

661  
M36

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.М.Кирова

На правах рукописи

МАЦЫК  
Людмила Васильевна

УДК 661.833.(088.8)

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРОИЗВОДСТВА ПИРОСУЛЬФИТА НАТРИЯ  
ИЗ ЕГО ХЛОРИДА

05.17.01 -  
Технология неорганических веществ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск - 1987

Работа выполнена во Львовском ордена Ленина политехническом институте им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель доктор технических наук, профессор  
Яворский В.Т.

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Пинаев Г.Ф.  
кандидат технических наук, с.н.с.  
Костив И.Ю.

Ведущая организация Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт галургии

Защита состоится " 23 " июня 1987 г. в 14.00 часов на заседании специализированного совета № 056.01.03 Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова, 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова

Автореферат разослан " 23 " мая 1987г.

Ученый секретарь  
специализированного совета

*Е.Д. Дзюба*

Дзюба Е.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В решениях XXVI, XXVII съездов КПСС, в последующих постановлениях Пленумов ЦК КПСС и Советского правительства значительное внимание уделяется благосостоянию советского народа. Всемирное удовлетворение его потребности в продуктах питания - задача огромной государственной важности.

В решении этой задачи важная роль принадлежит эффективным способам сохранения питательных свойств при заготовке и хранении всех видов кормов.

В мировой практике в качестве консервантов испытано большое количество различных веществ. Практическое применение нашло около 100 веществ, среди которых одним из наиболее эффективных является пиросульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). 3 - 5 кг его на 1 тонну зеленой массы и 10 - 15 кг на тонну влажного зерна полностью предотвращает всякие процессы гниения, образования плесени и т.д.

Существует несколько способов производства пиросульфита натрия, основным сырьем в которых является кальцинированная сода (СССР, ФРГ, США, ЧСР), едкий натр (ФРГ, США), реже сульфит и сульфат натрия (СССР) - дорогие и дефицитные вещества, что сдерживает наращивание мощности по производству этого консерванта. Поэтому разработка технологии пиросульфита натрия из более дешевого и доступного сырья является важной и актуальной задачей, имеет большое народнохозяйственное значение.

Цель работы заключалась в разработке способа получения пиросульфита натрия из более доступного и дешевого сырья, имеющегося в достаточном количестве в Западном экономическом регионе страны. Таким сырьем является хлорид натрия, содержащийся в полиминеральных рудах Прикарпатья, и диоксид серы, легко производимый на базе Прикарпатского серного месторождения.

Возможным подходом для достижения поставленной цели является проведение реакции между хлоридом натрия и диоксидом серы в среде растворителя, обладающего высокой поглощательной способностью по отношению к  $\text{SO}_2$  и селективным высаливающим действием по отношению к образующемуся сульфиту натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

Для достижения поставленной цели работы необходимо было решить следующие основные задачи:

- определить эффективную среду для проведения реакции между  $\text{NaCl}$  и  $\text{SO}_2$ ;
- изучить растворимость диоксида серы, хлорида, сульфита и

- пиросульфита натрия в водных растворах выбранного растворителя;
- исследовать физико-химические свойства образующихся систем растворитель-вода-соль;
  - изучить влияние различных технологических факторов на процесс получения пиросульфита натрия;
  - разработать функциональную схему и технологический режим процесса и опробовать его в укрупненных масштабах;
  - выполнить материально-тепловые и технико-экономические расчеты с целью определения экономической эффективности предложенного способа.

Научная новизна работы. Выбрана среда для проведения реакции между  $\text{NaCl}$  и  $\text{SO}_2$  - водный раствор диэтанолamina (ДЭА); изучена растворимость диоксида серы, хлорида, сульфита и пиросульфита натрия в водных растворах ДЭА различной концентрации и при различных температурах; предложен механизм абсорбции диоксида серы водными растворами ДЭА; исследованы физико-химические свойства (вязкость, плотность, растворимость) системы  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  и растворимость в системе  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5-\text{ДЭА}-\text{H}_2\text{O}$  при температуре 298 К; предложен новый метод получения пиросульфита натрия из хлорида натрия и диоксида серы в диэтаноламиноводном растворителе; установлены основные технологические зависимости и закономерности, лежащие в основе предлагаемого метода; разработаны функциональная схема и технологический режим процесса. Новизна работы подтверждена 2 авторскими свидетельствами СССР.

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективного и экономически целесообразного способа получения пиросульфита натрия из дешевого и доступного хлорида натрия и диоксида серы, обеспечивающего комплексное использование сырьевых ресурсов, создание непрерывного и малоотходного процесса с применением отечественного серийного оборудования. Разработанный способ получения пиросульфита натрия испытан на укрупненной опытной установке.

На основании проведенных исследований выданы исходные данные на проектирование опытной установки. Стебниковским калийным заводом принято решение о строительстве такой установки.

Апробация работы. Основные результаты проведенных исследований были доложены и обсуждены на XXXVII - XLIII научно-технических конференциях научно-преподавательского состава Львовского

политехнического института (Львов, 1980 - 1986 г.г.), III конференции молодых ученых и специалистов Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР (Львов, 1984 г.), XII Всесоюзной научно-технической конференции "Технология неорганических веществ и минеральных удобрений" (Дзержинск, 1985 г.). Разработанная технология награждена главным комитетом ВДХ СССР I серебрянной и 3 бронзовными медалями.

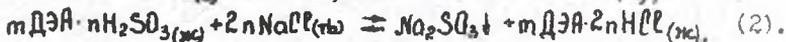
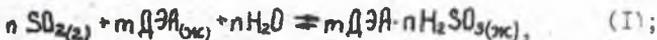
Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, получено два авторских свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 35 таблиц, приложение. Библиографический указатель включает 93 наименования отечественной и зарубежной литературы.

Исследование растворимости диоксида серы, хлорида, сульфита и пиросульфита натрия в водных растворах моно- и диэтанол-амина. Изучение растворимости в системах  $NaCl - Na_2S_2O_5 - H_2O$ ,  $NaCl - Na_2S_2O_5 - ДЭА - H_2O$ .

На основании анализа литературных материалов показано, что для проведения реакции между хлоридом натрия и  $SO_2$  наибольший интерес представляют водные растворы диэтаноламинов, хорошо поглощающие кислые газы и в которых мало растворим сульфит натрия. Исходя из этого, провели поисковые исследования с использованием 20 - 40% водных растворов моно- и диэтанолamina.

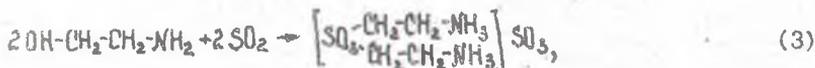
Выявлено, что в 20-40%-ном растворе МЭА и ДЭА, насыщенном диоксидом серы, образуется сульфит натрия с выходом до 50%. Процессы, протекающие при этом, можно схематически представить в виде



Учитывая широкое применение и доступность этаноламинов, выбрали водные растворы этаноламинов в качестве среды для проведения целевой реакции. Дальнейшие исследования были направлены на изучение растворимости диоксида серы, хлорида, сульфита и пиросульфита натрия в водных растворах моно- и диэтанолamina, а также растворимости в системах  $NaCl - Na_2S_2O_5 - H_2O$ ,  $NaCl - Na_2S_2O_5 - ДЭА - H_2O$ .

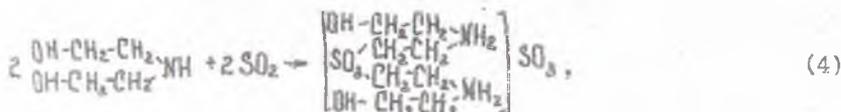
Растворимость вышеуказанных веществ в водных (20 - 60%) растворах МЭА и ДЭА изучали в стеклянном термостатированном реакторе с якорной мешалкой в интервале температур 293 - 353 К. На осно-

вании проведенных исследований и расчетов установлено, что присоединение диоксида серы (в виде сульфит-иона) проходит по месту обеих функциональных групп  $\text{OH}^-$  и  $\text{NH}^-$ , т.е. имеет место реакция (3)



Показано, что МЭА и вода не являются физической смесью, оба компонента определенным образом взаимодействуют друг с другом, что приводит к уменьшению поглотительной способности каждого по отношению к  $\text{SO}_2$ .

Выявлено, что поглощение диоксида серы водным раствором ДЭА протекает по уравнению (4).



Как видно, в этом случае только половина функциональных групп  $\text{OH}^-$  участвует в реакции присоединения сульфит-иона, т.е. водные растворы ДЭА имеют несколько меньше поглотительную способность по сравнению с МЭА. Так, например, содержание  $\text{SO}_3^{2-}$  в 20%-ном растворе МЭА при 298 К составляет 315, а в растворе ДЭА такой же концентрации - лишь 228 г/л.

Зависимость поглотительной способности этаноламиноводных растворов по отношению к  $\text{SO}_2$  (Р, г/л) от их концентрации (С, масс.%) и температуры (Т, К) описывается уравнением

$$P = AC - BT + D, \quad (5)$$

где А, В, D - постоянные коэффициенты, для МЭА равны:

$$A = 8,8; \quad B = 1,055; \quad D = 452,9; \quad \text{для ДЭА -}$$

$$A = 6,9; \quad B = 1,927; \quad D = 668,68.$$

С повышением температуры поглотительная способность водных растворов этаноламинов понижается незначительно, эта зависимость имеет линейный характер. Это объясняется термической стойкостью образующихся сульфитных соединений этаноламинов.

При изучении растворимости хлорида натрия в моно- и диэтанол-аминоводных растворах выявлено, что МЭА в водных растворах оказывает заметное высаливающее действие на хлорид натрия. Характер изменения растворимости хлорида натрия в водных растворах МЭА при различных температурах аналогичен изменению ее в воде, т. е.

МЭА не изменяет механизма растворения хлорида натрия, который, как известно, относится к диффузионно растворяющимся солям.

На основании анализа и сопоставления полученных экспериментальных данных, а также физико-химических свойств МЭА и ДЭА, пришли к заключению о предпочтительности ДЭА перед МЭА. Поэтому дальнейшие исследования проводили с использованием водных растворов ДЭА.

В литературе отсутствуют данные о растворимости сульфита и пиросульфита натрия в диэтаноламиноводных растворах, что побудило нас провести соответствующие исследования.

Экспериментальными исследованиями показано, что кривые растворимости в системе  $Na_2SO_3$ -ДЭА- $H_2O$  при всех изученных температурах (303 - 353 К) имеют явно выраженный минимум, приходящийся на 60%-ный раствор ДЭА. Растворимость  $Na_2SO_3$  в данной трехкомпонентной системе снижается при повышении температуры, т.е. сульфит натрия относится к солям с отрицательным температурным коэффициентом растворимости.

В системе  $Na_2S_2O_5$ -ДЭА- $H_2O$  повышение температуры от 298 до 323 К приводит лишь к незначительному понижению растворимости пиросульфита натрия. Изотермы растворимости расположены симбатно во всех точках. Наличие ДЭА в системе снижает растворимость пиросульфита натрия, причем тем сильнее, чем выше концентрация ДЭА.

В целом изменение растворимости  $Na_2S_2O_5$  во всем изученном диапазоне концентраций ДЭА имеет нисходящий характер. Полученные данные свидетельствуют о высаливающем действии ДЭА в системе  $Na_2S_2O_5$ -ДЭА- $H_2O$ . Как и сульфит натрия, его пиросульфит является солью с отрицательным температурным коэффициентом растворимости, т.е. относится к солям с экзотермическим эффектом растворения. Выход сульфита и пиросульфита натрия можно увеличить путем понижения температуры и повышения концентрации ДЭА в растворе до 60%.

С целью выяснения характера взаимного влияния хлорида и пиросульфита натрия на их совместную растворимость изучены изотермы растворимости в системах  $NaCl$ - $Na_2S_2O_5$ - $H_2O$  и  $NaCl$ - $Na_2S_2O_5$ -ДЭА- $H_2O$  при 298 К. Показано, что система  $NaCl$ - $Na_2S_2O_5$ - $H_2O$  относится к простому эвтоническому типу. Изотерма растворимости ее состоит из трех ветвей, соответствующих кристаллизации  $NaCl$ ,  $Na_2S_2O_5$ ,  $Na_2S_2O_5 \cdot 7H_2O$ .

Изучена динамика изменения плотности и вязкости системы  $NaCl$ - $Na_2S_2O_5$ - $H_2O$ . Плотность растворов измеряли пикнометрическим

методом, вязкость - капиллярным на вискозиметре ВПЖ-2. Плотность и вязкость насыщенных растворов системы изменяются в соответствии с изменением ее растворимости, т.е. увеличиваются пропорционально росту количества  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в жидкой фазе. В эвтонических точках эти свойства имеют экстремальные значения.

Растворимость в системе  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 - \text{ДЭА} - \text{H}_2\text{O}$  изучали при температуре 298 К, используя 30%-ный раствор ДЭА. Изотерма растворимости состоит из двух ветвей кристаллизации хлорида и пиросульфита натрия, а в равновесии с эвтоническим раствором находятся безводные соли. При этом растворимость хлорида натрия в диэтаноламиноводном растворителе по сравнению с растворимостью в воде уменьшается не столь заметно, как пиросульфита натрия. Увеличение поля кристаллизации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в системе указывает на целесообразность использования ДЭА в качестве высаливающего агента в технологических процессах получения пиросульфита натрия.

Полученные данные по растворимости отдельных солей и их смесей, а также важнейшие физико-химические характеристики растворов использованы при выполнении материальных, тепловых и технологических расчетов процесса получения пиросульфита натрия разработаемым методом.

#### Исследование процесса абсорбции сернистых газов водными растворами диэтанолamina

Третья глава посвящена изучению влияния технологических факторов на скорость и полноту процесса насыщения диэтаноламиноводных растворов диоксидом серы (скорости подачи газа, содержания в нем  $\text{SO}_2$ , времени).

Исследования проводили на лабораторной установке с использованием стеклянной колонны барботажного типа (внутренний диаметр  $4 \cdot 10^{-2}$  м, высота 1 м, распределительная решетка - фильтр Шотта № 4). Концентрация ДЭА в поглотительном растворе выбрана на основании предыдущих исследований и составляла 30 - 40 масс. %.

Взаимодействие  $\text{SO}_2$  с водным раствором ДЭА представляет сложный гетерогенный процесс, состоящий из ряда стадий (физической абсорбции  $\text{SO}_2$  раствором, химического взаимодействия поглощенного  $\text{SO}_2$  с водой и ДЭА с образованием сложных соединений). Исходя из основной цели работы, исследования проводились лишь в том объеме, который необходим для разработки технологического режима и получения данных для технологических расчетов.

Влияние времени хемосорбции изучали на 100% диоксиде серы и поглотительных растворах, содержащих 30 и 40 масс. % ДЭА. Линейная скорость газа составляла 47 см/мин.

Экспериментальными исследованиями установлено, что присоединение  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона водными растворами ДЭА по месту аминогрупп проходит по кинетическому уравнению нулевого порядка, константа скорости имеет значение 18,4 кмоль/м<sup>3</sup>·с. Присоединение  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов по месту гидроксильной группы протекает менее интенсивно, при этом порядок реакции  $n = 1,1$ , константа скорости  $5,67 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кмоль·с.

Используя описанные в литературе теории хемосорбционных процессов (пленочную, обновления, пленочно-пенетрационную), провели анализ полученных экспериментальных данных, который показал, что присоединение сульфит-ионов по месту аминогруппы протекает в области мгновенной реакции, скорость процесса лимитируется гидродинамическими условиями подачи  $\text{SO}_2$ . Присоединение сульфит-иона гидроксильной группой протекает в области медленной реакции в кинетической области.

Полученные результаты свидетельствуют, что для достижения высокого содержания  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона в поглотительном растворе необходимо процесс проводить в условиях, благоприятных для присоединения  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона по месту  $\text{OH}^-$  групп.

В процессе абсорбции диоксида серы диэтаноламиноводными растворами происходит сильное вспенивание, которое возрастает с увеличением скорости подачи газа. Кроме того, происходит разогревание раствора.

Экспериментальным путем рассчитан тепловой эффект реакции, равный 175 - 180 кДж/моль  $\text{SO}_2$ , определена предельная поглотительная способность водных растворов ДЭА, составляющая 0,12 - 0,16 г  $\text{SO}_2$  на г раствора в мин, а также предельно допустимая скорость подачи диоксида серы, при которой не происходит выброс раствора. Эта скорость тем меньше, чем выше концентрация ДЭА в растворе. Так, для 30%-ного раствора она составляет - 46,3, для 40%-ного - 43,6 см/мин. Для производственных условий рекомендована скорость диоксида серы в пределах 32 - 35 см/мин. При этой скорости обеспечивается устойчивый процесс поглощения и отсутствие проскока  $\text{SO}_2$ .

Практический интерес представляет использование диоксида серы, получаемого при сжигании различного серосодержащего сырья, а также бедных газов, образующихся в цветной металлургии и других

отраслях. Исходя из этого, провели исследования процесса поглощения диоксида серы из газов, содержащих 1 - 100 об. %  $SO_2$ , 40%-ным раствором ДЭА.

Выявлено, что понижение содержания диоксида серы в газовой смеси приводит к увеличению времени достижения максимально-го насыщения раствора  $SO_2$  (рис. 1). Уменьшается также и максимально достижимое содержание  $SO_3^{2-}$ -ионов в растворе. Вместе с тем, понижение концентрации  $SO_2$  в газе от 20 до 5 об. % мало сказывается как на увеличении времени хемосорбции, так и на содержании сульфит-ионов в растворе (кривые 2 - 6 размещены кучно). Это дает основание утверждать, что сернистые газы, содержащие 5 - 20 об. %  $SO_2$  вполне пригодны для использования в процессе получения пиросульфита натрия. На основании экспериментальных данных рассчитаны константы скорости реакции. Для газоздушных смесей, содержащих 8 - 20 об. %  $SO_2$ , константа скорости равна  $1,373 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ .

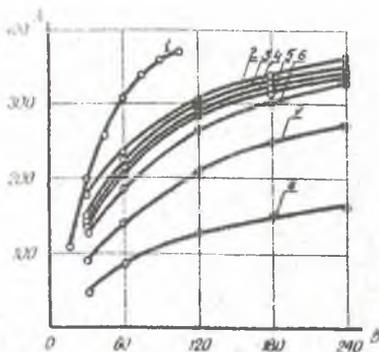


Рис. 1. Зависимость содержания  $SO_3^{2-}$  в растворе (А, г/л) от времени поглощения диоксида серы (В, мин.). Содержание  $SO_2$  в газоздушной смеси (об. %): 1-100; 2-20; 3-15; 4-10; 5-8; 6-5; 7-3; 8-1.

Таким образом, проведенные исследования процесса поглощения диэтаноламиноводными растворами диоксида серы показывают, что данная стадия разрабатываемого процесса является простой в кинетическом и технологическом аспектах. Насыщение раствора протекает сравнительно быстро и с достаточной полнотой. При скорости подачи газа, указанной выше, достигается полное поглощение  $SO_2$  без его проскока с отходящими газами, что исключает необходимость в сооружении установки по ил. очистке.

## Исследование процесса взаимодействия хлорида натрия с диоксидом серы в водном растворе ДЭА

Взаимодействие хлорида натрия с хемосорбированным диэтанол-аминоводным раствором диоксидом серы является наиболее важной стадией процесса, определяющей выход целевого продукта.

Изучаемая система является многокомпонентной, диоксид серы в ней связан с разными функциональными группами ДЭА, частично с водой. Взаимодействие хлорида натрия с  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионом может происходить через ряд стадий, поэтому определение механизма процесса, взаимосвязи и взаимообусловленности отдельных стадий и т.д. составляет довольно сложную задачу. Исходя из основной цели работы, ограничились лишь теми исследованиями, которые необходимы для определения оптимального технологического процесса. Ниже приведены результаты изучения влияния технологических параметров (интенсивности перемешивания, температуры, времени взаимодействия, соотношения между  $\text{NaCl}$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионом, количества высаливающего компонента) на скорость и полноту процесса.

Исследования проводили в стеклянном термостатированном реакторе с якорной мешалкой (объемом 500 мл). В реактор заливали диэтаноламиноводный раствор, насыщенный диоксидом серы (содержание  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона составляло 373 г/л), и при работающей мешалке засыпали стехиометрическое количество кристаллического хлорида натрия. Опыт продолжали до достижения постоянного количества  $\text{SO}_3^{2-}$  в растворе. Твердую фазу анализировали на содержание ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ , жидкую - на содержание  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Экспериментальные исследования показали, что образование сульфата натрия в рассматриваемой системе протекает довольно быстро. При достаточной интенсивности перемешивания ( $R_{\text{м}} > 8430$ ,  $\text{л} > 100$  об/мин.) основная масса осадка выпадает за 5 минут (рис. 2), при этом процесс протекает в кинетической области. Скорость процесса лимитируется кристаллизацией  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Обработка экспериментальных данных с помощью кинетических уравнений позволила рассчитать константу скорости реакции, которая составляет при 298 К  $2,559 \cdot 10^{-3}$  л/г·мин.

Влияние температуры изучали в интервале 298 - 323 К. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Аррениуса, которое для данной реакции имеет вид

$$k_r = 2,6 \cdot 10^7 e^{-\frac{66823}{T}} \quad (8)$$

Температурный коэффициент скорости реакции составляет 2,01 - 2,24. При обычной температуре (298 К) выход сульфита натрия в твердую фазу не превышал 50%. Снижение температуры приводит к некоторому увеличению выхода. Для достижения 100% выхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  теоретически необходима температура ниже 173 К. Проводить процесс при такой температуре экономически нецелесообразно. Кроме того, константа скорости при такой температуре, по сравнению с константой при 298 К, в  $1 \cdot 10^7$  раз меньше. Поэтому повышение выхода путем снижения температуры не рационально, экономически не выгодно.

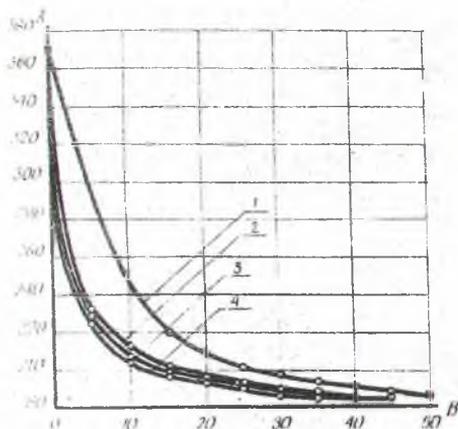


Рис. 2. Зависимость содержания  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в растворе (А, г/л) от времени взаимодействия (В, мин.) при различной интенсивности перемешивания: 1 -  $n = 50$  об/мин.,  $R_M = 4216$ ; 2 -  $n = 100$  об/мин.,  $R_M = 8431$ ; 3 -  $n = 300$  об/мин.,  $R_M = 25293$ ; 4 -  $n = 500$  об/мин.,  $R_M = 42156$ .

Экспериментальными исследованиями показано, что применение избытка  $\text{NaCl}$  в пределах 112 - 113% от стехиометрии приводит к некоторому увеличению выхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (около 5 - 6%). При более значительном избытке происходит соосаждение  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , поэтому применением избытка  $\text{NaCl}$  нельзя добиться желаемого увеличения выхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Более эффективным путем повышения выхода сульфита натрия является применение высаливателей, среди которых наибольший практический интерес представляет ДЭА.

Исследовали влияние добавки ДЭА на выход сульфита натрия. Выявлено (рис. 3), что он является эффективным высаливателем  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Наибольший эффект (выход 87%) достигается при соотношении высаливатель:исходный раствор 1,5:1. Процесс высаливания необходимо вести при той же интенсивности перемешивания, что и в.

процессе получения  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в течение 20 минут при обычной температуре.

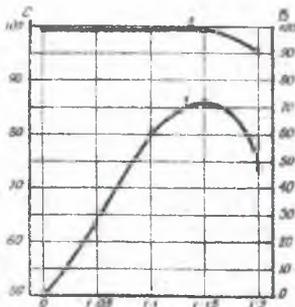


Рис. 3. Зависимость выхода  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в твердую фазу (C, %), кривая 1) и содержания  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в осадке (B, %, кривая 2) от соотношения исходный раствор: высаливатель.

Для определения фильтруемости суспензии кристаллов сульфита натрия в диэтаноламиноводном растворе провели обобщающие исследования с целью определения условий фильтрования. Фильтрование проводили под вакуумом и под давлением, перепад давления изменяли в пределах  $0 - 117,72$  кПа ( $0 - 1,2$  ат.). Суспензию фильтровали через слой фильтровальной бумаги "синяя лента", используя воронку Бюхнера.

Проведенные исследования показали, что получаемая суспензия хорошо фильтруется. Наиболее целесообразно процесс вести под вакуумом с перепадом давления  $19,62 - 53,96$  кПа ( $0,2 - 0,5$  ат.). Так как получаемый осадок полидисперсный, то целесообразно применять фильтры, в которых направление действия силы тяжести и движения фильтрата совпадают. При этом на фильтровальной перегородке вначале оседают наиболее крупные твердые частицы, предотвращающие закупоривание ее пор более мелкими.

Следующей стадией разрабатываемого процесса является перевод сульфита натрия в его пиросульфит. Этот процесс достаточно полно изучен и описан в литературе, осуществляется путем насыщения сульфит-бисульфитной суспензии диоксидом серы. Учитывая это, провели лишь проверочные опыты в условиях, рекомендуемых в литературе.

Показано, что данный процесс следует вести в интервале температур  $298 - 318$  К, при соотношении "Т:Ж" = 1:4, интенсивности перемешивания, соответствующей  $R_m = 10000$ . При этом можно использовать сернистый газ с невысоким содержанием диоксида серы (5 - 20%). Образовавшийся осадок  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  хорошо фильтруется в условиях, определенных нами для отделения  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  от раствора.

Маточный раствор после отделения сульфита натрия содержит в

среднем, г/л: 558,54 ДЭА; 353,45  $H_2O$ ; 227,01 ДЭА·HCl; 21,00  $Na_2SO_3$ . Его необходимо подвергнуть переработке с целью регенерации ДЭА.

Используя результаты по регенерации маточного раствора подобного состава, получаемого в процессе производства окиси магния диэтаноламминовым методом (с помощью оксида кальция), провели лишь проверочные опыты.

Регенерацию маточного раствора проводили в реакторе с мешалкой при обычной температуре, расход оксида кальция составлял 150% от стехиометрии. Показано, что в этих условиях за 2,0 - 2,5 часа достигается практически полный переход хлорида диэтаноламмония в ДЭА. При этом выпадает осадок солей, состоящий из (%): 69,29

$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ; 17,34  $Ca(OH)_2$ ; 4,7  $Na_2SO_3$ ; 6,93 ДЭА; 1,74  $H_2O$ . Частично эти соли содержатся и в жидкой фазе (растворены в воде). Поэтому жидкую фазу подвергали разгонке с целью выделения воды и солей.

При отгонке 90 - 91% воды от ее общего содержания в системе происходит практически полная кристаллизация солей. Жидкая фаза представляет собой чистый ДЭА (содержание воды 2 - 2,2%).

Осадок солей, полученный на стадии регенерации, смешивали с солями, образовавшимися в процессе разгонки, и подвергали сушке горячим (393 К) воздухом. При удельном расходе воздуха 1 м<sup>3</sup> на 1 кг соли остаточное содержание ДЭА в осадке составляет 0,16% воды - 0,03%. При этом газозвудушная смесь, содержащая 2,8% ДЭА и 1,4% воды, может быть использована для сушки целевого продукта. В результате проведенных исследований и расчетов показано, что потери ДЭА на 1 тонну 97% продукта составляют 8,73 кг.

#### Опытная проверка предлагаемого метода и технико-экономический анализ

Взвешенные результаты лабораторных исследований предлагаемого метода получения шпротсульфата натрия позволяют заключить, что данный метод является эффективным, обеспечивает получение продукции высокого качества в мягких технологических условиях и в простой аппаратуре, а поэтому, представляет практический интерес. Учитывая это, провели опытную проверку основных стадий процесса непосредственно в производственных условиях.

Опытная установка была смонтирована на Стебниковском калийном заводе, включала реакторы объемом 400 л, сборники, вакуум-

фильтры марки БОВ-2 и насосы. Технологический процесс осуществляли периодическим способом при обычной температуре. В процессе испытаний изменяли содержание ДЭА в поглотительном растворе в пределах 20 - 50 масс. %, концентрацию  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в пределах 220 - 420 г/л и количество высаливателя. Остальные параметры были постоянными и соответствовали оптимальному технологическому режиму, определенному в лабораторных условиях.

Сравнение результатов опытных испытаний с данными лабораторных исследований указывает на практически полное их совпадение (расхождение не превышает в обоих случаях 5% относительных). Так, максимальный выход сульфита натрия (87,7%) достигается при использовании 40%-ного раствора ДЭА и количества высаливателя в объеме 1,5 к исходному раствору. На стадии перевода сульфита натрия в его пиросульфит наилучшие результаты (выход продукта 96 - 97%) достигнуты при Т:Ж = 1:4 и обычной температуре.

На опытной установке была опробирована стадия регенерации маточного раствора с помощью оксида кальция, подаваемого в количестве 150% от стехиометрии. Полученные результаты практически полностью совпали с данными лабораторных исследований.

Разделение суспензий, получаемых на отдельных стадиях процесса, проводили на барабанном вакуум-фильтре при избыточном давлении  $0,3 - 0,6 \cdot 10^5$  Па. Фильтрация проходила стабильно. Влажность осадков была такой же, как и в лабораторных условиях.

На основании комплекса исследований, проведенных в лабораторных условиях и на опытной установке, разработана функциональная схема и технологический режим процесса производства пиросульфита натрия (рис. 4).

#### Технологический режим основных стадий процесса получения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

1. Абсорбция  $\text{SO}_2$  водными растворами ДЭА: концентрация ДЭА - 40 масс. %, содержание  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в насыщенном растворе - 340 - 360 г/л, температура окружающей среды.
2. Взаимодействие получаемого раствора с хлоридом натрия: перемешивание -  $R_m \geq 843I$ , время - 30 мин., температура окружающей среды.
3. Высаливание образующегося сульфита натрия избытком ДЭА: перемешивание -  $R_m \geq 843I$ , время - 60 мин., температура окружающей среды.

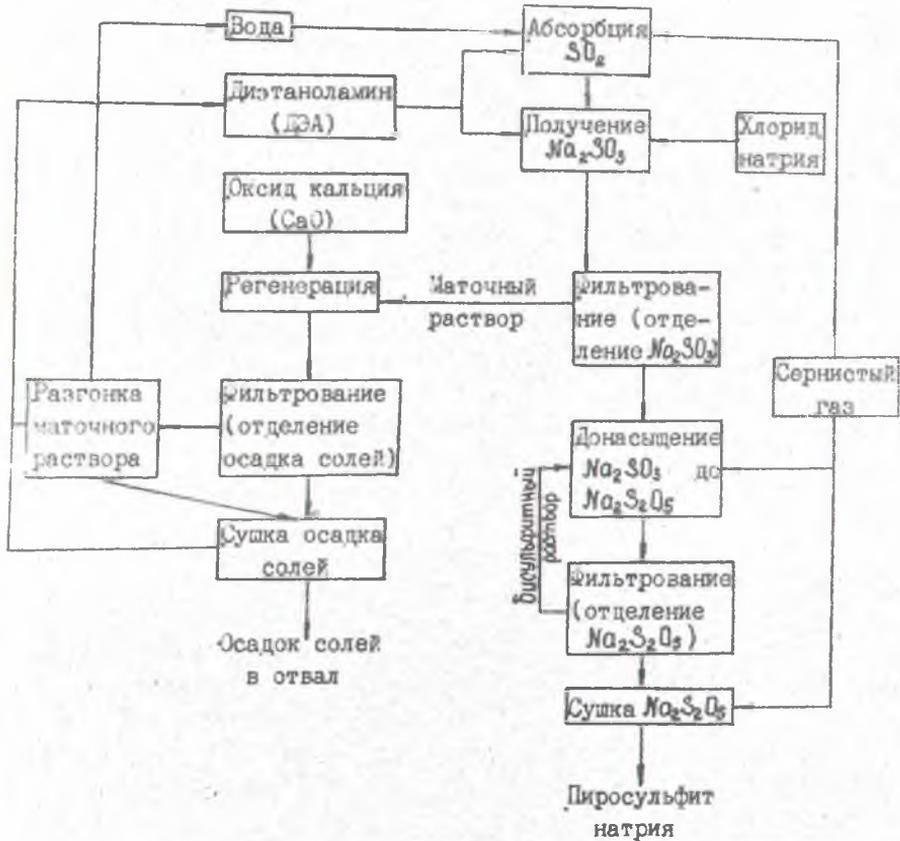


Рис. 4. Функциональная схема процесса получения пиросульфита натрия.

4. Донасыщение сульфита натрия до его пиросульфита диоксидом серы в сульфит-бисульфитной пульпе: перемешивание -  $R_m \rightarrow 10000$ , соотношение "Т:Ж" = 1:4, температура окружающей среды.

5. Сушка пиросульфита натрия: температура - 393 К, газозвдушная смесь содержит до 7 об. %  $SO_2$  во избежание разложения целевого продукта.

6. Регенерация маточного раствора: расход негашеной извести - 150% от стехиометрии, перемешивание -  $R_m \rightarrow 15$ , время - 2,5 часа, температура окружающей среды.

7. Отгонка воды: температура - 393 К.

8. Фильтрация осадков солей: во всех случаях проводят под вакуумом с перепадом давления 19,62 - 53,93 кПа (0,2 - 0,5 ат).

Все операции разработанного процесса осуществляются при обычных условиях в простой аппаратуре, не требуют разработки специального оборудования.

Проведенные материально-тепловые расчеты показали, что для получения 1 тонны 100%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  необходимо использовать 0,73 т  $\text{NaCl}$ , 0,75 т  $\text{SO}_2$ , 1,09 м<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,52 т  $\text{CaO}$ , в процессе теряется 0,009 т ДЭА и подводится 3,00 ГДж теплоты.

Результаты материально-тепловых расчетов показывают, что себестоимость 1 т консерванта по сырью и энергии составляет 59,51 руб., что на 40% меньше себестоимости  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , получаемому по содовобисульфитному методу. Кроме того, продукт, полученный по предлагаемой технологии, содержит 97% основного вещества против 91% по содово-бисульфитному методу. Все это указывает на целесообразность внедрения данного способа в производство.

## ВЫВОДЫ

1. Существующие способы производства одного из наиболее эффективных консервантов сельскохозяйственной продукции - пиросульфита натрия - основаны на применении кальцинированной соды, едкого натрия, т.е. дорогих, дефицитных веществ, что сдерживает наращивание мощности по его производству и обуславливает необходимость в разработке технологии на базе более дешевого и доступного сырья, например, хлорида натрия.

2. Реакцию между  $\text{NaCl}$  и  $\text{SO}_2$  можно провести лишь в среде растворителя, обладающего высокой поглотительной способностью по отношению к  $\text{SO}_2$  и селективным высаливающим действием по отношению к образуемому сульфиту натрия. Такой средой являются водные растворы ДЭА.

3. Предложен новый метод получения пиросульфита натрия, заключающийся во взаимодействии хлорида натрия с  $\text{SO}_2$  в 30 - 40% водном растворе ДЭА с получением сульфита натрия, отделении последнего и донасыщения его насыщенного раствора  $\text{SO}_2$ .

4. Экспериментальными исследованиями и расчетами показано, что: а) связывание  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона проходит по обоим функциональным группам -ОН и -NH ДЭА;

б) присоединение  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона по месту аминогрупп протекает

практически мгновенно, скорость процесса лимитируется гидродинамическими условиями подачи  $\text{SO}_2$ . Скорость процесса подчиняется уравнению нулевого порядка, константа скорости имеет значение  $18,4 \text{ кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$ ;

в) связывание  $\text{SO}_3^{2-}$ -иона по месту гидроксильных групп протекает в кинетической области медленных реакций, при этом порядок реакции 1,1, константа скорости  $5,67 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$ .

5. Абсорбция  $\text{SO}_2$  водными растворами ДЭА сопровождается вспениванием поглотителя. Предельно допустимая скорость подачи  $\text{SO}_2$  зависит от концентрации ДЭА-водного раствора. Для промышленных условий рекомендована скорость подачи диоксида серы в пределах 32 - 35 см/мин.

6. Показано, что для насыщения ДЭА-водных растворов пригодны сернистые газы, содержащие 5 и выше об. %  $\text{SO}_2$ . Понижение концентрации  $\text{SO}_2$  в газе от 20 до 5 об. % мало сказывается на увеличении времени абсорбции и уменьшении содержания  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионов в растворе.

7. Процесс хемосорбции  $\text{SO}_2$  из сернистых газов водными растворами ДЭА в определенных нами условиях протекает сравнительно быстро, без проскока  $\text{SO}_2$  с отходящими газами, что исключает необходимость сооружения установки по их очистке.

8. Образование сульфита натрия в системе хлорид натрия - хемосорбированный ДЭА-водным раствором  $\text{SO}_2$  при  $R_M \rightarrow 8431$  протекает с выделением теплоты в кинетической области. Определена константа скорости этой реакции и ее зависимость от температуры.

9. Предложено принять для увеличения выхода сульфита натрия добавку в систему ДЭА, являющегося высаливателем  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . При соотношении исходный раствор : ДЭА = 1:1,5 достигается выход  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  85 - 87%.

10. Суспензия сульфита натрия в водном растворе ДЭА хорошо фильтруется. Определены условия проведения этого процесса.

11. Наиболее целесообразно процесс превращения сульфита натрия в его пиросульфит проводить в интервале температур 298 - 318К, при соотношении "Т:Д" = 1:4, интенсивности перемешивания  $R_M \rightarrow 10000$ .

12. Основные стадии разрабатываемого метода были опробованы на укрупненной опытной установке, смонтированной на Стебниковском калийном заводе. Результаты опытных исследований хорошо согласуются с лабораторными данными.

13. Технологический процесс, разработанный на основании проведенных исследований в лабораторных условиях и на опытной уста-

новке, характеризуется мягкостью технологических параметров, не требует применения специального оборудования, может проводиться в очень простой аппаратуре.

14. Себестоимость консерванта по сырью и энергии составляет 59,51 руб., что на 40% ниже, чем по существующему содово-бисульфитному методу. Получаемый продукт содержит 97% основного вещества (против 91% по известному способу). Полученные данные свидетельствуют об экономичности метода и целесообразности его внедрения в производство.

Основное содержание работы изложено в следующих работах

1. А.С. 965995 СССР, М Кл С 01 В 17/62 Способ получения пиросульфита натрия. /Яворский В.Т., Перекупко Т.В., Мацьк Л.В., Ковалишин И.И., РФ ХПИ (СССР). - № 3281200/23-26; заявлено 26.03.81, опубл. 15.10.82. Бюл. № 38 // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. - 1982. - № 38.
2. Л.В.Мацьк. - Получение пиросульфита натрия из хлористого натрия и сернистого ангидрида. //Вестн. ЛПИ. Сер. химия, техн. веществ и их применение. - 1983. - № 171. - С. 14 - 15.
3. В.Т.Яворский, Э.С.Берт, Л.В.Мацьк. - Изучение взаимодействия хлористого натрия с диоксидом серы в диэтаноламиноводном растворе. //Вестн. ЛПИ. Сер. химия, техн. веществ и их применение. - 1984. - № 181. - С. 77 - 78.
4. В.Т.Яворский, Т.В.Перекупко, Л.В.Мацьк. - Изучение растворимости хлористого натрия и сернистого ангидрида в водных растворах диэтанолamina. //Ж. прикладная химия. - Ленинград, 1983. - № 9. - С. 1963 - 1966.
5. В.Т.Яворский, Т.В.Перекупко, Л.В.Мацьк. - Изучение растворимости в системах  $Na_2S_2O_5$ -ДЭА- $H_2O$ ;  $NaCl$ - $Na_2S_2O_5$ - $H_2O$ ;  $NaCl$ - $Na_2S_2O_5$ -ДЭА- $H_2O$ . Ж. прикладная химия. - Ленинград, 1984. - № 1. - С. 3 - 7.
6. Берт Э.С., Перекупко Т.В., Мацьк Л.В. - Изучение взаимодействия хлорида натрия с диоксидом серы в водноорганическом растворителе при получении пиросульфита натрия. //Тезисы XIII Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. - Горький. - 1985. - Ч.П. - С. 14 - 15.
7. Яворский В.Т., Берт Э.С., Мацьк Л.В., Стецькив Л.В., Гула И.И., Хомын Р.Р. - Исследование процесса абсорбции диоксида серы водными растворами диэтанолamina. //Рукопись деп. в УкрНИИХИ. - 1985. - № 211.

8. А.С. 1217785 СССР, М кл С 01 5/14, Способ получения сульфата натрия. /Яворский В.Т., Верт Э.С., Мацк Л.В., Ковалишин И.И., Р2 ХПИ (СССР). - № 3772987/23-26; заявлено 13.07.84, опубл. 15.03.86. Бюл. № 10 //Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. - 1986. - № 10.
9. Мацк Л.В., Лопатинская В.М. - Получение пиросульфата натрия на базе полиминеральных руд Прикарпатья. //Тезисы 3-ей конференции молодых ученых ин-та геолог. и геохим. горюч. ископаемых АН УССР. - Львов. - 1985. - Т.3. - С. 98 - 101.

*Л.В. Мацк*

БГ 09764 Подп. к печ. 15.У.87. Форм. 60x84/16 Усл.печ.л.1.  
Уч.-изд.л. 0,9. Бум.типографская. Печать офсетная.  
Зак. 566. Тир. 100. Бесплатно.  
Ротапринт ЛСХИ Дубляны, Зеленая,7.