

УДК 661.833

Н. И. Воробьев, профессор;
О. Б. Дормешкин, доцент;
А. Ф. Минаковский, н. сотр.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИОННОГО
ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ
ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДИАГРАММ
РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{--NaCl--NH}_4\text{Cl--}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
И $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{--NaHSO}_3\text{--NaCl--NH}_4\text{Cl}$**

Chemistry of process of Na_2SO_3 preparation using NaCl is studied. An optimal technological path of the process has been proposed.

Широкое применение солей сульфитного ряда в народном хозяйстве обуславливает значительные объемы их производства. Среди солей сульфитного ряда в наибольших масштабах выпускается сульфит натрия, основным методом производства которого является так называемый содовый способ, основанный на взаимодействии соды с сернистым газом в водной среде. Указанный метод используется, в частности, на Гомельском химическом заводе, где функционирует цех сульфита натрия мощностью 30 тыс. тонн в год. Однако, в связи с высокой стоимостью кальцинированной соды, широко проводятся исследования по разработке новых методов производства, основанных на использовании более дешевых источников натрийсодержащего сырья. Особенно актуальны данные исследования для Республики Беларусь, поскольку собственное производство кальцинированной соды здесь вообще отсутствует.

Обзор методов получения сульфита натрия позволяет утверждать, что наиболее приемлемым в условиях республики является бессодовый способ, заключающийся в конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия. Это обусловлено наличием на территории республики крупных производств поваренной соли (Мозырьский СЗ, ПО «Беларуськалий»).

Анализ литературных данных показал, что сведения о возможности использования хлорида натрия для получения сульфита натрия носят отрывочный характер, в связи с чем они не могут служить основой для практической реализации данного метода. В частности, недостаточно обоснован оптимальный путь проведения процесса конверсии

и выбор температурного режима. Вопросы, связанные с водными балансами и возможностью организации замкнутого, циклического процесса в литературе вообще не рассматривались. В основе конверсионного метода получения сульфита натрия лежат процессы, протекающие в следующих водных взаимных солевых системах: $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_3$ (сульфитная система) и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ (бисульфитная система) при различных температурах в интервале от 20 до 85° С. Поэтому для обоснования и выбора оптимального технологического режима проведения процесса основополагающее значение представляют данные по растворимости в указанных системах. Однако такие данные в достаточно широком температурном интервале отсутствуют, что не позволяет спрогнозировать изменение составов растворов сульфитной и бисульфитной систем при изменении температур и оптимизировать технологический цикл.

С целью решения этой проблемы авторами был выполнен цикл исследований по растворимости в сульфитной и бисульфитной системах. В результате получены новые данные по растворимости в сульфитной системе при 20 и 40° С и в бисульфитной системе при 40° С [1]. На основании полученных результатов были построены изотермы растворимости и их водные проекции в интервале температур 20-85° С для сульфитной и 25-60° С – бисульфитной системы.

Это явилось теоретической основой для оптимизации конверсионного процесса получения сульфита натрия на базе хлорида натрия. Основные результаты данных исследований представлены в настоящей работе.

Для анализа были выбраны три наиболее вероятных варианта осуществления данного технологического процесса (см. рис. 1). С использованием графоаналитического метода исследования диаграмм растворимости в сульфитной и бисульфитной системах при различных температурах [2] эти варианты были проанализированы, просчитаны основные технологические показатели. Полученные результаты позволили сделать вывод об оптимальном варианте.

Основными критериями выбора оптимального варианта осуществления процесса являлись: максимальный выход целевого продукта, минимальная энергоемкость и образование минимального количества отходов. Помимо установления оптимального пути процесса, в результате графоаналитического анализа диаграмм растворимости были определены оптимальные температурные режимы стадий кристаллизации целевого и побочного продуктов.

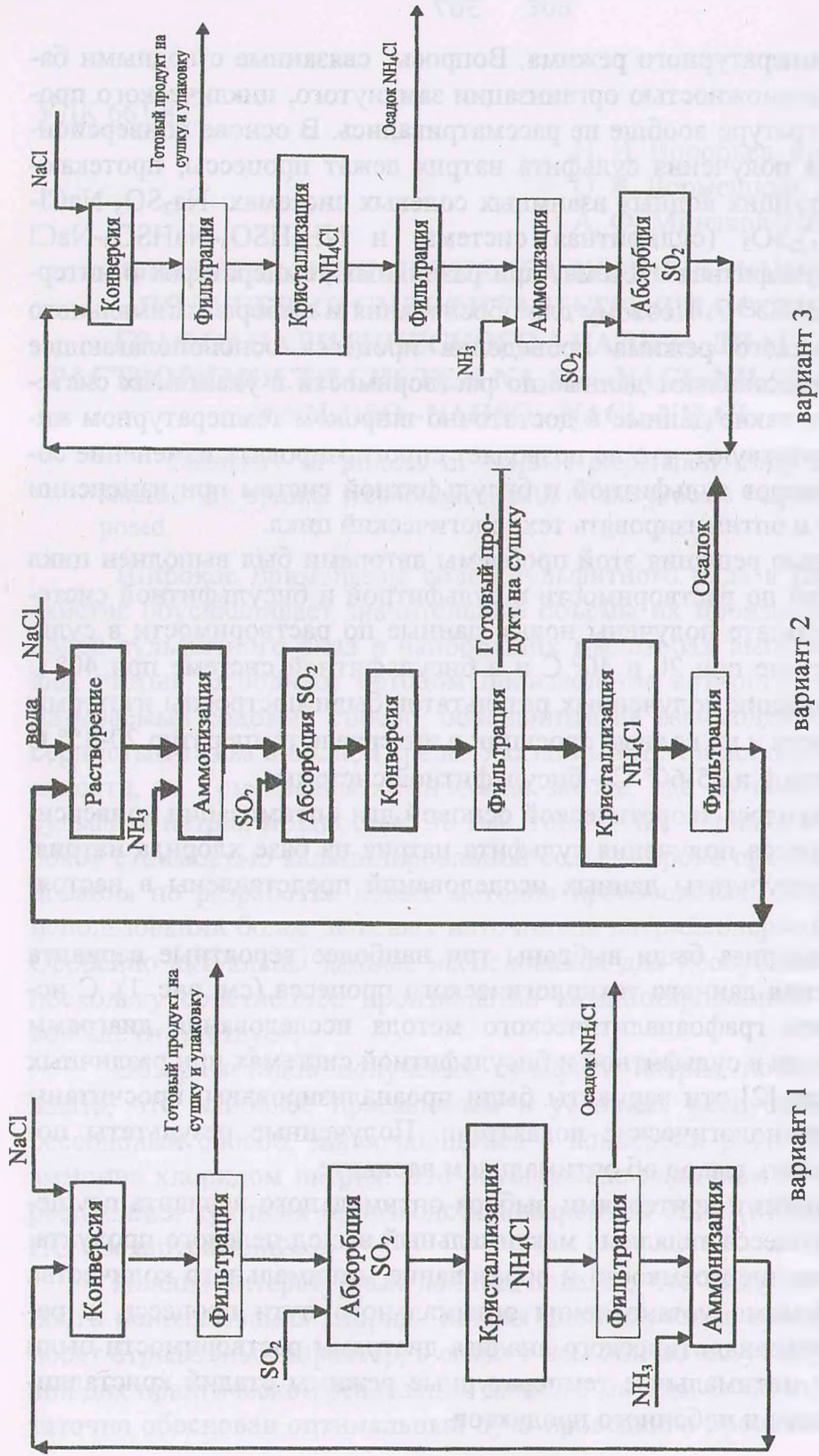


Рис. 1. Функциональные схемы конверсионного процесса получения сульфита натрия

Первый вариант, выбранный для сравнения, описан в литературе [3], но его детальный анализ на основе графоаналитического метода изучения растворимости в соответствующих водно-солевых системах ранее не выполнялся.

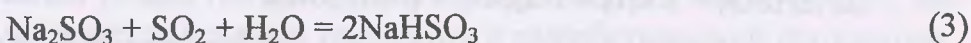
В общем виде он представляет собой циклический процесс, начальной стадией которого является получение раствора сульфита аммония путем абсорбции сернистого газа раствором аммиака по реакции (1):



Далее в образовавшийся раствор вводится эквимольное количество хлорида натрия:



Фигуративная точка образовавшейся солевой системы после введения эквимольного количества хлорида натрия находится на пересечении диагоналей (точка О) диаграммы растворимости сульфитной системы (см. рис. 2). В интервале температур 20 – 80° С точка О расположена внутри поля кристаллизации Na_2SO_3 . Поэтому солевая система представляет собой суспензию, твёрдая фаза которой представлена сульфитом натрия, кристаллизация которого идёт по лучу ВО от точки О до пересечения с полем кристаллизации хлорида аммония (точка Е_О). Далее из маточного раствора (точка Е_О) должен быть выделен в твёрдую фазу хлорид аммония (побочный продукт). В противном случае, при организации замкнутого по жидкой фазе процесса (возврата маточника в технологический цикл), конечный продукт будет в значительной степени загрязнен хлоридом аммония. С этой целью по предлагаемому варианту маточный раствор насыщается сернистым газом для перевода сульфита в бисульфит по реакции (3):



Состав образовавшейся при этом системы изобразится фигуративной точкой Е₁ на диаграмме растворимости бисульфитной системы NH_4HSO_3 - NaHSO_3 - NaCl - NH_4Cl (рис. 3). Как видно из диаграммы, фигуративная точка Е₁ находится в поле кристаллизации хлорида аммония при температурах ниже 60° С. Следовательно, достаточное количество побочного продукта может быть выделено в твёрдую фазу путем охлаждения раствора вышеуказанного состава (точка Е₁).

Однако необходимо отметить, что промежуточное выделение NH_4Cl может быть осуществлено как в бисульфитной, так и в суль-

фитной системах. Основным критерием, на основании которого может быть сделан вывод о том, в какой из систем наиболее целесообразно организовать промежуточное выделение хлорида аммония, является параметр «оптимальный выход хлорида аммония». Что же подразумевается под этим термином и каково должно быть численное значение данного параметра?

Как видно из реакции (2), для протекания процесса в соответствии со стехиометрическим уравнением на каждый моль образующегося сульфита натрия необходимо удалить из системы два моля NH_4Cl . Оптимальным следует считать такой выход хлорида аммония, при котором в твёрдую фазу выделяется стехиометрическое количество NH_4Cl либо несколько превышающее его. Если фактическое количество выделяемого хлорида аммония будет значительно выше «оптимального выхода», то это приведет к значительному увеличению расходной нормы по аммиаку. В противном случае избыток хлорида аммония перейдет в твердую фазу на стадии кристаллизации целевого продукта, загрязняя его.

Таким образом, для установления наиболее рационального технологического режима выделения хлорида аммония (сульфитная либо бисульфитная система) необходимо определить теоретическое значение параметра «оптимальный выход хлорида аммония» и далее сравнить фактический выход хлорида аммония в сульфитной и бисульфитной системах. Это может быть сделано в процессе графоаналитического анализа стадий кристаллизации хлорида аммония в вышеуказанных системах.

После отделения хлорида аммония по данному варианту в раствор вводится аммиак с целью получения сульфита аммония и перевода бисульфитной системы обратно в сульфитную согласно реакции:



Состав системы после аммонизации изобразится на сульфитной диаграмме фигуративной точкой E_3 , расположенной в поле кристаллизации сульфита натрия. Полученный раствор вновь возвращается на стадию конверсии хлоридом натрия. Графически ход образования сульфита натрия изобразится ломаной кривой $E_3E_4E_0$, (рис. 2), где отрезок E_3E_4 соответствует растворению хлорида натрия, а отрезок E_4E_0 канноды кристаллизации BE_0 – непосредственно процессу кристаллизации сульфита натрия.

На основе результатов исследований изотерм растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl}$

NH_4Cl был выполнен теоретический расчёт оптимального пути протекания процесса и графически обоснованы температуры отдельных стадий процесса. С этой целью первоначально были рассчитаны составы исходного и промежуточных растворов при различных температурах. Затем на основании графоаналитических расчётов был определен оптимальный температурный режим проведения процесса конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия и процесса выделения побочного продукта. Для этого рассчитывали выходы сульфита натрия и хлорида аммония при различных температурах согласно методике [4]. Выход кристаллического Na_2SO_3 ($W(\text{Na}_2\text{SO}_3)$) при различных температурах рассчитывали по отношению к общему содержанию Na_2SO_3 в исходном растворе.

Предварительный расчёт, выполненный по диаграммам растворимости в сульфитной системе (водные проекции), показал, что концентрация исходного раствора аммиака должна составлять 14,78 %масс. NH_3 . При насыщении сернистым газом раствора аммиака такой концентрации образуется раствор сульфита аммония, содержащий 39,43 %масс. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. После смешения этого раствора с хлоридом натрия и отделения образовавшегося осадка сульфита натрия состав маточного раствора изображается фигуративной точкой E_0 , соответствующей тройной эвтонике сульфитной системы. На основании литературных данных по растворимости при температуре 85°C было рассчитано, что эвтонический раствор $t.E_0$ содержит 32,6 %масс. NH_4Cl и 13,4 %масс. Na_2SO_3 при температурах 40 и 85°C .

Результаты расчётов значений теоретического выхода сульфита натрия в твёрдую фазу для различных температур сведены в таблицу 1.

Расчет выхода сульфита натрия при температурах ниже 40°C не производился, так как при температуре ниже $33,4^\circ\text{C}$ состав осадка представлен только гептагидратом сульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который не является целевым продуктом в разрабатываемой технологии.

Как видно из таблицы 1, максимальный выход кристаллического сульфита натрия соответствует температуре процесса конверсии сульфита аммония и, соответственно, температуре процесса кристаллизации сульфита натрия, равной 85°C . Следовательно, оптимальной температурой стадии кристаллизации Na_2SO_3 является интервал $80-85^\circ\text{C}$.

На это указывает также конфигурация водных диаграмм (рис 2). Как видно из них, при температуре 40°C рабочие растворы в 1,7 – 2 раза более разбавлены по сравнению с аналогичными растворами при температурах 60 и 85°C .

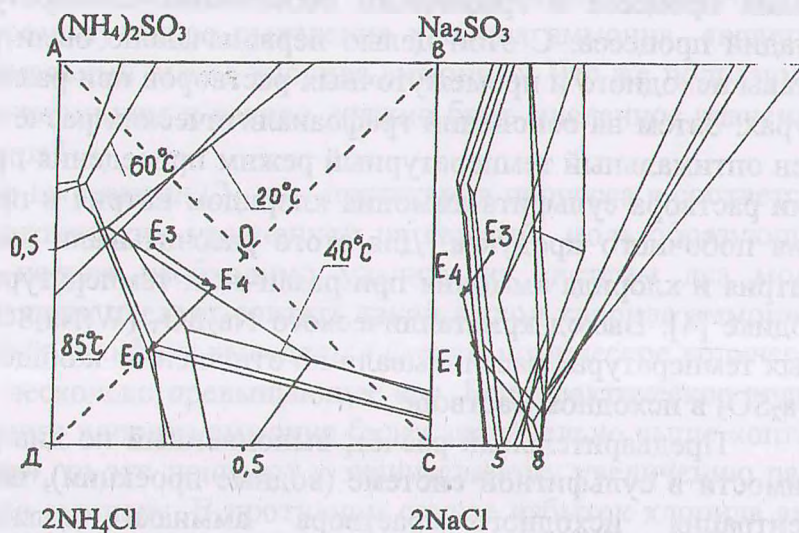


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе Na_2SO_3 - $NaCl$ - NH_4Cl - $(NH_4)_2SO_3$ (сульфитная диаграмма)

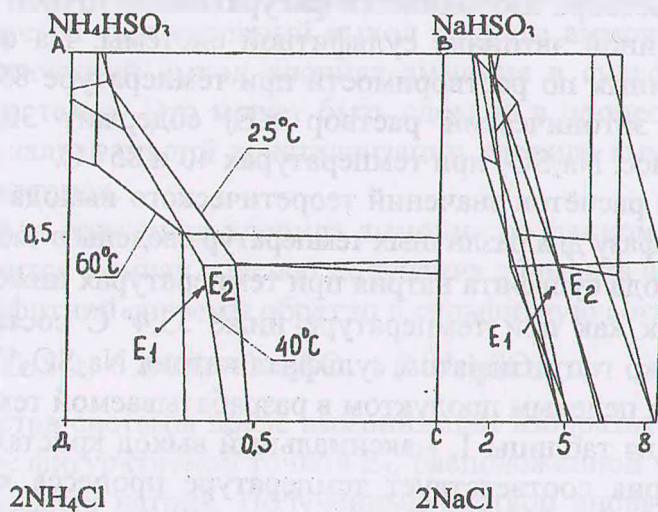


Рис. 3. Диаграмма растворимости в системе NH_4HSO_3 - $NaHSO_3$ - $NaCl$ - NH_4Cl (бисульфитная диаграмма)

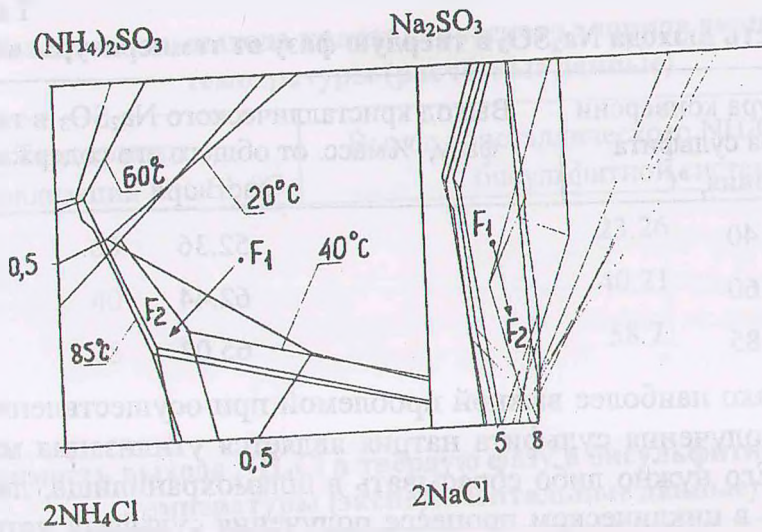


Рис. 4. Диаграмма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ (второй вариант)

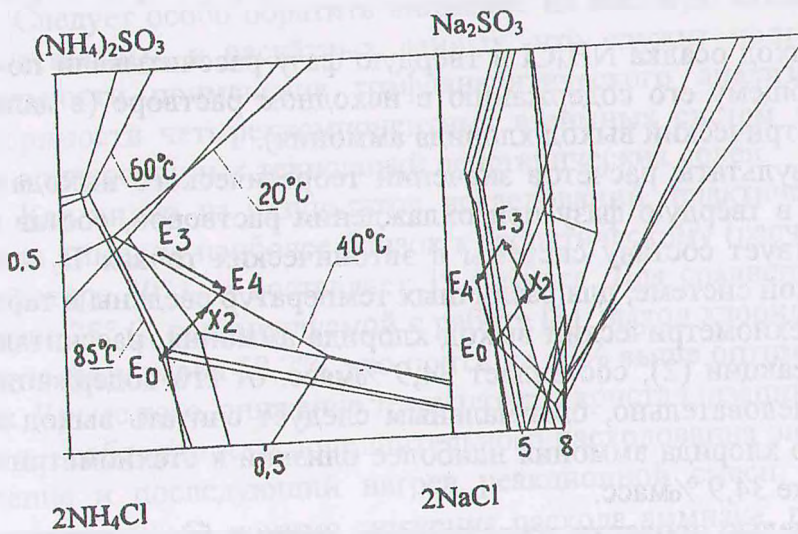


Рис. 5. Диаграмма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ (третий вариант)

Таблица 1

Зависимость выхода Na_2SO_3 в твёрдую фазу от температуры конверсии

| Температура конверсии раствора сульфита аммония, °С | Выход кристаллического Na_2SO_3 в твёрдую фазу, %масс. от общего его содержания в растворе |
|---|--|
| 40 | 52.36 |
| 60 | 62.44 |
| 85 | 65.07 |

Однако наиболее важной проблемой при осуществлении такого процесса получения сульфита натрия является утилизация маточного раствора. Его нужно либо сбрасывать в шламоохранилища, либо перерабатывать в циклическом процессе получения сульфита натрия, предусматривающем его промежуточный вывод в качестве побочного продукта. Так как растворимость NH_4Cl с понижением температуры снижается, то выделение в твёрдую фазу побочного продукта будет происходить при охлаждении насыщенного раствора хлорида аммония.

Выход осадка NH_4Cl в твёрдую фазу рассчитывали по отношению к общему его содержанию в исходном растворе (в дальнейшем стехиометрический выход хлорида аммония).

Результаты расчётов значений теоретического выхода хлорида аммония в твёрдую фазу при охлаждении растворов, состав которых соответствует составу системы в эвтонических точках E_0 и E_1 в бисульфитной системе, для различных температур сведены в таблицу 2.

Стехиометрический выход хлорида аммония, рассчитанный ранее по реакции (2), составляет 34,9 %масс. от его содержания в растворе. Следовательно, оптимальным следует считать выход кристаллического хлорида аммония наиболее близкий к стехиометрическому, но не ниже 34,9 %масс.

С целью проверки теоретических данных были поставлены эксперименты по определению фактического выхода хлорида аммония в твёрдую фазу при охлаждении раствора точки E_1 бисульфитной системы до различных температур. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 2

Зависимость выхода кристаллического хлорида аммония от температуры (расчётные данные)

| Температура кристаллизации NH_4Cl , °С | Выход кристаллического NH_4Cl %масс. в бисульфитной системе |
|--|---|
| 60 | 23.26 |
| 40 | 40.21 |
| 25 | 58.7 |

Таблица 3

Зависимость выхода NH_4Cl в твёрдую фазу в бисульфитной системе от температуры (экспериментальные данные)

| Температура кристаллизации, °С | 50 | 40 | 30 | 25 |
|--|------|------|------|------|
| Выход кристаллов NH_4Cl , %масс. | 28.1 | 39.3 | 52.4 | 58.7 |

Следует особо обратить внимание на высокую сходимость экспериментальных и расчётных данных, что служит подтверждением правильности применения графоаналитического анализа диаграмм растворимости четырехкомпонентных взаимных систем для оптимизации конверсионных технологий неорганических солей.

Как видно из результатов исследований, практический выход хлорида аммония наиболее близок к теоретическому (расчетному) при температуре 40° С и составляет 39,3 %масс. Для сравнения: при температуре 25° С, рекомендуемой в работе [3], выход хлорида аммония в твёрдую фазу равен 58,7%, что почти на 50% выше оптимального значения. Кроме того, снижение температуры кристаллизации до 20-25° С ведет к необходимости дополнительного расходования энергии на охлаждение и последующий нагрев реакционной смеси. Охлаждение раствора до 40° С, помимо снижения расхода аммиака, позволяет существенно снизить расход энергии и сократить продолжительность цикла, а следовательно, увеличить интенсивность процесса получения сульфита натрия. Кроме того, как показали дополнительные исследования (табл. 4), снижение температуры кристаллизации сопровождается резким ухудшением физико-механических свойств хлорида аммония (значительно увеличивается влажность осадка и ухудшается фильтруемость осадка). Судя по данным, полученным с помощью оптического микроскопа, в данном случае мы имеем дело не с индивиду-

альными кристаллами, а с дендритами, состоящими из шароподобных фрагментов хлорида аммония, сросшихся в виде различных конфигураций.

Таблица 4
Зависимость физико-механических свойств кристаллов от температуры кристаллизации NH_4Cl

| Температура кристаллизации, °С | Влажность, %масс. | Размер фрагментов кристаллов, мкм | Коэффициент фильтрации, $\text{см/с} \cdot 10^{-5}$ |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|---|
| 40 | 11.4 | 24.3 | 1.1 |
| 30 | 32.75 | 28.9 | 0.89 |
| 25 | 43.33 | 35.6 | 0.78 |

Именно образованием дендритов объясняется отсутствие корреляции между физико-механическими свойствами образующегося при различной температуре осадка NH_4Cl и размерами его фрагментов. Необходимо иметь в виду, что влага, содержащаяся во влажном кеке, есть не что иное, как насыщенный при этой температуре маточный раствор. В процессе сушки осадка содержащиеся в нем ингредиенты переходят в продукт, загрязняя его. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа осадков хлорида аммония для различных температур кристаллизации. Так, на рентгенограмме осадка, полученного при охлаждении исходного раствора до 25°C , присутствуют дополнительные пики, соответствующие хлориду натрия. В то же время на рентгенограмме осадка, полученного при охлаждении раствора до 40°C , эти пики отсутствуют вообще.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальной температурой на стадии выделения побочного продукта кристаллизации хлорида аммония следует считать 40°C . Данный вывод подтверждается сравнительным расчётом материальных и тепловых балансов циклического процесса при температурах охлаждения на стадии кристаллизации 25 и 40°C . Сравнение результатов расчёта теплового баланса для процессов с температурами охлаждения на стадии кристаллизации 25 и 40°C показывает, что проведение стадии кристаллизации при температуре 40°C позволит уменьшить расход оборотной воды на $18,68\%$ (на $1628,9\text{ м}^3$ в расчете на $1000\text{ кг Na}_2\text{SO}_3$) по сравнению с охлаждением исходного раствора на этой стадии до 25°C .

Другим возможным вариантом получения сульфита натрия может являться процесс конверсии насыщенного раствора хлорида натрия после его предварительной аммонизации и последующей нейтрализации аммиака сернистым газом. Ход описываемого варианта процесса приведен на функциональной схеме рис. 1. При мольном соотношении $\text{NaCl}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, равном 2:1, фигуративная точка системы F_1 находится на пересечении диагоналей сульфитной диаграммы (рис. 4), и при температуре 60–85° С в образовавшейся системе $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ будет происходить кристаллизация сульфита натрия. Можно предположить, что поскольку при такой организации процесса исключены диффузионные процессы на поверхности раздела фаз (растворение хлорида натрия), то возможно получение сульфита натрия высокой чистоты.

Выполненный графоаналитический анализ данного процесса показал, что для получения в результате конверсии эвтонического раствора состава точки E_0 (13,4 %масс. Na_2SO_3 , 32,6 %масс. NH_4Cl) (рис. 4), что соответствует максимальному выходу сульфита натрия, исходный раствор хлорида натрия должен иметь концентрацию 37,26 %масс. Однако такой раствор приготовить невозможно в принципе, так как растворимость хлорида натрия при 80° С составляет 27,6 %масс. При использовании 27,6%-го раствора хлорида натрия в качестве базового после введения в него эквивалентного количества сульфита аммония раствор будет изображаться точкой F_1 (рис. 4), соответствующей точке пересечения диагоналей сульфитной диаграммы, с водной координатой $I = 5,35$ моль $\text{H}_2\text{O}/1$ моль Σ сухих солей. После кристаллизации сульфита натрия маточный раствор содержит 14,8 %масс. Na_2SO_3 и 23,1 %масс. NH_4Cl , имеет водную координату $I = 6,28$ моль $\text{H}_2\text{O}/1$ моль Σ сухих солей и изображается на сульфитной диаграмме точкой F_2 (рис. 4). Следовательно, расположение отрезка F_1F_2 на водной диаграмме (рис. 4) говорит о значительном разбавлении рабочего раствора, что существенно снижает эффективность процесса. Теоретический выход сульфита натрия в твердую фазу не превышает 45,57 %масс. от общего его содержания в исходном растворе, что на 20% ниже, чем при осуществлении процесса с использованием хлорида натрия в кристаллической форме. Поэтому данный вариант нельзя считать оптимальным и рекомендовать для практического использования.

Третьим вариантом осуществления конверсионного процесса получения сульфита натрия является проведение процесса только в

сульфитной системе. Функциональная схема такого процесса приведена на рис. 5. Процесс ведется в замкнутом технологическом цикле. Базовым раствором является маточный раствор после отделения сульфита натрия, состава (13,4 %масс. Na_2SO_3 и 32,6 %масс. NH_4Cl), что соответствует составу системы в фигуративной точке E_0 . Выделение побочного продукта хлорида аммония осуществляется путем охлаждения базового раствора с последующей фильтрацией образовавшейся суспензии (отрезок E_0X_2 луча кристаллизации DX_2).

Таким образом, ход циклического процесса получения сульфита натрия по данному варианту при оптимальных условиях изображается на сульфитной диаграмме (рис. 5) ломаной $E_0X_2E_3E_4E_0$.

Данные графического расчета выхода хлорида аммония при охлаждении раствора в сульфитной системе до различных температур кристаллизации представлены в таблице 5.

Таблица 5

Зависимость выхода кристаллического хлорида аммония от температуры кристаллизации (расчётные данные)

| Температура кристаллизации NH_4Cl , °С | Выход кристаллического NH_4Cl в твёрдую фазу, %масс. в сульфитной системе |
|--|---|
| 60 | 2.73 |
| 40 | 26.68 |
| 20 | 53.95 |

Анализ этих данных показывает, что выход хлорида аммония в сульфитной системе значительно ниже, чем в бисульфитной системе для аналогичных температур. Так, при охлаждении эвтонического раствора (точка E_0) до 60°С в сульфитной системе выход кристаллического NH_4Cl составляет 2,73 %масс., тогда как в бисульфитной системе при данной температуре - 25,18 %масс. Для выделения на стадии кристаллизации оптимального, стехиометрического количества хлорида аммония (34,9 %масс.), при осуществлении данной стадии в сульфитной системе базовый раствор необходимо охлаждать до температур ниже 30°С, а в бисульфитной системе даже при 40°С теоретический выход NH_4Cl составляет 40,21 %масс. (практический выход составил 39,3 %масс.).

Таблица 6

Составы растворов циклического процесса получения сульфита натрия

| Состав маточного раствора после отделения Na_2SO_3 , %масс. | | | |
|---|------------------------|------------------------|-----------------------|
| | SO_2 | Cl^- | NH_4^+ |
| Теоретически рассчитанное содержание ионов | 6,8 | 21,63 | 10,97 |
| Фактическое содержание ионов в растворе | 6,57; 6,7; 6,38 | 21,66; 19,4; 21, 77 | 9,23; 9,74; 11,38 |
| Состав раствора после абсорбции SO_2 | | | |
| Теоретически рассчитанное содержание ионов | 12,74 | 20,25 | 10,27 |
| Фактическое содержание ионов в растворе | 12,88; 12,75; 12,43 | 19,35; 21,94; 20,81 | 10,04; 9,56; 9,97 |
| Состав маточного раствора после отделения NH_4Cl | | | |
| Теоретически рассчитанное содержание ионов | 14,28 | 14,46 | 7,48 |
| Фактическое содержание ионов в растворе | 12,0; 15,07; 13,96 | 16,79; 16,37; 15,82 | 6,6; 7,51; 8,14 |
| Состав аммонизированного раствора | | | |
| Теоретически рассчитанное содержание ионов | 13,74 | 14,2 | 11,2 |
| Фактическое содержание ионов в растворе | 11,1; 11,23; 11,33 | 15,46; 14,8; 14, 52 | 12,23; 11,4; 11,06 |

Следовательно, осуществление стадии выделения хлорида аммония в сульфитной системе при температуре 40°C не обеспечит выделение требуемого по стехиометрическим расчетам количества хлорида аммония, приведет к его накоплению в системе, что, в свою очередь, приведет к снижению выхода целевого продукта и загрязнению его хлоридом аммония. Осуществление же процесса кристаллизации хлорида аммония при более низких температурах (менее 30°C) приведет к существенному повышению энергозатрат по сравнению с осуще-

ствлением этого процесса в бисульфитной системе (по первому варианту).

Таким образом, выполненный графоаналитический анализ возможных путей осуществления конверсионного процесса получения сульфита натрия на основе диаграмм растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ позволил сделать выбор оптимального варианта осуществления данного процесса, обосновать оптимальные параметры его температурного режима.

Оптимальным следует считать первый вариант, так как он обеспечивает максимальный выход целевого продукта (65,07%) при минимальных энергозатратах на выделение побочного продукта. При его осуществлении в качестве натрийсодержащего сырья используется кристаллический хлорид натрия без предварительного растворения, а выделение побочного продукта NH_4Cl проводится в бисульфитной системе при охлаждении раствора до 40°C .

Для подтверждения правильности сделанных в результате графоаналитического анализа выводов была выполнена серия экспериментов по получению сульфита натрия в замкнутом технологическом цикле в соответствии с теоретически обоснованными оптимальными технологическими параметрами.

В процессе эксперимента выполнено последовательно три цикла. Составы рабочих растворов приведены в табл. 6. Состав и свойства осадков приведены в табл. 7.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что процесс получения сульфита натрия протекает стабильно, так как составы растворов на одних и тех же стадиях, но на разных циклах идентичны. При этом фактические составы растворов близки по содержанию основных ионов к растворам, составы которых рассчитаны исходя из теоретически обоснованных оптимальных параметров процесса.

Как видно из данных таблицы 7, основной продукт практически не содержит хлорида натрия, что свидетельствует о полноте протекания процесса конверсии. Низкий выход сульфита натрия в первом цикле можно объяснить недостаточным насыщением рабочего раствора по исходным солям. В последующих циклах происходит стабилизация составов растворов, что, в свою очередь, обуславливает более высокий выход целевого продукта. Высокое содержание хлорида аммония в продукте обусловлено кристаллизацией его из жидкой фазы при охлаждении суспензии в процессе фильтрации. Этим же объясняется более низкий по сравнению с теоретическим выход хлорида аммония

непосредственно на стадии кристаллизации NH_4Cl . Введение дополнительной стадии отмывки позволило получить продукт, содержащий свыше 94% основного вещества, что полностью соответствует требованиям ГОСТа.

Таблица 7

Составы и свойства осадков целевого и побочного продуктов

| № | Основной продукт | | | | | Побочный продукт | | |
|---|---|------------------------|---------------|---------------------|--------------------------------|---|---------------------|---|
| | Содержание солей в пересчёте на сухой осадок, % | | | Влажность осадка, % | Практический выход продукта, % | Содержание NH_4Cl в сухом осадке, % | Влажность осадка, % | Выход по отношению к общему содержанию в исходном растворе, % |
| | Na_2SO_3 | NH_4Cl | NaCl | | | | | |
| 1 | 85,87 | 12,34 | 1,79 | 11,1 | 70,35 | 99,4 | 7,8 | 32,3 |
| 2 | 76,96 | 21,97 | 1,01 | 16 | 94,1 | 96,6 | 8,83 | 31,1 |
| 3 | 84,36 | 14,84 | 0,8 | 9,6 | 98,4 | 98,4 | 8,3 | 37,43 |

Выполненный технико-экономический расчет показал высокую экономическую эффективность предлагаемой технологии по сравнению с действующей в настоящее время на Гомельском химическом заводе. Отпускная цена тонны продукта, полученного по бессодовой технологии, на 76,93 доллара меньше по сравнению с существующей. Это достигается за счет использования более дешевого отечественного сырья (поваренной соли и аммиака). Снижение отпускной цены, в свою очередь, значительно повысит конкурентоспособность сульфита натрия на внутреннем и внешнем рынках. При выпуске 30000 тонн сульфита натрия в год дополнительная прибыль составит 2307900 долларов.

Таким образом, в результате выполненных исследований теоретически обоснованы и подтверждены экспериментально наиболее рациональный путь и оптимальные технологические параметры процесса получения сульфита натрия на основе хлорида натрия. Полученные данные могут служить основой для создания реальной технологической установки и организации промышленного производства данного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Исследование растворимости в воде систем $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навукі. - 1999. - № 2. - С. 114 - 117.
2. Викторов М.М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. - Изд. 3 - е пер. и доп. - Л.: Химия, 1972. - 464 с.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Ч. 1. - Изд. 3-е пер. и доп. - Л.: Химия, 1970. - 1006 с.
4. Соколовский А.А.. Усовершенствование графических расчетов по диаграммам растворимости четырехкомпонентных систем // ЖПХ. - 1956. - Т. 29, № 5. - С. 743 - 752.

УДК 661.635

Н. И. Воробьев, профессор;
 М. Т. Соколов, доцент;
 Г. Х. Черчес, ст. науч. сотр.;
 Н. В. Гребенько, доцент

БЕЛОРУССКИЕ ФОСФОРИТЫ – НОВЫЙ ВИД ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Belarussian phosphorites may be used as the raw materials for production of phosphoric acid, phosphoric and complex fertilizers.

Современное сельскохозяйственное производство невозможно без применения минеральных удобрений, одним из видов которых являются фосфорные удобрения. В настоящее время потребность Республики Беларусь в фосфорных удобрениях составляет 220-250 тыс. т в год в пересчете на 100% P_2O_5 .

Единственным производителем фосфорных удобрений в республике является Гомельский химический завод (ГХЗ), мощность которого составляет 150 тыс. т в год 100% P_2O_5 . Сырьем для получения фосфорных удобрений на ГХЗ служит апатитовый концентрат Хибинского месторождения, импортируемый из России по цене 78 долларов США за 1 тонну. Анализ ситуации, сложившейся на сырьевом фосфатном рынке СНГ в настоящее время, приводит к заключению о необходимости включения в самом близком будущем в промышленную переработку еще недавно считавшихся «неперспективными» местных месторождений. Два крупнейших поставщика фосфатного сырья в бывшем СССР – комбинат «Апатит» и ПО «Кара-Тау» по ряду причин