

О. Б. Дормешкин, доцент; Н. И. Воробьев, профессор; Д. М. Новик, ассистент

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТРАТА КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННОГО КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

This work is devoted to research of potassium nitrate crystallization stage peculiarity. The influents of different technological arguments, in particular, content of initial chemical materials, mixing speed has been studied.

It has been established, that the introduction of urea renders essential influence on crystallization of potassium nitrate by means of increasing the area of crystallization field.

В технологии минеральных удобрений и неорганических солей большое внимание уделяется стадии кристаллизации, поскольку именно эта стадия в значительной степени влияет на качество получаемого продукта. Правильный выбор оптимального технологического режима процесса кристаллизации обеспечивает получение чистого, не загрязненного примесями продукта с хорошими химико-технологическими свойствами.

Целью настоящих исследований явилось изучение особенностей процесса кристаллизации нитрата калия, полученного конверсионным методом по технологии разработанной авторами [1] с использованием различных видов азотсодержащего сырья – аммонийной селитры и жидкого азотного удобрения КАС.

На первом этапе исследований было изучено влияние условий процесса кристаллизации, в частности интенсивности перемешивания и скорости охлаждения раствора, на форму и размер получаемых кристаллов нитрата калия при использовании в качестве исходного азотсодержащего сырья водных растворов нитрата аммония. Размер кристаллов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610LV с рабочим разрешением 3,5 нм (ускоряющее напряжение первичного электронного пучка – 20 кВ) с использованием детектора обратноотраженных электронов. В режиме низкого вакуума подбирались оптимальные условия для исключения зарядки образца ($P = 15$ Па). Съемка велась с реальной поверхности, пробу готовили путем наклеивания на металлический столик. Полученные результаты представлены на рис. 1–3.

Анализ результатов показал, что при массовой кристаллизации полученный продукт представляет собой не отдельные монокристаллы, а прочные сростки кристаллов гексагональной сингонии, обладающие определенной упорядоченностью расположения отдельных частей (рис. 1).

Вид кристаллов характерен искажением их граней, наличием на гранях больших и малых «боковых» наростов, причем не у ребер и вершин, а в средней части грани.



Рис. 1. Микрофотография кристаллов нитрата калия, полученных при конверсии раствора нитрата аммония хлоридом калия

При этом указанные наросты взаимно ориентированы лишь в основном общем направлении роста кристаллов. Призматические иглы нитрата калия параллельны в основном продольном направлении. Описанный вид кристаллов дает право заключить, что они образованы путем срастания кристаллов между собой или нарастанием мелких кристаллов на более крупных.

Как видно из рис. 2, при постоянной скорости охлаждения, равной 1 град/мин, и скорости вращения мешалки, равной 60 об/мин, длина получаемых сростков составляет от 1500 до 3000 мкм (при этом средняя 2200 мкм), а ширина – от 150 до 650 мкм (при этом средняя ширина составляет 380 мкм). При дальнейшем увеличении скорости перемешивания до 200 об/мин (рис. 3) наблюдается увеличение количества агломератов и уменьшение их длины до 650–1600 мкм (средняя длина – 1050 мкм) и ширины до 450–750 мкм (средняя ширина – 550 мкм). Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что при изогидрической кристаллизации нитрата калия количество агрегатированных кристаллов в полученном продукте с повышением скорости перемешивания увеличивается, а их средний размер уменьшается.

Таким образом, при исследовании влияния интенсивности перемешивания раствора на крупность получаемых кристаллов в указанном интервале установлено постепенное уменьшение размера получаемых кристаллов при повышении интенсивности перемешивания. Данные закономерности объясняются тем, что скорость образования кристаллических зародышей при малых скоростях перемешивания раствора определяется в основном его пересыщением при кристаллизации, а при интенсивном перемешивании она зависит главным образом от гидродинамических факторов.



Рис. 2. Микрофотографии нитрата калия, полученного при скорости вращения мешалки 60 об/мин (скорость охлаждения – 1 град/мин)



Рис. 3. Микрофотографии нитрата калия, полученного при скорости вращения мешалки 200 об/мин (скорость охлаждения – 1 град/мин)

Анализ данных по изучению влияния скорости охлаждения раствора на величину образующихся кристаллов показал, что при постоянной скорости вращения мешалки, равной 100 об/мин, и скорости охлаждения раствора, равной 1 град/мин, длина получаемых агрегатов составляет 500–1400 мкм (средняя

длина – 890 мкм), ширина – 200–500 мкм (средняя ширина – 350 мкм). Увеличение скорости охлаждения раствора при постоянной интенсивности перемешивания мало отражается на размере получаемых кристаллов. Так, при скорости охлаждения 2,5 град/мин длина сrostков составляет 500–1500 мкм (средняя длина – 940 мкм), а ширина – 250–490 мкм (средняя ширина – 330 мкм), а при 4 град/мин соответственно длина – 500–1080 мкм (средняя длина – 780 мкм), ширина – 250–500 (средняя ширина – 360 мкм).

Это объясняется тем, что изменение скорости охлаждения раствора вызывает одновременно и изменение степени пересыщения раствора, в соответствии с этим изменяется как скорость образования новых зародышей, так и скорость их дальнейшего роста. В исследованном интервале скоростей охлаждения изменение степени пересыщения раствора примерно одинаково замедляюще или ускоряюще действует на эти этапы процесса кристаллизации.

Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании в качестве азотсодержащего компонента растворов аммонийной селитры процесс кристаллизации нитрата калия можно вести в непрерывном режиме при быстром охлаждении раствора, однако для получения крупнокристаллического продукта следует стремиться к уменьшению интенсивности перемешивания.

Целью дальнейших исследований явилось изучение влияния условий кристаллизации на форму и размер кристаллов нитрата калия, получаемого путем конверсии растворов КАС хлоридом калия. Необходимость проведения этих исследований обусловлена наличием в исходных растворах КАС значительного количества карбамида, который, по результатам ранее проведенных исследований [2], оказывает большое влияние на растворимость в исследуемой системе. Поэтому можно предположить, что присутствие карбамида окажет влияние как на процесс кристаллизации, так и на вид образующихся кристаллов. На данном этапе исследований рассматривалось влияние интенсивности перемешивания при постоянной скорости охлаждения, равной 4 град/мин. Полученные результаты представлены на рис. 4–8.

Результаты исследований подтверждают, что наличие в составе исходного раствора КАС карбамида оказывает существенное влияние на форму и размер кристаллов получаемого продукта. В частности, сильное высаливающее действие карбамида по отношению к нитрату калия ведет к быстрому пересыщению, что способствует последующей массовой кристаллизации и образованию дендритных форм кристаллов. По-

ступление кристаллизующегося вещества из раствора легче всего осуществляется к вершинам кристалла, поэтому скорость роста вершин кристалла опережает скорость роста ребер и граней, что, в конечном счете, приводит к образованию древовидной формы кристалла дендрита (рис. 4).



Рис. 4. Микрофотография кристалла нитрата калия, полученного при конверсии раствора КАС

Как видно из рис. 4, при большом пересыщении структура граней оказывается не совершенной: они покрыты мелкими кристалликами, имеющими иную ориентацию, чем грани, на которых они растут. К благоприятным условиям образования и роста дендритов помимо высокого пересыщения относят также слабое перемешивание, кристаллизацию из вязких растворов, присутствие примеси. Полученные таким образом кристаллы существенно отличаются по своей форме от кристаллов нитрата калия, полученных с использованием растворов нитрата аммония.

При невысокой скорости перемешивания, равной 60 об/мин, полученный продукт практически полностью состоит из дендритов (рис. 5), при этом их длина составляет от 30 до 80 мкм (средняя длина – 60 мкм), а ширина – от 15 до 45 мкм (средняя ширина – 30 мкм). По мере увеличения скорости вращения мешалки до 100 об/мин (рис. 6) в осадке помимо дендритов появляются одиночные кристаллы нитрата калия. При этом длина кристаллов уменьшается до 25–50 мкм (средняя длина – 40 мкм), а ширина – до 10–30 мкм (средняя ширина – 20 мкм). Однако при уве-

личении скорости вращения мешалки до 200 об/мин (рис. 7) размер получаемых кристаллов возрастает до 35–50 мкм (средняя длина – 45 мкм), ширина до 10–35 мкм (средняя ширина – 25 мкм), что, вероятно, связано со снижением пересыщения в растворе за счет более интенсивного перемешивания.

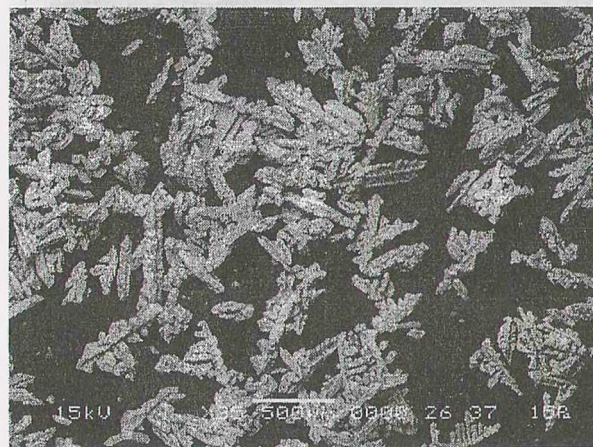


Рис. 5. Микрофотографии нитрата калия, полученного при скорости вращения мешалки 60 об/мин (скорость охлаждения – 4 град/мин)

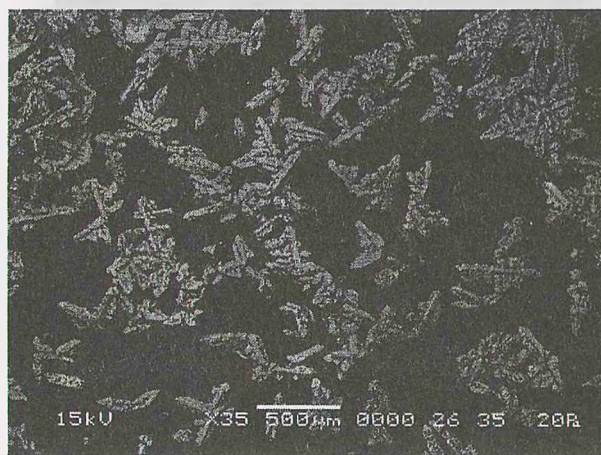


Рис. 6. Микрофотографии нитрата калия, полученного при скорости вращения мешалки 100 об/мин (скорость охлаждения – 4 град/мин)

Данное предположение подтверждается тем, что при дальнейшем увеличении скорости вращения мешалки до 600 об/мин количество дендритов в осадке значительно уменьшается, а вместо них наблюдается появление и рост монокристаллов нитрата калия в виде отдельных призматических игл (рис. 8), что ведет к увеличению размера получаемых кристаллов: длина – от 50 до 100 мкм (средняя длина 65 мкм); ширина – от 10 до 55 мкм (средняя ширина – 30 мкм).

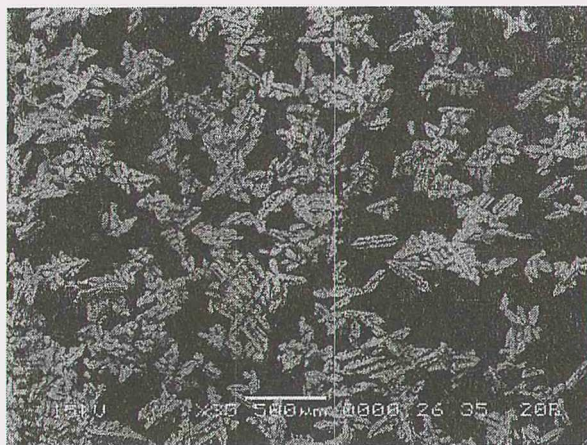


Рис. 7. Микрофотографии нитрата калия, полученного при скорости вращения мешалки 200 об/мин (скорость охлаждения – 4 град/мин)



Рис. 8. Микрофотографии нитрата калия, полученного при скорости вращения мешалки 600 об/мин (скорость охлаждения – 4 град/мин)

Таким образом, выполненные исследования показали, что при кристаллизации нитрата калия из растворов, содержащих в своем составе карбамид, процесс кристаллизации можно осуществлять в непрерывном режиме с быстрым охлаждением раствора. Однако в этом случае для получения крупнокристаллического продукта с высокой долей монокристаллов нитрата калия необходимо интенсивное перемешивание раствора, что обеспечивает снижение влияния пере-сыщения.

Установлено, что наличие в составе исходного раствора КАС карбамида, обладающего сильным высаливающим действием по отношению к нитрату калия, ведет к быстрому пере-сыщению, способствующему массовой кристаллизации и образованию дендритных форм кристаллов.

Литература

1. Воробьев Н. И., Дормешкин О. Б., Новик Д. М. Исследование влияния карбамида на процесс получения нитрата калия конверсионным методом // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – Мн., 2002. – Вып. X. – С.151–158.
2. Влияние карбамида на растворимость в системе $K^+, NH_4^+ // Cl^-, NO_3^- - H_2O$ / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев, Д. М. Новик, Г. Х. Черчес // Весці Нац. акад. навук. Сер. хім. навук. – 2004. – № 3.