

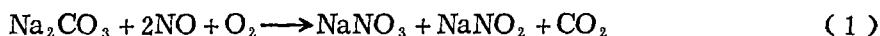
由氯化钠制硝酸钠的转化法研究

廖晓垣* 刘方 刘增辉

(武汉大学资源开发与应用技术研究所, 武汉430072)

关键词 硝酸钠, 转化法, 复分解法

我国硝石矿很少, 硝酸钠主要靠合成法生产, 即用纯碱(或烧碱)溶液吸收硝酸“尾气”而得:



由于硝酸尾气数量有限, “两碱”又是紧俏的化工原料, 因而硝酸钠供应紧张。如果能用食盐替代“两碱”与硝酸铵反应生产硝酸钠并副产氯化铵:



不但原料充足, 而且价格便宜, 应是生产硝酸钠的最佳原料路线。但迄今只有用离子交换法完成式(2)反应的报道^[1]。离子交换法收集液浓度不高, 蒸发能耗大^[2], 而且蒸发氯化铵溶液有严重的腐蚀问题, 故其工业意义有限。尚未见到有关用复分解转化法来完成式(2)反应的报道。溶解度手册中也没有这4种离子共存时的数据^[3]。

我们对该体系进行了研究, 结合平衡相图和结晶特性, 提出了一种十分简便、不需蒸发浓缩因而具有节能效果的复分解转化方法。

结果及讨论

1 相图概要

1.1 表1列出了该四元水盐交互体系两个三盐共饱和点在不同温度下的测定值。可以看出, 在所示温度范围内NaCl与NH₄NO₃为不稳定盐对, 而NaNO₃与NH₄Cl则为稳定盐对, 因此从原理上易由NaCl与NH₄NO₃通过复分解转化反应制取NaNO₃与NH₄Cl。

图1绘出了该四元水盐交互体系在5℃和90℃的干盐图。为简便起见, 共饱和点之间皆用直线连接, 这是通常采用的合理的近似方法^[4]。从图1可以看出, 在高温条件下, NaCl结晶区的面积最大。这时要想得到产品稳定盐对, 必须过量添加NH₄NO₃ (好在NH₄NO₃在高温下的溶解度特大)。当温度降低时, NaCl结晶区的面积缩小, NaNO₃与NH₄Cl结晶区的面积增大。显然, 温度低有利于转化反应。

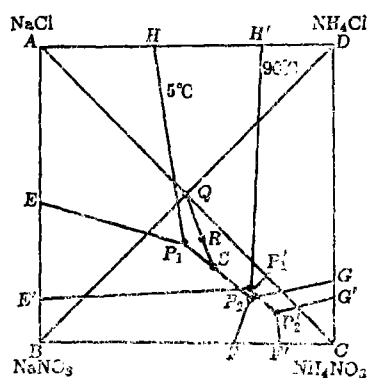


图1 四盐干盐图

表 1 $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系的两个三盐共饱和点

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	液相离子浓度 ($\text{mmol/g-H}_2\text{O}$)				固相组成*
	Na^+	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	
5	8.1	7.8	5.4	10.5	1
	7.1	18.2	4.2	21.1	2
20	9.2	10.4	6.2	13.4	1
	8.7	25.5	5.1	29.1	2
30	10.2	13.5	6.7	17.0	1
	10.2	34.0	6.0	38.2	2
50	12.9	24.3	8.2	29.0	1
	14.2	55.8	8.8	61.2	2
70	15.4	36.0	10.4	41.0	1
	20.5	88.5	13.0	96.0	2
90	19.7	50.5	13.2	57.0	1
	32.1	128.2	19.7	140.6	2

* 1 为 $\text{NaCl} - \text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$, 2 为 $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$.

1.2 两个三盐共饱和点的连线 p_1p_2 及 $p'_1p'_2$ 都不与 NaCl 和 NH_4NO_3 的连线 AC 相交。因此, 对于该体系, 不可能象碳铵与食盐复分解转化法制碱制铵那样在同一温度下仅通过改变原料的添加顺序就能得到不同的产品^[5]。而且, p_1p_2 及 $p'_1p'_2$ 位于 AC 的同一侧, 又大致都与 AC 平行, 使得 NH_4Cl 与 NaNO_3 结晶区面积之比随温度的变化甚小, 即使采用改变温度、添加某种原料、蒸发浓缩或加水稀释等操作都难以得到单一的产品, 得到的总是 NaNO_3 与 NH_4Cl 的混合物相。

2 混晶的分离

十分有趣的是, 当 NaNO_3 与 NH_4Cl 同时过饱和时, 只要控制结晶速度, 让晶体有缓慢生长的条件, 两种晶体的特性完全不同, NaNO_3 结晶比重大而沉于容器底部, NH_4Cl 结晶为疏松的杉叶状, 比重小而悬浮于溶液之中, 分离十分方便。只要将悬浮的 NH_4Cl 捞出或用倾析法分出, 剩下的结晶用母液淘洗几次之后便能得到 NaNO_3 。试验结果表明, 所得 NH_4Cl 经离心脱除母液后, 湿基含氮量达 24.8%; 用母液淘洗后的硝酸钠, 湿基含量只有 90% 左右, 经一步重结晶后, 质量可达到国家标准。

这样, 通过 NaCl 与 NH_4NO_3 的复分解转化法制 NaNO_3 与 NH_4Cl 的流程(图 2)变得甚为简单, 一次操作就能得到两种产品。既不需要蒸发浓缩, 也不需要人为地冷却降温(自然降温即可), 因而能耗极小, 全过程没有排放, 不存在污染问题。

但要实现 NaNO_3 与 NH_4Cl 混晶的有效分离, 必须具备以下几个条件:

2.1 必须控制结晶速率, 要让 NaNO_3 晶体长至粒径为 1~3 mm, 混晶才易于分离。为此, 适当控制过饱和度至关重要, 否则, NaNO_3 微晶将与 NH_4Cl 混在一起。

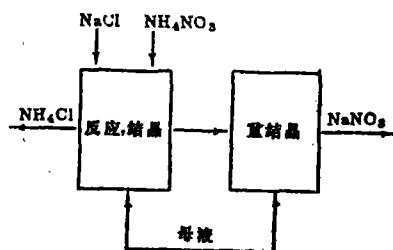


图 2 转化法流程框图

2.2 过饱和度的形成只能是在较高温度下制得浓盐溶液, 然后置于较低温度下结晶, 而不能在同一温度下靠添加原料来实现。

2.3 配料时, 应保证体系经冷却结晶后, 液相点恰好落在 NaNO_3 与 NH_4Cl 的共饱和线上而不能落在三盐共饱和点上, 否则将有 NH_4NO_3 或 NaCl 的共析, 使混晶分离困难。

3 操作示例

如环境温度为 5°C , 取 NaNO_3 与 NH_4Cl 共饱和的一个溶液体系(例如图1中的S点), 向其中加入一定量的等摩尔 NaCl 和 NH_4NO_3 , 加热溶解。这时, 体系点沿SQ移动而达到R点。然后冷却晶析。如果恰好等摩尔地析出 NaNO_3 和 NH_4Cl , 则液相点沿RS移动。当温度达到 5°C 时, 体系的液相组成也回到S点。如此反复操作, 就能按式(2)完成从原料到产品的转化过程。当环境温度为其它任意温度时, 操作方法类同, 只是液相的起始浓度和终止浓度有所不同而已。

兹将室温为 29°C 时的一次实际操作结果列于表2。表中第(8)项是将过滤后的湿结晶装入自制的滤袋中, 再经离心脱液后的产品。

表2 一个实际操作结果

项 目	离子浓度或离子数				备 注
	NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	
(1) 起始母液浓度($\text{mmol/g-H}_2\text{O}$)	27.1	11.2	6.4	31.9	
(2) 起始母液离子总量(mmol)	4606	1904	1088	5422	
(3) 投料量(mmol)	598	598	598	598	
(4) 体系离子总量(mmol)	5204	2502	1686	6020	
(5) 结晶后液相浓度($\text{mmol/g-H}_2\text{O}$)	27.2	11.1	6.3	32.0	食盐35.0g, 硝酸47.9g
(6) 液相离子总量(mmol)	4623	1886	1070	5439	加热溶解
(7) 应得结晶 ((4)~(6)) (mmol)	581	616	616	581	基本回复到(1)
(8) 实得结晶					
NaNO_3 (mmol)	72	621	96	597	56.5g, 干基含量88.6%
NH_4Cl (mmol)	541	6	527	20	30.5g, 干基含量95.6%

从表2可以看出, 母液基本复原, 原料基本上定量地转化成了产品, 未经洗涤的氯化铵已达到较高的纯度; 硝酸钠中除了夹带母液之外, 还含有一定量的 NH_4Cl 和 NaCl , 需要重结晶提纯。

参 考 文 献

- 1 廖晓垣. 化学世界, 1986, (12):535
- 2 廖晓垣, 刘 方. 化学世界, 1988, (4):182
- 3 William F L. "Solubilities of Inorganic and Metal-organic Compounds", Am⁺Chem Soc, (1965)
- 4 王向荣. 《化肥生产的相图分析》. 北京: 石油化学工业出版社, 1977
- 5 廖晓垣. 化学世界, 1989, (6):271

(收稿:1990年9月4日, 修改稿:1991年4月3日)

PREPARATION OF SODIUM NITRATE FROM COMMON SALT AND AMMONIUM NITRATE BY DOUBLE DECOMPOSITION TRANSFORMATION

Liao Xiaoyuan*, Liu Fang, Liu Zenghui

(Institute of Applied Technology, Wuhan University, Wuhan 430072)

In order to find an economical way to prepare sodium nitrate studies have been carried out on the reciprocal system $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$. Though the salt-pair of $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ is a stable one, as the phase diagram shows, it is difficult to obtain pure NaNO_3 and NH_4Cl from it, for the solubilities of NaNO_3 and NH_4Cl vary with temperature almost in the same extent. A certain sort of optimum conditions has been approached at which the crystal of NaNO_3 is more heavy with that of NH_4Cl suspending in the solution, thus NaNO_3 can be easily separated from NH_4Cl .

Keywords: sodium nitrate, common salt, double decomposition, transformation

《应用化学》第3届编委会在南京召开

《应用化学》第3届编委会于1991年11月5~6日在宁召开。会议由《应用化学》主管单位负责人应化所副所长席时权研究员和副主编吉林大学徐如人教授主持。

会上,编委就编辑宗旨和编辑部的工作汇报,进行了充分地讨论,对《应用化学》自1987年上届编委会以来所取得的成绩表示满意。编委指出,《应用化学》今后应努力体现其办刊特色,侧重报道化学学科具有应用前景的基础研究,边缘学科和紧密结合生产实际的创造性研究成果,同时注意组织当前化学学科热点和前沿课题,且结合我国实际的综述文章,更好地在科学研究和应用之间发挥桥梁作用,积极为经济建设服务。

会上,编委围绕《应用化学》编委会章程,发表了很好的意见,明确了编委在评价和审定、复审稿件方面的重要作用。此外,与会者还就增补产业部门的编委,加强编者和作者的联系,增设栏目拓宽报道面等,进行了讨论,取得了一致的意见。(应编)