

В. В. Шевчук¹, З. А. Готто¹, А. С. Стромский², А. А. Стромский²

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

²*ООО «ЕвроХим-проект», Санкт-Петербург, Россия*

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ЩЕЛОКА

Аннотация. На основе термодинамических характеристик процесса проведен синтез сульфата калия из сульфата аммония и хлорида калия. Показано, что при стехиометрическом соотношении солей можно получить осадок с высоким содержанием сульфата калия при охлаждении суспензии во льду. Дополнительная промывка осадка и повышение расхода хлорида калия выше стехиометрической нормы позволяют получить сульфат калия выше 92 %. Приняты следующие условия получения сульфата калия в одну стадию: 110 % хлорида калия (10 % избыток), перемешивание при температуре выше 95 °С в течение 30 мин, перемешивание во льду (0 °С) 1 ч, частота вращения мешалки 500 об/мин, промывка осадка 15 % воды от массы влажного осадка, сушка промытого осадка при 70–80 °С в течение 1 ч. При выпарке получаемых растворов образуется двойная соль сульфата калия и аммония и сбросовый хлоридный раствор. Определена степень выпаривания раствора, при которой в осадок можно выделить двойную соль сульфата калия и аммония. При охлаждении выпаренной суспензии она составляет 30 %, а при горячем фильтровании 45 %.

Ключевые слова: сульфат калия, сульфат аммония, хлорид калия, переработка раствора, степень выпаривания

Для цитирования. Одностадийный способ получения сульфата калия и переработка щелока / В. В. Шевчук [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 2. – С. 226–235. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-226-235>

V. V. Shauchuk¹, Z. A. Hotto¹, A. S. Stromsky², A. A. Stromsky²

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*ООО “EuroChem-projekt”, Saint-Petersburg, Russia*

ONE-STEP METHOD FOR OBTAINING POTASSIUM SULFATE AND PROCESSING OF LYE

Abstract. Method of obtaining potassium sulfate with basic substance content higher 92 % shown. Process conditions: 110 % KCl (10 % excess substance from stoichiometry), mixing at temperature higher 95 °C during 30 min, mixing at temperature 0 °C for 1 hour, stirrer speed 500 rpm, sludge washing 15 % water from wet sludge weight, drying the washed sludge at 70–80 °C during 1 hour. The degree of evaporation of the solution at which the double salt of potassium and ammonium sulfate precipitated was determined. The degree is 30 % at the evaporated suspension cooled, and is 45 % at hot filtration.

Keywords: potassium sulfate, ammonium sulfate, potassium chloride, solution processing evaporation degree

For citation. Shauchuk V. V., Hotto Z. A., Stromsky A. S., Stromsky A. A. One-step method for obtaining potassium sulfate and processing of lye. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 226–235. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-226-235>

Введение. Одним из методов получения бесхлорного удобрения сульфата калия является взаимодействие хлорида калия и сульфата аммония. Ниже представлены несколько способов получения этого соединения.

Безводный термохимический способ получения сульфата калия представлен в работе RU 2 057 711 С1 [1]. Сульфат калия получают из сульфата аммония и хлорида калия через образование двойной соли сульфата калия-аммония, которая позволяет избежать комкования и слипания реакционной массы, повысить качество продукта. Происходит это за счет подачи смеси исходных компонентов в среду сульфата калия, где вначале образуется двойная соль, которая в отличие от сульфата аммония не плавится при температуре 300–400 °С, а затем вступает в реакцию с хлоридом калия с образованием готового продукта.

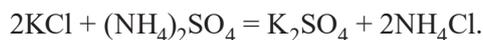
Существующие водные конверсионные технологии производства сульфата калия из хлорида калия и сульфата аммония также представляют собой двух- и более стадийные способы, заключающиеся в получении двойной соли сульфата калия-аммония на первой стадии, а на второй – получение целевого сульфата калия из двойной калий-аммониевой соли. В патенте RU 2 144 501 C1 представлены результаты исследования строения двойной соли [2]. Ученые установили, что двойная соль сульфатов калия-аммония представляет собой сульфат калия, в узлах кристаллической решетки которого находятся вместо ионов калия ионы аммония. Процесс замещения ионов аммония ионами калия обратим, протекает по диффузионному механизму и зависит от концентрации ионов калия и аммония в жидкой фазе, удельной поверхности твердой фазы и Ж:Т суспензии, продолжительности процесса и интенсивности перемешивания. Согласно примеру 1, на первой стадии получают осадок с содержанием K_2O 43,15 % и Cl-иона 2,6 %. После промывки 10 %-ным раствором сульфата калия получали двойную соль с содержанием 46,1 % K_2O и 1,3 % хлор-иона. Дополнительные две промывки 10 %-ным раствором сульфата калия позволили получить осадок с содержанием K_2O 50,62 % и 0,08 % хлорид-иона, 51,02 % K_2O без хлор-иона.

Патент RU 2 144 501 C1 является прототипом патента RU 2 209 768 C2 [3], который отличается промывкой двойной соли раствором щелочного агента, в результате чего образуется малодиссоциированная гидроокись аммония и выводится из зоны реакции замещения. Патент RU 2 133 220 C1 [4] является прототипом патентов RU 2 166 479 C1 [5] и RU 2 166 480 C1 [6], где на первой стадии получают двойную соль сульфата калия-аммония, затем отличаются в дальнейшей переработке. Для патента RU 2 133 220 C1 [4] состав двойной соли следующий, мас. %: 32,88 K^+ , 1,82 Cl^- , 0,02 Na^+ , 4,72 NH_4^+ , 50,86 SO_4^{2-} , 0,8 н.о. и 8,9 H_2O . В пересчете на сухое вещество содержание K_2O составляет 43,48 %. В этом способе реакция сульфата аммония с хлоридом калия осуществляется во флотомашине, позволяющей удалять шламы. Повышение содержания K_2O в готовом продукте осуществляется за счет обработки двойной соли раствором хлорида калия.

В патенте RU 2 166 479 C1 [5] указано, что после взаимодействия раствора сульфата аммония с суспензией флотационного хлорида калия получают двойную соль состава: K_2O – 45,5 %, хлор-ион – 1,72 %, н.о. – 0,58 %. После чего проводится дополнительная обработка осадка раствором сульфата калия с выделением сульфата калия, который растворяют нагретым раствором. Затем раствор осветляют от примесей и охлаждают с выделением целевого продукта – чистого сульфата калия без нерастворимых остатков или с их наименьшим содержанием. В патенте RU 2 166 480 C1 [6] представлен ионный состав двойной соли, %: 34,98 K^+ , 3,89 NH_4^+ , 1,31 Cl^- , 51,56 SO_4^{2-} , 0,1 Na^+ , 0,29 н.о., 7,97 H_2O . В пересчете на сухое вещество содержание иона калия составляет 38,01 % или 45,79 % K_2O .

В патенте CA 002758 B1 [7] показан способ получения сульфата калия свыше 95 % при полном отсутствии выпаривания. Однако и в этой работе получают двойную соль на первом при температурах 20–40 °C (1 вариант) и на втором менее 30 °C (2 вариант) этапах. Согласно этой работе, двойная соль содержит 88,51 % сульфата калия, что в пересчете на K_2O составляет 47,87 %. В патенте RU 2 167 815 C1 [8] описан способ с ретурным возвратом части жидкой фазы и двойной соли. И также получают двойную соль на первой стадии, которую обрабатывают раствором хлорида калия. Состав двойной соли не указан, а содержание в готовом продукте K_2O составляет 50,61 % и хлор-иона – 0,5 %. В другом патенте RU 2 144 000 C1 [9] наряду с получением сульфата калия получают и комплексное удобрение из образующейся жидкой фазы. Сульфат калия извлекают путем обработки раствором хлорида калия двойной соли.

Как видно в представленных работах, на первой стадии конверсии получают сульфат калия с содержанием K_2O не выше 48 %. Получение целевого сульфата калия проводят на следующих стадиях. В представленной работе показан способ получения сульфата калия в одну стадию с содержанием основного вещества в пересчете на K_2O более 49 %. Дополнительная обработка позволит получить готовый продукт с большим содержанием сульфата калия. В основе этого процесса лежит расчет термодинамических величин. Полученные расчеты указывают путь проведения конверсии. Образование сульфата калия осуществляется по следующей реакции:



Рассчитанные термодинамические параметры при стандартных условиях (298,15 °К) составляют: изменения энтальпии $\Delta H^\circ = -14,27$ кДж и изобарно-изотермического потенциала $\Delta G^\circ = -8,97$ кДж. Данная реакция является экзотермической. Отрицательные значения ΔH и ΔG свидетельствуют о возможности самопроизвольного протекания реакции в прямом направлении при низких температурах [10]. Согласно правилу смещения химического равновесия, при понижении температуры реакция смещается в сторону экзотермической реакции, следовательно, необходимо понижать температуру. При получении сульфата калия в две стадии вторую стадию также проводят при пониженной температуре. Растворение солей в воде при синтезе сопровождается поглощением тепла. В общем случае для смещения химического равновесия в сторону эндотермической реакции температуру реакционной системы необходимо повышать. С повышением температуры также увеличивается растворимость солей, что позволит при одном и том же количестве воды повысить число контактов между ионами солей, энергию активации молекул и соответственно скорость реакции. Еще одним фактором, позволяющим сместить реакцию вправо, является увеличение количества вещества, вступающего в реакцию синтеза. В патенте ВУ 1469 С1 [11] указан способ повышения содержания сульфата калия в готовом продукте за счет захлаживания смеси, которое, однако, проводят на второй стадии процесса промывки двойной соли раствором хлорида калия при температуре не выше 10 °С.

Цель работы – получить сульфат калия приемлемого качества в одну стадию, утилизировать образующийся щелок после синтеза.

Экспериментальная часть. В колбу помещали взвешенные навески сульфата аммония и хлорида калия, добавляли воду. В зависимости от условий проведения опытов режим добавления компонентов в колбу был различным. Затем смесь перемешивали, фильтровали и проводили анализы жидкой и твердой фаз. Анализ на ион калия проводили пламенным фотометрическим методом по ГОСТ 20851.3-93, анализы на азот – по ГОСТ 30181.6-94, на сульфат-ион – комплексонометрическим методом по ГОСТ 4389-72 и хлорид-ион – титриметрическим методом (титрование нитратом серебра в присутствии хромовокислого калия) по ГОСТ 4245-72.

Осадки продуктов синтеза высушивали в сушильном шкафу при 70–80 °С в течение 30 мин (кроме образцов, полученных в опытах № 1–8). Анализы компонентов в осадках представлены с учетом фильтрата, так как потеря массы при сушке составляет 0,1–0,3 г и количество вносимых солей с рассолом особо не повлияло на их содержание. Содержание K_2SO_4 во всех опытах представлено в пересчете на сухое вещество.

В табл. 1 представлены результаты исследований получения сульфата калия согласно правилам смещения химического равновесия. Одна из первых задач заключалась в подборе количества воды для проведения конверсии. Первые два опыта проводили при комнатной температуре, одинаковом количестве реагирующих веществ (соотношение компонентов соответствовало стехиометрии), но с различным количеством воды. В первом опыте готовили насыщенный раствор по хлориду калия, во втором – по хлориду аммония. Затем к растворам при перемешивании добавляли вторые соли: в первом опыте сульфат аммония, во втором – хлорид калия. В первом опыте содержание воды было выше, поэтому и осадок получился чище, содержание хлор-иона составило 1,62 %, а во втором – 13,13 %. Опыты 3 (насыщение по хлориду калия) и 4 (насыщение по сульфату аммония) проведены с подогревом и резким охлаждением смеси во льду при неизменном количестве компонентов.

Перемешивание смеси при 96 °С и 500 мин⁻¹ и при охлаждении составило по 30 мин. Эта операция позволила резко повысить выход сульфата калия в осадок: в 3-м опыте содержание иона калия составило 35,61 % и NH_4^+ 2,59 %, а в первом – 9,13 и 20,29 % соответственно. Промывка осадка, полученного в опыте 3, 15 % воды от массы осадка способствует повышению содержания сульфата калия до 90,7 %.

В серии опытов № 5–8 установлена зависимость составов продуктов реакции от температуры перемешивания. Количество воды соответствует насыщению по хлориду калия. В этом опыте и во всех последующих в реактор вводили сразу обе соли и добавляли нужное количество воды. Перемешивали при заданной температуре 30 мин и затем при охлаждении до 0 °С – 30 мин. С увеличением температуры содержание аммоний- и хлор-ионов снижается в твердой фазе (в опытах № 1–8 проводили анализ влажных осадков).

Таблица 1. Составы жидкой и твердой фаз при одностадийном синтезе K_2SO_4
 Table 1. Compositions of liquid and solid phases in one-stage synthesis of K_2SO_4

Номер опыта	Условия опыта	Температура, °С	Фаза	Содержание компонентов, %				
				K^+	NH_4^+	Cl^-	SO_4^{2-}	K_2SO_4
1	Насыщенный раствор KCl	20	ж	11,35	1,36	12,38	0,80	–
			тв	9,13	20,29	1,62	63,04	21,62
2	Насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$	20	ж	5,52	–	18,13	–	–
			тв	29,73	–	13,13	–	–
3	Насыщенный раствор KCl,	96/0	ж	5,20	5,52	11,78	5,13	–
			тв	35,61	2,59	1,02	49,25	89,68
	Промытый осадок	тв	36,44	2,32	0,47	50,31	90,70	
4	Насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$	96/0	ж	5,80	–	17,80	–	–
			тв	29,58	–	13,65	–	–
5	Насыщенный раствор KCl,	19/0	ж	5,04	5,54	12,21	4,40	–
			тв	36,51	3,35	1,60	51,60	87,43
6	Насыщенный раствор KCl,	40/0	ж	4,86	5,67	12,63	3,95	–
			тв	35,54	2,91	2,26	48,35	88,93
7	Насыщенный раствор KCl,	60/0	ж	4,84	5,58	12,50	3,87	–
			тв	35,96	2,96	1,79	49,63	88,69
8	Насыщенный раствор KCl,	80/0	ж	4,87	5,62	12,21	4,38	–
			тв	37,06	2,85	1,41	51,19	89,27
9	30 % солей	18/0	ж	4,73	5,45	11,67	4,50	–
			тв	39,94	3,12	1,16	55,79	89,00
10	25 % солей	17/0	ж	4,70	5,27	10,69	5,32	–
			тв	40,57	2,78	1,67	54,98	90,40
11	20 % солей	17/0	ж	4,65	4,91	10,33	4,78	–
			тв	40,74	2,64	1,29	55,33	90,79
12	30 % солей	60/0	ж	4,72	5,49	11,41	4,95	–
			тв	40,40	2,86	1,42	55,32	90,03
13	25 % солей	60/0	ж	4,98	5,31	10,87	5,51	–
			тв	40,49	2,79	1,30	55,41	90,23
14	20 % солей	60/0	ж	4,88	4,98	10,53	5,01	–
			тв	40,93	2,49	0,87	55,72	91,20
15	30 % солей	96/0	ж	4,84	5,01	10,89	4,53	–
			тв	40,47	2,74	0,66	56,12	90,19
16	25 % солей	96/0	ж	4,33	5,34	11,37	4,15	–
			тв	40,14	2,94	0,59	56,33	89,45
17	20 % солей	96/0	ж	4,83	4,75	10,47	4,40	–
			тв	40,91	2,47	0,64	55,97	91,17
18	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	22/0	ж	5,21	4,92	11,49	3,93	–
			тв	41,14	2,41	1,43	55,02	91,69
19	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	60/0	ж	5,24	4,97	11,66	3,87	–
			тв	41,05	2,41	0,85	55,69	91,48
20	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	5,30	5,00	11,57	4,14	–
			тв	41,23	2,28	0,62	55,87	91,87
21	Избыток KCl 10 %, вода в системе 62 %	96/0	ж	5,40	5,07	11,94	3,97	–
			тв	40,94	2,46	0,67	55,93	91,24
22	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	5,35	4,87	11,68	3,73	–
			тв	40,69	2,62	0,75	55,94	90,68
23	Избыток KCl 10 %, вода в системе 65 %	96/0	ж	5,42	4,73	11,04	4,30	–
			тв	40,97	2,43	0,59	56,01	91,30
24	Избыток KCl 20 %, вода в системе 62,4 %	98/0	ж	6,18	4,71	12,10	3,75	–
			тв	41,59	2,07	0,76	55,58	92,67

Номер опыта	Условия опыта	Температура, °С	Фаза	Содержание компонентов, %				
				K ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄
25	Избыток KCl 30 %, вода в системе 61,3 %	98/0	ж	6,29	4,56	12,60	2,81	–
			тв	42,01	1,80	0,56	55,63	93,61
26	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	4,95	4,85	11,93	2,84	–
			тв	40,98	2,47	1,02	55,53	91,33
	Промытый		тв	41,49	2,10	0,43	55,98	92,45
27	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	4,83	4,81	11,98	2,53	–
			тв	41,05	2,42	0,96	55,57	91,47
	Промытый		тв	41,52	2,08	0,38	56,02	92,53
28	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	5,10	4,94	12,05	3,11	–
			тв	41,07	2,40	0,85	55,68	91,53
	Промытый		тв	41,60	2,03	0,40	55,97	92,70
29	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	4,82	4,91	11,94	2,83	–
			тв	41,04	2,42	0,89	55,66	91,45
	Промытый		тв	41,60	2,03	0,39	55,98	92,71
30	Избыток KCl 10 %, вода в системе 63,5 %	96/0	ж	4,93	4,83	12,03	2,62	–
			тв	41,08	2,40	0,89	55,63	91,54
	Промытый		тв	41,49	2,10	0,38	56,04	92,45

Данными опытов № 9–17 показана зависимость выхода и состава осадка от температуры и количества воды в системе. Содержание хлорида аммония в предыдущей серии опытов составило примерно 16,6 %, а сумма солей в щелоче – около 27 %. Для расчетов расходов веществ принято, что в процессе синтеза весь хлорид аммония после проведения реакции остается в растворе и его содержание составляет 16,6 %, а сумма солей в растворе может составить 30, 25 и 20 %. Соотношение компонентов стехиометрическое. Условия проведения реакции такие же, как и в предыдущем опыте. Из полученных данных следует, что повышение температуры и количества воды в системе снижает выход осадка и содержание в осадке ионов аммония и хлора, увеличивает содержание сульфата калия. Как видно, повышение температуры при перемешивании способствует лучшему растворению солей и увеличению выхода сульфата калия. Понижение температуры увеличивает выход сульфата калия в осадок вследствие снижения его растворимости (при 0 °С составляет 6,9 %, а при 20 и 30 °С – 10 и 11,5 % соответственно).

Проведенные опыты подтверждают теоретическое предположение о смещении химического равновесия реакции в сторону образования сульфата калия при понижении температуры. В начале процесса идут эндотермические реакции растворения солей в воде и поэтому температуру необходимо повышать, а затем образуется сульфат калия и температуру необходимо снижать, поскольку эта реакция экзотермическая и растворимость сульфата калия понижается с охлаждением.

Смещению реакции в сторону образования сульфата калия способствует добавление хлорида калия в количестве выше стехиометрической нормы. Опыты № 18–23 проведены с 10 %-ным избытком от стехиометрии хлорида калия. Опыты № 18–20 показывают зависимость выхода и составов продуктов реакции при разных температурах и одинаковом количестве воды в системе, а опыты № 21–23 проведены при 96 °С и различном содержании воды в системе. Из приведенных данных видно, что повышение температуры реакционной среды и добавка хлорида калия способствуют снижению содержания ионов аммония и хлора в осадках, а различное содержание воды в системе на состав осадков влияет незначительно. Повышение количества воды немного снижает выход осадка. Содержание сульфата калия в осадках без учета фильтрата составляет около 92 %.

Приняты следующие условия получения сульфата калия в одну стадию: 110 % хлорида калия (10 % избыток от стехиометрии реакции), перемешивание при 100 °С в течение 30 мин, перемешивание при 0 °С 1 ч, частота вращения мешалки 500 мин⁻¹, промывка осадка 15 % воды от массы

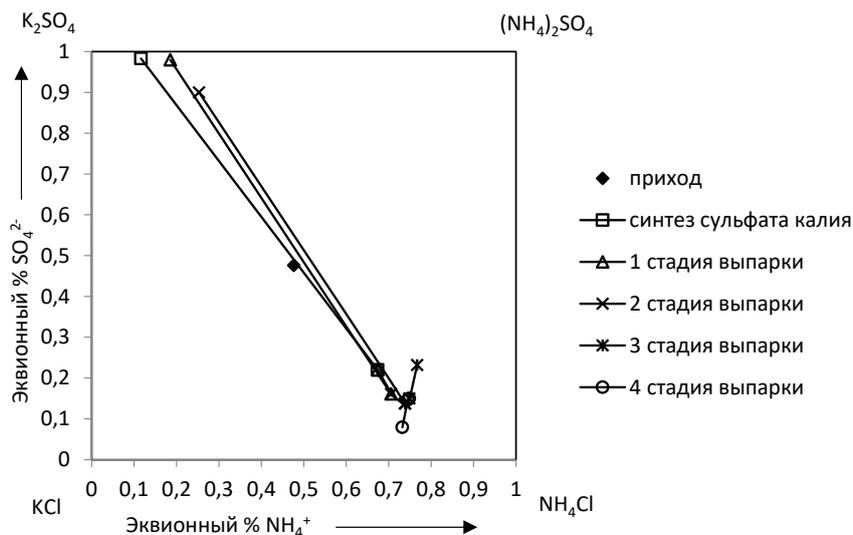


Рис. 1. Выпарка с охлаждением

Fig. 1. Evaporation with cooling

влажного осадка, сушка промытого осадка при 70–80 °С в течение 1 ч. В таком режиме наработан опытный образец сульфата калия (опыты № 26–30).

Проведенные исследования с 20- и 30 %-ным избытком хлорида калия (опыты № 24, 25) показали, что содержание иона аммония в осадках с учетом фильтрата составило 2,07 % (120 % KCl) и 1,8 % (130 % KCl), содержание сульфата калия в продукте – 93,6 %. Последнее значение почти соответствует содержанию аммоний-иона в готовом продукте, полученным в две стадии (1,67 %) [11]. Последние осадки водой не промывались. Таким образом, варьируя расходами воды и хлорида калия, а также промывкой осадка водой, можно добиться более высокого содержания сульфата калия в осадке и провести синтез в одну стадию.

Выпарка раствора. Проведена выпарка щелоков, полученных после синтеза сульфата калия, с целью регенерации непрореагировавших продуктов. Выпарку проводили под вакуумом при 60 °С, после чего суспензию охлаждали до 0 °С при перемешивании (частота вращения мешалки 300 мин⁻¹) в течение 30 мин. Результаты экспериментов представлены на рис. 1 (координаты составов представлены в эквивалент-индексах) и табл. 2.

На первой и второй стадиях процесса (суммарная степень выпаривания составила 29,27 %) в осадок выпадает двойная соль сульфатов калия-аммония, содержание иона хлора не превышает 5 % (на второй стадии). Это отмечается и на графике – точки составов осадков близко расположены к линии K₂SO₄ – (NH₄)₂SO₄. С увеличением степени выпаривания (3-я и 4-я стадии) резко повышается содержание хлорид-иона в осадке. Точки составов осадков расположены ближе к линии KCl – NH₄Cl. С увеличением степени выпаривания наблюдается концентрирование хлорида аммония в растворе. Составы щелоков на 3-й и 4-й стадиях выпарки практически не отличаются, что означает достижение эвтонического состава системы.

Таким образом, границей выделения двойной соли сульфатов калия и аммония будет служить выпарка на 30 % щелока, полученного после синтеза сульфата калия, с последующим охлаждением.

Исследования по выпарке проводили также с горячим фильтрованием: выпаривание щелока под вакуумом и перемешивание суспензии для снятия пересыщения при 80 °С и 300 об/мин в течение 30 мин. Результаты представлены в табл. 2. При выпаривании щелока на 30 % из раствора соли не выпадают. При дробном выпаривании на 37,75 % и дополнительно на 6,77 % из раствора выпадают сульфаты. При дальнейшем выпаривании на 4 % щелок концентрируется, уплотняется и фильтрация даже горячей суспензии под вакуумом достаточно длительна. Происходит некоторое охлаждение суспензии и из рассола начинают выпадать дополнительные соли (хлориды). После охлаждения из фильтрата выпадает смесь солей, содержащая в своем составе как

хлориды, так и сульфаты. Содержание хлорида аммония снижается с 27,4 до 22,4 %. В этом случае границей выделения двойной соли является выпаривание примерно на 45 %. Процесс выпаривания отображен на рис. 2. Координаты щелока, израсходованного на охлаждение, осадка и отфильтрованного щелока близки между собой, что так же как и в предыдущем опыте свидетельствует о приближении к эвтоническому составу смеси.

Т а б л и ц а 2. Выпарка щелоков

T a b l e 2. Lye evaporation

Номер опыта	Условия опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание компонентов, %				
				K ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄
Выпарка с охлаждением								
1	Синтез сульфата калия	–	ж	5,23	4,99	11,35	4,34	–
			тв	40,91	2,48	0,71	55,90	91,17
	1-я стадия	14,27	ж	5,34	5,90	13,79	3,59	–
			тв	38,40	4,02	0,86	56,72	–
	2-я стадия	15,00	ж	5,42	7,06	16,21	3,50	–
			тв	36,27	5,66	4,40	53,67	–
	3-я стадия	16,81	ж	5,61	7,70	17,19	4,11	–
			тв	15,89	24,13	47,55	19,45	–
4-я стадия	13,85	ж	5,83	7,88	17,72	4,14	–	
		тв	17,59	22,18	54,63	6,37	–	
Выпарка с горячей фильтрацией суспензии								
2	Синтез сульфата калия	–	ж	4,95	4,85	11,93	2,84	–
			тв	40,98	2,47	1,02	55,53	91,33
	1-я стадия	37,75	ж	7,20	7,80	18,41	4,67	–
			тв	38,84	3,78	1,12	56,26	–
	2-я стадия	6,77	ж	7,41	8,65	20,20	4,76	–
			тв	38,11	4,27	1,55	56,08	–
	3-я стадия	4,00	ж	7,60	9,25	21,28	5,14	–
			тв	36,18	7,26	19,83	37,25	–
Охлаждение	–	ж	6,00	7,56	17,79	3,39	–	
		тв	17,90	21,95	48,62	14,69	–	
3	Синтез сульфата калия	–	ж	4,83	4,81	11,98	2,53	–
			тв	41,05	2,42	0,96	55,57	91,47
	1-я стадия	46,7	ж	7,45	9,50	22,64	3,76	–
			тв	36,60	7,10	21,20	36,26	–
	Промытый	–	тв	37,15	6,20	18,85	38,60	–
	Охлаждение	–	ж	5,84	7,28	18,20	1,90	–
тв			12,42	24,77	51,82	13,51	–	
4	Синтез сульфата калия	–	ж	5,10	4,94	12,05	3,11	–
			тв	41,07	2,40	0,85	55,68	91,53
	1-я стадия	45,16	ж	7,40	9,26	22,06	3,86	–
			тв	38,32	4,15	1,66	55,87	85,39
	Промытый	–	тв	38,80	3,76	0,60	56,84	86,46
	Охлаждение	–	ж	5,82	7,41	18,06	2,42	–
тв			17,18	21,77	50,20	12,56	–	
5	Синтез сульфата калия	–	ж	4,82	4,91	11,94	2,83	–
			тв	41,04	2,42	0,89	55,66	91,45
	1-я стадия	45,12	ж	7,50	9,21	22,09	3,80	–
			тв	38,12	4,29	1,88	55,71	84,94
	Промытый	–	тв	38,57	3,92	0,90	56,61	85,96
	Охлаждение	–	ж	5,87	7,30	18,13	2,09	–
тв			18,12	21,27	49,18	13,29	–	

Окончание табл. 2

Номер опыта	Условия опыта	Степень выпарки, %	Фаза	Содержание компонентов, %				
				K ⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄
6	Синтез сульфата калия	–	ж	4,93	4,83	12,03	2,62	–
			тв	41,08	2,40	0,89	55,63	91,54
	1-я стадия	45,18	ж	7,61	9,24	22,12	3,97	–
			тв	38,04	4,32	1,66	55,98	84,76
	Промытый	–	тв	38,60	3,90	0,83	56,67	86,01
	Охлаждение	–	ж	5,86	7,46	18,38	2,15	–
тв			18,39	21,39	50,12	12,94	–	

В опытах № 3–6 представлены результаты выпарки с горячей фильтрацией щелоков, полученных после синтеза наработанной партии сульфата калия. Значительное повышение степени выпаривания более 45 % (опыт № 3) приводит к уплотнению щелока, увеличению времени фильтрации, охлаждению и выпадению хлоридов из рассола. Степень выпаривания других щелоков составила примерно 45 %, что позволило получить осадки с низким содержанием хлоридов. Отфильтрованные осадки двойной соли промывали водой в количестве 15 % от массы влажного осадка, что позволило снизить содержание хлорид-иона. При охлаждении фильтрата наряду с хлоридами в осадок выпадают и сульфаты.

Таким образом, вначале процесса выпаривания с охлаждением суспензии и без охлаждения можно выделить достаточно чистую двойную соль сульфата аммония и калия с низким содержанием хлорид-иона. При дальнейшем выпаривании и охлаждении до температуры 20–25 °С разделения на хлориды и сульфаты не происходит.

Заключение. Проведенными исследованиями показано, что высокая температура в начале синтеза, охлаждение смеси и повышенный расход хлорида калия способствуют снижению хлорид- и аммоний-ионов в осадке. По установленному режиму наработана опытная партия продукта с содержанием сульфата калия 92,45–92,71 %. Определена степень выпаривания щелоков, при

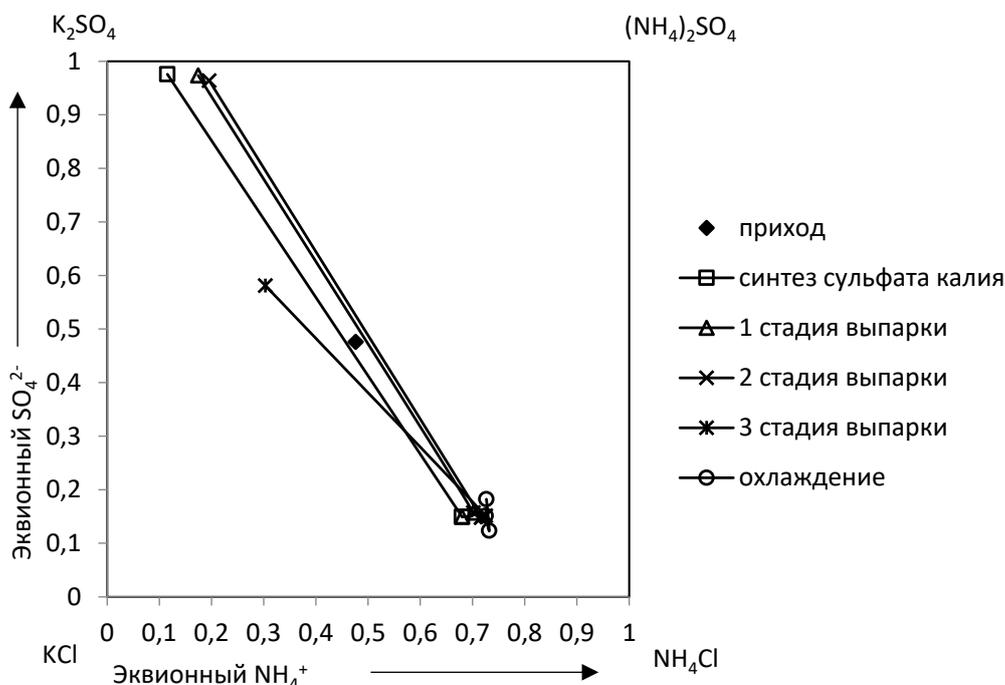


Рис. 2. Выпарка с фильтрацией горячей суспензии

Fig. 2. Evaporation with filtration of hot slurry

которой в осадок можно выделить двойную соль сульфата калия и аммония. При охлаждении выпаренной суспензии она составляет 30 %, а при горячем фильтровании – 45 %. Определен примерный состав эвтонической смеси. Процесс выпаривания графически представлен на диаграммах. Проведены выпарки щелоков наработанной партии сульфата аммония и получены осадки двойной соли и смеси солей.

Список использованных источников

1. Способ получения сульфата калия: пат. 2 057 711 Рос. Федерация : МПК⁶ С 01 D 5/08 / Ю. Н. Савватин [и др.]. – Оpubл. 10.04.1996.
2. Способ получения сульфата калия: пат. 2 144 501 Рос. Федерация : МПК⁶ С 01 D 5/08 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 20.01.2000.
3. Способ получения сульфата калия: пат. 2 209 768 Рос. Федерация : МПК⁷ С 01 D 5/08 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 10.08.2003.
4. Способ получения сульфата калия : пат. 2 133 220 Рос. Федерация : МПК⁶ С 01 D 5/08 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 20.07.1999.
5. Способ получения сульфата калия : пат. 2 166 479 Рос. Федерация : МПК⁷ С 01 D 5/08 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 10.05.2001.
6. Способ получения сульфата калия: пат. 2 166 480 Рос. Федерация : МПК⁷ С 01 D 5/08 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 10.05.2001.
7. Способ получения сульфата калия: пат. 002758 Канада : МПК⁷ С 01 D 5/08, С 01F 11/18, С 01 С 1/02, С 01 F 11/46 / Финни Робин. – Оpubл. 29.08.2002.
8. Способ получения сульфата калия: пат. 2 167 815 Рос. Федерация : МПК⁷ С 01 D 5/08 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 27.05.2001.
9. Способ получения сульфата калия и комплексного удобрения: пат. 2 144 000 Рос. Федерация : МПК⁷ С 01 D 5/08, С 05 D 1/02, С 05 G 1/10 / Ю. С. Сафрыгин [и др.]. – Оpubл. 10.01.2000.
10. Глинка, Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – 17-е изд., исправленное. – Л. : Химия, 1975. – 712 с.
11. Способ получения сульфата калия: пат. 1469 Респ. Беларусь : МКИ⁶С 01 D 5/08 / Т. И. Рутковская [и др.] – Оpubл. 16.12.1996.

References

1. Savvatin Yu. N., Sabirov R. Kh., Chernov V. S., Gerzhberg Yu. I. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 057 711, 1996 (in Russian).
2. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Rutkovskaya T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Makhnev V. B., Frolov N. P., Al'zhev I. A. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 144 501, 2000 (in Russian).
3. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Vybornova G. Yu. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 209 768, 2003 (in Russian).
4. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Rutkovskaya T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Makhnev V. B., Frolov N. P., Al'zhev I. A. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 133 220, 1999 (in Russian).
5. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Cherepanova T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Matsov S. Ya., Frolov N. P., Al'zhev I. A. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 166 479, 2001 (in Russian).
6. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Cherepanova T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Matsov S. Ya., Frolov N. P., Al'zhev I. A. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 166 480, 2001 (in Russian).
7. Finny Robyn. *Method for producing potassium sulfate*. Patent CA, no. 002758, 2002.
8. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Cherepanova T. I., Poliksha A. M., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Matsov S. Ya., Frolov N. P., Al'zhev I. A. *Method for producing potassium sulfate*. Patent RU, no. 2 167 815, 2001 (in Russian).
9. Safrygin Yu. S., Osipova G. V., Buksha Yu. V., Timofeev V. I., Terent'eva G. I., Poliksha A. M., Chistyakov A. A., Konoplev E. V., Gnip V. A., Makhnev V. B., Frolov N. P., Al'zhev I. A. *Method for producing potassium sulfate and complex fertilizer*. Patent RU, no. 2 144 000, 2000 (in Russian).
10. Glinka N. L. *General Chemistry*. Leningrad, MEI Publ., 1975. 712 p. (in Russian).
11. Rutkovskaya T. I., Mirsa S., Timofeev V. I., Kalugin P. A., Ostrovskii L. K., Nemogai N. N., Osipova G. V., Safrygin Yu. S. *Method for producing potassium sulfate*. Patent BY, no. 1469, 1996 (in Russian).

Информация об авторах

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

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

Стромский Анатолий Сергеевич – начальник технологического отдела. ООО «ЕвроХим-проект» (линия 26-я В. О., д. 15, корп. 2, Санкт-Петербург, Россия). E-mail: anatoly.stromsky@tomsproject.ru

Стромский Александр Анатольевич – вед. инженер. ООО «ЕвроХим-проект» (линия 26-я В. О., д. 15, корп. 2, Санкт-Петербург, Россия). E-mail: aleksandr.stromsky@tomsproject.ru

Information about the authors

Viacheslav V. Shauchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Head of the laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

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

Anatoly S. Stromsky – Head of the Technological Department. ООО “EuroChem-project” (line 26 V. I., h. 15, b. 2, Saint-Petersburg, Russia). E-mail: anatoly.stromsky@tomsproject.ru

Aleksandr A. Stromsky – Lead Engineer. ООО “EuroChem-project” (line 26 V. I., h. 15, b. 2, Saint-Petersburg, Russia). E-mail: aleksandr.stromsky@tomsproject.ru