

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 54.056:544.014:544.016

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-4-291-295>

Поступило в редакцию 06.06.2025

Received 06.06.2025

А. И. Войтенко, А. А. Ратько, академик Н. П. Крутько, член-корреспондент В. В. Шевчук*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ СУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Аннотация. Процесс получения сульфата калия с содержанием основного вещества не менее 95 % реализован при давлении 1 атм и температуре 293 К. Для достижения высокого содержания сульфата калия в продукте необходим избыток хлорида калия относительно сульфата аммония в массовом соотношении не менее 1,6. В ходе растворения хлорида калия в растворе сульфата аммония основным фактором получения концентрированного сульфата калия является выделение максимально чистых зародышей кристаллов сульфата калия. Избыток хлорида калия по синтезу утилизируется путем выпуска дополнительно NPKS-удобрений в жидком и гранулированном виде.

Ключевые слова: конверсия, сульфат калия, сульфат аммония, хлорид калия

Для цитирования. Получение сульфата калия конверсией хлорида калия сульфатом аммония / А. И. Войтенко, А. А. Ратько, Н. П. Крутько, В. В. Шевчук // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2025. – Т. 69, № 4. – С. 291–295. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-4-291-295>

**Anatoli I. Vaitenka, Alexander A. Rat'ko, Academician Nikolay P. Krut'ko,
Corresponding Member Vyacheslav V. Shauchuck**

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

OBTAINING POTASSIUM SULPHATE BY CONVERSION OF POTASSIUM CHLORIDE WITH AMMONIUM SULFATE

Abstract. The process of obtaining potassium sulfate with a basic substance content of at least 95 % is realized under normal conditions. In order to achieve a high content of potassium sulfate in the product, an excess of potassium chloride relative to ammonium sulfate at a weight ratio of at least 1.6 is required. During the dissolution of potassium chloride in a solution of ammonium sulfate, the main factor of obtaining concentrated potassium sulphate is to get the purest possible nuclei of potassium sulfate crystals. The excess of potassium chloride resulting from the synthesis process is utilized by the production of NPKS-fertilizers in liquid and granulated forms.

Keywords: conversion, potassium sulfate, ammonium sulfate, potassium chloride

For citation. Vaitenka A. I., Rat'ko A. A., Krut'ko N. P., Shauchuck V. V. Obtaining potassium sulphate by conversion of potassium chloride with ammonium sulfate. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2025, vol. 69, no. 4, pp. 291–295 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-4-291-295>

Введение. Конверсионное получение сульфата калия из сульфата аммония и хлорида калия в водной среде подтверждено рядом патентов¹, а также описано в литературе [1; 2], известны работы по получению сульфата калия в той же системе в присутствии реагентов – модификаторов процесса, применение которых позволяет увеличить выход сульфата калия за счет увеличения поля кристаллизации двойных сульфатов на диаграмме состояния и одновременно усложняет утилизацию образующихся маточных растворов [3], среди таких модификаторов – ацетон, спирты,

¹ Патент US2094573A. Способ получения сульфата калия № 2094573: заявлено 05.06.1935: опубл. 28.09.1937 / Карл Дж. Якоби; Патент BY 1469. Способ получения сульфата калия № 2454: заявлено 26.09.1994: опубл. 16.12.1996 / Л. К. Островский, Н. Н. Немогай, П. Ф. Калугин, В. И. Тимофеев, Т. И. Рутковская, Г. В. Осипова, Мисра Сатиатайи, Ю. С. Сафрыгин; Патент RU 2144501. Способ получения сульфата калия: заявлено 01.10.1998: опубл. 20.01.2000 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Г. И. Терентьева, Г. Ю. Выборнова; Патент RU 2209768. Способ получения сульфата калия: заявлено 21.05.2001: опубл. 10.08.2003 / Ю. С. Сафрыгин, Г. В. Осипова, Ю. В. Букша, В. И. Тимофеев, Г. Ю. Выборнова; Patent DE 102015003289A1. Process for the preparation of potassium sulphate from ammonium sulphate and potassium chloride: filed 14.03.2015: published 15.09.2016 / S. Kaps, H. Scherzberg, R. Zimmermann, J. Degner.

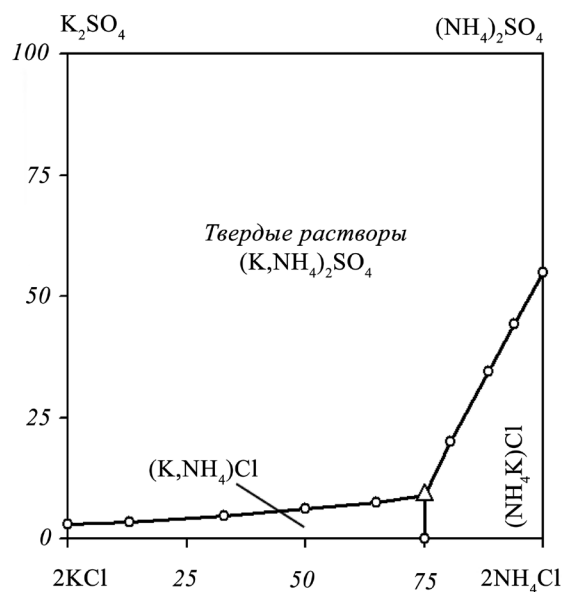


Диаграмма растворимости солей в 5-компонентной системе $K^+, NH_4^+ || Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$ при $20^\circ C$

Salt solubility diagram in 5-component system $K^+, NH_4^+ || Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$ at $20^\circ C$

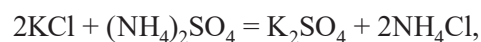
однако смещение характеристической точки в нем левее соответствует повышению концентрации в твердой фазе калия, а правее – аммония. Близкое к стехиометрическому соотношение исходных солей позволяет получить максимальное количество продукта – двойной соли, за одну операцию, при этом достигается максимум извлечения калия в продукт. Однако практика дальнейшего кондиционирования двойной соли связана с затратами времени и применением разбавленных водных растворов хлорида калия, обработку которыми двойного сульфата калия-аммония ведут на второй стадии синтеза сульфата калия при пониженной температуре, к тому же изначально высокое содержание аммония в двойной соли и длительность его отмывки исключают получение сульфата калия с содержанием основного вещества выше 92–93 % за ограниченный промежуток времени (1,0–1,5 ч) ввиду того, что процесс замещения ионов аммония на ионы калия протекает по диффузионному механизму, что требует увеличения времени¹.

При прямой конверсии хлорида калия сульфатом аммония важно соотношение между исходными солями, которое должно быть избыточным по хлориду калия, и соотношение жидкой и твердой фаз в реакционном объеме. Получаемый в ходе конверсии щелок должен быть близок к насыщению по хлорид-иону. В зависимости от требований по содержанию хлора в товарном сульфате калия в сыром непромытом сульфате калия допускается небольшой остаток KCl и соответственно содержание хлора на данном этапе 2–3 %. Этот остаток способствует достижению высокой степени конверсии и легко удаляется в ходе последующей промывки, в отличие от остаточного сульфата аммония. В связи с вышеизложенным представляло интерес получить сульфат калия с более высоким содержанием основного вещества, минуя образование двойной соли, и тем самым по возможности исключить длительную отмывку сульфата аммония из двойной соли, также подразумевался отказ от операций нагрева-охлаждения и реализация всей технологии получения сульфата калия при нормальных условиях.

Цель работы – получение сульфата калия чистотой не менее 95 % по одностадийной технологии с последующей утилизацией маточного раствора.

Материалы и методы исследования. Для исследований были использованы промышленные многотоннажные продукты – сульфат аммония кристаллический с содержанием основного вещества не менее 98,5 %, хлорид калия галургический с содержанием основного вещества

диметилформамид. Суть описанных в литературе различных технологий общая: для получения сульфата калия применяют двухстадийный процесс конверсии хлорида калия, включающий первоначальное получение двойной соли сульфата калия-аммония с весовым соотношением сульфатов калия и аммония, близким к 83 и 17 мас. % соответственно, которая затем подвергается дальнейшей конверсии путем обработки раствором хлорида калия. Это связано с тем, что при исходном соотношении реагентов – хлорида калия и сульфата аммония, близком к стехиометрическому согласно уравнению реакции:



состав равновесной жидкой фазы в конце процесса соответствует на пятикомпонентной диаграмме $K^+, NH_4^+ || SO_4^{2-}, Cl^- - H_2O$ при температуре $20^\circ C$ зоне кристаллизации двойной соли такого состава [4; 5] (рисунок).

На диаграмме присутствует одно сплошное поле кристаллизации двойных сульфатов калия-аммония переменного состава $mK_2SO_4 \cdot n(NH_4)_2SO_4$,

¹ Удобрения минеральные. Определение массовой доли калия (п. 2): ГОСТ 20851.3-93. Минск, 1995. – 45 с.

не менее 98,5 % и флотационный с содержанием основного вещества не менее 95,6 %. Содержание калия определяли тетрафенилборатным методом, содержание сульфата – весовым методом¹.

Основным затруднением использования флотационного хлорида калия является наличие в его составе хлорида натрия (до 3 %) и нерастворимых глинисто-карбонатных примесей (до 1,5 %). Если хлорид натрия в ходе конверсии переходит в жидкую фазу и не загрязняет основной продукт, то нерастворимые примеси и красящие пигменты переходят в твердую фазу (сульфат калия) и загрязняют ее. Эксперимент проводили следующим образом: в стакан помещали сульфат аммония, добавляли расчетное количество воды и перемешивали до полного растворения. Далее добавляли необходимое количество хлорида калия и снова перемешивали для получения твердого сульфата калия. После фильтрации осадок в течение 1 часа промывали водой методом репульсации в соотношении 1 : 1. Отфильтрованный отмытый сульфат калия дополнительно промывали на фильтре водой в количестве 10–15 % от массы сырого осадка для удаления остатков хлора и аммония, содержащихся в промывном растворе. Жидкую фазу после синтеза подвергали выпариванию, в выделенную твердую фазу добавляли фосфатную составляющую, полученную массу гранулировали окатыванием и получали NPKS-удобрения.

Результаты и их обсуждение. Качественные показатели сульфата калия, получаемого при конверсии хлорида калия в одну стадию, представлены в таблице. Состав конверсионного продукта приведен в пересчете на сухое вещество вместе с солями щелока, пропитывающего твердую фазу после фильтрования. Во всех опытах получаемый в начале раствор сульфата аммония является ненасыщенным – концентрация составила 20,13–23,53 %, в то время как концентрация насыщенного раствора при 0 °С составляет 41,2 %. Это исключает формирование зародышей сульфата аммония в качестве основы для новой кристаллической фазы сульфата калия. Перемешивание мелкокристаллического хлорида калия должно осуществляться при минимальной скорости 200 мин⁻¹, достаточной для удержания кристаллов хлорида калия во взвешенном состоянии. В поверхностном слое вблизи растворяющихся кристаллов KCl создается повышенная концентрация ионов калия, способствующая появлению чистых зародышей кристаллов сульфата калия без примеси сульфата аммония. При более интенсивном перемешивании суспензии высокая концентрация аммония во всем растворе приведет к образованию сильнее загрязненных зародышей кристаллов. Анализы тонкодисперсной фракции образующегося в процессе синтеза сульфата калия подтверждают эти выводы – с увеличением скорости перемешивания реакционной массы содержание аммоний-иона в тонкодисперсной фракции сульфата калия растет. Из сульфата калия, полученного при скорости перемешивания реакционной среды 200 мин⁻¹, на следующей стадии – промывке черного концентрата водой, более эффективно отмывается остаточный аммоний.

Качественные показатели сульфата калия, получаемого при конверсии хлорида калия сульфатом аммония в водной среде в одну стадию с промывкой водой

Qualitative parameters of potassium sulphate obtained at conversion of potassium chloride in water medium in one stage with water rinsing

Конверсия хлорида калия сульфатом аммония Conversion of potassium chloride in water medium					Промывка осадка сульфата калия водой Washing the potassium sulfate precipitate with water				
Избыток KCl от стехиометрического соотношения Excess KCl from stoichiometric ratio	Расход воды от массы KCl Water consumption from the mass of KCl	Содержание лимитируемых элементов до промывки в пересчете на безводный продукт, % Content of limited elements before washing, calculated on anhydrous product, %			Время основной промывки, мин Main wash time, min	Содержание лимитируемых элементов после промывки в пересчете на безводный продукт, % Content of limited elements after washing, calculated on anhydrous product, %			
		K ₂ O	N	Cl		K ₂ O	K ₂ SO ₄	N	Cl
1,55	2,0	48,6	2,3	2,1	60	50,6	93,6	1,3	0,15
1,60	1,8	49,0	2,2	3,6	60	50,9	94,1	1,2	0,24
	2,0	48,8	2,1	2,4	30	50,4	93,2	1,4	0,10
					60	51,4	95,1	1,0	0,07
					90	51,5	95,3	1,0	0,07
	2,2	48,6	2,2	1,3	60	50,9	94,1	1,2	0,07
1,65	2,0	48,9	1,9	3,4	60	51,4	95,1	1,0	0,23

¹ Соль поваренная, методы испытаний (п. 2.8): ГОСТ 13685-84. М., 2010. – 32 с.

Согласно данным таблицы, наиболее оптимальным расходом хлорида калия является его избыток 1,6 от стехиометрической нормы при одинаковом расходе воды (2,0). В этом случае содержание примесных компонентов является минимальным – азота 2,1 % против 2,3 % (избыток 1,55) и 1,9 % (избыток 1,65) и хлорид-иона 2,4; против 2,1 % (избыток 1,55) и 3,4 % (избыток 1,65). Повышение количества воды на стадии получения сульфата калия приводит к частичному растворению готового продукта, что отчетливо видно после промывки осадка. После промывки в одинаковых условиях при 1,8- и 2,2-кратном расходе воды по отношению к массе используемого для синтеза хлорида калия содержание сульфата калия составило 94,1 %, азота 1,2 %, а хлорид-иона 0,24 (расход воды 1,8) и 0,07 (расход воды 0,07).

По мере растворения хлорида калия и осаждения сульфата калия, содержание аммония в растворе увеличивается – накапливается хлорид аммония, который загрязняет осадок сульфата калия за счет диффузии в него ионов аммония, поэтому длительное перемешивание не улучшило качества получаемого осадка сульфата калия. Оптимальное время проведения процесса – 60–90 мин при температуре 15–25 °С (таблица). Высокое качество получаемого продукта подтверждено данными химического анализа. Время промывки сульфата калия методом репульпации также повлияло на состав осадка. Из данных таблицы следует, что времени перемешивания 30 мин недостаточно для промывки осадка (содержание сульфата калия составило 93,2 %). При перемешивании в течение 90 мин содержание примесных ионов осталось таким же, что при перемешивании в течение 60 минут. Таким образом, оптимальным временем промывки осадка методом репульпации является 60 мин. Промывную воду возвращают на стадию синтеза в голову процесса с пересчетом поступившего на синтез калия.

Избыточное количество хлорида калия по синтезу, остающееся в маточном растворе, утилизируется путем его выпарки в вакуумно-выпарном аппарате и выпуска дополнительно NPKS-удобрений в жидком и гранулированном виде. После выпарки маточного раствора и гранулирования окатыванием твердой фазы получают NKS-удобрения марки 11 : 33 : 3, дополнительное введение фосфатов позволяет получать комплексные NPKS-удобрения.

Заключение. Определены оптимальные режимы получения сульфата калия из сульфата аммония и хлорида калия по одностадийному процессу: для приготовления раствора сульфата аммония используется расход воды, двухкратный по отношению к массе используемого для синтеза хлорида калия; для синтеза сульфата калия необходимо использование мелкокристаллического галургического хлорида калия. Избыток его должен составлять 1,6 от стехиометрической нормы по химической реакции; скорость перемешивания хлорида калия 200 мин^{-1} должна обеспечивать поддержание его частиц во взвешенном состоянии и по мере его растворения высокую концентрацию ионов калия в приграничном слое образующихся частиц сульфата калия; для завершения процессов конверсии промывку сульфата калия осуществляют методом репульпации в соотношении осадок : вода 1 : 1. Время перемешивания не менее 60 мин. Промывную воду возвращают на стадию синтеза в голову процесса; дополнительная промывка на фильтре водой в количестве 10–15 % от веса влажного осадка необходима для удаления остатков промывного раствора; избыток хлорида калия по синтезу утилизируется путем выпуска дополнительно NPKS-удобрений в жидком и гранулированном виде. После выпарки маточного раствора получают NKS-удобрения марки 11 : 33 : 3, введение фосфатов позволяет получать комплексные NPKS-удобрения.

Список использованных источников

1. Umarova, M., Obtaining potassium sulphate by conversion of potassium chloride and ammonium sulphate / M. Umarova, Z. Dekhanov, K. Aripov // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 460. – Art. 09035. <https://doi.org/10.1051/e3s-conf/202346009035>
2. Mubarak, Y. Integrated process for potassium sulphate and a mixture of ammonium sulphate/potassium sulphate salts production / Y. Mubarak // International Journal of Engineering and Technology. – 2018 – Vol. 7, N 1. – P. 185–197. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i1.9188>
3. Гончарик, И. И. Конверсия хлорида калия и сульфата аммония в присутствии мочевины / И. И. Гончарик, Х. М. Александрович // Химия и химическая технология: межведомственный сборник. – Минск, 1989. – Вып. 3. – С. 28–32.

4. Кашкаров, О. Д. Изотермы растворимости водной системы (K^+, NH_4^+) , (Cl, SO_4^{2-}) H_2O при 25 °C / О. Д. Кашкаров, А. Атаджанов // Известия Академии наук Туркменской ССР. Серия физико-технических, химических и геологических наук. – 1972. – № 2. – С. 113–118.

5. Викторов, М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ / М. М. Викторов. – Л., 1972. – 462 с.

References

1. Umarova M., Dekhkanov Z., Aripov K. Obtaining potassium sulphate by conversion of potassium chloride and ammonium sulphate. *E3S Web of Conferences*, 2023, vol. 460, art. 09035. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202346009035>

2. Mubarak Y. Integrated process for potassium sulphate and a mixture of ammonium sulphate/potassium sulphate salts production. *International Journal of Engineering and Technology*, 2018, vol. 7, no. 1, pp. 185–197. <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i1.9188>

3. Goncharik I. I., Aleksandrovich H. M. Conversion of potassium chloride and ammonium sulfate in the presence of urea. *Himiya i himicheskaya tehnologiya* [Chemistry and Chemical Technology]. Minsk, 1989, iss. 3, pp. 28–32 (in Russian).

4. Kashkarov O. D., Atadjanov A. Solubility isotherms of the aqueous system (K^+, NH_4^+) (Cl, SO_4^{2-}) H_2O at 25 °C. *Izvestiya Akademii nauk Turkmensoi SSR. Seriya fiziko-tekhnicheskikh, khimicheskikh i geologicheskikh nauk* [News of the Academy of Sciences of the Turkmen SSR. Series of physical, technical, chemical and geological sciences], 1972, no. 2, pp. 113–118 (in Russian).

5. Viktorov M. M. *Graphical calculations in the technology of inorganic substances*. Leningrad, 1972. 462 p. (in Russian).

Информация об авторах

Войтенко Анатолий Иванович – ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: wotwot@mail.ru.

Ратько Александр Анатольевич – канд. хим. наук, заместитель директора. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aratko@gmail.com. ORCID: 0000-0002-5741-4381.

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, заведующий отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru. ORCID: 0000-0002-0516-1765.

Information about the authors

Vaitenka Anatoli I. – 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: wotwot@mail.ru.

Rat'ko Alexander A. – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. 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: aratko@gmail.com. ORCID: 0000-0002-5741-4381.

Krut'ko Nikolay P. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the 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: ionch@igic.bas-net.by.

Shevchuk Vyacheslav V. – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory. 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.