

2. Равич М.И., Попова З.В. Поле твердых растворов фосфатов калия и аммония в водной взаимной системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$  при  $0^\circ\text{C}$  // ИСФХА АН СССР. – 1941. Т.14. – С. 373 – 386.

3. Зворыкин А.Я., Перельман Ф.М. Физико-химические основы метода производства нового вида бесхлорных концентрированных удобрений // ЖНХ. – 1956. Т.1. №7. – С. 1523 – 1532.

4. Кононов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. – М.: Химия, 1988. – 320 с.

5. Гаврилюк Н.И. Получение аммофоса с пониженным содержанием фтора на базе фосфоритов Каратау: Дис. ... канд. техн. наук. – Минск, 1984. – 206 с.

УДК 661.833

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБАМИДА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА КАЛИЯ КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

In this article the influents of urea on potassium nitrate production process by conversion method have been investigated.

Анализ рынка минеральных удобрений показывает, что в настоящее время большим спросом среди потребителей пользуется нитрат калия. Это обусловлено тем, что данное удобрение является концентрированным, комплексным НК удобрением, не содержащим в своем составе хлора. Кроме того, удобрение является полностью водорастворимым, физиологически нейтральным. Все это предопределило широкое применение нитрата калия при выращивании сельскохозяйственных культур в тепличных хозяйствах по современным агротехнологиям.

Несмотря на очевидную перспективность и ценность, производство данного вида удобрения в Республике Беларусь отсутствует, что объясняется, в свою очередь, отсутствием производства гидроксида либо карбоната калия, являющихся исходным сырьем для получения нитрата калия по известным технологиям.

Анализ литературных данных о способах получения нитрата калия позволяет сделать вывод, что наибольший интерес для условий Республики Беларусь представляют конверсионные методы, основанные на реакциях обменного разложения между различными нитратами и хлоридом калия. В качестве нитратов предлагается использование нитратов натрия, кальция, аммония (аммонийной селитры).

Обменное разложение между хлористым калием и нитратом аммония протекает по реакции:



Ранее авторами был выполнен цикл исследований процесса конверсии в четырехкомпонентной взаимной водной системе  $\text{K}, \text{NH}_4 // \text{NO}_3, \text{Cl}$ , в результате чего определен оптимальный режим проведения конверсионного процесса получения нитрата калия на основе растворов аммонийной селитры и хлорида калия (концентрация раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 50%, норма расхода  $\text{KCl}$  – 50% от стехиометрической, температура конверсии  $60^\circ\text{C}$ , температура кристаллизации  $\text{KNO}_3$  –  $20^\circ\text{C}$ ) [1,2]. В ходе конверсии наряду с основным продуктом – нитратом калия – образуется значительное количество маточного конверсионного раствора, содержащего хлористый аммоний, а также

нитраты калия и аммония. Суммарное содержание питательных элементов в этом растворе составляет 20–21%, а соотношение  $N:K_2O = 1,7:1,0$ . С целью организации безотходного технологического цикла было предложено донасыщать маточные растворы карбамидом и использовать их в качестве жидких НК удобрений. После донасыщения карбамидом суммарное содержание питательных элементов в маточных растворах достигало 30–31%, а соотношение  $N:K_2O = 6,0:1,0$ .

Введение карбамида в раствор может осуществляться либо перед конверсией, либо после нее. При добавлении карбамида в исходный раствор нитрата аммония суммарное содержание растворенных веществ возрастает, а это может оказать существенное влияние непосредственно на сам процесс конверсии и выход продукта.

В связи с вышеизложенным, основной задачей исследований, представленных авторами, явилось изучение влияния карбамида на процесс конверсии нитрата аммония хлористым калием.

Постановка таких исследований приобретает особую актуальность в связи с тем, что существовавшее на ПО «Азот» производство аммонийной селитры в настоящее время перепрофилировано на выпуск жидкого азотсодержащего удобрения марки КАС. Это удобрение содержит от 28 до 32% азота, причем часть азота присутствует в виде нитрата аммония, а часть – в виде карбамида. Так, в удобрении марки КАС-32 содержание нитрата аммония составляет 44,5 мас. дол.%, а карбамида – 35 мас. дол.%

Наличие значительной части азота в КАС в виде нитрата аммония позволяет рассматривать данное удобрение в качестве возможного исходного нитратсодержащего компонента для получения нитрата калия конверсионным методом. В то же время наличие в составе КАС карбамида, образующего аддукты не только с солями, но и с минеральными кислотами, позволяет предположить, что конверсионный процесс получения нитрата калия на базе растворов КАС будет значительно отличаться от ранее изученного процесса на базе растворов аммонийной селитры.

Поэтому еще одной задачей настоящих исследований явилось установление возможности использования растворов КАС в качестве нитратсодержащего компонента при получении нитрата калия по конверсионной безотходной технологии.

Для изучения влияния карбамида на процесс конверсии было выполнено две серии экспериментов. В первой серии использовали растворы аммонийной селитры с концентрацией 44,5%, соответствующей содержанию  $NH_4NO_3$  в жидком азотном удобрении КАС-32. Норма расхода  $KCl$  в этой серии составляла 40% от стехиометрической, так как при более низкой кристаллизации нитрата калия при охлаждении до  $20^{\circ}C$  не происходило. Во второй серии опытов концентрация растворов  $NH_4NO_3$  составляла 50%, а норма расхода  $KCl$  – 50% от стехиометрической, что соответствовало установленному нами ранее оптимальному режиму получения  $KNO_3$  из чистых растворов нитрата аммония [1, 2]. Концентрацию карбамида в растворах изменяли от 0 до 30%. Методика эксперимента заключалась в следующем. В термостатируемый реактор помещали определенную навеску (100 г) раствора нитрата аммония, содержащую различное количество карбамида (см. табл.1). Растворы термостатировали при температуре  $60^{\circ}C$ . Далее при постоянном перемешивании в раствор вводили твердый хлорид калия в количестве 40% от стехиометрической нормы при использовании растворов нитрата аммония концентрацией 44,5% и 50% при использовании растворов концентрацией 50%, рассчитанной по уравнению реакции (1).

Образующуюся суспензию либо раствор (в зависимости от дозы введенного  $KCl$ ) перемешивали в течение заданного промежутка времени, необходимого для протекания

процесса конверсии, и охлаждали до температуры 20°C с постоянной скоростью, равной 2°C в минуту.

Выбор конечной температуры охлаждения определяется тем, что охлаждение до более низких температур хотя и позволит повысить выход продукта, но потребует в промышленных условиях применения специального холодильного оборудования. Полученная суспензия выдерживалась в термостате при 20°C в течение часа и расфилтровывалась. На основании данных химического анализа рассчитывали вещественный состав жидкой и твердой фаз.

Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1–2.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что введение карбамида в исходный раствор на стадии конверсии обеспечивает увеличение как общего количества получаемого продукта, так и выхода продукта по калию с 27% до 44,1–72,0%. Причем, как видно из рис. 1, 2, эта зависимость носит линейный характер. Однако при введении карбамида существенно возрастает и содержание хлор-иона в продукте, что является негативным фактором. Зависимость содержания хлора-иона в продукте от количества введенного карбамида носит более сложный характер. При использовании раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 44,5% и норме  $\text{KCl}$ , равной 40% от стехиометрической, с увеличением концентрации карбамида до 20% содержание хлор-иона в продукте возрастает незначительно от 0,93 до 1,6%, а соответствующая кривая 1 на рис. 1 имеет на этом интервале пологий участок.

Таблица 1

Химический состав осадков, полученных при конверсии растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  хлористым калием при различном содержании карбамида

Концентрация $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , %	Концентрация $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , %	Колич. $\text{KCl}$ от стехиометрии, %	Масса осадка, г	Содержание компонентов (в пересчете на сухое вещество), %					Выход по $\text{K}$ , %
				$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	
0	44,5	40	7,8	33,2	0,93	5,3	60,4	–	27,0
10	44,5	40	13,85	29,4	1,5	2,4	57,2	2,7	44,1
20	44,5	40	18,7	28,7	1,6	4,3	54,7	4,2	58,1
30	44,5	40	28,6	23,5	7,8	6,04	45,5	12,0	72,0
0	50	50	19,4	32,0	3,9	3,8	62,1	–	47,5
5	50	50	25,8	27,9	7,5	5,2	56,2	5,6	53,4
10	50	50	26,5	28,9	7,6	6,7	50,7	9,6	58,8
15	50	50	31,8	26,6	9,1	7,0	49,5	11,4	65,0

При дальнейшем повышении концентрации карбамида свыше 20% содержание хлора в продукте резко возрастает до 7,8%. При использовании в качестве исходного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 50% и норме  $\text{KCl}$  50% от стехиометрической (рис. 2) уже при введении 5% карбамида происходит резкое возрастание содержания хлора в осадке. Это обусловлено существенным снижением растворимости хлорида аммония в присутствии карбамида в области высоких концентраций и как следствие, выпадением его в твердую фазу в свободном виде или в виде аддукта  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ .

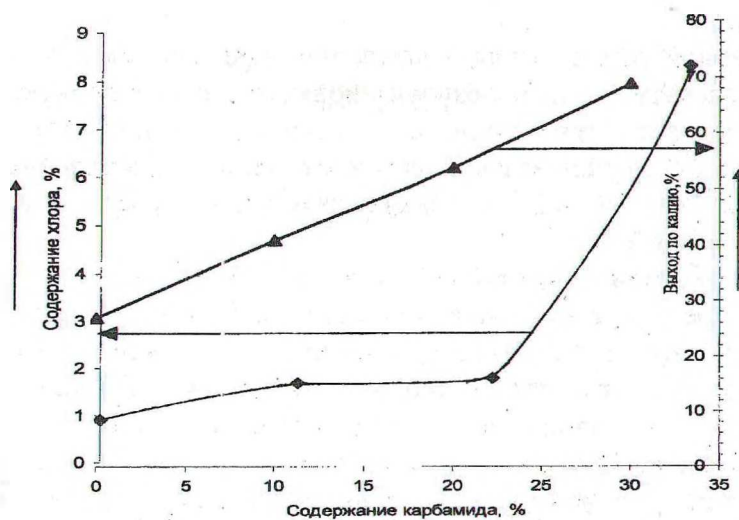


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания хлора и выхода продукта по калию от концентрации введенного карбамида (при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  44,5 мас. % и норме  $\text{KCl}$  40%)

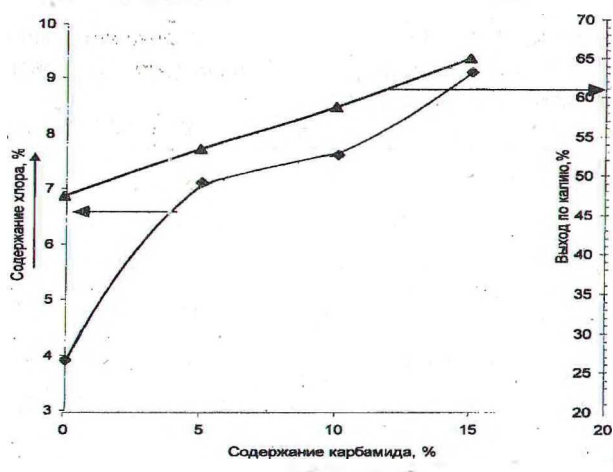


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания хлора и выхода продукта по калию от концентрации введенного карбамида (при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  50 мас. % и норме  $\text{KCl}$  50%)

Результаты исследований возможности использования растворов КАС в качестве нитратсодержащего компонента при конверсионном получении нитрата калия, а также влияния состава и соотношения исходных реагентов на выход и состав продукта представлены в табл. 2, 3 и на рис. 3, 4. Исследования проводились по методике, описанной ранее. В качестве исходных использовали два типа растворов – КАС-28 и КАС-32.

Таблица 2

Условия проведения и состав осадков, полученных при конверсии растворов  
КАС хлористым калием

Марка КАС	Количество КСl, % от стехиометрии	Масса осадка	Содержание компонентов, мас. %, в пересчете на сухое вещество					Выход по К, %
			K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
КАС-28	20	4,2	36,1	1,1	2,4	59,6	10,2	31,3
КАС-28	25	10,3	35,7	4,8	4,2	52,2	13,5	45,5
КАС-28	30	17,3	21,8	8,7	6,7	44,6	21,2	52,2
КАС-28	40	20,5	16,3	12,2	9,02	34,5	27,5	62,2
КАС-32	20	6,1	27,9	0,48	3,3	61,0	11,4	38,4
КАС-32	25	12,5	21,9	4,8	5,3	49,5	13,7	50,0
КАС-32	30	19,7	20,8	8,3	6,4	44,9	18,4	60,8
КАС-32	40	45,3	16,03	10,9	9,4	34,2	29,6	73,1

Таблица 3

Состав маточных растворов, полученных при конверсии растворов  
КАС хлористым калием

Марка КАС	Количество КСl, % от стехиометрии	Масса маточника, г	Состав маточника, %					Содержание азота, %
			K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
КАС-28	20	105,3	1,7	3,6	7,1	28,0	28,9	24,6
КАС-28	25	100,7	2,7	3,7	6,6	26,3	28,8	24,4
КАС-28	30	96,2	3,3	5,2	6,2	25,8	28,4	24,2
КАС-28	40	83,2	3,5	6,1	5,8	25,2	26,2	23,5
КАС-32	20	102,6	2,6	4,0	9,5	30,7	33,2	30,1
КАС-32	25	98,5	2,4	4,7	9,4	28,7	33,8	29,8
КАС-32	30	93,4	3,0	5,6	9,4	28,3	33,8	29,1
КАС-32	40	73,4	3,4	5,9	8,2	27,9	30,6	28,0

Из полученных результатов видно, что с увеличением нормы КСl от 20 до 40% от стехиометрического количества, масса полученного продукта и выход по калию возрастают с 31,3–38,4 до 62,2–73,1%. Причем при использовании КАС-32 увеличение выхода по калию происходит более интенсивно по сравнению с КАС-28 (рис. 3), что связано с большим пересыщением системы. Так, при использовании КАС-28 и норме КСl 30% от стехиометрической, выход по калию составляет 52,2%, в то время как при использовании КАС-32 он возрастает уже до 60,8%. Однако помимо положительного эффекта увеличения выхода продукта, наблюдается повышение содержания хлор-ионов в осадке, что является нежелательным. Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что с увеличением нормы КСl с 20 до 40% от стехиометрической содержание хлора в осадке при использовании КАС-28 возрастает с 1,1 до 11,0%, а при использовании КАС-32 – с 0,5 до 10,9%, одновременно с ростом содержания хлора в осадке также возрастает содержание карбамида, что свидетельствует о кристаллизации не чистого хлорида аммония, а аддукта CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·NH<sub>4</sub>Cl.

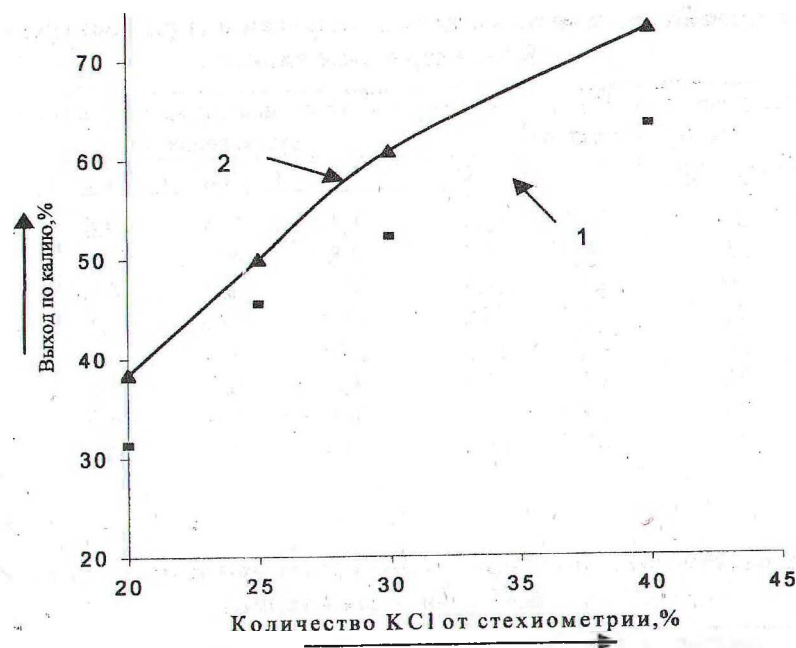


Рис. 3. Зависимость выхода продукта по калию от нормы введенного KCl:  
1 – KAC-28; 2 – KAC-32

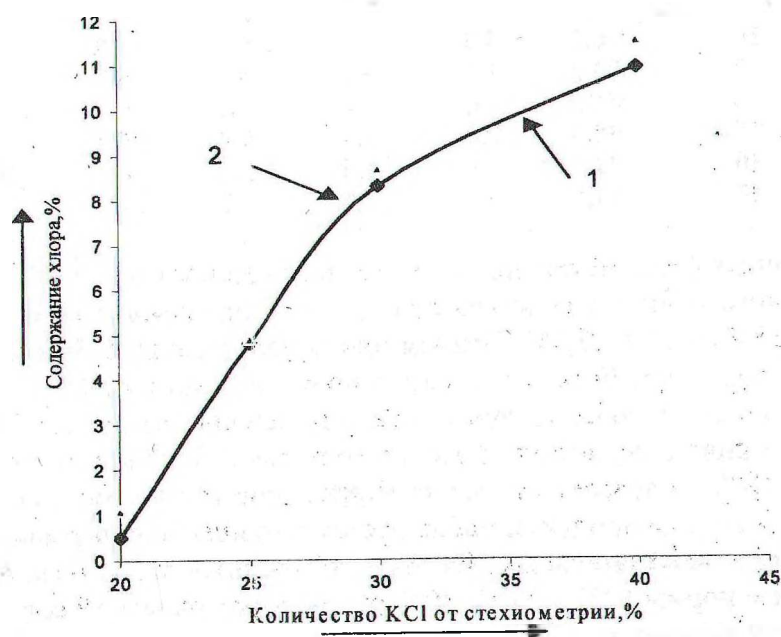


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания хлора в продукте от нормы введенного KCl:  
1 – KAC-32; 2 – KAC-28

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 4 показывает, что при использовании различных типов KAC увеличение содержания хлор-иона в осадке происходит практически одинаково. Так, при одинаковой норме хлорида калия, равной 30%, содержание хлор-иона в осадке, полученном с использованием раствора KAC-28, составляет 8,7%, а при ис-

пользовании КАС-32 – 8,3%. Оптимальной стехиометрической нормой KCl, по нашему мнению, является норма, равная 25%, а в качестве исходного раствора предпочтительнее использование КАС-32.

Как неоднократно отмечалось ранее, основным негативным фактором проведения процесса конверсии является высокое остаточное содержание хлора в продукте, что не позволяет рекомендовать его в качестве бесхлорного комплексного удобрения. Поэтому нами были выполнены исследования возможности повышения качества продукта за счет снижения остаточного содержания хлора. Основными технологическими приемами, обеспечивающими снижение содержания примесей в кристаллических осадках, являются их перекристаллизация либо промежуточная отмывка влажного осадка на стадии фильтрации. Проведение перекристаллизации является эффективным технологическим приемом удаления гетерогенных нерастворимых примесей, поэтому его применение для удаления примесей хлора не целесообразно.

В связи с этим авторами была изучена возможность отмывки осадка от хлор-иона. Исходный осадок содержал 21,9%  $K^+$ , 5,3%  $NH_4^+$  и 4,8% Cl. Критериями выбора вида промывных растворов являлись: возможность утилизации образующихся после промывки растворов в качестве продукта либо их возврата в технологический процесс; минимальные потери осадка при отмывке; высокая эффективность отмывки хлор-иона.

Таблица 4

## Результаты отмывки производственного осадка

Промывной раствор	Масса промывного раствора, % от массы осадка	Влажность, %	Состав осадка после промывки, %					Потеря массы осадка после промывки, %
			$K^+$ , %	$NH_4^+$ , %	Cl, %	$NO_3^-$ , %	$CO(NH_2)_2$	
КАС-32	100	7,6	24,8	4,0	0,43	53,7	10,23	27,3
КАС-32	78	7,8	26,8	6,3	0,42	54,9	16,3	23,7
Вода	78	9,6	33,2	2,1	0,31	60,4	1,3	53,9

Как видно из представленных в табл. 4 данных, содержание хлора в осадке в результате отмывки снизилось с 4,7 до 0,31–0,43%. Это обусловлено вытеснением из осадка остаточного количества маточного раствора и замещением его на раствор КАС либо воду, а также растворением хлористого аммония. При промывке отмечено частичное растворение осадка, что приводит к снижению выхода основного продукта. Потеря массы осадка при промывке раствором КАС составила от 23,7 до 27,3%, а при промывке водой – 53,9%. Этот факт является негативным. Однако в случае использования для промывки растворов КАС частичное растворение производственного осадка не приведет к ухудшению технологических показателей процесса, поскольку предполагается полный возврат промывных растворов на начальную стадию конверсии.

Одной из главных проблем, препятствующих внедрению конверсионных процессов получения нитрата калия и чистых растворов нитрата аммония, является образование большого количества маточных растворов с низким содержанием азота, что затрудняет их использование. В то же время из данных, представленных в табл. 3, видно, что маточные растворы, полученные после конверсии растворов КАС-32 хлоридом калия, содержат от 28,0 до 30,1% N, что позволяет использовать их как самостоятельное жидкое комплексное удобрение типа КАС-К, содержащее в своем составе дополнительно от 2,0 до 3,4% калия. Однако температура кристаллизации данных растворов составила 20<sup>0</sup>С, что обуславливает их применение только в летний период.

Для снижения температуры кристаллизации предлагается понизить содержание азота до 26–28% путем разбавления маточных растворов водой. Это обеспечивает снижение температуры кристаллизации до –10 С при суммарном содержании питательных веществ в получаемых ЖКУ от 28 до 30% (см. табл. 5).

Таблица 5

## Состав и свойства ЖКУ на основе конверсионных маточных растворов

Марка ЖКУ N: K <sub>2</sub> O	Суммарное содержание питательных веществ (K <sub>2</sub> O+N), %	Температура кристаллизации, °С
30–2,9	32,7	+20
28–2,7	30,4	–3
26–2,5	28,2	–10

Полученные ЖКУ близки по составу к производимым ЖКУ типа КАС, но помимо азота содержат в своем составе калий.

Таким образом, в результате выполненных исследований изучено влияние карбамида на конверсию нитрата аммония хлоридом калия. Установлено, что введение карбамида обеспечивает существенное повышение как суммарного выхода продукта, так и выхода продукта по калию с 27 до 44,1–72,0%. Однако увеличение количества вводимого карбамида значительно снижает растворимость присутствующих в конверсионных растворах солей, в частности хлористого аммония, что приводит к резкому повышению содержания в продукте примесей хлора. Особенно интенсивно увеличение содержания хлора в продукте происходит при повышении исходной концентрации растворов нитрата аммония и нормы вводимого хлористого калия. Введение дополнительной стадии отмычки производимого осадка обеспечивает снижение остаточного содержания хлора до 0,31–0,4%. Происходящая при этом частичная потеря производимого осадка с промывными водами не приведет к ухудшению технико-экономических показателей процесса, поскольку предполагается возврат всего количества промывных вод на начальную стадию конверсии. Доказана возможность использования в качестве исходных нитратсодержащих растворов для получения нитрата калия конверсионным методом жидких азотных удобрений типа КАС. Образующиеся конверсионные растворы предполагается использовать в качестве жидких комплексных удобрений типа КАС-К с суммарным содержанием питательных веществ от 28 до 30%, что обуславливает возможность создания безотходной технологии получения нитрата калия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Новик Д.М. Исследование процесса получения нитрата калия конверсионным методом // Вестн Акад. наук РБ. – Мн., 2002. – № 3. – С. 108–116.
2. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Новик Д.М. Получение новых видов комплексных водорастворимых бесхлорных удобрений на базе отечественного сырья // Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов: Межд. научно-технич. конфер. – Мн.: БГТУ, 2001. – С.249–253.