натрия, рентгенофазовый анализ продукта, полученного при нейтрализации.

Результаты. Исследован процесс получения калийно-азотного сульфатного удобрения путем вакуумной конверсии хлорида калия серной кислотой с последующей нейтрализацией полученного гидросульфата калия раствором аммиака. На стадии конверсии установлено влияние остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси на выход основных продуктов – гидросульфата калия и хлороводорода, а также концентрацию получаемой соляной кислоты. При исследовании процесса нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака получены зависимости степени нейтрализации от длительности процесса при температурах 25, 40 и 60 °С.

Выводы. Установлено, что применение разряжения на стадии конверсии хлорида калия серной кислотой позволяет снизить температуру кипения реакционной смеси, тем самым уменьшить температуру процесса конверсии, а также увеличить выход основных продуктов конверсии – гидросульфата калия и хлороводорода. Выявлено, что с увеличением концентрации серной кислоты в реакционной смеси выход гидросульфата калия и хлороводорода возрастает. Процесс конверсии следует проводить при избытке серной кислоты от стехиометрии, так как серная кислота, являясь водоотнимающим реагентом, связывает часть воды и тем самым снижает растворимость продуктов реакции. Чтобы избежать накопления серной кислоты в маточном растворе и потери сырья, избыток серной кислоты должен составлять не более чем 20 % от стехиометрического количества, рассчитанного по уравнению реакции. Продуктом нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака является сульфат калия-аммония $\text{K}\text{NH}_4\text{SO}_4$, который можно использовать в качестве комплексного калийно-азотного удобрения. На основании проведенных исследований определены оптимальные параметры протекания процессов конверсии хлорида калия серной кислотой ($T=90$ °С, остаточное давление 40 кПа, соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}=1,5$, концентрация H_2SO_4 46 % мас.) и нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака ($T=60$ °С, $t=40$ минут) в технологии получения калийно-азотного сульфатного удобрения.

Ключевые слова:

Калийно-азотные сульфатные удобрения, гидросульфат калия, серная кислота, хлорид калия, аммиак, сульфат калия-аммония, конверсия, нейтрализация.

Производство бесхлорных калийных удобрений с высоким содержанием питательных компонентов, хорошими физико-химическими и механическими свойствами, которые можно использовать на различных почвах для большого числа культур – перспективное направление развития калийной промышленности [1]. В данной работе рассмотрена технология получения калийно-азотного сульфатного удобрения путем конверсии хлорида калия серной кислотой с нейтрализацией полученного гидросульфата калия раствором аммиака.

На первой стадии процесса происходит взаимодействие хлорида калия и серной кислоты согласно реакции [2]:



Представленная реакция является эндотермической, поэтому проводить технологический процесс получения гидросульфата калия рекомендуется при повышенных температурах. В известных способах в качестве сырья для конверсии используют кристаллический хлорид калия и концентрированную серную кислоту [3–6]. Согласно немецкой технологии Мангейма процесс конверсии хлорида калия проводят в печи при температуре выше 250 °С [7]. Недостатками технологии является высокая энергоемкость, а также налипание реагентов и продуктов реакции на стенки оборудования, что значительно затрудняет процесс и приводит к бы-

строуму износу оборудования [8, 9]. Л. Финкельштейном предложен другой вариант конверсии, в котором на кристаллический хлорид калия воздействуют серной кислотой с концентрацией 70 мас. %. Процесс проводят в реакторе при постоянном перемешивании при температуре порядка 120 °С [10]. Данный способ конверсии требует введения дополнительных стадий, таких как разбавление серной кислоты, фильтрование и сушка полученного гидросульфата калия [11, 12].

Процесс конверсии хлорида калия серной кислотой включает такие стадии, как растворение хлорида калия, разбавление серной кислоты, химическая реакция между KCl и H_2SO_4 в соответствии с уравнением (1), десорбция хлороводорода из реакционной смеси, испарение воды и кристаллизация гидросульфата калия. В данной работе процесс конверсии суспензии хлорида калия серной кислотой изучали при концентрации H_2SO_4 в реакционной смеси 35–46 % при температуре кипения раствора, которую уменьшали за счет применения вакуума. Концентрация серной кислоты в реакционной смеси зависит от соотношения H_2O/KCl в суспензии хлорида калия. При уменьшении концентрации серной кислоты ниже 35 % мас. концентрация реагентов в реакционной смеси будет низкой, поэтому скорость процесса будет невысокой. При увеличении концентрации H_2SO_4 от 46 % мас. и выше стадия растворения хлорида калия будет проходить медленно из-за недостатка воды для растворения. При исследуемых условиях (соотношение H_2O/KCl – выше точки насыщения раствора хлоридом калия [13]) процесс растворения KCl протекает быстро. Химическая реакция в растворе при повышенной температуре идет также с достаточной скоростью [14]. Ввиду высокой растворимости гидросульфата калия в воде [15] при повышенных температурах кристаллизация наступает только при охлаждении реакционной смеси. Следовательно, в исследуемом интервале концентраций серной кислоты наиболее медленно идет стадия десорбции хлороводорода.

Гидросульфат калия $KHSO_4$ имеет высокое содержание иона HSO_4^- (38,2 % мас.), придающего соединению кислую среду, поэтому использовать данное вещество в качестве готового удобрения невозможно. Необходима стадия нейтрализации гидросульфата калия. Исследования процесса нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком показали, что в результате взаимодействия NH_3 и $KHSO_4$ образуется смесь гидросульфата калия-аммония $(KNH_4H)(SO_4)_3$ и тригидросульфата калия $K_3H_3(SO_4)_4$. Это свидетельствует о том, что процесс нейтрализации гидросульфата калия газообразным аммиаком протекает не до конца [16]. В представленной работе изучали процесс нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака в соответствии с реакцией



Взаимодействие гидросульфата калия с гидроксидом аммония – процесс экзотермический, протекает с большим выделением тепла. Для избежания потерь аммиака избыточное количество тепла необходимо отводить. Процесс нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака протекает по сложному механизму. Взаимодействие гидросульфата калия с ионами аммония может протекать как на поверхности частиц, так и в растворе, поскольку часть гидросульфата калия растворяется ввиду его высокой растворимости в воде. Процесс нейтрализации в этом случае сопровождается такими стадиями, как диффузия ионов аммония к поверхности частиц гидросульфата калия, диффузия ионов аммония внутри частиц гидросульфата, химическое взаимодействие ионов аммония с гидросульфатом калия. К тому же реакция взаимодействия гидросульфата калия и гидроксида аммония (уравнение (1)) проходит с образованием воды, которая также растворяет частицы гидросульфата калия. Поскольку растворимость сульфата калия-аммония значительно ниже растворимости гидросульфата калия, возможно высаливание сульфата калия-аммония из раствора [17].

Экспериментальная часть

Для исследования конверсии хлорида калия использовали мелкокристаллический флотационный хлорид калия с размером частиц менее 0,32 мм и концентрированную серную кислоту (92,5 % мас.) [18, 19]. Процесс проводили в реакторе при постоянной скорости перемешивания 600 об/мин под разрежением от 0 до 60 кПа. При этом в реактор помещали суспензию хлорида калия, которую разогревали до температуры 60 °С, затем через делительную воронку постепенно добавляли серную кислоту в течение 15 мин. Суспензию хлорида калия готовили при соотношениях $H_2O/KCl=1,5; 2; 2,5$. В зависимости от соотношения H_2O/KCl изменялась концентрация серной кислоты в системе от 35 до 46 % мас. За счет разбавления серной кислоты наблюдали дополнительный разогрев реакционной смеси. При нагревании суспензии происходил процесс растворения хлорида калия. Температуру в реакторе поддерживали посредством нагревателя. Для создания разрежения использовали вакуум-насос. Герметизацию перемешивающего устройства обеспечивали при помощи гидрозатвора. Выделяемые в газовую фазу пары хлороводорода и воды конденсировали в холодильнике-конденсаторе, охлаждаемом холодной водой, и собирали в мерной емкости. Полученную суспензию гидросульфата калия охлаждали до комнатной температуры, фильтровали при помощи воронки Бюхнера и колбы Бунзена, отделенные кристаллы гидросульфата калия сушили при температуре 110 °С. При исследовании процесса конверсии хлорида калия серной кислотой замеря-

ли объем и концентрацию полученной соляной кислоты, а также массу полученного гидросульфата калия. Концентрацию соляной кислоты определяли путем argentометрического титрования хлорид-иона. Величина относительной ошибки при определении концентрации соляной кислоты составила не более 2 %, а абсолютная погрешность при измерении объема не превышает 1 мл. На основании полученных результатов оценивали влияние величины остаточного давления и концентрации серной кислоты на выход основных продуктов: гидросульфата калия и соляной кислоты. Зависимость температуры кипения реакционной смеси от остаточного давления представлена на рис. 1 [20].

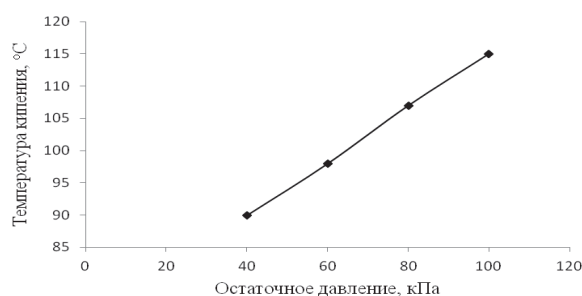


Рис. 1. Зависимость температуры кипения реакционной смеси от остаточного давления

Fig. 1. Dependence of the reaction mixture boiling temperature on the residual pressure

Как видно на рис. 1, температура кипения реакционной смеси уменьшается при увеличении разряжения. Минимальная температура процесса конверсии, полученная в лабораторных условиях при остаточном давлении 40 кПа, составила 90 °C.

Процесс нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака исследовали при температурах 25, 40 и 60 °C в реакторе при постоянной скорости перемешивания 600 об/мин. При этом в реактор в стехиометрическом соотношении добавляли гидросульфат калия и раствор аммиака. Для исследования использовали гидросульфат калия, полученный на стадии конверсии, и аммиак водный технический с массовой долей аммиака не менее 25 % (ГОСТ 9-92) [21]. Температуру в реакционной среде поддерживали с помощью термостата и регистрировали термометром. В течение эксперимента через определенные интервалы времени отбирали пробы твердого продукта и определяли в нем содержание иона HSO_4^- путем титрования 0,1N раствором гидроксида натрия. Когда содержание иона HSO_4^- в продукте становилось менее 0,6 % мас. (приемлемого значения для использования продукта в качестве удобрения), эксперимент завершали. Относительная ошибка при титровании иона HSO_4^- также не превышала 2 %. Полученную после нейтрализации суспензию фильтровали при помощи воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Твердый продукт, полученный при нейтрализации, су-

шили до постоянного веса при температуре 110 °C и анализировали на рентгеновском дифрактометре марки SHIMADZU XRD-7000.

Результаты и обсуждения

Зависимость концентрации полученной соляной кислоты от величины остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси представлена на рис. 2.

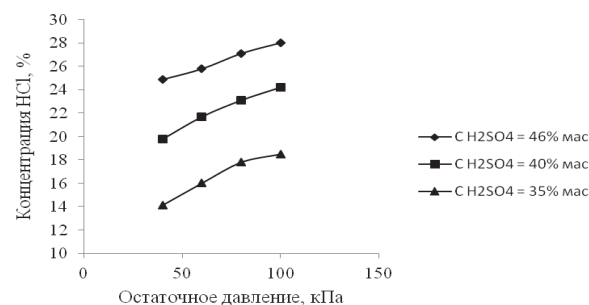


Рис. 2. Зависимость концентрации полученной соляной кислоты (% мас.) от величины остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси

Fig. 2. Dependence of the obtained hydrogen chloride concentration (% wt.) on the value of the residual pressure and concentration of sulfuric acid in the reaction mixture

На рис. 2 показано, что концентрация получаемой соляной кислоты ниже при большем разряжении и меньшей концентрации серной кислоты в системе. Это вызвано тем, что при протекании процесса конверсии пары хлороводорода выделяются вместе с парами воды, а применение разряжения интенсифицирует процесс выделения паров воды. При меньшей концентрации серной кислоты в конвертируемой смеси в системе содержится большее количество воды, которая является растворителем для хлороводорода и гидросульфата калия. Следовательно, концентрация продуктов реакции в реакционной смеси снижается, а при меньшей концентрации хлороводорода движущая сила процесса десорбции становится ниже. Максимальная концентрация соляной кислоты (29,8 % мас.) получена при концентрации серной кислоты 46 % мас. при отсутствии разряжения в системе. Получить продукционную соляную кислоту с концентрацией 32 мас. % при данном варианте технологии невозможно. Соляную кислоту, получаемую в исследуемом процессе конверсии с введенными ингибиторами коррозии, можно использовать в нефтедобыче, металлургии и для очистки оборудования от отложений.

Зависимость объема полученной соляной кислоты (% мас.) от остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси изображена на рис. 3.

Увеличение объема полученной соляной кислоты при уменьшении остаточного давления (рис. 3) подтверждает тот факт, что концентрация соляной кислоты уменьшается за счет интенсификации

процесса испарения воды. Объем выделяемой соляной кислоты увеличивается также при уменьшении концентрации серной кислоты в реакционной смеси. При сравнении объема и концентрации получаемой соляной кислоты при различной концентрации серной кислоты и вакууме в системе невозможно в полном объеме оценить влияние этих параметров на протекание процесса конверсии. Для более полной оценки рассчитан выход продуктов реакции: гидросульфата калия (KH_2SO_4) и хлороводорода (HCl) по формулам (3) и (4) соответственно.

$$X_{\text{KH}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{KH}_2\text{SO}_4 \text{ пр}}}{m_{\text{KH}_2\text{SO}_4 \text{ теор}}} \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где $m_{\text{KH}_2\text{SO}_4 \text{ пр}}$ – масса гидросульфата калия, полученного в результате реакции, г; $m_{\text{KH}_2\text{SO}_4 \text{ теор}}$ – масса гидросульфата калия, рассчитанная по уравнению реакции, г.

$$X_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}}}{m_{\text{HCl теор}}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где V_{HCl} – объем выделившейся соляной кислоты, мл; C_{HCl} – концентрация выделившейся соляной кислоты, % мас.; ρ_{HCl} – плотность выделившейся соляной кислоты, г/см³; $m_{\text{HCl теор}}$ – масса соляной кислоты, рассчитанная по уравнению реакции, г.

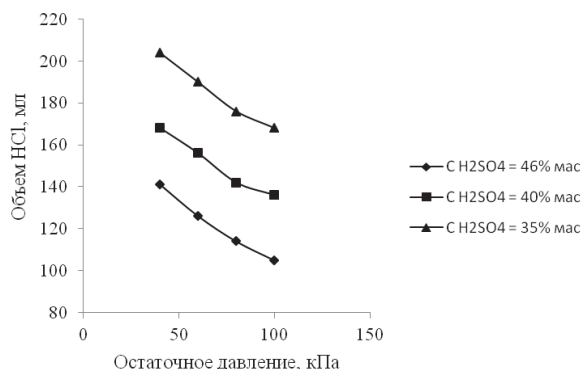


Рис. 3. Зависимость объема полученной соляной кислоты от величины остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси

Fig. 3. Dependence of the volume of the obtained hydrogen chloride on the value of the residual pressure and concentration of sulfuric acid in the reaction mixture

Влияние остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси на выход гидросульфата калия и хлороводорода отражено на рис. 4 и 5 соответственно.

Выход гидросульфата калия выше при меньшем остаточном давлении в системе (рис. 4), так как при этом из системы удаляется большее количество воды. Вода для гидросульфата калия являясь растворителем, а уменьшение количества растворителя приводит к увеличению концентрации гидросульфата калия в кристаллизующей суспензии, что позволяет увеличить выход продукта.

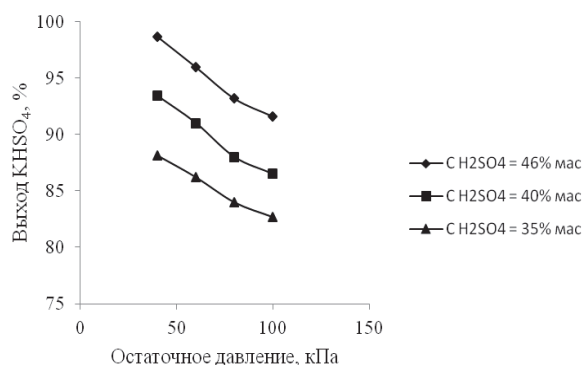


Рис. 4. Влияние остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси на выход гидросульфата калия

Fig. 4. Influence of the residual pressure and concentration of sulfuric acid in the reaction mixture on the yield of potassium hydrogen sulfate

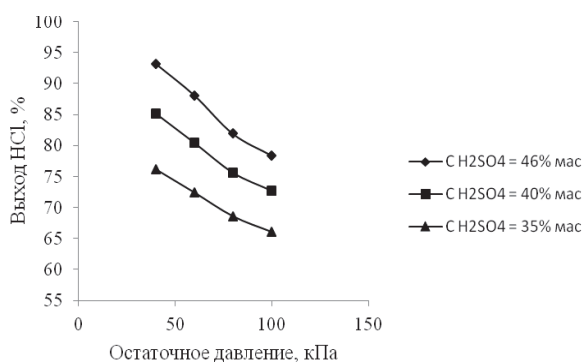


Рис. 5. Влияние остаточного давления и концентрации серной кислоты в реакционной смеси на выход хлороводорода

Fig. 5. Influence of the residual pressure and concentration of sulfuric acid in the reaction mixture on the yield of hydrogen chloride

Выход хлороводорода (рис. 5) возрастает при увеличении разряжения, что можно объяснить увеличением движущей силы процесса десорбции HCl . Максимальный выход хлороводорода (93,4 %) и гидросульфата калия (98,7 %) получен при концентрации серной кислоты 46 % мас. и остаточном давлении 40 кПа. Невысокий выход хлороводорода, а также влияние разряжения на выход HCl косвенно свидетельствуют о том, процесс конверсии хлорида калия лимитируется стадией выделения хлороводорода из реакционной среды.

Увеличение выхода основных продуктов – хлороводорода и гидросульфата калия – при возрастании концентрации серной кислоты в конвертируемой системе (рис. 4 и 5) обусловлено увеличением при этих условиях скорости химической реакции взаимодействия хлорида калия с серной кислотой. Также в этом случае в системе содержится меньшее количество воды, растворяющей продукты реакции, которые остаются в маточном растворе.

Избыток серной кислоты сверх стехиометрического количества может использоваться в данном процессе как водоотнимающий реагент, снижающий растворимость хлороводорода и гидросульфата калия. Влияние избытка серной кислоты на выход основных продуктов исследования проводили при остаточном давлении 40 кПа и температуре 90 °С. При этом избыток серной кислоты рассчитывали в процентах от стехиометрического количества. Зависимость выхода основных продуктов конверсии от избытка серной кислоты представлена на рис. 6.

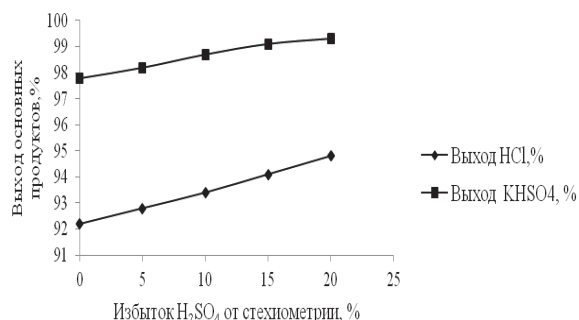


Рис. 6. Зависимость выхода основных продуктов конверсии от избытка серной кислоты

Fig. 6. Dependence of the yield of the basic products of conversion on the sulfuric acid excess

Из рис. 6 следует, что избыток серной кислоты позволяет увеличить выход гидросульфата калия и хлороводорода. При этом избыток серной кислоты в конвертируемом растворе в большей степени влияет на выход хлороводорода, что обусловлено различным влиянием присутствия серной кислоты на растворимость гидросульфата калия и хлороводорода. Однако использование большого избытка серной кислоты приведет к накоплению серной кислоты в маточном растворе и потерям сырья. Следовательно, избыток серной кислоты в процессе конверсии не может быть более 20 % от стехиометрического количества.

Исследования нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака в реакторе с механическим перемешиванием показали, что процесс наиболее эффективно протекает в растворе, чем в газовой фазе [16]. Зависимости содержания иона HSO_4^- в продукте от длительности нейтрализации при различных температурах приведены на рис. 7.

Из анализа кривых, приведенных на рис. 7, следует, что процесс нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака практически полностью завершается по истечении 40 мин. При более высоких температурах содержание иона HSO_4^- в продукте нейтрализации ниже. Однако температура процесса мало влияет на содержание иона HSO_4^- в продукте. На основе полученных значений содержания иона HSO_4^- в различные интервалы времени рассчитана степень нейтрализации гидросульфата калия для исследуемых температур:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}, \%, \quad (5)$$

где C_0 – начальное содержание иона HSO_4^- в гидросульфате калия, % мас.; C – содержание иона HSO_4^- в продукте нейтрализации в исследуемый промежуток времени, мас. %.

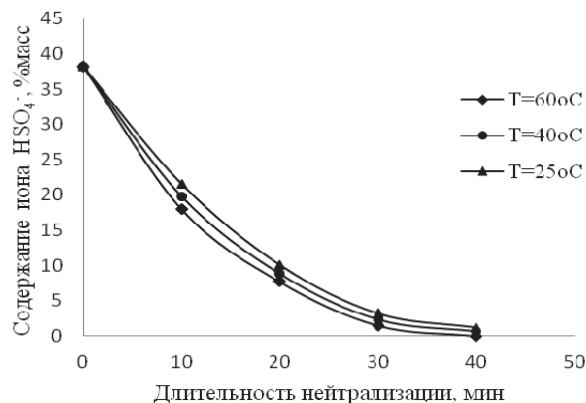


Рис. 7. Зависимости содержания иона HSO_4^- в продукте от длительности нейтрализации при различных температурах

Fig. 7. Dependence of HSO_4^- ion content in the product on neutralization duration at different temperatures

Зависимости степени нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака от длительности процесса при различных температурах представлены на рис. 8.

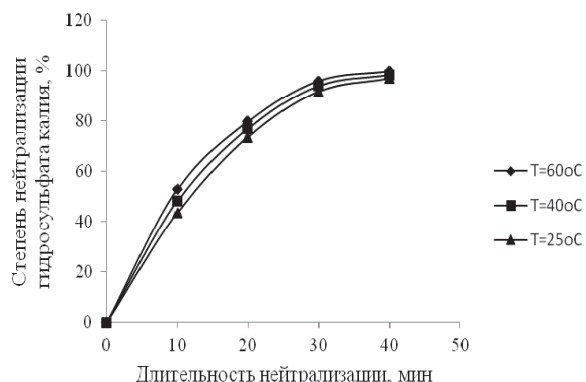


Рис. 8. Зависимости степени нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака от длительности процесса при различных температурах

Fig. 8. Dependence of neutralization degree of potassium hydrogen sulfate with the ammonia solution on the process duration at different temperatures

Степень нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака постепенно увеличивается (рис. 8). При этом в начальные интервалы времени интенсивность увеличения степени нейтрализации выше. При длительности нейтрализации 40 мин степень нейтрализации приближается к 100 %. Поэтому можно заключить, что 40 мин достаточно для проведения процесса нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака. Наибольшая степень нейтрализации достигнута при температуре 60 °С, однако степень нейтрализации незначительно увеличивается с ростом температу-

ры. Проводить процесс нейтрализации при температурах выше 60 °С не целесообразно в связи с увеличением потерь аммиака в растворе.

Рентгенофазовый анализ продукта, полученного при нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака, показал (рис. 9), что в результате взаимодействия гидросульфата калия с аммиаком в растворе образуется сульфат калия-аммония KNH_4SO_4 . Данный продукт можно использовать в качестве комплексного калийно-азотного удобрения.

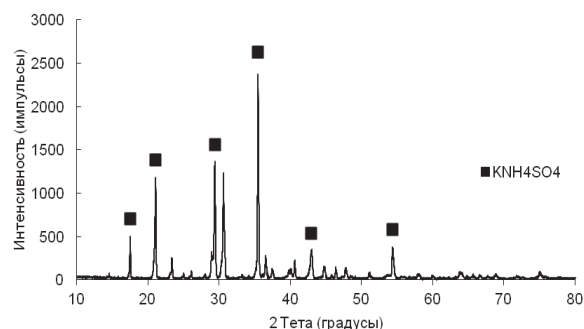


Рис. 9. Рентгенограмма продукта, полученного при нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака

Fig. 9. X-ray pattern of the product obtained at potassium hydrogen sulfate neutralization with the ammonia solution

Исследования характеристик полученного сульфата калия-аммония показали, что это удобрение хорошо растворимо в воде. К тому же сульфат калия-аммония обладает низкой гигроскопичностью и слеживаемостью, поэтому его можно производить в виде кристаллического продукта без введения антислеживающих добавок [22].

Выводы

1. Исследован процесс получения калийно-азотного сульфатного удобрения путем вакуумной конверсии хлорида калия серной кислотой с

последующей нейтрализацией полученного гидросульфата калия раствором аммиака. Установлено, что применение разряжения позволяет снизить температуру кипения реакционной смеси, температуру процесса конверсии, а также увеличить выход основных продуктов конверсии – гидросульфата калия и хлороводорода. Поскольку под разряжением процесс испарения воды протекает интенсивнее, то концентрация получаемой соляной кислоты снижается при увеличении разряжения.

2. Выявлено, что с увеличением концентрации серной кислоты в реакционной смеси выход гидросульфата калия и хлороводорода возрастает. Серная кислота в процессе конверсии может выступать в качестве водоотнимающего реагента, снижая при этом растворимость продуктов реакции. Поэтому процесс конверсии следует проводить при избытке серной кислоты. Чтобы избежать накопления серной кислоты в маточном растворе и потери сырья, избыток серной кислоты должен составлять не более чем 20 % от стехиометрии.
3. Установлено, что при нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака температура процесса незначительно влияет на степень нейтрализации гидросульфата калия. Продуктом нейтрализации KHSO_4 раствором аммиака является сульфат калия-аммония KNH_4SO_4 , который можно использовать в качестве комплексного калийно-азотного удобрения.
4. На основании проведенных исследований определены оптимальные параметры процессов конверсии хлорида калия серной кислотой ($T=90^\circ\text{C}$, остаточное давление – 40 кПа, соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}=1,5$, концентрация H_2SO_4 – 46 % мас.) и нейтрализации гидросульфата калия раствором аммиака ($T=60^\circ\text{C}$, $t=40$ мин) в технологии получения калийно-азотного сульфатного удобрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1985. – 702 с.
3. Томасзевска М. Предварительное исследование преобразования хлорида калия в сульфат калия, используя мембранный реактор // Журнал мембранной науки. – 2008. – № 5. – С. 14–18.
4. Способ конверсии хлорида металла в его сульфат: пат. Рос. Федерация № 2489502; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 4. – 8 с.
5. Метод получения сульфата калия из хлорида калия: пат. США № 8409542; заявл. 14.06.2011; опубл. 02.04.2013, Бюл. № 5. – 3 с.
6. Процесс для получения сульфатных калийных удобрений и сульфатов других металлов: пат. США № 6365122; заявл. 22.06.1998; опубл. 02.04.2002, Бюл. № 9. – 4 с.
7. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – М.: Химия, 1978. – 354 с.
8. Процесс получения сульфата калия и хлороводородной кислоты: пат. Япония № 2040109; заявл. 09.04.1991; опубл. 11.10.1991, Бюл. № 12 – 5 с.
9. Метод получения сульфата калия: пат. США № 6315976; заявл. 14.06.1999; опубл. 13.09.2001, Бюл. № 8. – 4 с.
10. Химический процесс получения хлороводорода и бесхлоридных комплексных калийных сульфатных удобрений или сульфатов других металлов: пат. США № 887776; заявл. 13.09.2010; опубл. 02.08.2011, Бюл. № 8. – 6 с.
11. 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.
12. Способ получения сульфата калия: пат. № 2144501 Рос. Федерация № 98117919/12; заявл. 01.10.1998; опубл. 20.01.2000, Бюл. № 6. – 5 с.
13. Справочник. Растворимость неорганических веществ в воде / под ред. А.Н. Киргинева – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
14. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 408 с.

15. Справочник по растворимости водно-солевых систем / под ред. А.Д. Пельша. – Л.: Химия, 1973. – 987 с.
16. Шевелева О.Г., Рупчева В.А., Пойлов В.З. Исследование процесса нейтрализации гидросульфата калия // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 10. – С. 157–164.
17. Справочник по растворимости. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / под ред. В.В. Кафаров – Л.: Наука, 1970. – 1222 с.
18. ГОСТ 4204-77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2014. – 30 с.
19. Исследование смачиваемости пылевидного хлорида калия / О.А. Федотова, М.В. Черепанова, И.С. Потапов, В.З. Пойлов // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 1. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2013/1558> (дата обращения: 15.02.2016).
20. Исследование процесса конверсии хлорида калия серной кислотой под вакуумом / О.Г. Стефанцова, Г.Р. Гайнанова, В.А. Рупчева, В.З. Пойлов // Химия. Экология. Биотехнология: тезисы докладов XVII Региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. – Пермь, 2015. – С. 26–28.
21. ГОСТ 9-92. Аммиак водный технический. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 24 с.
22. Стефанцова О.Г., Рупчева В.А., Пойлов В.З. Исследование процесса получения и свойств двойного сульфата калия и аммония // Менделеев-2015: тезисы докладов IX Международной конференции студентов и молодых ученых. – Санкт-Петербург, 2015. – С. 131.

Поступила 21.02.2016 г.

Информация об авторах

Шевелева О.Г., аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Рупчева В.А., кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Пойлов В.З., доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 661.152.32

PRODUCTION OF POTASSIUM-NITROGEN SULFATE FERTILIZER BY CONVERSION OF POTASSIUM CHLORIDE WITH SULFURIC ACID

Olga G. Sheveleva¹,
Olgatnv07@rambler.ru

Vera A. Rupcheva¹,
Poilov@pstu.ru

Vladimir Z. Poylov¹,
Poilov@pstu.ru

¹ Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky Avenue, Perm, 614990, Russia.

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

The main aim of the work is to investigate potassium chloride conversion with sulfuric acid and potassium hydrogensulfate neutralization stages by ammonia solution in production of potassium-nitrogen sulfate fertilizer; to define optimal parameters of these stages.

The methods used in the study: theoretical analysis of the processes, modeling of technological process in laboratory conditions, definition of hydrochloric acid concentration by chloride ion argentometric titration, study of changes in the content of ion HSO_4^- by titration of product with sodium hydroxide, X-ray analysis of product, obtained by neutralization.

The results. The authors have studied the production of potassium-nitrogen sulfate fertilizer by vacuum potassium chloride conversion with sulfuric acid with further neutralization of the obtained potassium hydrogensulfate by ammonia solution. At conversion it was determined that the residual pressure and sulfuric acid concentration in reaction mixture influence the output of basic products – potassium hydrogen sulfate and hydrogen chloride, and the concentration of the obtained hydrochloric acid as well. Studying the potassium hydrogensulfate neutralization with the ammonia solution the authors determined the dependence of neutralization degree on the process duration at 25, 40 and 60 °C.

The findings. It was ascertained that application of rarefaction at the potassium chloride conversion stage with sulfuric acid allows reducing the reaction mixture boiling temperature, thereby decreasing the conversion temperature, and increasing as well the output of the basic conversion products – potassium hydrogensulfate and hydrogen chloride. It was revealed that the output of potassium hydrogensulfate and hydrogen chloride increases with the growth of sulfuric acid concentration in reaction mixture. The conversion should be carried out at sulfuric acid excess from stoichiometry, as the sulfuric acid, being the dehydrating agent, binds a part of water and reduces the solubility of reaction products. Application of sulfuric acid excess more than 20 % of stoichiometric amount is inappropriate, as it leads to accumulation of sulfuric acid in mother liquor and raw material losses. Sulfate of potassium and ammonium KNH_4SO_4 , is the product of potassium hydrogensulfate neutralization by ammonia solution. It can be used as a complex potassium and nitrogen fertilizer. Based on the carried out researches the authors determined the optimal parameters of potassium chloride conversion with sulfuric acid ($T=90^\circ\text{C}$, residual pressure 40 kPa, ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}=1,5$, concentration H_2SO_4 46 wt. %) and potassium hydrogensulfate neutralization with ammonia solution ($T=60^\circ\text{C}$, $t=40$ minutes) in technology for obtaining potassium and nitrogen sulfate fertilizer.

Key words:

Potassium and nitrogen sulfate fertilizer, potassium hydrogen sulfate, sulfuric acid, potassium chloride, ammonia, sulfate of potassium and ammonium, conversion, neutralization.

REFERENCES

- Grabovenko V.A. *Proizvodstvo beskhloridnykh kaliynykh udobreniy* [Production of chlorate-free potassium fertilizers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 256 p.
- Glinka N.L. *Obshchaya khimiya* [General chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. 702 p.
- Tomaszewska M. Predvaritelnoe issledovanie konversii khlorida kaliya v sulfat kaliya, ispolzuya membranny reaktor [Preliminary studies on conversion of potassium chloride into potassium sulfate using membrane reactor]. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 317, no. 5, pp. 14–18.
- Kasikov A.G. *Sposob konversii khlorida metalla v ego sulfat* [The method of metal chloride conversion with sulfate obtain]. Patent RF, no. 2489502, 2013.
- Jean-Marc Lalancette, David Lemieux, Bertrand Dubreuil. *Metod polucheniya sulfata kaliya iz khlorida kaliya* [Method for production of potassium sulfate from potassium chloride]. Patent US, no. 8409542, 2013.
- William J., Keith D., Timothy G. *Protsess polucheniya sulfatno-go kaliynogo udobreniya i sulfatov drugikh metallov* [Process for manufacturing potassium sulfate fertilizer and other metal sulfates]. Patent US, no. 6365122, 2002.
- Kashkarov O.D., Sokolov I.D. *Tekhnologiya kaliynykh udobreniy* [The technology of potassium fertilizers]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 354 p.
- Khiguchi J. *Protsess polucheniya sulfata kaliya i khlorovodorodnoy kisloty* [Process for production potassium sulfate and hydrochloric acid]. Patent Japan, no. 2040109, 1991.
- Phinney G., Robin V. *Metod polucheniya sulfata kaliya* [Method of producing potassium sulfate]. Patent US, no. 6315976, 2001.
- Finkelshtein L. *Khimicheskiy protsess polucheniya khlorovodoroda i beskhloridnykh kompleksnykh kaliynykh sulfatnykh udobreniy ili sulfatov drugikh metallov* [Chemical process to produce hydrogen chloride and chloride-free compound potassium sulfate fertilizers or other metal sulfates]. Patent US, no. 887776, 2011.
- Shestakov V.V. *Tekhnologiya polucheniya beskhloridnykh kaliyno-fosfornykh i kaliyno-magnievykh udobreniy na osnove zhidko-*

- faznoy konversii khlorida kaliya sernoy kislotoy* [Dis. Kand. nauk [The production technology of the chlorate-free potassium-phosphorus and potassium-magnesium fertilizers by conversion of potassium chloride with sulfuric acid. Cand. Diss]. Moscow, 1990. 15 p.
12. Timofeev V.I., Buksha Yu.V., Safrygin Yu.A. *Sposob polucheniya sulfata kaliya* [The method of obtaining potassium sulfate]. Patent RF, no. 2144501, 2000.
 13. Kirginev A.N. *Spravochnik. Rastvorimost neorganicheskikh veshchestv v vode* [The catalog. Solubility of inorganic substances in water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 248 p.
 14. Gorshkov V.I., Kuznetsov I.A. *Osnovy fizicheskoy khimii* [The fundamentals of physical chemistry]. Moscow, Binom. Laboratoriya znaniy Publ., 2014. 408 p.
 15. Pelsha A.D. *Spravochnik po rastvorimosti vodno-solevykh sistem* [The catalog of water-salt systems solubility]. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 987 p.
 16. Sheveleva O.G., Rupcheva V.A., Poylov V.Z. Study of potassium hydrogensulfate neutralization. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 10, pp. 157–164.
 17. Kafarov V.V. *Spravochnik po rastvorimosti. Troynnye i mnogokomponentnye sistemy, obrazovannye neorganicheskimi veshchestvami* [The catalog of solubility. Triple and multi-component systems, formed from inorganic substances]. Leningrad, Nauka Publ., 1970. 1222 p.
 18. GOST 4204-77. *Reaktivy. Kislota sernaya. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 4204-77. Reagents. Sulphuric acid. Technical conditions]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2014. 30 p.
 19. Fedotova O.A., Cherepanova M.V., Potapov I.S., Poylov V.Z. Research of process of wettability of pulverulent potassium chloride containing the admixtures of flotoreagents. *Engineering Journal of Don*, 2013, no 1. Available at: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1558> (accessed 15 February 2016).
 20. Stefantsova O.G., Gainanova G.R., Rupcheva V.A., Poylov V.Z. Issledovanie protsess konversii khlorida kaliya sernoy kislotoy pod vakuomom [Research of potassium chloride conversion with sulfuric acid in the vacuum]. *Tezisy dokladov XVII Regionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov i molodykh uchennykh. Khimiya. Ekologiya. Biotekhnologiya* [Proc. of the XVII regional scientific conference of students and young researches. Chemistry. Ecology. Biotechnology]. Perm, 2015. pp. 26–28.
 21. GOST 9-92. *Ammiak vodny tekhnicheskij. Tekhnicheskie usloviya* [State Standard 9-92. Ammonia water technical. Technical conditions]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2002. 24 p.
 22. Stefantsova O.G., Rupcheva V.A., Poylov V.Z. Issledovanie protsess polucheniya i svoystv dvoynogo sulfata kaliya i ammoniya [Study of producing and properties of double potassium sulfate and ammonium]. *Tezisy dokladov IX Mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchennykh. Mendeleev-2015* [Proc. of the IX International conference of students and young researches. Mendeleev-2015]. St-Petersburg, 2015. pp. 131.

Received: 21 February 2016.

Information about the authors

Olga G. Sheveleva, Dr. Sc., Head of the Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Vera A. Rupcheva, Cand. Sc., assistant professor, Perm National Research Polytechnic University.

Vladimir Z. Poylov, Dr. Sc., professor, Head of the Department, Perm National Research Polytechnic University.