

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТА И НИТРИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ КОНВЕРСИИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ НИТРАТОМ И НИТРИТОМ КАЛЬЦИЯ

Рузиева Зулфия Тогматовна

канд. техн. наук, доцент Каршинского инженерно-экономического института,
Республика Узбекистан г. Карши
E-mail: e-maildoc.zulfiya@mail.ru

Самадов Низомитдин Сайджонович

канд. техн. наук, доцент Шахрисабзского филиала Ташкентского химико- технологического института,
Республика Узбекистан г. Шахрисабз

Бобкулова Феруза Шералиевна

ассистент Шахрисабзского филиала Ташкентского химико- технологического института,
Республика Узбекистан г. Шахрисабз
E-mail: boboqulovaferuza8@gmail.com

PRODUCTION OF SODIUM NITRATE AND SODIUM NITRITE BASED ON CONVERSION IN THE WATER MEDIUM OF SODIUM SULPHATE NITRATE AND CALCIUM NITRITE.

Ruzieva Zulfiya

Cand. tech. sciences, associate professor of the Karshi Engineering-Economic Institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

Samadov Nizomitdin

Cand. tech. sciences, associate professor of the Shakhrisabz branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Shakhrisabz

Feruza Bobkulova

Assistant to the Shakhrisabz branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Shakhrisabz

АННОТАЦИЯ

В республике осуществляется освоение природных ресурсов, их комплексное использование и создание конкурентоспособных, импортозамещающих продуктов на базе местных сырьевых ресурсов. К таким важным химическим продуктам относятся нитриты, нитраты натрия и кальция, потребность в которых неуклонно растет в связи с развитием отраслей народного хозяйства, потребляющих нитрит-нитратные соли натрия и кальция.

ABSTRACT

The Republic is the development of natural resources, their integrated use and the creation of competitive, import-substituting products based on local raw materials. Such important chemical products include nitrites, sodium and calcium nitrates, the need for which is growing steadily in connection with the development of the national economy consuming nitrite - nitrate salts of sodium and calcium.

Ключевые слова: терmostатирование, импортозамещающий, десятиводный сульфат натрия, мираблит.

Keywords: thermostating, import substituting, ten-sodium sulfate, mirabilite.

В республике достигнуты высокие результаты научных исследований по развитию технологии переработки азотсодержащих сырьевых источников и обеспечению промышленности натрийсодержащими соединениями. В третьем направлении стратегии развития Республики Узбекистан на 2017–2021 годы отмечены важные задачи, направленные на опережающее «развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью

на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В связи с этим разработка технологии переработки мираблита, известняка и оксидов азота и получения нитрат-нитрит натрия и кальция приобретает очень важное значение [6].

Данное в статье исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным

направлениям Республики Узбекистан в 2017–2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017–2021 годы», № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по усиленному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере [3].

Каждый из природных минеральных сырьевых ресурсов является уникальным и имеет специфический характер, а их составы сильно отличаются один от другого. Это требует для каждого вида минерального сырья отдельных научных и технологических подходов, экономически оправданных путей переработки.

Одним из главных направлений экономического развития Узбекистана является освоение природных ресурсов, их комплексное использование и создание конкурентоспособных, импортозамещающих продуктов на базе местных сырьевых ресурсов.

К таким важным химическим продуктам относятся нитриты, нитраты натрия и кальция, потребность в которых неуклонно растет в связи с развитием отраслей народного хозяйства, потребляющих нитрит-нитратные соли натрия и кальция.

Основные потребители нитрит-нитратных солей натрия и кальция — станко-машиностроительная, металлургическая, бумажная, резиновая, текстильная, фармацевтическая, пищевая промышленность, строительная индустрия, медицина и сельское хозяйство.

На некоторых азотнотуковых заводах имеются специальные установки для частичного поглощения выхлопных окислов азота растворами щелочей с получением минеральных удобрений в виде нитритов-нитратов натрия, калия или кальция. Получаемые при щелочном поглощении нитрит-нитратные растворы натрия или кальция перерабатываются соответственно в натриевую или калиевую селитру. Эти методы не получили широкого практического применения в связи с дорогоизнной щелочей натрия, калия и отсутствием систематизированных исследований.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование получения на основе местного сырья и нитрозного газа нитратных и нитритных солей натрия и кальция. Нитрит кальция является одним из основных исходных сырьевых материалов для производства нитрита натрия. Источником сырья для производства нитрита кальция и натрия были выбраны известняк Джаманской и мирабилит Тумрюкского месторождений, расположенных в Республике Каракалпакстан. Указанное сырье отличается дешевой добычей, так как разрабатывается открытым способом.

По разработанной технологии природный известняк подвергается обжигу с получением извести, из которой гашением получается известковое молоко. В дальнейшем за счет химического взаимодействия полученного известкового молока и оксидов азота (отходящих газов производства слабой азотной кислоты) получается смесь нитрита и нитрата кальция.

Полученный раствор подвергается выпарке и кристаллизации с выпадением в твердую фазу нитрита кальция. После отделения готового продукта — нитрита кальция маточный раствор нитрит-нитратного раствора кальция может использоваться в производстве стройматериалов. Нитрит натрия можно получить по двум вариантам: взаимодействием сульфата натрия с нитритом кальция или нитрит-нитратом кальция, образующегося после абсорбции нитрозных газов известковым молоком. По первому варианту нитрит кальция подвергается конверсии сульфатом натрия с получением раствора нитрита натрия и осадка сульфата кальция. По второму варианту для получения натриевых солей нитрит-нитратный раствор кальция подвергается конверсии сульфатом натрия с получением нитрит-нитратного раствора натрия. Полученный раствор подвергается выпарке и кристаллизации с выпадением в твердую фазу нитрита натрия. После отделения центрифугированием готового продукта — нитрита натрия маточный раствор нитрита натрия вновь возвращается на стадию выпарки (по первому варианту). Попутно полученный по обоим вариантам сульфат кальция может использоваться в качестве гипсового строительного материала.

Необходимо отметить, что для физико-химического обоснования и разработки технологии получения нитрит-нитратных солей натрия и кальция на основе нитрозных газов, известняка и сульфата натрия необходимо знание совместной растворимости нитратов, нитритов и сульфатов натрия и кальция в сложных водно-солевых системах. Изучение технологических параметров процесса получения предлагаемых нитрит-нитратных солей натрия и кальция необходимо для разработки технологии их производства.

В связи с отсутствием в литературе сведений по тройным системам нитрит кальция — сульфат кальция — вода и нитрит натрия — сульфат натрия — вода исследована их растворимость изотермическим методом при 25 °C [4].

Равновесие фаз в системах $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ — CaSO_4 — H_2O и NaNO_2 — Na_2SO_4 — H_2O при 25 °C устанавливалось при постоянном перемешивании и термостатировании соответственно через 1,5 и 1,0 суток. При количественном химическом анализе жидких и твердых фаз использовали общизвестные методы аналитической химии [3, 4, 2]. Полученные данные использовали для определения составов твердых фаз по Шрейнемакерсу [1, 5] и для построения изотермических диаграмм растворимости тройных систем нитрит кальция — сульфат кальция — вода и нитрит натрия — сульфат натрия — вода при 25 °C (рис. 1 и 2).

Диаграмма растворимости тройной системы нитрит натрия — сульфат натрия — вода при 25 °C характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации твердых фаз — нитрита натрия и десятиводного кристаллогидрата сульфата натрия (рис. 1). Ветвь кристаллизации нитрата натрия значительно больше, чем десятиводного сульфата натрия. Полученные данные показывают, что в изученной системе не происходит образования ни твердых растворов, ни новых химических соединений на основе исходных

компонентов. Особенность изотермы растворимости в том, что сульфат натрия оказывает высаливающее действие на нитрит натрия. Поэтому растворимость последнего в присутствии сульфата натрия понижается до эвтонической точки системы.

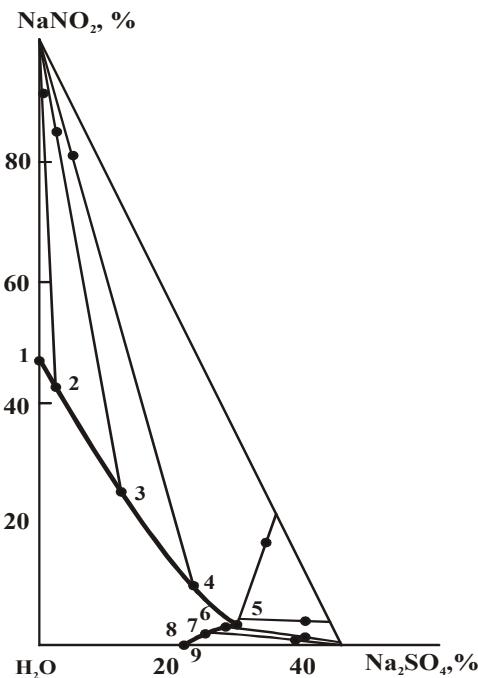


Рисунок 1. Диаграмма растворимости системы нитрит натрия — сульфат натрия — вода при 25 °C

Как следует из рис. 1, первоначальная растворимость нитрита натрия в воде при 25 °C равна 46,7%, а в присутствии 30,14–30,17% сульфата натрия этот показатель составляет лишь 2,96–3,01%.

Сульфат натрия в присутствии нитрита натрия при 25 °C повышает свою растворимость с 21,90 до 30,14–30,17%, то есть в изученной системе наблюдается высаливающее действие нитрита натрия на сульфат натрия.

В связи с этим эвтонический раствор системы обогащается сульфатом натрия при одновременном содержании нитрита натрия.

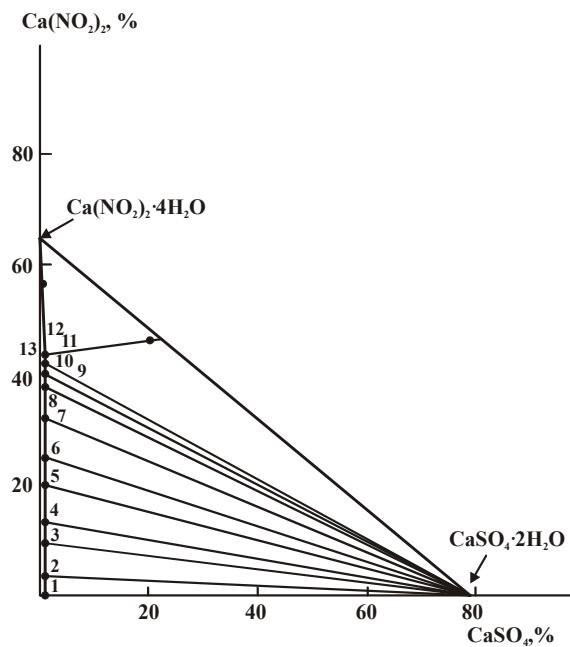


Рисунок 2. Диаграмма растворимости системы нитрит кальция — сульфат кальция — вода при 25 °C

На изотермической диаграмме растворимости тройной системы нитрит кальция — сульфат кальция — вода установлено наличие двух ветвей, отвечающих кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Ветвь кристаллизации двуводного сульфата кальция широкая и простирается до 44,23%-ного содержания нитрита кальция в растворе. Ветвь кристаллизации $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ очень узкая и соответствует интервалу 44,23–45,20%-ных концентрации нитрита кальция (табл. 1, 2).

Таблица 1.

Данные по растворимости в системе NaNO_2 — Na_2SO_4 — H_2O при 25 °C

№	Состав жидкой фазы, %			Состав влажного «остатка», %			Твердая фаза
	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	Na_2SO_4	H_2O	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	Na_2SO_4	H_2O	
1	46,70	—	53,30	96,3	—	3,7	NaNO_2
2	42,84	1,99	55,17	91,42	0,61	7,97	“ “ “ “
3	25,44	11,59	62,97	85,11	2,01	12,88	“ “ “ “
4	9,24	22,70	68,06	80,85	4,59	14,56	“ “ “ “
5	2,96	30,17	66,87	17,1	34,5	48,40	“ “ “ “
6	3,01	30,17	66,85	4,05	40,13	55,82	NaNO_2 $+ \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
7	2,75	28,45	68,80	0,81	39,2	59,99	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
8	1,61	25,62	72,77	0,49	39,66	59,85	“ “ “ “
9	—	21,90	78,10	—	43,61	56,39	“ “ “ “

Благодаря хорошей растворимости в данной системе нитрит кальция оказывает высаливающее действие на сульфат кальция, в результате чего раствор-

имость последнего по сравнению с его первоначальной растворимостью в воде понижается до эвтонической точки системы с 0,21 до 0,017%.

Таблица 2.

Данные по растворимости в тройной системе нитрит кальция — сульфат кальция — вода при 25 °C

№	Состав жидкой фазы, %			Состав влажного «остатка», %			Твердая фаза
	NaNO ₂	CaSO ₄	H ₂ O	NaNO ₂	CaSO ₄	H ₂ O	
1	—	0,210	99,790	—	75,09	24,91	CaSO ₄ ·2H ₂ O
2	3,07	0,161	96,769	1,02	65,60	33,38	“ “ “ “
3	8,76	0,123	91,117	1,62	64,10	34,28	“ “ “ “
4	13,45	0,105	86,445	2,51	66,40	31,09	“ “ “ “
5	19,26	0,086	80,654	3,96	65,55	30,49	“ “ “ “
6	25,17	0,073	74,757	4,13	68,01	27,86	“ “ “ “
7	32,06	0,061	67,879	5,55	66,71	27,74	“ “ “ “
8	38,19	0,048	61,792	6,45	68,04	25,51	“ “ “ “
9	40,36	0,032	59,608	7,15	65,47	27,38	“ “ “ “
10	42,12	0,025	57,855	7,93	64,11	27,96	“ “ “ “
11	44,23	0,017	55,753	46,39	19,94	33,67	Ca(NO ₂) ₂ ·4H ₂ O —CaSO ₄ ·2H ₂ O
12	45,01	0,015	54,975	56,85	0,08	43,07	Ca(NO ₂) ₂ ·4H ₂ O
13	45,20	—	54,800	61,44	—	38,56	“ “ “ “

Построена объемная диаграмма системы Ca(NO₃)₂—HNO₃—H₂O в виде функциональной зависимости pH = f(Ca(NO₃)₂—HNO₃—H₂O).

Получены новые сведения по растворимости и характеру твердых фаз в двух четверных взаимных системах 2Na⁺, Ca²⁺//2NO₂⁻ SO₄²⁻—H₂O; 2Na⁺, Ca²⁺//2NO₃⁻, SO₄²⁻—H₂O при 25 °C, обосновывавших процесс получения нитрит-нитрата натрия и кальция обменным разложением в водной среде нитрит-нитрата кальция сульфатом натрия (мирабилит). Построены их изотермические диаграммы растворимости.

Изучены закономерности процесса получения нитрит-нитрата натрия обменным разложением нитрит-нитрата кальция сульфатом натрия при различных технологических условиях.

Технологическая основа данных процессов базируется на физико-химических свойствах четверных систем 2Na⁺, Ca²⁺//SO₄²⁻, 2NO₃⁻—H₂O; 2Na⁺, Ca²⁺//SO₄²⁻, 2NO₂⁻—H₂O и их составляющих тройных систем. Сведения по этим четверным системам в литературе отсутствуют. В связи с этим для физико-химического обоснования процесса получения нитрата и нитрита натрия конверсией нитрата и нитрита кальция сульфатом натрия изучена растворимость в вышеуказанных четверных системах и отдельных составляющих тройных систем при 25 °C [7, 8]. Растворимость в четверной взаимной водной системе, состоящей из нитрата и сульфата натрия и кальция при 25 °C.

Четверная взаимная водная система 2Na⁺, Ca²⁺//2NO₃⁻, SO₄²⁻—H₂O, несмотря на ее теоретическую и практическую ценность, до сих пор не изучена. Данная система состоит из четырех бинарных и четырех тройных водных систем. Бинарные и тройные водные системы хорошо освещены в литературе для различных температур [4, 2].

Поэтому изучение четверной системы 2Na⁺, Ca²⁺//2NO₃⁻, SO₄²⁻—H₂O при 25 °C было ограничено

приготовлением лишь составов эвтонических растворов граневых тройных систем.

Равновесие в системе при 25 °C наступало при постоянном термостатировании и интенсивном перемешивании фаз через 1,5–2,0 суток. Система изучена определением 18 фигуративных точек (табл. 3). На основе полученных данных построена диаграмма состояния системы 2Na⁺, Ca²⁺//2NO₃⁻, SO₄²⁻—H₂O при 25 °C в равностороннем четырехугольнике (рис. 3).

Как видно из рис. 3, диаграмма состояния изученной системы характеризуется наличием шести полей кристаллизации солей, сходящихся в четырех изотермически нонвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз.

Первое поле, разграниченное точками I–III–IV, соответствует кристаллизации четырехводного нитрата кальция. Точка III является тройной и отвечает кристаллизации нитрата натрия, двуводного сульфата кальция и четырехводного нитрата кальция. Второе поле (между точками III–IV–VIII–IX) по объему площади занимает второе место и соответствует выделению нитрата кальция. Третье поле принадлежит соединению нитрата и сульфата натрия — NaNO₃·Na₂SO₄·H₂O, которое отделено от полей других солей точками VIII–IX–XI–XII–XIII. Поле четвертое (между точками XI–XII–XVII–XVIII) граничит с полями гипса — CaSO₄·2H₂O, мирабилита — Na₂SO₄·10H₂O, соединения NaNO₃·Na₂SO₄·H₂O и отвечает выпадению двойного соединения — Na₂SO₄·CaSO₄·2H₂O. Пятое поле в крайней части диаграммы, разграниченное точками XII–XIII–XVII–XVIII, принадлежит мирабилиту — Na₂SO₄·10H₂O.

Шестое поле, занимающее основную часть диаграммы, находится между тремя изотермически нонвариантными (III–VIII–XI) и двумя моновариантными (I–XVII) точками и указывает на кристаллизацию гипса — CaSO₄·2H₂O.

Таблица 3.

Данные по растворимости в системе 2Na^+ , Ca^{2+} // 2NO_3^- , SO_4^{2-} - H_2O при 25°C .

№	Состав жидкой фазы, %				Индексы		Твердая фаза	
	2NaNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Na_2SO_4	CaSO_4	H_2O	Ca^{2+}	2NO_3^-	H_2O
1.	—	58,25	—	0,012	41,738	1,0000	0,9997	6,5210
2.	50,13	48,23	—	0,260	46,380	0,9075	0,9941	7,8381
III.	8,80	42,84	—	0,340	48,020	0,8359	0,9921	8,4495
IV	10,46	51,58	—	—	37,96	0,8364	1,0000	5,6031
5	28,62	20,82	—	0,43	50,13	0,4359	0,9895	9,3219
6	46,15	1,28	—	0,48	52,09	0,0401	0,9875	10,2219
7	37,51	—	4,58	0,48	57,43	0,0136	0,8605	12,4316
VIII	30,72	—	8,47	0,45	60,36	0,0135	0,7416	13,7505
IX	30,43	—	8,91	—	60,66	—	0,7404	13,9276
10	26,53	—	11,24	0,43	61,80	0,0134	0,6545	14,3916
XI	22,57	—	14,36	0,43	62,64	0,0134	0,5601	14,6685
XII	22,14	—	14,78	0,36	62,72	0,0112	0,5495	14,6876
XIII	22,26	—	15,01	—	62,73	—	0,5533	14,7139
14	12,96	—	15,83	0,35	70,86	0,0135	0,4006	20,6715
15	9,74	—	17,73	0,30	72,23	0,01210	0,3108	21,7459
16	7,28	—	16,87	0,30	75,55	0,0136	0,2642	25,5916
XVII	—	—	18,37	0,24	81,39	0,0135	—	34,4514
XVIII	—	—	21,29	0,210	78,50	0,0101	—	28,7593

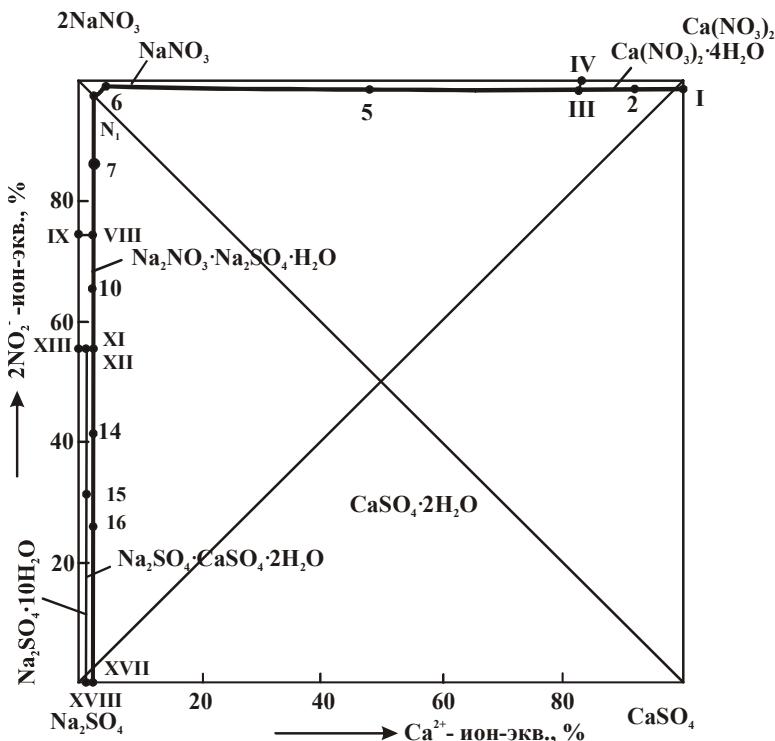


Рисунок 3. Диаграмма растворимости системы 2Na^+ , $\text{Ca}^{2+}/2\text{NO}_3^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C

Проведенными экспериментами выявлено, что оптимальными технологическими параметрами процесса конверсии нитрита кальция сульфатом натрия являются: температура — $35\text{--}40^\circ\text{C}$, концентрация оборотного раствора нитрита натрия $25,0\text{--}50,0\%$, соотношение Т:Ж = $1:2,5\div3,5$.

Изучены реологические свойства растворов нитрита и нитрата кальция и натрия в зависимости от температуры и концентрации. С увеличением концентрации растворов их плотность и вязкость увеличиваются, а с увеличением температуры значения этих свойств уменьшаются.

Таким образом, из результатов исследования систем NaNO_2 — CaSO_4 — H_2O и NaNO_3 — CaSO_4 —

H_2O при 25°C следует, что наибольшая растворимость сульфата кальция в системах наблюдается в присутствии соответственно $22,796$ и $25,176\%$ нитрита и нитрата натрия. Выше этих концентраций солей натрия в исследуемых системах имеет место обратно пропорциональная зависимость между растворимостью сульфата кальция и содержанием нитрита и нитрата натрия в растворах. Иными словами, чем выше концентрация нитрита и нитрата натрия в растворе, тем меньше растворимость сульфата кальция в растворе. Из этого вытекает, что в процессе выпарки $22,0\text{--}25,0\%-ных$ растворов нитрита и нитрата натрия, содержащего сульфат кальций, в донную фазу происходит выделение гипса.

Список литературы:

1. Жураева Г.Х., Мирзакулов Х.Ч., Эркаев А.У. Получение сульфата натрия из местного природного сырья // Республикаанская научно-техническая конференция: тезисы докладов. 23–24 апреля 2004 г. — Фергана, 2004. — С. 14–15.
2. Пенообразование в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфатного сырья Карагатай // З.Х. Марказен, М.М. Лившиц. — ЛецНИИТ и прохим., 1980. — С. 70–75.
3. Постановление Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года № ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017–2021 годы».
4. Практикум по физической химии / О.А. Бурмистрова, М.Х. Карапетянц, Г.С. Каратников [и др.]; под. ред. С.В. Горбачева. — М. : Высшая школа. — 1974. — 496 с.
5. Проценко П.И., Разумовская О.Н., Брыкова Н.А. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. — Л. : Химия, 1971. — 272 с.
6. Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017–2021 годах».
7. Электрохимическое окисление нитрита и карбоната натрия KNO_3 — NaNO_3 в расплаве / В.П. Юркинский, Е.Г. Фирсова, М.А. Такарева, А.Г. Морачевский // Журнал прикладной химии. — 1983. — № 3 (56). — С. 670–673.
8. Vyus S.N., Raman K. Studies in NaNO_3 — NaNO_2 in aqueous and.