

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 631.83

Поступила в редакцию 01.11.2016

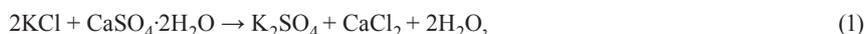
Received 01.11.2016

И. И. Гончарик, В. В. Шевчук, О. А. Кудина, Ф. Ф. Можейко

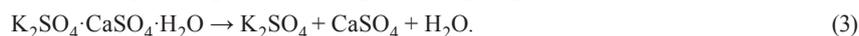
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИДА КАЛИЯ
И СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

Аннотация: В результате исследований установлено, что присутствие при конверсии хлорида калия и сульфата кальция триэтаноламина способствует образованию сульфата калия по реакции:



тогда как в водной среде этот процесс осуществляется в две стадии: с образованием на первой сингенита и разложением $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на второй стадии до сульфата калия по схеме:



Определены оптимальные условия проведения реакции (1) в присутствии триэтаноламина. Для успешного осуществления данного процесса необходимо использовать 60%-ную концентрацию триэтаноламина при норме расхода KCl 140–160% от стехиометрии в течение 3 ч перемешивания и частоте вращения мешалки 350 об/мин. При выполнении этих условий содержание K_2SO_4 в готовом продукте составляет 91–93%, а степень использования иона калия – 90–92%.

Ключевые слова: конверсия, фосфогипс, хлорид калия, температура, время перемешивания

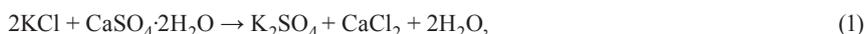
Для цитирования: Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 98–103.

I. I. Goncharik, V. V. Shauchuk, O. A. Kudzina, F. F. Mozheyko

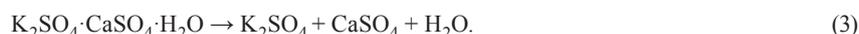
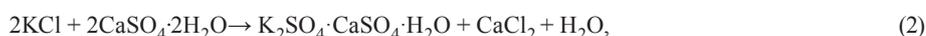
Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**PREPARATION OF POTASSIUM SULFATE IN A REACTION
OF POTASSIUM CHLORIDE AND CALCIUM SULFATE**

Abstract: The introduction of triethanolamine into conversion of potassium chloride and calcium sulfate was found to promote the formation of potassium sulfate on a reaction:



while in a water media this process consists of two stages. On the first stage syngenite is formed, while on the second stage $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is decomposed with a formation of potassium sulfate as follows:



The optimal conditions of realization of reaction (1) in presence a triethanolamine are found. For this process to be fulfilled, the 60% concentration of triethanolamine is necessary, with the norm of KCl flow of 140-160% from stoichiometry and a 3 h of agitation at the rotation speed of 350 turns/min. At these conditions the content of K_2SO_4 in the prepared product is 91–93 % and the utilization factor of potassium ion is 90–92%.

Keywords: conversion, phosphogypsum, potassium chloride, temperature, rotation speed of the agitator

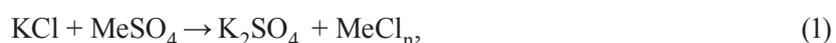
For citation: Goncharik I. I., Shauchuk V. V., Kudzina O. A., Mozheyko F. F. Preparation of potassium sulfate in a reaction of potassium chloride and calcium sulfate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 98–103 (In Russian).

Введение. В калийной промышленности актуальной задачей является значительное увеличение производства бесхлорных калийных удобрений. В настоящее время в ассортименте калийных удобрений около 90% приходится на хлорид калия. Однако из-за содержащегося в нем хлора, хлорид калия далеко не универсальное удобрение. Внесение его под ряд сельскохозяй-

ственных культур ограничено, а в некоторых случаях недопустимо. К таким культурам относятся картофель, табак, виноград, цитрусовые, некоторые овощи, цветы и др.

Для хлорофобных культур наилучшими калийными удобрениями являются сульфат и нитрат калия. При сравнении действия различных форм удобрений под растения на разных почвах установлено, что в каждом случае сульфатные удобрения (K_2SO_4) обладают преимуществами, которые заключаются в том, что они содержат серу в виде сульфат-иона, являющимся незаменимым питательным элементом для развития растений.

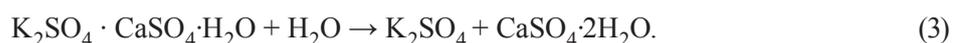
Вопросы получения бесхлорных калийных удобрений в последние годы находятся в центре внимания специалистов как в СНГ, так и в развитых зарубежных странах. В настоящее время их производят или планируют к производству все государства, выпускающие калийные удобрения, а также Япония и Бельгия, не имеющие собственного калийного сырья. При существующих масштабах производства и потребления бесхлорных калийных удобрений наблюдается их дефицит. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего развития производства бесхлорных форм калийных удобрений. В последние годы особое внимание уделено изучению конверсионных методов производства сульфата калия, основанных на взаимодействии хлорида калия и различных видов сульфатсодержащего сырья по реакции:



где $Me - Na^+, NH_4^-, H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ и др.

Из указанных сульфатсодержащих солей в качестве сырья наибольший интерес представляет гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, который является самым распространенным минералом из группы сульфатов, а также многотоннажным отходом в виде фосфогипса при производстве фосфорных удобрений.

Основой представленного выше процесса является растворимость солей в системе $K^+, Ca^{2+} // Cl^-, SO_4^{2+} - H_2O$. Составные части указанной системы изучены достаточно хорошо в широком интервале температур [1, 2]. Показано, что поле кристаллизации сульфата калия значительно меньше, чем поле кристаллизации сингенита ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$), поэтому гипс на сульфат калия в водной среде можно переработать в две стадии: с образованием на первой стадии сингенита и разложением последнего на второй – до сульфата калия по схеме:



Однако в водном растворе образование сингенита происходит крайне медленно, что выражается в низком выходе сульфата калия в готовый продукт. Поэтому в целях увеличения выхода K_2SO_4 в конечный продукт многие исследователи предлагают проводить данную реакцию в органических растворителях (ацетон, изопропиловый спирт и др.) или азотсодержащих веществ типа аминированных спиртов, в присутствии которых взаимодействие исследуемых солей происходит с образованием K_2SO_4 с исключением промежуточной стадии получения сингенита по реакции:



Образование K_2SO_4 объясняется тем, что органические добавки заметно снижают его растворимость в воде, в результате чего происходит его высаливание в твердую фазу, тем самым сдвигая реакцию (4) в правую сторону.

В настоящее время продолжают поиски новых органических веществ для получения сульфата калия или сингенита путем прямой конверсии хлорида калия и фосфогипса. С этой целью нами предложено проводить конверсию этих солей в присутствии триэтанолamina (ТЭА). Более подробно в работе [3] этот процесс исследован в присутствии моноэтанолamina, где представлены результаты по растворимости солей $K^+, Ca^{2+} // Cl^-, SO_4^{2+} - 70\%$ -ный МЭА. Установлено, что поле кристаллизации K_2SO_4 занимает наибольшую площадь диаграммы, которое значительно больше аналогичного поля в водной среде, что свидетельствует о благоприятных условиях кристаллизации сульфата калия в присутствии МЭА. Однако данные исследования были проведены с использованием гипса реактивной квалификации. Предложено также проводить конверсию

этих солей в растворе мочевины [4] или же в водно-аммиачном растворе [5]; изучено влияние гликолей (этиленгликоль или же диэтиленгликоль) на этот процесс [6]. Практически нет исследований с использованием в качестве сульфатсодержащего сырья фосфогипса, являющегося отходом производства фосфорной кислоты. Однако установлено, что чистота получаемого продукта в этом случае будет ниже по сравнению с аналогичным продуктом реактивной квалификации.

Цель настоящей работы – изучение конверсии фосфогипса, полученного в виде отхода при производстве фосфорной кислоты, хлоридом калия в присутствии триэаноламина.

Методика эксперимента. Для исследований использовали фосфогипс в пересчете на сухое вещество следующего состава (мас.%): CaO – 39,6, SO₃ – 58,9, P₂O₅ – 0,5, F₂ – 0,5, SiO₂ ~ 0,2, влажность – 32–38%. Перед осуществлением конверсии фосфогипс предварительно высушивали на воздухе до влажности 19% и измельчали до однородной массы. Исследования проводили следующим образом. К фосфогипсу и KCl добавляли ТЭА и воду в определенном количестве. После интенсивного перемешивания суспензию фильтровали, а затем исследовали составы твердой и жидкой фаз на ионы K⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ по известным методикам. Ионы K⁺ определяли пламенно-фотометрическим методом, Ca²⁺ – комплексометрическим титрованием трилоном Б, Cl⁻ – методом прямого титрования раствором AgNO₃ в присутствии K₂CrO₄, SO₄²⁻ – гравиметрическим методом. Составы твердой фазы также контролировали рентгенографическими исследованиями. Степень использования иона калия подсчитывали как отношение количества иона калия в готовом продукте к содержанию иона калия, взятого на конверсию.

Результаты исследований и их обсуждение. На процесс конверсии влияет ряд факторов: температура, время и частота перемешивания, концентрация органического растворителя, соотношение исходных компонентов. С целью выбора оптимальных условий ведения данного процесса изучали влияние указанных технологических параметров на получение продукта высокого качества и степени конверсии.

Проведенными опытами по конверсии исходных компонентов в водной среде (табл. 1) установлено, что при температуре 20 °С и стехиометрической норме KCl этот процесс идет с образованием сингенита и его содержание в твердой фазе составило 56,6 %. При повышении нормы расхода KCl до 160 % наблюдается некоторое увеличение этого показателя до 67,9 %. Как известно, повышение температуры при прочих равных условиях ускоряет химический процесс и понижает вязкость среды, что должно приводить к ускорению столкновения молекул реагирующих веществ. Однако полученные данные свидетельствуют о том, что повышение температуры отрицательно влияет на реакцию обмена между KCl и CaSO₄. При температуре 50 °С этот процесс замедляется, и содержание сингенита в осадке падает до 15,9 и 28,0 % при норме расхода KCl 100 и 160 % соответственно. Это согласуется с ранее проведенными исследованиями [2], установившими, что в системе K⁺, Ca²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻ – H₂O при 50 °С поле сингенита по сравнению с другими полями кристаллизации уменьшается, а следовательно, увеличивается его растворимость. Растворимость же ангидрита с увеличением температуры снижается, что и приводит к ослаблению данного процесса. Таким образом, все последующие опыты проводили при температуре 20 °С.

Таблица 1. Влияние температуры и нормы расхода KCl от стехиометрии на качественно-количественные показатели процесса конверсии KCl и фосфогипса в водной среде

Table 1. The influence of the temperature and KCl flow norm onto qualitative and quantitative characteristics of KCl and phosphogypsum conversion process in a water media

Норма расхода KCl, %	Температура, °С	Солевой состав жидкой фазы, мас. %			Солевой состав твердой фазы, мас. %		
		KCl	CaCl ₂	CaSO ₄	KCl	CaSO ₄ ·2H ₂ O	сингенит
100	20	21,2	3,2	0,2	–	43,4	56,6
100	50	22,0	1,6	0,2	0,3	83,8	15,9
160	20	20,8	3,4	0,2	0,3	31,4	67,9
160	50	21,2	1,9	0,2	2,5	69,5	28,0

Для установления оптимальных условий разложения фосфогипса хлоридом калия в присутствии ТЭА в первой серии опытов было исследовано влияние интенсивности и времени перемешивания на степень разложения солей. Полученные результаты представлены в табл. 2. Исследования проводили при избытке КСl – 160 % от стехиометрической нормы, концентрации ТЭА – 60 %. Как видно из представленных данных, скорость велика и уже в течение получаса даже при интенсивности перемешивания, равной только 100 об·мин⁻¹, степень конверсии достигает 72,0 %, а при 450 об·мин⁻¹ – 88,1 %. При дальнейшем увеличении времени перемешивания процесс разложения фосфогипса хлористым калием замедляется и уже при 3-часовом взаимодействии при оборотах мешалки 100 и 350 об·мин⁻¹, степень конверсии достигает 78,3 и 91,7 %, т. е. повышается на 5,3 и 3,6 % соответственно. Следует отметить, что увеличение частоты вращения мешалки оказывает значительно большее влияние, чем время перемешивания. Так, если при одном и том же времени перемешивания повышение частоты вращения мешалки приводит к увеличению извлечения ионов калия в готовый продукт на 12–16 %, то при изменении времени перемешивания при постоянной частоте вращения мешалки – только на 4–8 %. При недостаточном интенсивном перемешивании твердая фаза, попадая в малоподвижную зону, образует комочки, которые смачиваются только с поверхности. Это снижает степень конверсии и ведет к торможению реакции.

Таблица 2. Влияние времени перемешивания и скорости вращения мешалки на степень извлечения иона калия в готовый продукт (избыток КСl 60 % от нормы, концентрация ТЭА – 60 %)

Table 2. The influence of agitation time and agitator rotation speed on the recovery degree of potassium ion to the final product (KCl taken with 60% norm excess, TEA concentration is 60%)

Время, мин	Степень конверсии (%) КСl гипсом в зависимости от скорости вращения мешалки, об·мин ⁻¹			
	100	200	350	450
30	72,0	86,7	87,8	88,1
60	75,0	87,3	88,2	88,3
90	76,3	88,4	88,7	89,0
180	78,3	89,3	91,7	91,8
200	79,4	89,7	92,0	92,1
300	80,3	90,1	92,1	92,2

Определена оптимальная концентрации ТЭА и нормы расхода КСl от стехиометрии согласно реакции № 3 для получения готового продукта высокого качества и выхода. Следует отметить, что при введении в этот процесс триэтанолamina данная реакция идет с получением сульфата калия, что было подтверждено как химическим, так и рентгенографическим методами. Влияние концентрации ТЭА на степень конверсии фосфогипса хлористым калием при различных расходах последнего в реакционной пульпе изучали при следующих условиях: температура – 20 °С, частота вращения мешалки – 350 об·мин⁻¹. Для исследований использовали раствор, содержащий 40, 50, 60 % ТЭА и нормы расхода КСl – 100, 120, 140, 160 % против стехиометрии. Как видно из результатов, представленных в табл. 3, степень использования иона К⁺ зависит от концентрации ТЭА и нормы расхода хлористого калия от стехиометрии. Независимо от нормы расхода высокая степень конверсии наблюдается при использовании 60 %-ного раствора ТЭА. Содержание сульфата калия в твердой фазе достигает 91,1, 92,76 % при норме расхода КСl 140 и 160 % соответственно от стехиометрии. При использовании 40 %-ного раствора ТЭА наблюдается низкая степень разложения фосфогипса хлористым калием при всех исследуемых нормах расхода КСl от 100 до 160 %. Этот показатель составляет только 45–52 %. Следует отметить, что в этом случае при норме расхода 100 и 120 % в твердой фазе содержание К₂SO₄ составило только 2,8 и 10,7 % соответственно. Таким образом, оптимальными условиями получения сульфата калия путем разложения фосфогипса хлористым калием в присутствии триэтанолamina являются: температура – 20 °С, время перемешивания – 3 ч, 60 %-ный раствор ТЭА. Содержание К₂SO₄ составляет 91–93 %, а степень использования иона К⁺ – 90–92 %.

Таблица 3. Качественно-количественные показатели процесса конверсии КСl и фосфогипса в присутствии триэтаноламина (температура – 20 °С, время перемешивания – 3 ч)

Table 3. Qualitative and quantitative characteristics of KCl and phosphogypsum conversion process (temperature – 20 °C, agitation time – 3 h)

Норма расхода КСl, %	Концентрация ТЭА, %	Состав жидкой фазы, мас. %			Состав твердой фазы, мас. %			Степень использования К ⁺ , %
		КСl	CaCl ₂	CaSO ₄	КСl	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	
100	40	11,2	4,9	0,14	5,4	91,7	2,8	45,8
120	40	10,5	5,8	0,13	5,5	83,8	10,7	47,0
140	40	13,6	4,6	0,12	5,1	38,5	61,4	47,6
160	40	14,1	3,8	0,41	4,5	31,6	63,6	52,2
100	50	8,6	5,4	0,14	3,3	38,5	58,2	57,9
120	50	8,5	4,9	0,10	3,8	33,8	62,5	65,3
140	50	7,3	5,7	0,11	8,1	26,9	64,9	68,6
160	50	12,3	3,4	0,35	7,3	25,8	66,9	71,4
100	60	4,1	7,1	0,14	5,6	19,2	75,1	65,8
120	60	3,9	6,5	0,15	7,5	10,1	82,5	89,8
140	60	5,1	5,9	0,15	4,3	4,6	91,1	90,3
160	60	5,8	5,1	0,15	2,0	5,2	92,76	91,7

Заклучение. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия получения сульфата калия путем взаимодействия хлорида калия и сульфата кальция в присутствии триэтаноламина по схеме: $2\text{KCl} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: температура – 20–25 °С, время перемешивания – 3 ч; концентрация триэтаноламина – 60 %; норма расхода КСl – 140–160 % сверх стехиометрии при частоте вращения мешалки – 350 об·мин⁻¹. Содержание К₂SO₄ составляет 91–93%, а степень использования иона К⁺ – 90–92 %. Показано, что в водной среде взаимодействие между КСl и CaSO₄ идет с получением сингенита, а в присутствии триэтаноламина образуется сульфат калия. Повышение температуры замедляет взаимодействие хлорида калия и сульфата кальция.

Поскольку ТЭА в изученном процессе конверсии загрязняется растворимыми солями, это неизбежно вынуждает провести дополнительные исследования, посвященные вопросам регенерации и путям его дальнейшего использования. Эти вопросы изучаются и будут освещены в наших дальнейших публикациях.

Список использованных источников

1. Свешникова, В. Н. Исследования растворимости солей во взаимной системе CaSO₄–КСl–Н₂О при 55 °С / В. Н. Свешникова // Изв. АН СССР, ОХН. – 1952. – № 1. – С. 44–51.
2. Свешникова, В. Н. К вопросу об образовании хлористого кальция в природных рассолах / В. Н. Свешникова // Докл. АН СССР. – 1951. – № 3. – С. 447–450.
3. Шиллер, М. Получение сульфата калия конверсией хлористого калия гипсом / М. Шиллер: Автореф. ... канд. техн. наук. – М., 1983. – 15 с.
4. Способ получения бесхлорных калийных удобрений. А.с. 1247375 СССР, кл С 05 Д 1/02/ В. Т. Орлова, И. И. Гончарик, И. Н. Лепешков, Х. М. Александрович; заявитель Орлова В. Т., Гончарик И. И., Лепешков И. Н., Александрович Х. М.; заявл 13.02.1985; опубл. 30.07.86.
5. Изучение взаимной системы К⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ при 0 °С в 10, 20 и 30%-ных водно-аммиачных растворах / И. Д. Соколов [и др.] // Труды НИИГ. – 1976. – Вып. 78. – С. 13–34.
6. Получение сингенита конверсией фосфогипса раствором хлорида калия с добавлением гликолей / И. И. Гончарик [и др.] // – ЖПХ – 1995. – Т. 68, Вып. 5. – С. 1419–1422.

References

1. Sveshnikova V. N., “Investigation of salt solubility in mutual system CaSO₄–КСl–Н₂О at 55°C”, *Izvestia Akademii nauk SSSR. Otdelenie khimicheskikh nauk* [Bulletin de l’Academie des sciences de L’URSS. Classe des sciences chimiques], 1952, no. 1, pp. 44–51.
2. Sveshnikova V. N., “Revisiting calcium chloride formation in the natural brines”, *Doklady Akademii Nauk SSSR* [Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1951, no. 3, pp. 447–450.

3. Shiller M., “Obtaining potassium sulfate by conversion of potassium chloride by gypsum”, Abstract of Ph. D. dissertation, Technology of inorganic substances, Moscow Chemical Technology Institute named after D. I. Mendeleev, Moscow, RU, 1983.

4. Orlova V. T., Goncharik I. I., Lepeshkov I. N., Aleksandrovich H. M., Order of Lenin Institute of General and Inorganic Chemistry named after N. S. Kurnakov, *Sposob polucheniia beskhlornykh kaliinykh udobrenii* [The method of non-chlorine potassium fertilizers production], Patent Database of the USSR, Moscow, USSR, 1986, Pat. 1247375.

5. Sokolov I. D., “Study of the mutual system K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} at 0 °C the 10, 20, 30 % water ammonia solution”, *Trudy NIIG* [Proceedings of VSIIG], 1976, no. 78, pp. 13–34.

6. Goncharik I. I., “Singenit preparation by conversion of phosphogypsum with addition of glycols”, *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1995, vol. 68, no. 5, pp. 1419–1422.

Информация об авторах

Гончарик Инна Иосифовна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: igiclpns@rambler.ru.

Шевчук Вячеслав Владимирович – д-р хим. наук, зав. отделом, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru.

Кудина Ольга Анатольевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga091@rambler.ru.

Можейко Фома Фомич – член-кор., д-р хим. наук, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Ina I. Hancharyk – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: igiclpns@rambler.ru.

Viacheslau V. Shevchuk – D. Sc. (Chemistry), Head of Department, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru.

Volha A. Kudzina – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga091@rambler.ru.

Foma F. Mozheyko – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus.