КОНВЕРСИЯ НИТРАТА КАЛИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА КАЛИЯ И НИТРАТА МАГНИЯ

Xoshimxanova Muxayyo Abralovna
Islom Karimov nomidagi TDTU Olmaliq filiali "Kimyoviy texnologiya" kafedrasi dotsenti
Dexkanov Zulfikaxar Kirgizbayevich
Farg'ona davlat texnika universiteti "Oziq-ovqat texnologiyasi va xavfsizligi" kafedrasi professori
Nimchik Aleksey Grigoriyevich
Islom Karimov nomidagi TDTU Olmaliq filiali "Kimyoviy texnologiya" kafedrasi professori
Jumayev Mansur Shokir o'g'li
Islom Karimov nomidagi TDTU Olmaliq filiali "Kimyoviy texnologiya" kafedrasi magistranti
E-mail:mansurbekjumayev001@gmail.com

Annotatsiya: Kaliy nitratini sun'iy yo'l bilan olish jarayoniga asosiy texnologik omillar ta'siri va yakuniy mahsulot sifati aniqlab berildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra, mahsulot tarkibida kaliyning yuqori foizda, magniy nitrat va kaliy xloridning esa minimal miqdorda bo'lishini ta'minlash uchun 27–30% konsentratsiyadagi magniy nitrat eritmasi oldindan 80°C gacha qizdirilib, maydalanilgan kaliy xlorid bilan aralashtirilishi kerakligi ko'rsatildi.

Sintetik kaliy nitrat, ya'ni boyitilgan tarkibga yaqin bo'lgan mahsulot, kaliy xlorid va magniy nitratning miqdoriy nisbati silvinit tarkibidagi stexiometrik nisbatga teng yoki unga yaqin bo'lganda hosil bo'ladi. Agar reaksiya aralashmasida kaliy xlorid ortiqcha bo'lsa, yakuniy mahsulotda kaliy va natriy xloridlarining miqdori ortadi; aksincha, agar kaliy xlorid kam bo'lsa, mahsulotdagi kaliyning asosiy fazasi ko'payadi.

Magniy nitratning gidrolizini kamaytirish maqsadida, sintezga yuborilayotgan aralashmaga oldindan qizdirilgan kaliy xloridning oz miqdordagi ortiqligi tavsiya etiladi. Shuningdek, eng samarali texnologik sxema sifatida, xlorli suyultiruvchi mahsulotlar hosil qilmasdan, kaliy xlorid ishtirokida to'liq bo'lmagan bug'lantirish va hosil bo'lgan kaliyning suyultiruvchi fazasini qayta aylanish orqali xlorsiz bosqichga qaytarish taklif etilgan.

Kalit so'zlar: brusit, konversiya, magniy gidroksidi, azot kislotasi, kaliy xlorid, magniy nitrat, kaliy nitrat, magniy xlorid eritmasi

Аннотация: Установлено влияние основных параметров на процесс получения искусственного нитрата калия и качество продукта. Показано, что для получения продукта с высоким содержанием калийной фазы и

ISSN 3030-3907

небольшим содержанием нитрата магния и KCl необходимо использовать предварительно нагретый до температуры 80°C раствор нитрата магния с концентрацией 27–30 %, измельчённого хлорида калия. Образование синтетического нитрата калия, близкого по составу к обогащенному, происходит при соотношении хлорида калия к нитрату магния в исходной смеси равном или близком к их стехиометрическому соотношению в сильвинит. При избытке хлорида калия в реакционной смеси наблюдается повышенное содержание хлоридов калия и натрия в продукте, а при его недостатке продукт содержит повышенное количество калийного фазы. Для снижения гидролиза нитрата магния при обезвоживании в поступающей на синтез смеси следует поддерживать небольшой избыток предварительно нагретого хлорида калия. Показано, что наиболее выгодная схема получения искусственного нитрата калия предусматривает неполную выпарку без хлорного щелока в присутствии хлорида калия с возвращением оборотного калиевого щелока на стадию безхлорного.

Ключевые слова: брусит, конверсия, гидроксид магния, азотная кислота, хлорид калия, нитрат магния, нитрат калия, раствор магний хларид.

Abstract: The influence of key technological parameters on the process of synthetic potassium nitrate production and the quality of the final product has been established. The results show that in order to obtain a product with a high potassium phase content and minimal amounts of magnesium nitrate and potassium chloride, it is necessary to use a preheated solution of magnesium nitrate (concentration of 27–30%) at 80°C in combination with finely ground potassium chloride.

The formation of synthetic potassium nitrate, with a composition close to enriched grades, occurs when the ratio of potassium chloride to magnesium nitrate in the initial mixture corresponds to or approximates their stoichiometric ratio in sylvinite. An excess of potassium chloride in the reaction mixture leads to an increased content of potassium and sodium chlorides in the product, while a deficiency results in a product with a higher proportion of the potassium phase.

To minimize the hydrolysis of magnesium nitrate during dehydration, a slight excess of preheated potassium chloride should be maintained in the feed mixture. It is shown that the most efficient scheme for producing synthetic potassium nitrate involves partial evaporation without the formation of chlorine-containing liquor, in the presence of potassium chloride, with the recycling of potassium-rich liquor back into the chlorine-free stage.

Keywords: brucite, conversion, magnesium hydroxide, nitric acid, potassium chloride, magnesium nitrate, potassium nitrate, magnesium chloride solution

Введение

ISSN 3030-3907

Полное и всестороннее использование сырья и его переработка является необходимым условием современных технологий. Целью работы являлся синтез искусственного нитрата калия путем конверсии нитрата магния, полученного при переработке бурсита, и хлорида калия с остаточной жидкостью. Одной из основных операций при производстве нитрата магния путем разложения гидроксида магния азотной кислотой является использование исходного сырья нитрата магния. Поскольку дегидратация нитрата магния в смеси хлорида магния и хлорида натрия происходит значительно легче, чем дегидратация только нитрата магния, склонного к кристаллизации, способ получения нитрата магния путем перевода его в нитрат калия отличается его высоким содержанием и консистенцией.

Согласно [1], нитрат калия можно получить из растворов, содержащих нитрат магния и хлорид калия, либо выпариванием раствора перед кристаллизацией и последующим его охлаждением, либо дальнейшим выпариванием с получением кристаллита по реакции:

$$Mg(NO_3)_2 + 2KCl + H_2O \leftrightarrow 2KNO_3 + MgCl_2 + nH_2O + Q \qquad (1)$$

где Mg – это ионы K^+, $Mg^{2+}||CI^-$, NO^- и др.

В данное время освоение технологии получения нитрата калия является одной из актуальных задач в промышленности производства минеральных удобрений Узбекистана. Внедрение данной технологии в производство позволяет получить нитрат калия по низким ценам по сравнению с зарубежными аналогами. Кроме того, осуществляется локализация калийной селитры, которая в свою очередь в значительной степени играет роль в развитии сельского хозяйства, следовательно экономики Узбекистана [2].

Ещё одним важным требованием, предъявляемым к комплексным удобрениям для теплиц является отсутствие в их составе вредных примесей, в частности хлора, так как большинство овощных культур являются хлорофобными. В то же время в качестве источника калия в большинестве выпускаемых промышленностью комплексных удобрениях используются хлорида калия, имеющий в своем составе до 47% хлора. По этой причине такие комплексные удобрения не могут применяться в теплицах [3].

Нужно отметить что нитрат калия в промышленности получают разными способами из калийсодержащих веществ [4, 5]. Во многих способах выход нитрата калия не доходит до 90%, а также утилизация образуемых в процессе вторичных продуктов является одной из основных проблем производства. Предлагаемый способ может считатся безотходным, конкурентоспособным производством. Выделявшийся в качестве побочного

ISSN 3030-3907

продукта раствор хлорида магния используется для получения дефолианта хлората магния, а также в системах охлаждения промышленности.

Объекты и методы исследования. Состав азотных и калийных компонентов, по: аммиак газообразный - ГОСТ 6221-90, аммиачная селитра - ГОСТ 2-2013, карбамид - ГОСТ 2081-2010, КАС - TSh 00203068-06:2014 и хлористый калий - ГОСТ 4568-95. Содержание общего азота в продуктах определяли по Кельдалю – отгонкой аммиака в щелочной среде со сплавом Деварда с последующим титрованием [ГОСТ 30181.4-94], SO_3^{2-}-ион весовым - осаждением в виде сульфата бария. Определение содержания CaO и MgO осуществляли объёмным комплексно- метрическим методом: титрованием 0,05н раствором трилона Б в присутствии индикаторов флуорексон и хром тёмно-синий, соответственно.

В табл. 1 показаны результаты двух предложенных схем обработки солевого раствора. Известно, что один из них заключается в получении суспензии нитрата калия и хлорида магния, пригодной для перекачки по трубопроводам, т.е. Т:Ж = 1:1,1. По другой версии, маточный рассол почти полностью выпаривается и получается сухая калиевая селитра. Этот метод не требует операции разделения жидкой фазы.

Таблица 1

Конверсия нитрата калия из растворов $Mg(NO_3)_2$ (30,65 %) и KCl (28,0 %), вакуум 150 МПа при температуре 80°С, температура кристаллизации – 22 °С

Расход KCl г (28,0 %)/100 г р-ла	Соотношение KCl: $Mg(NO_3)_2$,	Степень выпарки, %	Химический состав кристаллизации, %		Фазовый состав кристаллизации, %		Степень конверсии $Mg(NO_3)_2$, %
			Cl	$Mg(NO_3)_2$	KNO_3	$MgCl_2$	
50	1:0,9	45	4,13	30,72	90,55	9,45	34,8
50	1:1,0	60	7,45	35,62	98,63	1,38	49,3
100	1:1,1	75	8,65	11,03	30,25	69,75	9,8
100	1:1,1	100	4,26	30,69	90,11	9,89	72,6

ISSN 3030-3907

100*	1:1,1	110	7,52	35,77	99,96	0,04	98,2

Выпарка и выдержка после выпарки в течение часа при 80ºС, затем охлаждение без доступа атмосферной влаги до 20ºС. Общая длительность процесса определяется содержанием свободной воды. К окончанию выпарки продукт имеет твердую консистенцию при содержании общей воды 25–30%.

Результаты и их обсуждение. Процесс кристаллизации нитрата калия изучался путем выпаривания растворов, содержащих хлорид калия и нитрат магния, до начала выпадения кристаллов с последующим охлаждением (таблица 1). При последующем испарении воды твердая фаза начинает кристаллизоваться уже во время испарения. Навеску исходного раствора дисульфатированного нитрата магния (содержание $Mg(NO_3)_2$ - 30,65%) помещали в вакуум-кристаллизатор, добавляли насыщенный раствор хлорида калия (28,0%) и полученный раствор упаривали до достижения заданной скорости испарения. В первой серии экспериментов использовался раствор хлорида калия, чтобы исключить возможность полного растворения кристаллического хлорида калия в насыщенном растворе нитрата магния. Затем полученный раствор или суспензию (в зависимости от степени выпаривания) охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, и пересыщение раствора выдерживают еще в течение 30 мин при 20°С. После разделения фаз путем фильтрации были отобраны пробы для химического анализа.

Фазовый состав кристаллизата зависит от скорости испарения и расхода хлорида калия. Увеличение расхода добавляемого раствора KCl при малой скорости испарения приводит к затвердеванию сельвинита. При соотношении KCl : $Mg(NO_3)_2$ = 0,9 и скорости испарения 20% в осадке наблюдается избыток хлорида калия, а при увеличении скорости испарения до 25% в осадке появляется сельвинит. Как видно из таблицы. 1. с увеличением потребления хлорида калия скорость испарения может быть увеличена. При более глубоком испарении раствор становится пересыщенным $Mg(NO_3)_2$, в результате чего выпадает в осадок нитрат калия, который перекристаллизовывается и становится более обильным. В определенный момент испарения избыток KCl и $Mg(NO_3)_2$ соответствует стехиометрическому соотношению этих солей в нитрате калия. Последующее испарение приводит к избытку $Mg(NO_3)_2$ в твердой фазе. Образовавшийся осадок содержит как нитрат калия, так и хлорид магния. Увеличивая расход раствора KCl до стехиометрического уровня по отношению к $Mg(NO_3)_2$ при соотношении KCl: $Mg(NO_3)_2$ молекулы нитрата

ISSN 3030-3907

калия = 1,1 и скорости испарения, можно получить высокую степень конверсии как KCl, так и $Mg(NO_3)_2$.

Так как использование насыщенного раствора KCl для получения нитрата калия приводит к внесению в процесс дополнительного количества воды, которая впоследствии должна быть выпарена, проведены исследования по синтезу нитрата калия из нитрата магниевых щелоков с различной исходной концентрацией и использованием твердого мелкокристаллического KCl (табл. 2).

Таблица 2

Влияние расхода KCl и степени выпарки на состав кристаллизата (давление – 150 МПа, температура выпарки – 80°С)

Расход KCl г/100 г р-ла	Степень выпарки, %	Соотно-шение KCl: $Mg(NO_3)_2$	Фазовый состав кристаллизата, %			Выход кристаллизата, %	Степень конверсии $Mg(NO_3)_2$, %
			KCl	KNO_3	$MgCl_2$		
11,2	5	1:0,9	8,857	92,14	-	33,72	48,63
12,2		1:1,0	9,358	90,64	-	35,11	48,72
13,2		1:1,1	11,246	88,75	-	36,45	50,17
11,2	10	1:0,9	2,878	97,12	-	37,05	52,67
12,2		1:1,0	4,608	95,39	-	38,23	57,70
13,2		1:1,1	7,187	92,81	-	39,66	61,34
11,2	15	1:0,9	-	90,47	9,53	40,31	64,36
12,2		1:1,0	-	95,78	4,22	4138	69,70
13,2		1:1,1	2,658	97,44	-	42,56	74,89
11,2	18	1:0,9	-	91,79	8,21	43,06	79,21
12,2		1:1,0	-	97,38	2,62	44,51	85,56
13,2		1:1,1	1,848	98,15	-	45,07	91,62
11,2	20	1:0,9	-	90,68	9,32	46,68	95,22
12,2		1:1,0	-	96,89	3,11	47,89	97,48

ISSN 3030-3907

13,2		1:1,1	0,037	99,96	-	50,02	99,25

Навеску дехлорированного раствора состава: $Mg(NO_3)_2$ – 34,82%; Ca^{2+} – 0,3% переносили в вакуум-кристаллизатор и нагревали до требуемой температуры. Затем в раствор вносили рассчитанное количество хлорида калия и после 10 мин перемешивания создавали вакуум и начинали выпарку до достижения заданной степени испарения. Затем суспензию охлаждали при перемешивании, фильтровали, после разделения фаз проводили отбор каждой фазы на химический анализ. По стехиометрии необходимо на 100 г рассола с таким содержанием нитрата магния добавлять 28,0 г хлорида калия при условии получения сухого продукта. Если проводить выпарку до Ж : Т = 1:1, чтобы суспензия была пригодной для перекачки, необходимо на 100 г рассола вносить 12,0 г KCl, так как в реакцию вступает только половина рассола, вторая часть составляет жидкую фазу. На основании этого расход хлорида калия изменяли из расчета 11,2 г/100 г щелока до 12,8 г/100 г щелока. Согласно данным табл. 2, при степени выпарки 5–10 % в осадке остается не вступивший в реакцию хлорид калия. При более глубоком выпаривании при недостатке хлорида калия в составе осадка содержится избыточный хлорида магния, а при избытке – не вступивший в реакцию хлорид калия. Как видно, оптимальные результаты получены при расходе хлорида калия 13,2 г/100 г рассола и степени выпарки 20%. При таких условиях проведения процесса конверсии Ж : Т составляет 1:1,1. Как видно из табл. 1 и 2, с увеличением степени выпарки при одинаковом соотношении хлорида калия к нитрату магния в осадке избыток сельвинита уменьшается и появляется избыток хлорида магния. Увеличение расхода хлорида калия с одновременным повышением степени выпарки повышает степень конверсии нитрата магния в нитрата калия и одновременно снижает соотношение Ж/Т вплоть до полного исчезновения жидкой фазы при стехиометрическом по карналлиту соотношении $KCl/Mg(NO_3)_2$. Состав кристаллизата подтвержден результатами химического, рентгенофазового, термического анализов.

Кинетика растворения хлорида калия в нитрат магниевых растворах зависит от концентрации хлормагниевого раствора, крупности частиц хлорида калия, интенсивности перемешивания, температуры процесса, отношения количеств раствора и хлорида калия. Установлено, что в концентрированном растворе, точка состава которого на фазовой диаграмме системы K^+, Mg^{2+} || CI^- – H_2O лежит в поле кристаллизации нитрата калия, лимитирующей стадией процесса получения нитрата калия является растворение твердой фазы KCl. Растворяющийся KCl взаимодействует с

ISSN 3030-3907

$Mg(NO_3)_2$ с образованием нитрата калия на поверхности кристаллов KCl, который препятствует их дальнейшему растворению. Интенсивное перемешивание приводит к разрушению слоя карналлита, образовавшегося на поверхности кристаллов KCl. С увеличением размера частиц длительность их растворения возрастает, а скорость растворения и растворимость KCl уменьшаются с ростом концентрации $Mg(NO_3)_2$. Например, при 80°C в 35 %-ном растворе $Mg(NO_3)_2$ растворимость KCl составляет 1,7 %. В присутствии достаточного количества жидкой фазы равновесного состава, соответствующего на диаграмме полю кристаллизации нитрата калия, в наших опытах происходит полная конверсия KCl в нитрат калия. Это не согласуется с литературными данными, согласно которым кристаллический KCl подвержен экранированию новой фазой карналлита, образующейся на поверхности KCl и препятствующей контакту хлорида калия с раствором и дальнейшей конверсии [6]. В связи с этим предлагается использовать ненасыщенные по $Mg(NO_3)_2$ растворы (20–25 %). Расхождение результатов экспериментов, скорее всего, связано с отличиями исходных щелоков.

Заключение. Процесс получения нитрата калия методом конверсии хлоридов калия и нитрата магния состоит из растворения кристаллов хлорида калия в концентрированном растворе нитрата магния, взаимодействия ионов калия и магния с ионами хлора с образованием и кристаллизацией нитрата калия. Взаимодействие ионов в растворе происходит с высокой скоростью, а скорость кристаллизации определяется скоростью создания пресыщения, таким образом, общая скорость процесса определяется скоростью растворения хлорида калия в нитрат магниевом растворе. Показано, что скорость растворения кристаллов хлорида калия в нитрат магниевом растворе зависит от размера частиц и концентрации хлорида магния. С уменьшением размера частиц хлорида калия и концентрации раствора нитрата магния скорость растворения возрастает. В концентрированном растворе нитрата магния растворение кристаллов хлорида калия тормозится за счет образования нитрата калия на его поверхности. Необходимо интенсивное перемешивание или разбавление суспензии с целью разрушения поверхностного слоя кристаллов нитрата калия для ускорения процесса растворения хлорида калия. Для получения синтетического нитрата калия можно использовать как раствор хлорида калия, так и кристаллический хлорид калия. Очередность операций имеет существенное значение для обеспечения максимальной величины конверсии и чистоты кристаллической фазы карналлита: целесообразно синтез нитрата калия проводить с использованием менее концентрированным нитрат магниевым раствором с

ISSN 3030-3907

последующим удалением воды из реакционной среды после внесения KCl. Это связано с низкой растворимостью хлорида калия в концентрированных растворах нитрата магния. Степень конверсии хлорида калия в нитрат магниевом растворах зависит от концентрации нитрат магниевого раствора, крупности частиц хлорида калия, интенсивности перемешивания, температуры процесса, соотношения количеств раствора и хлорида калия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Готто З.А., Гончарик И.И., Навныко А.Л., Осипова Е.О. Получение сульфата калия конверсией фосфогипса карбонатом калия. Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2019. Т.55, №4. -С. 483-489.

2. Постановление Президента Республики Узбекистан 03.04.2019 г. N пп-4265 о мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности.

3. О.Б.Дормешкин, Н.И.Воробьев. Производство бесхлорных водорастворимых комрлексных удобрений. Минск. 2006. С. 246.

4. Справочник азотчика том 2, издательство «Химия», -С.172-174.

5. Патент №2321755, авторы патента: Стародумов А.П., Костюшева С.В., Макаров С.Е., Суханов А.И., Бердичевский Н.И.

6. O.A. Uzakov, Z.K. Dehkanov, X.Sh. Aripov. Obtaining Potassium Nitrate by the Conversion Method / Annals of the Romanian Society for Cell Biology, ISSN:1583-6258, Vol. 25, Issue 2, 2021, Pages. 3164-3170. http://annalsofrscb.ro/index.php/journal/article/view/1295.

ISSN 3030-3907