УДК 661.634.2

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ РЕСПУБЛИКАНСКОЙ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ

Воробьев Н. И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф.

БГТУ, г. Минск

Сульфит натрия - средняя соль сернистой кислоты. Она обладает сильными восстановительными свойствами, что обуславливает его широкую сферу применения.

Существующее в Республике Беларусь на Гомельском химическом заводе производство сульфита натрия предусматривает использование в качестве сырья кальцинированную соду. Однако производственные мощности по выпуску кальцинированной соды в республике отсутствуют, поэтому её приходится импортировать из стран ближнего и дальнего зарубежья. Использование импортного сырья ведет к резкому увеличению себестоимости сульфита натрия и, следовательно, к снижению его конкурентоспособности на рынках стран СНГ.

В связи с этим остро стоит проблема замены дорогостоящей кальцинированной соды более дешевым местным сырьём. Одним из возможных источников сырья является хлорид натрия, запасы которого в республике весьма значительны.

Однако сведения о возможности производства сульфита натрия из хлорида натрия крайне ограничены и носят отрывочный характер.

Наибольший практический интерес представляет способ получения сульфита натрия из поваренной соли с выделением в качестве побочного продукта хлорида аммония. Имеются скудные сведения об использовании данного метода в Канаде.

В связи с вышесказанным авторами была проведена работа по исследованию возможности получения сульфита натрия конверсией хлорида натрия, изучению физико-химических основ и установлению оптимальных условий протекания этого процесса.

Процесс протекает следующим образом. Вначале идет образование сульфита аммония при 60-85°С. Далее непосредственно осуществляется конверсия сульфита аммония хлоридом натрия. После отделения выпавшего в осадок сульфита натрия маточный раствор, содержащий хлорид аммония насыщают сернистым газом с целью перевода оставшегося в растворе Na_2S0_3 в бисульфит. При охлаждении раствора до 25°С происходит кристаллизация NH_4C1. После отделения хлорида аммония раствор, содержащий некоторое количество NH_4C1 и $NaHSO_3$ нагревается, насыщается аммиаком и вновь обрабатывается хлоридом натрия и т.д. Процесс при оптимальных условиях представляет собой замкнутый производственный цикл.

Как видно из приведенного выше, процесс протекает в следующих четырехкомпонентных системах: $NaC1$ - NH_4C1 - Na_2S0_3 - $(NH_4)_2SO_3$ - H_2O (так называемая сульфитная система) и $NaC1$ - NH_4C1 - $NaHSO_3$ - NH_4HSO_3 - H_2O (бисульфитная система). Следовательно, для выбора оптимального режима проведения процесса получения сульфита натрия основополагающее значение имеет исследование диаграмм растворимости вышеуказанных систем.

В литературе имеются данные по растворимости в указанных системах при температурах 25, 60 и 85°С. Построенные на основании этих данных диаграммы растворимости представлены на рис. 1,2. Как видно из рисунка 1, наибольшую площадь на сульфитной диаграмме занимает поле кристаллизации Na_2SO_3, что позволяет выделить эту соль в осадок при смешении растворов хлорида натрия и сульфита аммония от точки E_3 через точку E_4 к эвтонической точке Ео (рис. 1).

Методом экстраполяции были рассчитаны координаты эвтонических точек Ео в интервале температур 40-95°С. Точка Ео при 85°С расположена на диагонали NH_4C1 - Na_2SO_3. При изменении температуры системы поля кристаллизации изменяются как показано на рис. 1. Рассчитанные значения выхода кристаллического Na_2SO_3 в зависимости от температуры приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость выхода кристаллического Na_2SO_3 от температуры кристаллизации.

Температура кристаллизации Na_2SO_3, С	Выход крист. Na_2SO_3 % масс. от общего сод. SO_3^{2-}
40	44.19
60	47.67
85	50.00
95	50.93

На основании полученных данных (см. табл. 1) можно сделать вывод, что оптимальной температурой на стадии кристаллизации Na_2SO_3 является интервал 80-85°С. Повышение температуры выше 85°С нецелесообразно в связи с весьма незначительным увеличением выхода кристаллов Na_2SO_3 по сравнению с дополнительными затратами на нагрев системы. В то же время снижение температуры кристаллизации ниже 80-85°С также нецелесообразно, так как выход кристаллического Na_2SO_3 значительно уменьшается. Это особенно заметно при снижении температуры ниже 60°С.

Эвтонический раствор точка Ео после отделения кристаллов Na_2SO_3 содержит 32.6% масс. хлорида аммония - побочного продукта, который подлежит выведению из процесса. Анализ литературных данных по растворимости показал, что при понижении температуры растворимость хлорида аммония уменьшается с 30.84% масс. при 85°С до 19.19 % масс. при 60°С.

Для проведения изучаемого процесса при стехиометрическом соотношении компонентов требуется выкристаллизовывать 2 моль NH_4Cl на каждый моль кристаллического Na_2SO_3, то есть требуется

Таблица 2

Зависимость выхода кристаллического NH_4Cl от охлаждения эвтонического раствора Ео.

Температура процесса кристаллизации NH_4Cl, С	Выход кристаллического NH_4Cl, % масс. от общего содержания NH_4Cl в исходном растворе
85	0.00
40	10.86
25	16.37

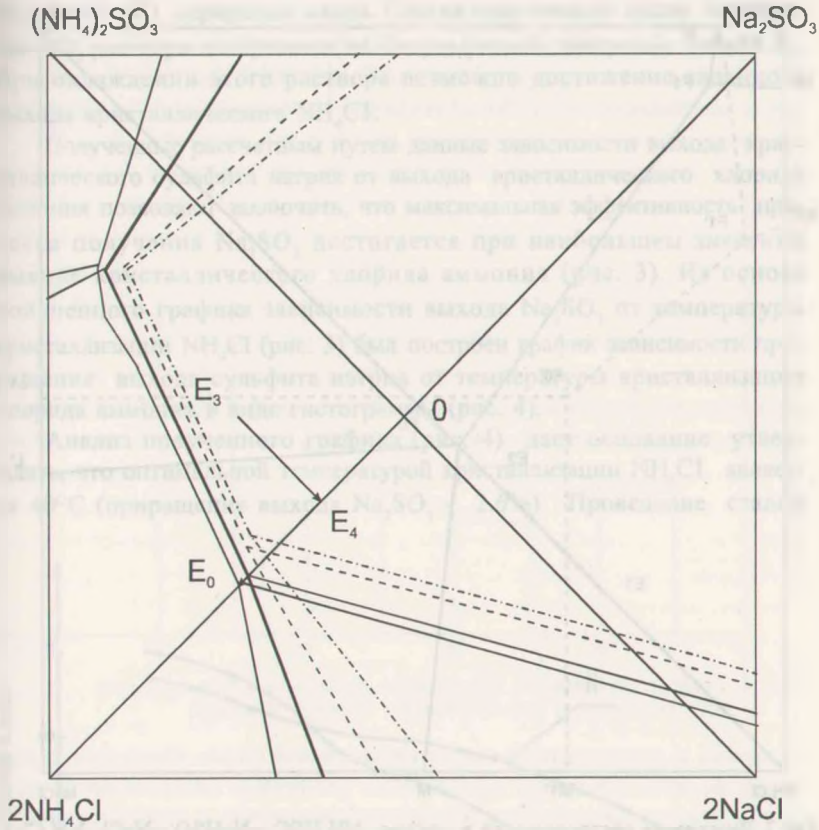

Рис.1 Диаграмма растворимости в системе $(NH_4)_2SO_3$--Na_2SO_3--NaCl--NH_4Cl; —— 85°C, ▬▬ 60°C, - - - - - 40°C, -·-·-·- 25°C.

вывести из процесса 37.3% NH_4Cl от общего его содержания в исходном растворе точка Ео при 85°C. Как показали расчеты (см. табл. 2) достичь стехиометрического выхода кристаллического хлорида аммония при охлаждении эвтонического раствора состава точки Ео в системе NaCl - NH_4Cl - Na_2SO_3 - $(NH_4)_2SO_3$ - H_2O невозможно.

С целью поиска оптимальных условий достижения максимально возможного выхода кристаллического хлорида аммония была изучена диаграмма растворимости в системе NaC1 - NH_4C1 - $NaHSO_3$ -

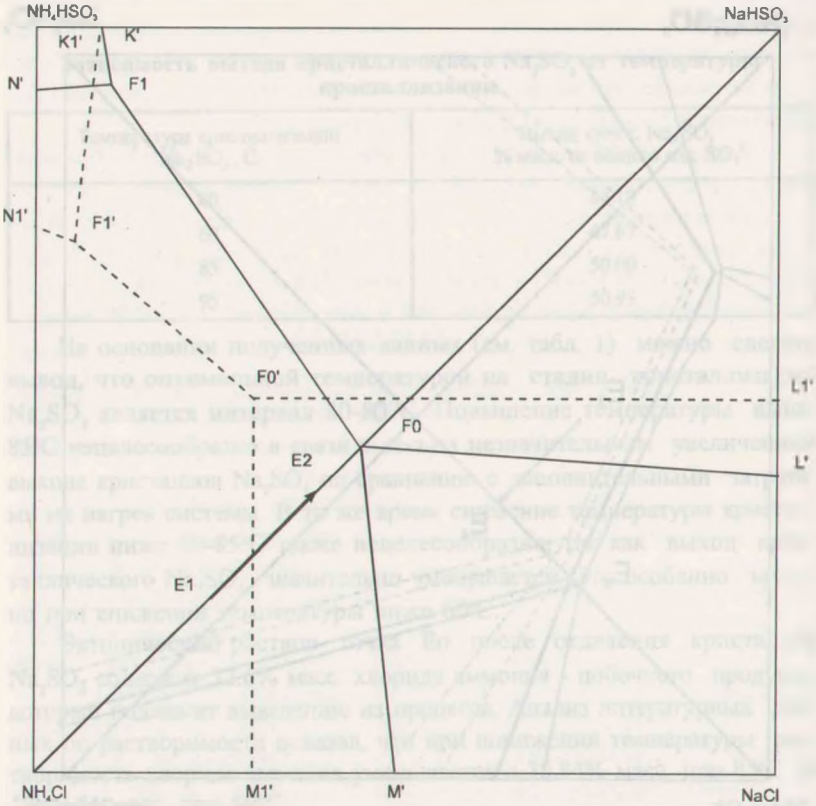

Рис.2 Диаграмма растворимости в системе NH_4HSO_3--$NaHSO_3$--NaCl--NH_4Cl; —— 25°C, - - - - - 40°C.

NH_4HSO_3 - H_2O (так называемая бисульфитная система).

Как видно из диаграммы растворимости (рис. 2) поле кристаллизации хлорида аммония занимает значительно большую площадь, чем на сульфитной диаграмме, причем его площадь видимо увеличивается при понижении температуры (см. рис. 2), что позволяет выделить требуемое количество NH_4C1 отрезок E_1E_2 (рис. 2) (37.3% масс. от присутствующего в растворе).

Для осуществления перехода от сульфитной системы к бисульфитной необходимо насытить раствор после отделения кристалли-

ческого Na_2SO_3 сернистым газом. Состав полученного после насыщения SO_2 раствора изобразится на бисульфитной диаграмме точкой E_1. При охлаждении этого раствора возможно достижение заданного выхода кристаллического NH_4Cl.

Полученные рассчетным путем данные зависимости выхода кристаллического сульфита натрия от выхода кристаллического хлорида аммония позволяют заключить, что максимальная эффективность процесса получения Na_2SO_3 достигается при наибольшем значении выхода кристаллического хлорида аммония (рис. 3). На основе полученного графика зависимости выхода Na_2SO_3 от температуры кристаллизации NH_4Cl (рис. 3) был построен график зависимости приращения выхода сульфита натрия от температуры кристаллизации хлорида аммония в виде гистограммы (рис. 4).

Анализ полученного графика (рис. 4) дает основание утверждать, что оптимальной температурой кристаллизации NH_4Cl является 40°С (приращение выхода Na_2SO_3 - 2.6%). Проведение стадии

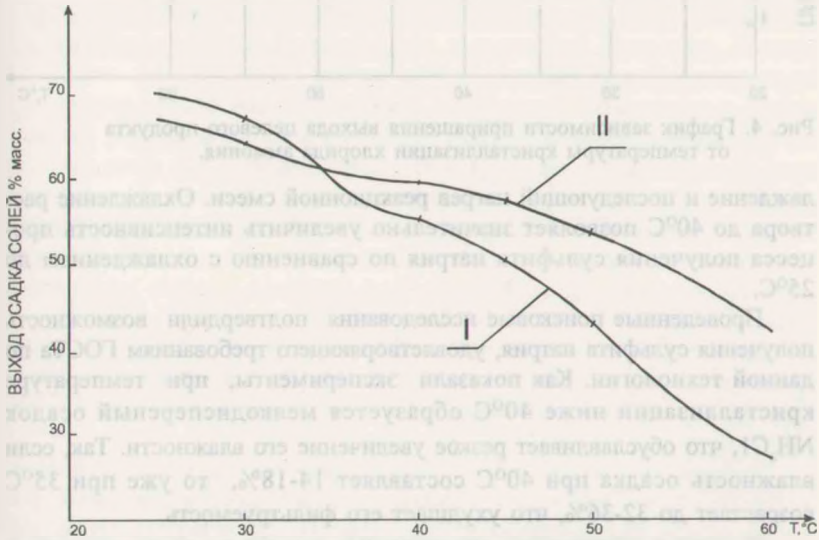

Рис.3 График зависимости выхода кристаллического NH_4Cl (I) и выхода кристаллического Na_2SO_3(II) от температуры кристаллизации NH_4Cl.

кристаллизации NH_4Cl при более низких температурах не позволяет достичь приращения выхода целевого продукта выше 2.6% на каждые 5°С снижения температуры. Помимо этого снижение температуры ведёт к необходимости дополнительного расходования энергии на ох-

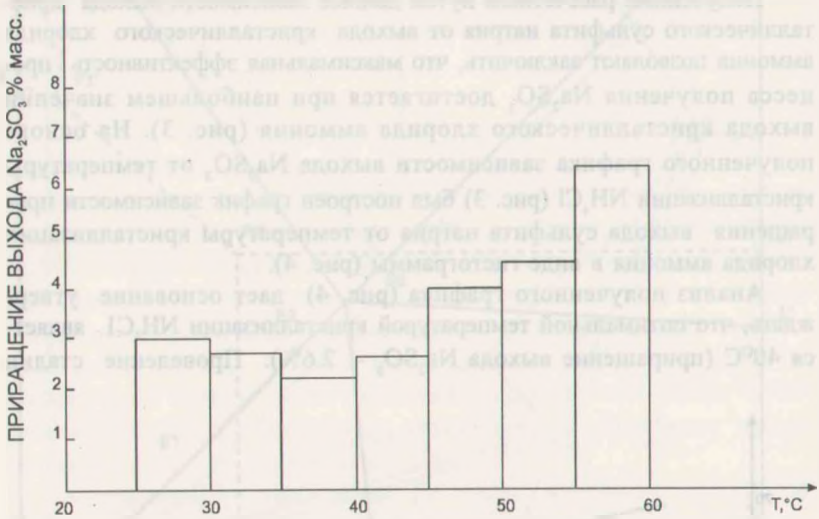

Рис. 4. График зависимости приращения выхода целевого продукта от температуры кристаллизации хлорида аммония.

лаждение и последующий нагрев реакционной смеси. Охлаждение раствора до 40°С позволяет значительно увеличить интенсивность процесса получения сульфита натрия по сравнению с охлаждением до 25°С.

Проведенные поисковые исследования подтвердили возможность получения сульфита натрия, удовлетворяющего требованиям ГОСТа по данной технологии. Как показали эксперименты, при температуре кристаллизации ниже 40°С образуется мелкодисперсный осадок NH_4Cl, что обуславливает резкое увеличение его влажности. Так, если влажность осадка при 40°С составляет 14-18%, то уже при 35°С возрастает до 32-36%, что ухудшает его фильтруемость.

В связи с отсутствием литературных данных по растворимости в бисульфитной системе при 40°С была изучена изотерма растворимости

в системе NaCl - NH_4Cl - $NaHSO_3$ — NH_4HSO_3 при этой температуре. На основании полученных экспериментальных данных построена диаграмма растворимости и уточнены ее эвтонические точки.

Разрабатываемая технология предусматривает возможное использование в качестве натрийсодержащего сырья галитовых отвалов ПО "Беларуськалий", что является предметом дальнейших исследований. Для установки, производительность которой по кристаллическому сульфиту натрия составляет 30000 тонн в год, требуется 27857 тонн в год NaC1, что тем самым позволит несколько снизить напряженность экологической обстановки в районе г. Солигорска. Образующийся по этой технологии побочный продукт хлорид аммония целесообразно использовать как азотсодержащий компонент для приготовления сложно-смешанных удобрений, либо выпускать в виде товарного продукта.