

УДК 661.833

Н. И. ВОРОБЬЕВ, О. Б. ДОРМЕШКИН, А. Ф. МИНАКОВСКИЙ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИДА НАТРИЯ

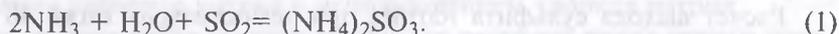
В последние годы в Республике Беларусь значительно возрос интерес к импортзамещающим и ресурсосберегающим технологиям. В частности, Гомельский химический завод — производитель сульфита натрия, широко используемого восстановителя, — заинтересован в замене импортной кальцинированной соды более дешевыми видами местного натрийсодержащего сырья. Таким сырьем может служить хлорид натрия, достаточно большие запасы которого имеются на территории республики, как в виде природных рассолов, так и в виде побочных продуктов производства.

Описанный в литературе так называемый «мокрый» способ получения сульфита натрия с использованием хлорида натрия не дает возможности внедрить его в действующее производство. В связи с этим авторами проводятся исследования по разработке технологии получения сульфита натрия для Гомельского химического завода.

Целью исследований, представленных в настоящей работе, явилось теоретическое и экспериментальное обоснование оптимального технологического цикла и условий его проведения.

В [2] показано, что данный процесс протекает в следующих взаимных солевых системах: $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{—NaCl—NH}_4\text{Cl—(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{—NaHSO}_3\text{—NaCl—NH}_4\text{Cl}$.

Начальной стадией процесса является получение раствора сульфита аммония путем абсорбции сернистого газа раствором аммиака по реакции:



Далее в полученный раствор вводили в эквимольарном соотношении хлорид натрия:

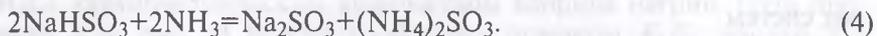


Точка, соответствующая составу образовавшейся системы, находится на диаграмме растворимости сульфитной системы в глубине поля кристаллизации сульфита натрия (рис. 1). Следовательно, состав твердой фазы будет представлен сульфитом натрия. Образовавшийся после отделения твердой фазы маточный раствор целесообразно вернуть в технологический цикл. Однако маточный раствор содержит хлорид аммония, получившийся результате обменной реакции (2), который подлежит выведению из процесса путем политермической кристаллизации.

Для организации замкнутого производственного цикла маточный раствор, содержащий сульфит натрия, далее необходимо насытить сернистым газом с целью перевода сульфита в бисульфит:



Затем в раствор следует ввести аммиак для получения сульфита аммония перевода бисульфитной системы обратно в сульфитную:



Полученный раствор вновь отправляли на конверсию хлоридом натрия.

Таким образом, производственный цикл замыкается, что свидетельствует о высокой технологичности исследуемого процесса.

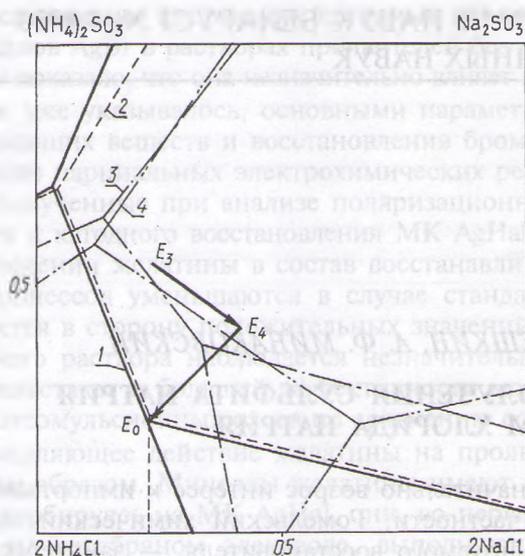


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе Na_2SO_3 — NaCl — NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$: 1 — при 85 °С; 2 — 60; 3 — 40; 4 — при 20 °С

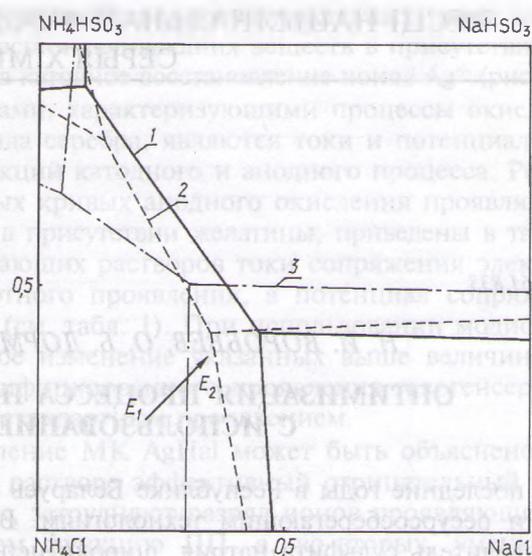


Рис. 2. Диаграмма растворимости в системе NaHSO_3 — NaCl — NH_4Cl — NH_4HSO_3 : 1 — при 25 °С; 2 — 40; 3 — при 60 °С

По данным исследований изотерм растворимости в системах Na_2SO_3 — NaCl — NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и NH_4HSO_3 — NaHSO_3 — NaCl — NH_4Cl (рис. 1, 2), приведенных ранее [2], был теоретически рассчитан оптимальный путь протекания процесса.

Физико-химический анализ диаграмм растворимости в вышеуказанных системах [2] позволяет установить технологические условия, при которых достигаются максимальный выход кристаллического сульфита натрия и оптимальный выход хлорида аммония.

На первом этапе был определен оптимальный температурный режим проведения процесса конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия. Для этого были рассчитаны выходы сульфита натрия при различных температурах по методике [3]. Выход сульфита натрия рассчитывался по отношению к общему содержанию Na_2SO_3 в исходном растворе после введения в него хлорида натрия (табл. 1). На основании диаграмм растворимости (рис. 1, 2) были рассчитаны материальный и тепловой балансы технологического процесса.

Расчет выхода сульфита натрия при температурах ниже 40 °С не производился, так как при температуре ниже 33,4 °С состав осадка представлен только семиводным кристаллогидратом 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 табл. 1, максимальный выход кристаллического сульфита натрия соответствует температуре процесса конверсии сульфита аммония и соответственно температуре процесса кристаллизации сульфита натрия 85 °С. Следовательно, оптимальная температура стадии кристаллизации Na_2SO_3 80—85 °С.

Одна из основных стадий процесса — стадия выделения побочного продукта хлорида аммония. Так как растворимость NH_4Cl зависит от температуры, то выделение в твердую фазу побочного продукта будет происходить при охлаждении насыщенного раствора NH_4Cl . Стехиометрический выход хлорида аммония, рассчитанный по уравнению (2), составляет 34,9 мас.% от общего содержания NH_4Cl в маточном растворе после отделения сульфита натрия. Следовательно, оптимальным следует считать выход кристаллического хлорида аммония, наиболее близкий к стехиометрическому, но не ниже 34,9 мас.%.

Проведенные исследования политермической кристаллизации в сульфитной и бисульфитной системах показали принципиальную возможность получения оптимального количества хлорида аммония, значительно превышающего стехиометрический выход NH_4Cl при охлаждении маточного раствора после отделения сульфита натрия в любой из вышеназванных систем.

Результаты расчета выхода кристаллического хлорида аммония при охлаждении растворов, состав которых соответствует составу системы в эвтонических точках E_0 и E_1 (см. рис. 1, 2) до различных температур, приведены в табл. 2. Выход определяли по отношению к общему содержанию хлорида аммония в эвтоническом растворе (точка E_0) (рис. 1).

Таблица 1. Зависимость выхода кристаллического Na_2SO_3 от температуры конверсии

| Температура конверсии Na_2SO_3 , °С | Выход кристаллического Na_2SO_3 , мас.%, от общего содержания в растворе |
|---|--|
| 40 | 11,36 |
| 60 | 44,7 |
| 85 | 50,00 |

Таблица 2. Зависимость выхода кристаллического хлорида аммония от температуры кристаллизации

| Температура кристаллизации NH_4Cl , °С | Выход кристаллического NH_4Cl , мас.%, в сульфитной системе | Выход кристаллического NH_4Cl , мас.%, в бисульфитной системе |
|--|---|---|
| 60 | 3,7 | 27 |
| 40 | 53,33 | 55,19 |
| 25 | Не определялся | 69,64 |
| 20 | 67,1 | Не определялся |

Как показывает анализ диаграммы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{—NaCl—NH}_4\text{Cl—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (рис. 1), при охлаждении эвтонического раствора (точка E_0) до 60 °С выход кристаллического NH_4Cl составляет 3,7 мас.%, в то время как при охлаждении в системе $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{—NaHSO}_3\text{—NaCl—NH}_4\text{Cl}$ (рис. 2) раствора (точка E_1), соответствующего исходному раствору (точка E_0) сульфитной системы до 60 °С, выход хлорида аммония составляет 27 мас.%. Различие же между значениями выходов NH_4Cl при охлаждении до 40 °С в сульфитной и бисульфитной системах невелико. Как известно из литературы [4], при поддержании режима, обеспечивающего медленный рост кристаллов, удается получить осадок с крупными монокристаллами и, как следствие, имеющий после фильтрации меньшее содержание влаги. Более быстрый рост кристаллов обуславливает наличие в осадке большого количества мелких монокристаллов, что в свою очередь приводит к повышенному содержанию влаги в нем.

Таким образом, выделение побочного продукта NH_4Cl в силу ряда очевидных технологических преимуществ целесообразно проводить в бисульфитной системе. Для перевода системы из сульфитной в бисульфитную необходимо маточный раствор состава, соответствующего точке E_0 (рис. 1), насытить сернистым газом.

При температуре кристаллизации хлорида аммония ниже оптимальной в реакционном растворе следует поддерживать избыток свободного аммиака тем больший, чем больше выкристаллизовывается NH_4Cl сверх оптимального. Это приведет к потерям аммиака на стадии конверсии и, следовательно, к дополнительным затратам на очистку отходящих газов и увеличению расходных норм по аммиаку (соответственно к повышению себестоимости конечного продукта).

Проведенный авторами физико-химический анализ диаграмм растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{—NaCl—NH}_4\text{Cl—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{—NaHSO}_3\text{—NaCl—NH}_4\text{Cl}$ позволил определить оптимальный путь получения сульфита натрия с использованием хлорида натрия.

Начальный состав раствора соответствует составу маточного раствора после стадии отделения кристаллов Na_2SO_3 (фигуративная точка E_0 изотермы растворимости при 85 °С), который содержит 13,4 мас.% Na_2SO_3 и 32,6 мас.% NH_4Cl [5]. Затем маточный раствор указанного состава насыщали сернистым газом (по уравнению (3)). При этом весь содержащийся в растворе сульфит переходит в бисульфит и состав полученного раствора изображается точкой E_1 на бисульфитной диаграмме (рис. 2). Насыщенный сернистым газом раствор содержит 20,7 мас.% Na_2SO_3 и 30,5 мас.% NH_4Cl . Так как на бисульфитной диаграмме точка E_1 находится в глубине поля кристаллизации NH_4Cl , то при охлаждении рабочего раствора по отрезку E_1E_2 (рис. 2) можно получить стехиометрическое количество кристаллического хлорида аммония. Маточный раствор после отделения хлорида аммония (точка E_2) содержит 21,9 мас.% NH_4Cl и 28,2 мас.% NaHSO_3 .

Следующей технологической стадией процесса является аммонизация. Насыщенный аммиаком маточный раствор содержит в своем составе соли Na_2SO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, образовавшиеся из бисульфита натрия (уравнение (4)). Таким образом, состав полученного раствора будет изображаться на сульфитной диаграмме точкой E_3 , находящейся в поле кристаллизации Na_2SO_3 (см. рис. 1).

Заключительной стадией процесса является непосредственно получение сульфита натрия путем конверсии аммонизированного раствора, содержащего 13,4 мас.% Na_2SO_3 , 12,6 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и 21,4 мас.% NH_4Cl , стехиометрическим количеством хлорида натрия. Путь процесса конверсии на диаграмме (см. рис. 1) можно изобразить отрезком E_3E_0 , однако для удобства расчетов процесса получения сульфита натрия стадию конверсии следует изображать двумя отрезками: E_3E_4 и E_4E_0 , где E_3E_4 — процесс растворения хлорида натрия; E_4E_0 — непосредственно кристаллизация сульфита натрия.

Авторами были проведены исследования процесса кристаллизации хлорида аммония из модельных растворов в бисульфитной системе. Экспериментально доказано, что наиболее близкий к оптимальному выход хлорида аммония достигается при температуре кристаллизации 40 °С. Установлено, что осадок NH_4Cl , полученный при охлаждении исходного раствора до 40 °С, обладает лучшими физико-механическими свойствами, а также более низкой остаточной влажностью по сравнению с осадками, образовавшимися при охлаждении до более низких температур.

Снижение температуры кристаллизации до 20—25 °С, как предлагают авторы [1], приводит к дополнительному расходованию энергии на охлаждение и последующий нагрев реакционной смеси. Охлаждение раствора до 40 °С позволяет существенно снизить расход энергии и сократить продолжительность цикла, следовательно, увеличить интенсивность процесса получения сульфита натрия.

Таким образом, авторами был детально изучен процесс кристаллизации хлорида аммония при температуре 40 °С. Процесс кристаллизации проводился из модельных растворов при различных скоростях охлаждения. Установлено, что осадки с максимальными размерами монокристаллов и наиболее удовлетворительными физико-механическими свойствами образуются при скоростях охлаждения менее 1°/мин в присутствии затравки — кристаллического хлорида аммония.

Выполнены экспериментальные исследования других стадий процесса. Показано, что для обеспечения оптимальных условий проведения процесса абсорбцию сернистого газа необходимо вести при температуре 80—85 °С, прекращая подачу газа при достижении величины рН раствора, равной 3,1. Аммонизацию маточного раствора после отделения хлорида аммония следует вести при температуре не ниже 40 °С и прекращать ее при достижении раствором величины рН 8.

Исследования стадии конверсии раствора сульфита аммония мелкокристаллическим хлоридом натрия позволяют сделать вывод о том, что процесс конверсии необходимо проводить в изотермических условиях при температуре 80—85 °С и интенсивном перемешивании суспензии. Установлено, что оптимальная продолжительность процесса конверсии должна составлять 2 ч. В этом случае достигается максимальная степень превращения хлорида натрия при минимальном содержании сульфата натрия в конечном продукте.

Для подтверждения оптимальности технологического цикла и условий его осуществления был проведен контрольный эксперимент по полному технологическому циклу с текущим качественным и количественным анализом промежуточных и конечных продуктов. Полученный продукт содержал 94 мас.% основного вещества, что соответствует требованиям ГОСТ 5644—75. Выход сульфита натрия при этом составил до 98% от теоретического.

Таким образом, выполненный авторами цикл исследований растворимости во взаимных солевых системах Na_2SO_3 — NaCl — NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и NH_4HSO_3 — NaHSO_3 — NaCl — NH_4Cl , а также теоретическое и экспериментальное обоснование оптимальных технологических условий проведения процесса конверсии сульфита натрия с использованием хлорида натрия позволяют приступить к разработке и созданию реальной промышленной установки.

Summary

Chemistry of a process of Na_2SO_4 preparation using NaCl is studied. An optimal technological path of the process has been proposed based on the experimental results concerning a solubility in the systems of Na_2SO_3 — NaCl — NH_4Cl — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ and NaHSO_3 — NaCl — NH_4Cl — NH_4HSO_4 and the main studies of the process have been investigated. The results obtained permitted the optimal technological mode to be elaborated for the process of sodium chloride conversion resulting in sodium sulfite formation. A possibility of preparation of sodium chloride with 90—98% yield corresponding to the state standard has been confirmed experimentally.

Литература

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., 1961.
2. Воробьев Н. И., Дормешкин О. Б., Минаковский А. Ф. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. наук. 1999. № 2. С. 114—117.
3. Викторов М. М. Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Л., 1972.
4. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., 1968.
5. Справочник по растворимости. Л., 1969. Т. III. Кн. 2.