

УДК 631.83

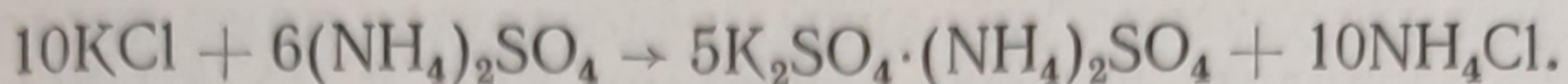
И. И. Гончарик, Х. М. Александрович

**КОНВЕРСИЯ ХЛОРИДА КАЛИЯ И СУЛЬФАТА АММОНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ МОЧЕВИНЫ**

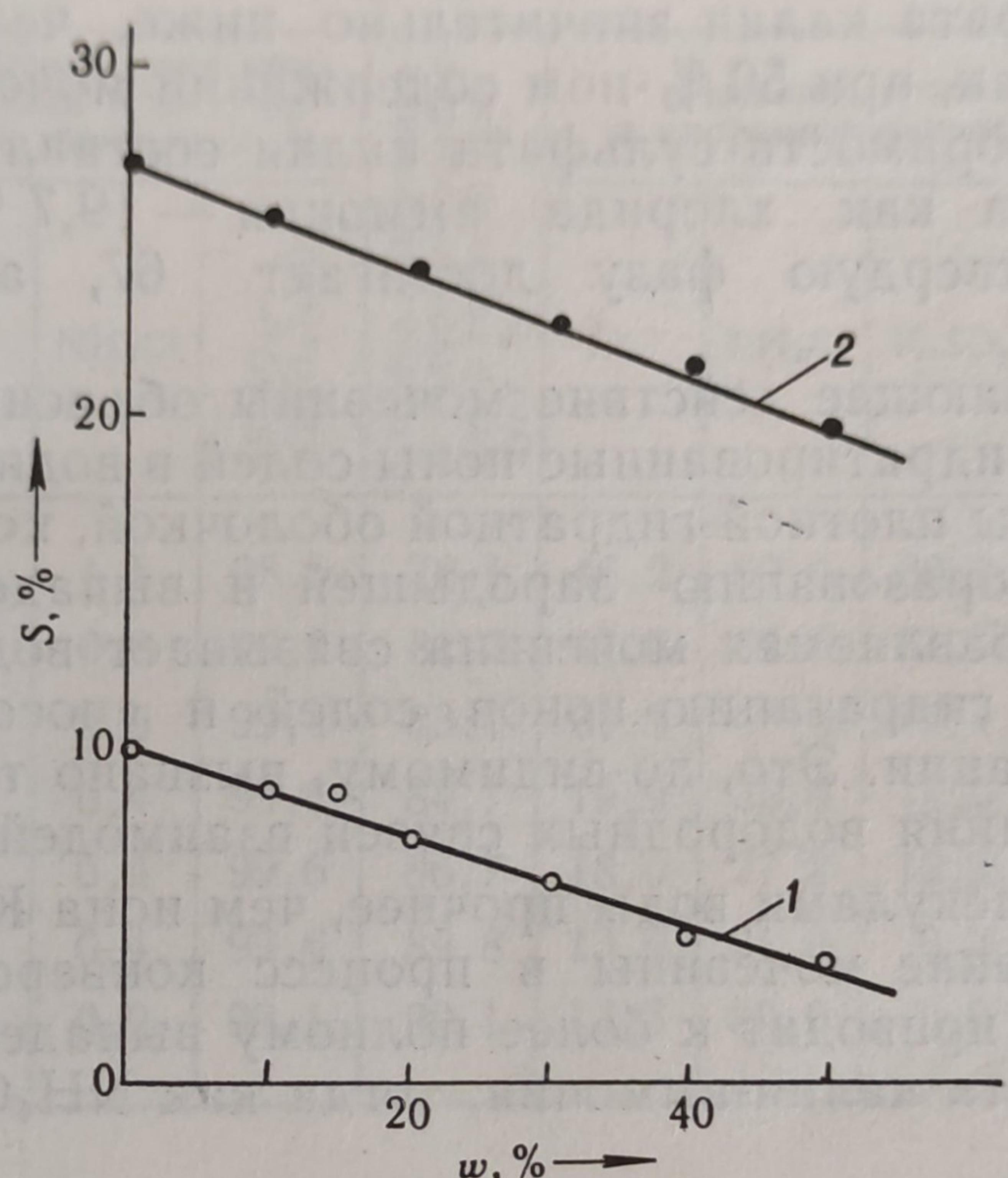
Эффективным способом получения бесхлорных калийных удобрений является конверсия хлорида калия сульфатсодержащими солями в их растворе.

При конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ бесхлорное калийное

удобрение получается в виде двойной соли сульфата калия-аммония ($5\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) по реакции [1]



Когда эта реакция проводится в растворе указанных солей, выход сульфата калия-аммония составляет только 77—80 %. Известно [2, 3], что если данный процесс осуществлять в растворах с добавками некоторых органических растворителей, например ацетона, спиртов, диметилформамида, сдвигающих положение эвтонической точки в системе $\text{K}, \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$, то выход бес-



Растворимость K_2SO_4 (1) и NH_4Cl (2) в присутствии мочевины при 20°C

хлорного калийного удобрения в готовый продукт может быть увеличен до 90—95 %. Однако использование этих растворителей имеет ряд недостатков: в полученном продукте сульфата калия-аммония значительна массовая доля ионов хлора (4—5 %); технологический процесс осложняется в связи с необходимостью регенерации органического растворителя; образуется побочный продукт — хлорид аммония, который является низкокачественным удобрением и находит весьма ограниченное применение

из-за высокой физиологической кислотности и большого содержания хлора.

Для устранения указанных недостатков нами предложено проводить процесс конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ в растворе мочевины. С целью обоснования возможности применения мочевины в качестве реагента, способствующего расширению поля кристаллизации сульфата калия-аммония и изменению кристаллизации других солей в системе $K, NH_4||Cl, SO_4—H_2O$, изучено изменение растворимости S K_2SO_4 и NH_4Cl в зависимости от массовой доли ω ее в растворе (см. рисунок). Экспериментальные данные показали, что в присутствии мочевины растворимость сульфата калия значительно ниже, чем хлорида аммония. Так, при 50 %-ном содержании мочевины в системе растворимость сульфата калия составляет только 3,7 %, тогда как хлорида аммония — 19,7 %. Выход K_2SO_4 в твердую фазу достигает 67, а NH_4Cl — лишь 23 %.

Высаливающее действие мочевины объясняется тем, что высокогидратированные ионы солей в водном растворе окружены плотной гидратной оболочкой, которая препятствует образованию зародышей и выпадению их в осадок. Добавляемая мочевина связывает воду, снижая тем самым гидратацию ионов солей и способствуя их кристаллизации. Это, по-видимому, вызвано тем, что из-за образования водородных связей взаимодействие иона NH_4^+ с молекулами воды прочнее, чем иона K^+ [4]. Поэтому введение мочевины в процесс конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ приводит к более полному выпадению в осадок сульфата калия-аммония, тогда как NH_4Cl остается в растворе.

Опыты по конверсии хлорида калия и сульфата аммония в растворе мочевины проводили следующим образом. К растворам исходных солей KCl и $(NH_4)_2SO_4$, взятых в стехиометрическом соотношении, добавляли определенное количество мочевины. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин при температуре 20 °C. В результате конверсии солей в растворе образовалась твердая фаза, представленная сульфатом калия-аммония. Ее отделяли от раствора фильтрованием и промывали на фильтре. Снятый с фильтра осадок высушивали при 100—110 °C. Фильтрат, содержащий хлорид аммония, мочевину и незначительное количество сульфата калия-аммония, подвергали выпариванию до удаления 60—

70 % воды, после чего охлаждали до комнатной температуры. При этом из раствора выкристаллизовывались соли, представленные смесью солей — хлорида аммония, сульфата калия-аммония и мочевины. После их разделения на фильтре полученный фильтрат объединяли с очередной порцией раствора, выделенного после отделения сульфата калия-аммония, и подвергали выпариванию.

Процесс конверсии изучали при различном расходе мочевины. Экспериментальные данные (см. таблицу)

Таблица
Конверсия хлорида калия сульфатом аммония в растворе мочевины

Молярное соотношение мочевины и сульфата аммония	Массовая доля компонентов в бесхлорном удобрении, %			Степень извлечения бесхлорного удобрения в готовый продукт, %	Массовая доля компонентов в хлорсодержащем удобрении, %				
	Cl ⁻	NH ₄ Cl	5K ₂ SO ₄ × (NH ₄) ₂ SO ₄		Cl ⁻	NH ₄ Cl	K ₂ SO ₄	CO(NH ₂) ₂	Сумма питательных веществ
—	1,0	1,5	98,5	78,1	46,2	69,6	30,4	—	34,6
1:1	0,5	0,8	99,2	81,2	42,8	64,5	31,1	4,4	35,8
2:1	0,4	0,6	99,4	83,1	31,2	47,0	16,4	36,6	38,3
3:1	0,3	0,4	99,6	84,7	19,9	30,0	12,0	58,0	41,5
4:1	0,3	0,4	99,6	86,7	18,0	27,2	12,2	60,6	42,1
5:1	0,3	0,4	99,6	89,8	13,9	21,0	9,3	69,3	42,6
6:1	0,6	0,9	99,1	90,1	13,3	20,0	9,0	71,0	43,3

свидетельствуют о том, что с увеличением содержания мочевины в растворе резко повышается качество и основного продукта — сульфата калия-аммония, и побочного. Так, в результате конверсии без добавок мочевины степень извлечения бесхлорного калийного удобрения в основной продукт составляет 78 % при массовой доле хлора в нем 1,5 %, а с введением мочевины в молярном соотношении с сульфатом аммония, равном 3 : 1, сульфата калия-аммония извлекается до 87 %, доля же хлора снижается до 0,3 %.

После выпаривания фильтрата, который образуется в результате отделения сульфата калия-аммония, кристаллизуется осадок, содержащий 60,3 % мочевины, 27,2 %

хлорида аммония и 12 % сульфата калия-аммония. Этот продукт является хорошим комплексным удобрением: он содержит 42,1 % питательных веществ и только 18 % хлора, что в 3,7 раза меньше, чем в хлориде аммония, полученном при проведении процесса конверсии без добавки мочевины. Важной особенностью этого продукта является то, что физиологическая кислотность входящего в состав хлорида аммония подавлена благодаря наличию в нем мочевины. В связи с этим использование его в сельском хозяйстве в качестве удобрений не вызывает ограничений.

Таким образом, процесс конверсии сульфата аммония и хлорида калия целесообразно проводить при молярном соотношении мочевины и сульфата аммония, равном (3÷5) : 1. При таком соотношении солей степень извлечения сульфата калия-аммония в готовый продукт составляет 85—90 % от теоретически возможного, а содержание ионов хлора не превышает 0,3 %. При более низком содержании мочевины в растворе степень извлечения сульфата калия-аммония уменьшается, а в побочном продукте почти в 2 раза повышается количество хлорида аммония, что приводит к резкому снижению его качества. Увеличение расхода мочевины сверх оптимального соотношения существенно не увеличивает степень извлечения бесхлорного калийного удобрения в готовый продукт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршук Э. Ф., Гончарик И. И., Александрович Х. М., Кнак Т. Н. Получение бесхлорных калийных удобрений на базе KCl и фосфогипса Гомельского химзавода. 2. Конверсия KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1979.— № 6.— С. 78—81.
2. Гончарик И. И., Коршук Э. Ф., Александрович Х. М. Влияние некоторых органических растворителей на взаимодействие KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1981.— № 4.— С. 108—111.
3. А. с. 1247375 СССР, МКИ⁴ C 05 D 1/02. Способ получения бесхлорного калийного удобрения / В. Т. Орлова, И. И. Гончарик, И. Н. Лепешков, Х. М. Александрович (СССР).— № 3854141/23—26; Заявлено 13.02.85; Опубл. 30.07.86, Бюл. № 28.— 1 с.
4. Лященко А. К. Вопросы строения водных растворов электролитов. Сообщение 2. Объемные свойства растворов и их структура // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук.— 1975.— № 12.— С. 2631—2638.