

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 631.833.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-483-489>

Поступила в редакцию 19.02.2019

Received 19.02.2019

З. А. Готто, И. И. Гончарик, А. Л. Навныко, Е. О. Осипова*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИЕЙ ФОСФОГИПСА
КАРБОНАТОМ КАЛИЯ**

Аннотация. Представлена возможность получения сульфата калия путем конверсии фосфогипса и карботана калия по реакции $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Определены оптимальные условия данного процесса. Показано, что в водной среде при температуре 20 °С, стехиометрическом соотношении исходных компонентов, скорости вращения мешалки 200 об/мин в течение 15–30 мин степень использования ионов Ca^{2+} составляет 94–95 %. Сульфат калия, содержащийся в жидкой фазе, путем выпаривания и последующей кристаллизацией выделяется в твердую фазу.

Ключевые слова: фосфогипс, карбонат калия, сульфат калия, конверсия, выпарка, фильтрация

Для цитирования. Получение сульфата калия конверсией фосфогипса карбонатом калия / З. А. Готто [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 483–489. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-483-489>

Z. A. Hotto, I. I. Hancharyk, A. L. Navnyko, E. O. Osipova*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***PRODUCTION OF POTASSIUM SULPHATE BY CONVERSION OF PHOSPHOGYPSUM
AND POTASSIUM CARBONATE**

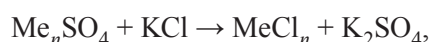
Abstract. This work shows the possibility of obtaining potassium sulfate by converting phosphogypsum and potassium carbontane by the reaction $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \downarrow \text{CaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$. The optimal conditions for this process are determined. It is shown that in an aqueous medium at a temperature of 20 °С, a stoichiometric ratio of the initial components, the rotation speed of the stirrer 200 rpm for 15–30 min, the degree of use of Ca^{2+} ions is 94–95 %. Potassium sulfate contained in the liquid phase is transferred into the solid phase by evaporation and subsequent crystallization.

Keywords: phosphogypsum, potassium carbonate, potassium sulfate, conversion, evaporation, filtration

For citation. Hotto Z. A., Hancharyk I. I., Navnyko A. L., Osipova E. O. Production of potassium sulphate by conversion of phosphogypsum and potassium carbonate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 483–489 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-483-489>

Введение. Наиболее распространенным калийным удобрением является хлорид калия. Однако систематическое использование его в сельском хозяйстве отрицательно влияет на сельскохозяйственные культуры, особенно плодово-ягодные, цитрусовые. Применение под эти культуры бесхлорных калийных удобрений в виде сульфата калия способствует не только повышению урожайности, но и улучшению их качества: повышается содержание крахмала в картофеле, сахаристости в сахарной свекле, вкусовых качеств винограда.

В настоящее время крупных производителей этих удобрений в странах СНГ нет, что обусловлено отсутствием разрабатываемой сырьевой базы для получения сульфатных калийных удобрений. В основном для получения сульфата калия используют конверсионные методы [1], основанные на взаимодействии сульфатных солей с хлоридом калия по реакции:



где Me – это ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , NH_4^+ и др. Из всех известных ионов наибольший интерес представляют ионы Ca^{2+} , входящие в состав распространенного минерала – гипса, являющегося отходом при производстве фосфорной кислоты, объем которого достигает десятков миллионов тонн. Длительное время проблеме утилизации фосфогипса не уделялось должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого фосфогипса, для хранения которого не-

обходимы большие площади земель [2]. Поэтому использование отходного фосфогипса для получения бесхлорных калийных удобрений не вызывает сомнений.

Как известно, проведение конверсии фосфогипса и хлорида калия в водной среде невозможно. Однако введение в данную систему ряда органических (спирты, кетоны) или азотсодержащих (моно-, ди-, триэтаноламины, мочевины, аммиак и др.) соединений увеличивает, с одной стороны, растворимость CaSO_4 , а с другой, – уменьшает растворимость K_2SO_4 , что создаст благоприятные условия для конверсии между CaSO_4 и KCl . В результате возможно получение как сингени-та, так и арканита по следующим реакциям:



Так, в работе [3] приведены результаты получения сульфата калия в присутствии триэтанол-амина (ТЭА) по реакции (2). Определены оптимальные условия проведения данной реакции: температура – 20 °С, время перемешивания – 3 ч, 160 %-ный избыток KCl от стехиометрии и 60 %-ный раствор ТЭА. Выход K_2SO_4 составляет 90–91 % при содержании его в твердой фазе 92–93 %. Данный способ имеет ряд недостатков, преодоление которых в промышленных масштабах вызывает сомнения из-за трудностей, возникающих при регенерации ТЭА, плохой филь-труемости полученного осадка, вызванной высокой вязкостью ТЭА, длительностью конверсии и высоким избытком KCl от стехиометрии.

Большой интерес представляет способ получения K_2SO_4 путем взаимодействия фосфогипса с карбонатом калия, предложенный в работе [4]. Данный процесс осуществляется по уравнению (3) в водной среде, что очень важно, так как реакция происходит без органического растворителя:



В этом случае в твердую фазу выпадает CaCO_3 , а K_2SO_4 остается в растворе, который под-вергается выпарке, сопровождающейся кристаллизацией из него K_2SO_4 . Данный способ состоит из двух стадий: первая – основная конверсия фосфогипса и карбоната калия; вторая – выпарка фильтрата с целью получения сульфата калия. Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.

Цель настоящей работы – разработка оптимальных условий конверсии фосфогипса и кар-боната калия в водной среде и получение высококонцентрированного сульфата калия.

Экспериментальная часть. Для исследований использовали фосфогипс (отход при произ-водстве фосфорной кислоты) следующего состава в пересчете на сухое вещество (мас.%): CaO – 39,6; SO_3 – 58,9; P_2O_5 – 0,6; F_2 – 0,5; SiO_2 – 0,2; влажность – 32–38. Имеющимися примесями пре-небрегали. Перед осуществлением конверсии фосфогипс предварительно высушивали на возду-хе до влажности 19–22 % и измельчали до однородной массы.

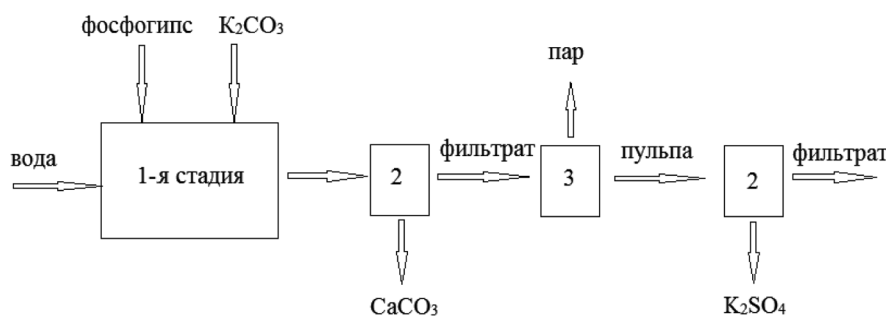


Рис. 1. Технологическая схема конверсии фосфогипса и карбоната калия в водной среде:
1-я стадия – конверсия фосфогипса и K_2CO_3 ; 2 – фильтры; 3 – выпарной аппарат

Fig. 1. Technological scheme for the conversion of phosphogypsum and potassium carbonate in an aqueous medium:
1st stage – the conversion of phosphogypsum and K_2CO_3 ; 2 – filters; 3 – evaporator

Исследования проводили следующим образом. К фосфогипсу добавляли K_2CO_3 в стехиометрическом соотношении, согласно реакции (3), и такое количество дистиллированной воды, чтобы при проведении конверсии содержание K_2SO_4 в растворе не достигало насыщения, а составляло около 8 %. После интенсивного перемешивания на механической мешалке суспензию фильтровали, а затем исследовали составы твердой и жидкой фаз на ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , K^+ , Ca^{2+} по известным методикам. Ионы SO_4^{2-} определяли гравиметрическим методом, K^+ – пламенно-фотометрическим, Ca^{2+} – комплексометрическим титрованием трилоном Б, CO_3^{2-} – по разности суммы г-экв катионов и анионов. Составы твердой фазы контролировали рентгенофазовым анализом. О выходе реакции судили по степени использования иона кальция (E), которую рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{\alpha(Ca)}{\alpha'(Ca)} \times 100,$$

где $\alpha(Ca)$ – содержание ионов Ca^{2+} в продукте после конверсии; $\alpha'(Ca)$ – содержание ионов Ca^{2+} в фосфогипсе, взятом на конверсию.

На процесс конверсии влияет ряд факторов: время и скорость перемешивания, крупность частиц фосфогипса, температура, норма расхода K_2CO_3 от стехиометрии. С целью выбора оптимальных условий ведения данного процесса изучали влияние указанных технологических параметров на получение продуктов высокого качества и большей степени конверсии. Повышение температуры и увеличение нормы расхода карбоната калия не оказали существенного влияния на степень использования ионов Ca^{2+} , поэтому все последующие исследования проводили при 20 °С и стехиометрической норме расхода.

В первой серии опытов было исследовано влияние времени перемешивания на разложение исследуемых солей. Опыты проводили используя фосфогипс фракции – 0,25 мм, режим перемешивания 200 об/мин, температур 20 °С. Было установлено (табл. 1), что этот процесс протекает с большой скоростью и уже за 5 мин перемешивания степень использования ионов Ca^{2+} составляет 86,31 %. При перемешивании в течение 10–15 мин скорость реакции еще повышается и достигает максимальной величины 94,15 % при 15–20 мин. При дальнейшем увеличении времени перемешивания реакция замедляется и повышения степени использования ионов Ca^{2+} практически не наблюдается.

Т а б л и ц а 1. Качественно-количественные показатели конверсии фосфогипса и карбоната калия фракции фосфогипса –0,25 мм, режиме перемешивания 200 об/мин, температуре 20 °С

Table 1. Qualitative and quantitative indicators of the conversion of phosphogypsum and potassium carbonate with a phosphogypsum fraction of –0,25 mm, a stirring mode of 200 rpm and a temperature of 20 °С

Время перемешивания, мин	Фаза	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%				E, мас.%
		K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$CaSO_4$	K_2SO_4	$CaCO_3$	K_2CO_3	
5	ф-г	3,52	0,005	3,92	0,26	0,01	7,25	–	0,43	86,31
	тв. фаза	2,95	34,41	11,29	46,73	16	–	74,18	5,21	
10	ф-г	3,69	0,005	4,04	0,31	0,02	7,32	–	0,72	92,06
	тв. фаза	1,72	36,71	7,73	51,46	10,96	–	84,39	3,04	
15	ф-г	3,62	0,006	4,01	0,28	0,02	7,25	–	0,65	94,15
	тв. фаза	1,57	35,57	7,42	49,84	7,42	–	81,84	2,78	
30	ф-г	3,56	0,006	4,13	0,16	0,03	7,46	–	0,36	94,19
	тв. фаза	1,39	36,19	5,29	54,2	7,48	–	89,4	2,46	

При изучении влияния крупности частиц фосфогипса надо учитывать, что чем мельче частицы, тем полнее и быстрее протекает реакция. Крупность зерен фосфогипса, полученного в промышленных условиях, составляет 0,17 мм. Однако этот продукт имеет склонность к комкованию и слежалости, а так как в основном будет использоваться фосфогипс из отвалохранилищ, то, естественно, крупность зерен будет значительно больше.

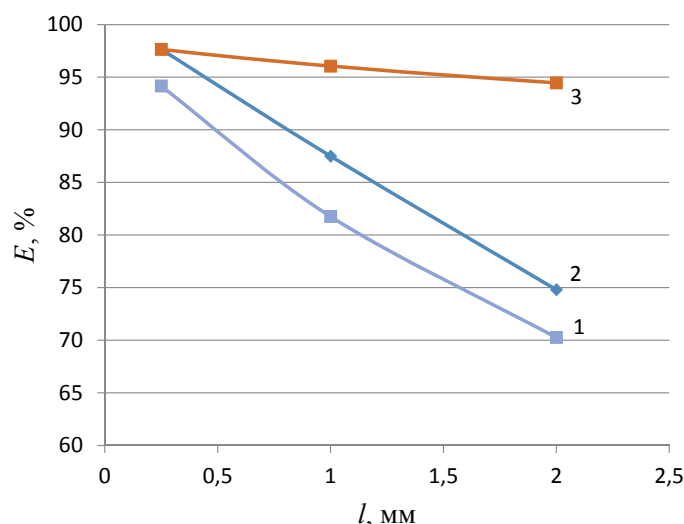


Рис. 2. Зависимость степени использования ионов Ca^{2+} (E) от различной крупности частиц (l) фосфогипса и времени перемешивания: 1 – 15 мин; 2 – 1 ч; 3 – 3 ч

Fig. 2. Dependence of the degree of use of Ca^{2+} (E) ions on various particle sizes (l) of phosphogypsum and mixing time: 1 – 15 min; 2 – 1 h; 3 – 3 h

Для исследований использовали следующие фракции: $-0,25$ мм, $-1,0$ мм и $-2,0$ мм. Зависимость степени использования ионов Ca^{2+} от крупности используемых частиц фосфогипса при различном времени перемешивания (15 мин, 1 ч, 3 ч) представлена на рис. 2. Показано, что на разложение влияет не только крупность частиц, но и время перемешивания. Особенно ярко это выражено при времени перемешивания, равном 15 мин (рис. 2, кривая 1). Так, если для фракции $-0,25$ мм практически максимальная степень использования ионов Ca^{2+} достигает 94,15 % в течение 15 мин, то для частиц фракции $-1,0$ и $-2,0$ мм этот показатель при том же времени перемешивания достигает только 81,76 и 70,26 % соответственно. С увеличением времени перемешивания до 1 ч степень использования ионов Ca^{2+} для частиц исследуемых крупностей повышается до 97,64, 87,5 и 74,81 % соответственно. А при трехчасовом взаимодействии этот показатель от крупности частиц фосфогипса изменяется незначительно и составляет 97,64, 96,05 и 94,46 % соответственно.

Изучали влияние скорости перемешивания (об/мин) на показатели конверсии фосфогипса и карбоната калия. Полученные данные представлены в табл. 2. Установлено, что для мелкой фракции $-0,25$ мм скорость вращения мешалки практически не влияет на степень использования ионов Ca^{2+} и составляет около 94 % при всех исследуемых скоростях вращения мешалки от 200 до 600 об/мин. Для крупной фракции фосфогипса, равной -2 мм, повышение скорости вращения приводит к незначительному увеличению степени использования ионов Ca^{2+} (на 1,5–2,5 %), тогда как изменение времени перемешивания при постоянной скорости вращения на 30 %. Таким образом, скорость реакции конверсии фосфогипса и K_2CO_3 увеличивается с повышением времени перемешивания и практически не зависит от скорости перемешивания.

Первым существенным преимуществом данного метода является проведение реакции в водной среде, вторым немаловажным фактором – скорость фильтрации полученных осадков. Необходимо учесть, что скорость фильтрации определяется структурой осадка, которая зависит в том числе и от состава жидкой фазы. Ранее [3] было установлено, что осадок, полученный при конверсии фосфогипса и хлорида калия в присутствии ТЭА, фильтровался с небольшой скоростью. Однако при конверсии фосфогипса с K_2CO_3 полученный осадок имел высокую скорость фильтрации. Поэтому проведены исследования, характеризующие скорость осветления суспензий, которые коррелируют с данными по фильтрации. Полученные результаты представлены на рис. 3. Откуда видно, что осветление суспензии, полученной при конверсии фосфогипса и K_2CO_3 , происходит значительно быстрее (рис. 3, кривая 1), чем суспензии, полученной при конверсии фосфогипса

и KCl в присутствии ТЭА (рис. 3, кривая 2). В первом случае уплотнение осадка закончилось в течение 5 мин, тогда как во втором – даже в течение получаса степень осветления пульпы составила только 5 %. Следует отметить, что количество фосфогипса в обоих случаях было одинаковым. По-видимому, присутствие ТЭА значительно сгущает суспензию, что является отрицательным фактором при фильтрации осадка. По этой причине фильтрация суспензий, полученных на основе K_2CO_3 и фосфогипса, осуществлялась значительно быстрее, чем полученных на основе KCl и фосфогипса, что подтверждает превосходство данного способа переработки фосфогипса на K_2SO_4 над описанным ранее [3].

Таблица 2. Влияние времени перемешивания и скорости вращения мешалки на степень использования ионов Ca^{2+} при различных фракциях фосфогипса

Table 2. The effect of stirring time and the rotation speed of the mixer on the degree of use of Ca^{2+} ions in different phosphogypsum fractions

Фракция, мм	Время перемешивания, мин	E, мас.% при различных скоростях вращения, об/мин		
		200	400	600
0,25	10	90,06	91,64	91,65
	15	93,15	94,2	94,7
	180	93,64	96,89	97,73
2	15	62,26	64,61	65,69
	180	94,46	95,56	96,08

Получение K_2SO_4 – вторая стадия процесса. Суспензия, полученная на первой стадии, подвергалась фильтрации, в результате чего был получен осадок, содержащий около 90 % $CaCO_3$ и фильтрат, содержащий 7,5–8 % K_2SO_4 . Выделение K_2SO_4 из фильтрата было осуществлено удалением из него воды методом выпаривания. Установлено, что при выпаривании 18,3 % воды от исходной массы раствор мутнеет, что связано с образованием труднорастворимых солей кальция, которые были удалены горячим фильтрованием. Очищенный раствор подвергали повторному упариванию воды до 70 % и охлаждению, в результате в твердую фазу выкристаллизовался продукт, содержащий 99,5 % K_2SO_4 . Полученные данные представлены в табл. 3.

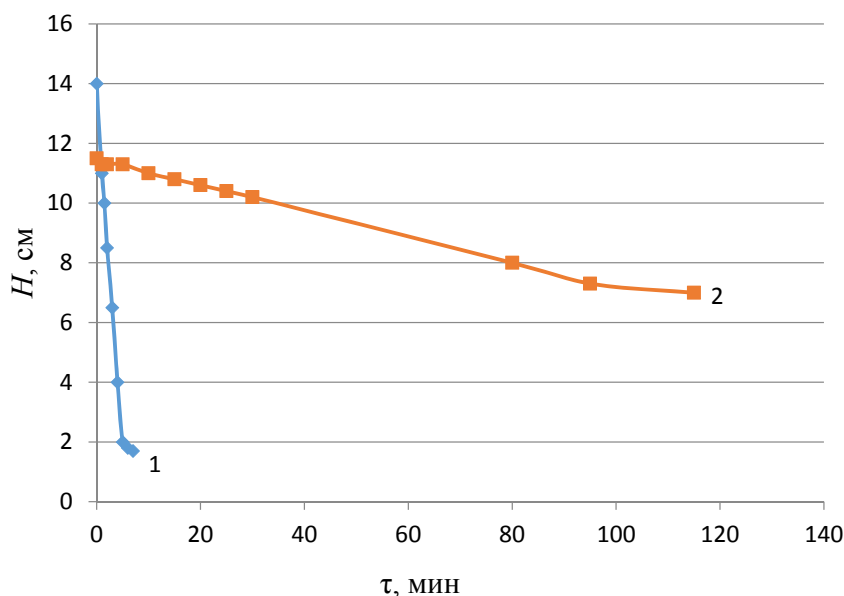


Рис. 3. Зависимость высоты осадка (H) от времени (τ) полученной суспензии при конверсии фосфогипса: 1 – K_2CO_3 в водной среде; 2 – KCl в присутствии ТЭА

Fig. 3. Dependence of sediment height (H) on time (τ) obtained suspension in the conversion of phosphogypsum: 1 – K_2CO_3 in an aqueous medium; 2 – KCl in the presence of TEA

В случае полного удаления воды (опыт 2) без отделения труднорастворимых кальциевых соединений полученный осадок содержит только 94,9 % K_2SO_4 или 50,99 % K_2O , что вполне удовлетворяет требованиям сельского хозяйства.

Т а б л и ц а 3. Составы щелоков и осадков, полученных при выпарке фильтратов после конверсии фосфогипса и K_2CO_3

Table 3. Composition of liquors and sediments obtained by evaporation of filtrates after the conversion of phosphogypsum and K_2CO_3

Степень выпарки	Фаза	Количество выпаренной воды, %	Ионный состав, мас.%				Солевой состав, мас.%			
			K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$CaSO_4$	K_2SO_4	K_2CO_3	H_2O
1	Исходный раствор	18,3	3,59	0,02	4,2	0,15	0,05	7,56	0,35	92,04
	Горячий раствор		4,39	0,01	5,15	0,16	0,01	9,32	0,38	90,29
2	Охлажденный раствор	69,3	5,05	0,01	5,14	0,68	0,04	9,28	1,57	89,12
	Осадок		44,82	0,03	55,13	0	0,09	99,89	–	0,02
1	Исходный раствор	100	3,78	0,02	4,45	0,14	0,05	8,01	0,33	91,61
	Осадок		44,8	0,18	52,76	1,69	0,61	94,93	3,89	0,57

Заключение. Установлена возможность получения сульфата калия путем конверсии фосфогипса и карбоната калия в водной среде при температуре 20 °С, стехиометрической норме исследуемых солей, скорости вращения мешалки 200 об/мин в течение 15–30 мин. Полученная суспензия подвергается фильтрации, в результате чего выделяется осадок, содержащий 91–92 % $CaCO_3$ и фильтрата – 8 % K_2SO_4 . При упаривании полученного раствора кристаллизуется соль, содержащая 95–98 % K_2SO_4 .

Список использованных источников

1. Букша, Ю. В. Конверсионные способы получения сульфата калия / Ю. В. Букша, Г. В. Оспова, Ю. С. Сафрыгин // Горный журнал. – 2007. – № 8. – С. 83–85.
2. Ющенко, И. С. Характеристика насыпного грунта (фосфогипс) / И. С. Ющенко // Геология, геоэкология и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий: сб. ст. V Всерос. молодеж. геологич. конф. – Уфа, 2017. – С. 99–102.
3. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 98–103.
4. Спосіб переробки фосфогіпсу в комплексне добриво з використанням напівпродукту виробництва екстракційної фосфатної кислоти: пат. 93253 UA: МПК C01B 25/32; C05B 3/00 / Г. В. Кримець, А. І. Молюга, О. С. Федоров, І. М. Астрелін; дата публ.: 25.09.2014.

References

1. Buksha Y. V., Osipova G. V., Safrygin Y. S. Conversion methods for producing potassium sulfate. *Gornyi Zhurnal*, 2007, no. 8, pp. 83–85 (in Russian).
2. Yushchenko I. S. Characteristics of bulk soil (phosphogypsum). *Geologiya, geoekologiya i resursnyi potentsial Urala i sopredel'nykh territorii: sbornik statei V Vserossiiskoi molodezhnoi geologicheskoi konferentsii* [Geology, geo-ecology and resource potential of the Urals and adjacent territories. collection of articles of the V All-Russian youth geological conference]. Ufa, 2017, pp. 99–102 (in Russian).
3. Goncharik I. I., Shevchuk V. V., Kudina O. A. (eds.) 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).
4. Krymets H. V., Moluga A. I., Fedorov O. S., Astrelin I. M. *Method of processing of phosphogypsum in complex fertilizer using semi-finished product of extraction of phosphoric acid*. Patent Ukraine no. 93253, 2014 (in Ukraine).

Информация об авторах

Готто Земфира Акифовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zima.gotto@bk.ru

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

Навныко Анна Леонидовна – мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna.navnyko.86@mail.ru

Осипова Елена Олеговна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: osipovaelena@gmail.ru

Information about the authors

Zemfira A. Gotto – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry. National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zima.gotto@bk.ru

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

Anna L. Navnyko – Junior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anna.navnyko.86@mail.ru

Elena O. Osipova – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: osipovaelena@gmail.ru