

УДК 661.152.2

**Г.Р. Гайнанова, О.Г. Стефанцова,
В.А. Рупчева, В.З. Пойлов**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

В процессе конверсии хлорида калия серной кислотой в качестве конечных продуктов образуются гидросульфат калия и соляная кислота. Гидросульфат калия является полупродуктом в технологии сульфатных калийных удобрений. Производство такого вида удобрений является перспективным направлением в развитии калийной промышленности. Главным преимуществом указанных удобрений является возможность использования их для растений, не переносящих избытка хлора, на различных почвах и для большого числа культур. В исследуемом процессе получена соляная кислота с концентрацией 11,5–17,5 %, которую можно использовать в химической, медицинской, нефтяной промышленности, а также в черной и цветной металлургии.

Для известной технологии конверсии хлорида калия серной кислотой не решенными на данный момент проблемами являются высокая энергоемкость и коррозионная активность реакционной среды. Ввиду этого в представленной работе исследован процесс конверсии раствора хлорида калия серной кислотой в условиях, обеспечивающих меньшую коррозионную активность серной и соляной кислот. Экономия энергетических затрат на разогрев реакционной среды получена за счет самопроизвольного выделения тепла при растворении подаваемой серной кислоты в растворе хлорида калия. Процесс конверсии был исследован при различных концентрациях раствора хлорида калия и избытке серной кислоты. Рассчитан выход основных продуктов (соляной кислоты и гидросульфата калия) в сравнении с теоретически возможным при различных условиях эксперимента. В ходе работы определено время, необходимое для прохождения процесса конверсии в заданных условиях. Проведен химический анализ полученного гидросульфата калия. Показано, что содержание гидросульфата калия в продукте

реакции составило 93,26 %. Основными примесями продукта являются гидросульфат натрия и серная кислота, содержание примесей непрореагировавших хлоридов калия и натрия менее 1 %.

***Ключевые слова:** конверсия, хлорид калия, серная кислота, гидросульфат калия, соляная кислота, хлористый водород.*

**G.R. Gainanova, O.G. Stefantsova,
V.A. Rupcheva, V.Z. Poilov**

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

THE STUDY OF POTASSIUM CHLORIDE CONVERSION PROCESS BY SULFURIC ACID

The acid potassium sulfate and the hydrochloric acid are formed as finite products in potassium chloride conversion process of sulfuric acid. The acid potassium sulfate is intermediate product in sulfate potassium fertilizers production technology. The production of such fertilizer is a promising direction in development of the potassium industry. The main advantage of this fertilizer is possibility of using for the plants, which not endure the chlorine excess. In addition they can be used for different soils and large number culture of plants. The sulfuric acid with concentration 11,5–17,5 % was obtained in investigated process, which can be used in chemical, medical, petroleum industry, also in ferrous and non-ferrous metallurgy.

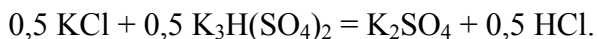
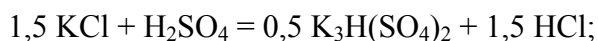
Presently, the high energy intensity and the reaction mixture corrosion activity are not solved problems for known technology of sulfuric acid conversion of potassium chloride. Therefore, the potassium chloride conversion process of sulfuric acid was researched in conditions, providing smaller corrosion activity of sulfuric and hydrochloric acids. The power expenses saving for reaction mixture heating is received at the expense of spontaneous heat release at sulfuric acid dissolving in potassium chloride solution. The conversion process was investigated at different concentrations of potassium chloride solution and sulfuric acid excess. The main products exit (hydrochloric acid and acid potassium sulfate) was calculated in comparison with a theoretical exit at different experimental conditions. The time, required for conversion process passing, was determined during the work. The chemical analysis of obtained acid potassium sulfate was carried out. It is shown, that the acid potassium sulfate content in reaction product amounted to 93,26 %. The main impurities of product is acid sodium sulfate and sul-

furic acid, the unreacted potassium and sodium chlorides impurities content is less than 1 %.

Keywords: *conversion, potassium chloride, sulfuric acid, acid potassium sulfate, hydrochloric acid, hydrogen chloride.*

Процесс конверсии хлорида калия серной кислотой с получением кислых сульфатов калия в качестве промежуточных продуктов используют в производстве сульфатных калийных удобрений [1], в ходе которого образующиеся в ходе взаимодействия кислые сульфаты калия перерабатывают на сульфат калия или комплексные бесхлорные удобрения¹ [2].

В диссертационной работе Н.С. Банных [3] исследована технология термической конверсии. Для исследования использовали химически чистый KCl и серную кислоту с концентрацией 92,5 %. Процесс осуществляли в две стадии, согласно нижеследующим уравнениям реакции:



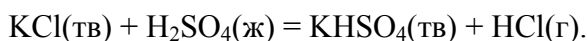
Процесс проводили в барабанной печи. На 1-ю стадию подавали 75 % от общего количества хлорида калия. Время протекания стадии составило 2 ч. Остальные 25 % подавали в последующие 1,0–1,5 ч. Подача серной кислоты опережала подачу хлорида калия. При этом реакционную массу интенсивно перемешивали. Температуру на 1-й стадии поддерживали равной 215 °С. По истечении 2 ч ее постепенно повышали. В конце опыта реакционная масса была сухой, легко пересыпаемой. Но использовать полученный сульфат калия в качестве готового продукта было невозможно, так как он был неоднородным по составу, имел переменную кислотность [3]. Установлено, что твердыми фазами, образующимися при конверсии хлорида калия серной кислотой, являются кислые сульфаты калия, такие как $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, KHSO_4 , $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{KHSO}_4$. При данных условиях из реакционной массы выделялся газообразный хлористый водород, который поглоща-

¹ Способ получения сульфата калия; пат. 2144501, Рос. Федерация / В.И. Тимофеев, Ю.В. Букша, Ю.С. Сафрыгин. № 98117919/12; заявл. 01.10.1998; опубл. 20.01.2000. Бюл. № 6. 5 с.

Способ получения соляной кислоты и бисульфата калия; пат. 1527143, СССР / В.А. Хуснутдинов, Ю.В. Букша, В.В. Шестаков. № 4297401/31-26; заявл. 11.06.1987; опубл. 07.12.1989. Бюл. № 45. 8 с.

ли водой для получения соляной кислоты. Такой вариант конверсии является энергоемким, также необходима дополнительная защита оборудования от высоких температур и агрессивной среды. К тому же налипание реагентов и продуктов реакции на стенки печи значительно затрудняет процесс и приводит к быстрому износу оборудования.

Жидкофазная конверсия предусматривает более щадящие условия протекания процесса, так как концентрация используемой серной кислоты снижается до 70 % и реакция протекает при более низких температурах – порядка 90–140 °С. В этом случае на смешение подают кристаллический хлорид калия вместе с водой при соотношении твердой к жидкой фазе Т/Ж = 1,3/1,67 и концентрированную серную кислоту. Реакцию ведут при избытке серной кислоты 1,25–1,45 от стехиометрии в реакторе при постоянной скорости перемешивания². При жидкофазной конверсии протекает реакция³



При этом способе конверсии в газовую фазу выделяется хлористый водород совместно с парами воды, которые конденсируют для получения соляной кислоты. Недостатком жидкофазной конверсии является образование в качестве конечного продукта гидросульфата калия KHSO_4 , который имеет высокое содержание серной кислоты в своем составе (36 %) и требует дополнительной стадии нейтрализации. В диссертации В.В. Шестакова [4] предложено использовать для нейтрализации кислого сульфата калия преципитат (CaHPO_4) или магнезит (MgCO_3). При нейтрализации KHSO_4 преципитатом процесс проводят при 90 °С в течение 30 мин. Затем полученный продукт сушат при 110 °С. Оптимальное соотношение реагирующих веществ при этом составило $\text{KHSO}_4: \text{CaHPO}_4: \text{H}_2\text{O} = 1,0:0,85:0,45$. Нейтрализацию магнезитом ведут при тех же температурах, но оптимальное соотношение при этом $\text{KHSO}_4: \text{MgCO}_3: \text{H}_2\text{O} = 1,0:0,2:0,36$ [4].

Цель данной работы – исследование процесса конверсии раствора хлорида калия серной кислотой для определения оптимальных параметров протекания процесса. Проведение конверсии при таких усло-

² Способ получения бесхлоридного удобрения: пат. 1625857, СССР / Ю.С. Сафрыгин, И.Д. Соколов, Г.В. Шемерянкина, И.В. Иванова. № 4365333/26; заявл. 18.01.1988; опубл. 07.02.1991. Бюл. № 5. 4 с.

³ Способ конверсии хлорида металла в его сульфат: пат. 2489502, Рос. Федерация / А.Г. Касиков. № 1842091/35; заявл. 29.05.2012; опубл. 10.08.2013. Бюл. № 4. 8 с.

виях (в более разбавленных растворах) позволяет снизить агрессивность реакционной среды. В качестве сырья для исследования использовали флотационный мелкокристаллический хлорид калия, получаемый на ОАО «Уралкалий», и концентрированную серную кислоту (92 %). Хлорид калия предварительно растворяли в дистиллированной воде при различном соотношении Т/Ж. Полученный раствор KCl фильтровали для отделения нерастворимых примесей и использовали на стадии конверсии.

Экспериментальная установка для исследования процесса представлена на рис. 1. В реакционную колбу 2 помещали насыщенный раствор хлорида калия – маточный раствор гидросульфата калия, который разогревали до температуры 60 °С, затем в реактор через делительную воронку (на рис. 1 не показана) постепенно добавляли серную кислоту. За счет растворения серной кислоты происходил дополнительный разогрев реакционного раствора. Температуру в колбе поддерживали посредством колбонагревателя 1 и регулировали термометром 3. Процесс конверсии проводили при температуре кипения раствора, которая составила 112–115 °С, и при постоянной скорости перемешивания 600 об/мин, создаваемой механической мешалкой с приводом 4. Герметизацию перемешивающего устройства обеспечивали при помощи глицеринового гидрозатвора. Выделяемые в газовую фазу пары хлористого водорода и воды конденсировали в холодильнике 5, охлаждаемом холодной водой, и собирали в мерной емкости 6. Полученную суспензию гидросульфата калия охлаждали, фильтровали на вакуум-фильтре, отделенные кристаллы гидросульфата калия сушили при температуре 110 °С. Полученный маточный раствор использовали для исследования последующей стадии конверсии.

Раствор хлорида калия для 1-го эксперимента получали при соотношении фаз Т/Ж = 1/3. Процесс конверсии проводили при избытке серной кислоты 10 % от стехиометрического количества, с рециклом маточного раствора, объем которого составил 35 % от объема раствора хлорида калия [5]. В ходе проведения эксперимента каждые 15 мин отбирали пробы соляной кислоты, выходящей из холодильника 5, для определения концентрации и фиксировали объем выделяющейся соляной кислоты. Результаты эксперимента представлены на рис. 2, 3.

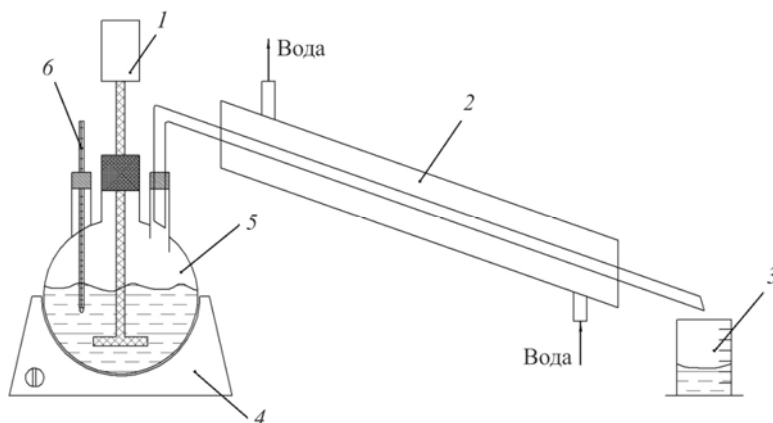


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – механическая мешалка с приводом; 2 – холодильник-конденсатор; 3 – мерная емкость для сбора соляной кислоты; 4 – колбонагреватель; 5 – реакционная колба; 6 – термометр

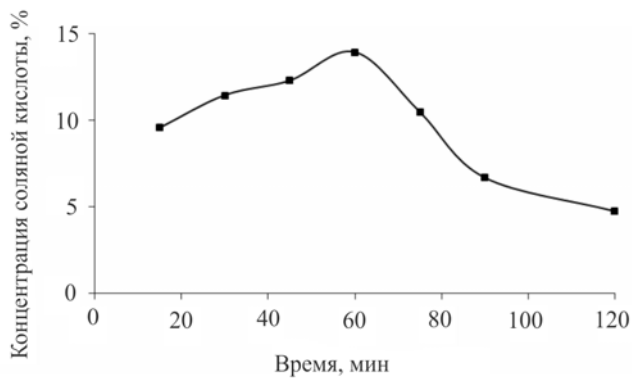


Рис. 2. Изменение концентрации соляной кислоты в зависимости от времени эксперимента

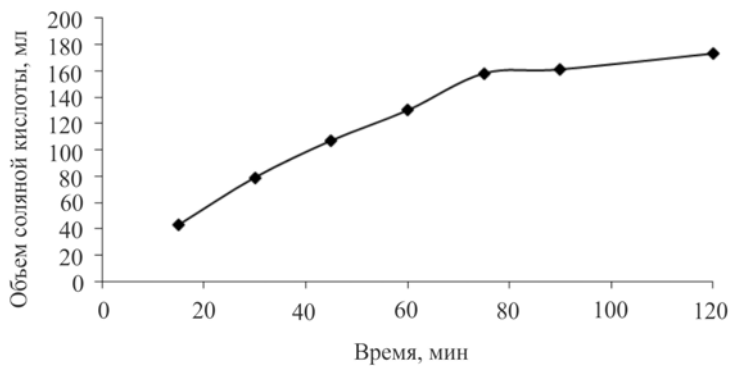


Рис. 3. Изменение объема выделившейся соляной кислоты в зависимости от времени эксперимента

На основании результатов, представленных на рис. 2, 3, можно заключить, что на начальном этапе выделяется большой объем соляной кислоты небольшой концентрации. Затем значения концентрации плавно увеличиваются, достигая своего максимума в середине эксперимента (при времени проведения эксперимента 60 мин), и после этого уменьшаются. При этом объем соляной кислоты интенсивно увеличивается с увеличением времени до 75 мин, после этого он меняется незначительно. При времени проведения эксперимента более 75 мин выделяется небольшой объем соляной кислоты небольшой концентрации, поэтому 75 мин достаточно для проведения процесса конверсии.

Часть соляной кислоты, абсорбированной в маточном растворе после стадии конверсии, можно выделить, если применить вакуум-кристаллизацию. Если процесс конверсии проводить с рециклом маточного раствора, то можно допустить в нем небольшое содержание соляной кислоты. Ее рассчитанная средняя концентрация составила 11,5 %, кислоту с такой концентрацией можно использовать в нефтедобыче без предварительного концентрирования.

Дальнейшие эксперименты проводили аналогично первому при различном соотношении KCl/H_2O и различном избытке серной кислоты. При этом определяли объем, плотность и концентрацию образующейся соляной кислоты, массу получаемого продукта ($KHSO_4$). По полученным данным рассчитывали выход гидросульфата калия и соляной кислоты при различных условиях проведения эксперимента. Теоретический выход рассчитывали по уравнению реакции. Результаты представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Сводная таблица результатов экспериментов в ходе проведения процесса конверсии при различном соотношении KCl/H_2O

Соотношение KCl/H_2SO_4	1,0:1,1		
Соотношение KCl/H_2O	1,0:2,5	1,0:3,0	1:3,5
Концентрация раствора KCl , %	26,1	23,8	21,4
Концентрация HCl в соляной кислоте, %	17,2	12,1	11,5
Объем соляной кислоты, отнесенный к общему объему реакционной массы, %	30,9	27,1	28,5
Плотность соляной кислоты, г/мл	1,083	1,062	1,055
Выход HCl, %	66,1	47,8	47,1
Выход $KHSO_4$, %	82,1	76,3	72,1

Из данных табл. 1 следует, что при уменьшении соотношения KCl/H_2O (концентрации раствора хлорида калия, используемого для конверсии) снижается выход основных продуктов реакции – хлороводорода и гидросульфата калия, а также концентрация и объем соляной кислоты, отнесенный к общему объему реакционной массы.

Таблица 2

Сводная таблица результатов экспериментов в ходе проведения процесса конверсии при различном соотношении KCl/H_2SO_4

Концентрация раствора KCl , %	26,1		
Соотношение KCl/H_2SO_4	1,0:1,0	1,0:1,1	1,0:1,2
Концентрация HCl в соляной кислоте, %	16,5	17,2	17,5
Объем соляной кислоты, отнесенный к общему объему реакционной массы, %	30,6	30,9	31,0
Плотность соляной кислоты, г/мл	1,080	1,083	1,085
Выход HCl, %	62,2	66,1	67,7
Выход $KHSO_4$, %	79,7	82,1	84,3

Соотношение KCl/H_2SO_4 влияет на выход основных продуктов в меньшей степени (см. табл. 2). Максимальный выход продуктов наблюдается при соотношении $KCl/H_2SO_4 = 1,0:1,2$ (при избытке серной кислоты 20 %). Но поскольку выход продуктов при этом меняется незначительно по сравнению с соотношением $KCl/H_2SO_4 = 1,0:1,1$ и концентрация соляной кислоты увеличивается лишь на 0,3 %, целесообразнее проводить процесс при меньшем избытке кислоты (10 %), а увеличения выхода добиться изменением других параметров. На основании данных табл. 2 и 3 можно заключить, что даже при наиболее благоприятных условиях невозможно получить большой выход продуктов реакции. Однако, если проводить процесс конверсии с рециклом маточного раствора, полученные значения выхода конечных продуктов приемлемы.

В данной работе был проведен химический анализ гидросульфата калия после фильтрования и сушки. Содержание основных компонентов (мас. %) в гидросульфате калия, полученном при исследуемых условиях, приведено в табл. 3.

Химический анализ показал, что содержание главного компонента ($KHSO_4$) в продукте составило 93,26 % (см. табл. 3). Основной примесью, входящей в состав продукта, при содержании 3,41 % является гидросульфат натрия. Его присутствие связано с тем, что исполь-

зуемый в качестве сырья флотационный хлорид калия содержит в своем составе примесь хлорида натрия, которая наряду с хлоридом калия взаимодействует с серной кислотой. Наличие в продукте серной кислоты вызвано ее избытком при проведении химической реакции. Содержание в продукте непрореагировавших хлоридов калия и натрия составляет менее 1 %.

Таблица 3

Содержание основных компонентов (мас. %) в гидросульфате калия, полученном при исследуемых условиях

Вещество	Содержание компонента, мас. %						
	KHSO ₄	NaHSO ₄	H ₂ SO ₄	KCl	NaCl	HCl	H ₂ O
Гидросульфат калия	93,26	3,41	2,26	0,61	0,46	–	–

Выводы

1. Исследован процесс конверсии раствора хлорида калия серной кислотой в условиях, обеспечивающих меньшую коррозионную активность серной и соляной кислот.

2. Экспериментально установлено, что процессы конверсии и выделения в газовую фазу основной части хлористого водорода протекают в течение 75 мин. Оставшаяся доля HCl абсорбирована в маточном растворе, который также содержит избыточное количество серной кислоты и гидросульфат калия. Показана целесообразность проведения конверсии с рециклом маточного раствора, что позволит вернуть в процесс непрореагировавшую серную кислоту и абсорбированную соляную кислоту.

3. Изучение процесса конверсии при различном избытке серной кислоты и концентрации используемого раствора хлорида калия позволило заключить, что наибольший выход продуктов можно получить при концентрации раствора KCl 26,1 % и избытке серной кислоты 20 %. Однако с учетом технологической целесообразности и снижения расхода серной кислоты более приемлемым для конверсии рекомендован избыток 10 %.

4. Показано, что содержание гидросульфата калия в продукте реакции составило 93,26 %. Основными примесями продукта являются гидросульфат натрия и серная кислота, содержание примесей непрореагировавших хлоридов калия и натрия менее 1 %. При этом присут-

ствии гидросульфата натрия обусловлено наличием в сырье примесей хлорида натрия, а наличие серной кислоты вызвано использованием избытка H_2SO_4 при конверсии, что допустимо для данного процесса.

Список литературы

1. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
2. Кашкаров О.Д., Соколов И.Д. Технология калийных удобрений. – М.: Химия, 1978. – 248 с.
3. Банных Н.С. Получение сульфата калия из хлористого калия: дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск, 1951. – 160 с.
4. Шестаков В.В. Технология получения бесхлоридных калийно-фосфорных и калийно-магниевых удобрений на основе жидкофазной конверсии хлорида калия серной кислотой: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1990. – 15 с.
5. Стефанцова О.Г., Рупчева В.А., Ахунова А.Б., Пойлов В.З. Исследование стадии получения кислого сульфата калия в технологии производства сульфатных калийных удобрений // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2014. – № 1. – С. 75–83.

References

1. Grabovenko V.A. Proizvodstvo beskhloridnykh kaliynykh udobreniy [The production of the chlorate-free potassium fertilizer]. Leningrad: Khimiya, 1980. 256 p.
2. Kashkarov O.D., Sokolov I.D. Tekhnologiya kaliynykh udobreniy [Technology of potassium fertilizer]. Moscow: Khimiya, 1978. 248 p.
3. Bannykh N.S. Poluchenie sulfata kaliya iz khloristogo kaliya [The potassium sulfate production from potassium potassium]: thesis of the candidate of technical sciences. Sverdlovsk, 1951. 160 p.
4. Shestakov V.V. Tekhnologiya polucheniya beskhloridnykh kaliyno-fosfornykh i kaliyno-magnievyykh udobreniy na osnove zhidkofaznoy konversii khlorida kaliya sernoy kislotoy [The production technology of the chlorate-free potassium-phosphorus and potassium-magnesium fertilizers by conversion of potassium chloride by sulfuric acid]: abstract thesis of candidate of technical sciences. Moscow, 1990. 15 p.

5. Stefantsova O.G., Rupcheva V.A., Akhunova A.B., Poilov V.Z. Issledovanie stadii polucheniya kislogo sulfata kaliya v tekhnologii proizvodstva sulfatnykh kaliynykh udobreniy [Study of the stage of acid potassium sulfate obtaining in sulfate potassium fertilizer production technology]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2014, no. 1, pp. 75-83.

Об авторах

Гайнанова Галия Расиловна (Пермь, Россия) – студентка кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29; e-mail: Galia-Gainanova@mail.ru).

Стефанцова Ольга Геннадьевна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29; e-mail: Olgatnv07@rambler.ru).

Рупчева Вера Александровна (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29; e-mail: Poilov@pstu.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29; e-mail: Poilov@pstu.ru).

About the authors

Galiya R. Gainanova (Perm, Russian Federation) – student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Galia-Gainanova@mail.ru).

Olga G. Stefantsova (Perm, Russian Federation) – graduate student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Olgatnv07@rambler.ru).

Vera A. Rupcheva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of technical sciences, associate professor, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Vladimirpoilov@pstu.ru).

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – doctor of technical sciences, professor, head of department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Vladimirpoilov@pstu.ru).

Получено 23.03.2015