

66-1
М61

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

УДК 661.833

МИНАКОВСКИЙ Александр Фёдорович

**БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ
ПОВАРЕННОЙ СОЛИ**

05.17.01 - Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

МИНСК 2000

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии Белорусского государственного технологического университета

Научный руководитель заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор

Воробьёв Николай Иванович

Научный консультант кандидат технических наук, доцент
Дормешкин Олег Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
член – корреспондент НАНБ
Можейко Фома Фомич;

кандидат технических наук
Меженцев Александр Анатольевич

Оппонирующая организация – ОАО «Белгорхимпром»

Защита состоится «__» мая 2000 г. в __ ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 Белорусского государственного технологического университета, г. Минск, ул Свердлова, 13 а,
(017) 227-22-51

Диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

1

1,6

рат разослан «__» апреля 2000 г.

1,64

1,60.

окрегарь

1,630(защите диссертаций,

1,6300

48,0

В.А. Марков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Широкое применение солей сульфитного ряда в народном хозяйстве обуславливает стабильные объёмы их производства. Из солей сульфитного ряда в наибольших масштабах выпускается сульфит натрия. Основными методами производства сульфита натрия являются содовые методы, основанные на взаимодействии кальцинированной соды сернистым газом в водной среде. На одном из таких методов основано производство сульфита натрия на Гомельском химическом заводе, причём более половины себестоимости составляет стоимость импортируемой кальцинированной соды. В связи с этим возникает необходимость изыскания других, более дешёвых, источников натрийсодержащего сырья, что особенно актуально для условий РБ, так как производство кальцинированной соды здесь отсутствует.

В качестве такого сырья наибольший интерес представляет хлорид натрия, выпускаемый в Республике Беларусь в виде поваренной соли в значительных количествах (Мозырьский СЗ, ПО «Беларуськалий»).

Анализ литературных данных показал, что сведения о возможности и пользования хлорида натрия для получения сульфита натрия носят отрывочный, а иногда и противоречивый характер, в связи с чем они не могут служить основой для разработки технологии сульфита натрия на основе хлорида натрия.

Исходя из изложенного, для практической реализации метода получения сульфита натрия с использованием хлорида натрия необходимо исследовать физико – химические основы процесса конверсии в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl}$, $\text{NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$, разработать оптимальный технологический режим процесса и изучить вопросы, связанные с использованием побочного продукта, хлорида аммония.

Выполнение комплекса намеченных исследований является весьма актуальным, так как позволит организовать производство сульфита натрия на Гомельском химическом заводе по безотходной технологии на базе отечественного натрийсодержащего сырья взамен импортируемого.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с темой: ГБ 95 – 028 «Разработка физико – химические основы получения сульфита натрия с использованием хлорида натрия» (№ гос. регистрации 1995747, 1995-1997 г.), которая разрабатывалась по заданию Министерства образования Республики Беларусь.

Цель и задачи исследования. Цель настоящей работы:

- исследовать физико – химические основы получения сульфита натрия с использованием в качестве натрийсодержащего сырья хлорида натрия и разработать безотходную технологию его производства.

Для достижения поставленной цели были определены следующие основные задачи исследования:

1. Исследовать растворимость в четырехкомпонентных взаимных системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$.

153ар

2. На основе анализа данных по растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{--NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{--NaHSO}_3\text{--NaCl-NH}_4\text{Cl}$ установить рациональный путь конверсионного процесса получения сульфита натрия на основе хлорида натрия и определить его оптимальный технологический режим.
3. С целью разработки безотходной технологии изучить возможность применения хлорида аммония в качестве азотсодержащего компонента в производстве сложно – смешанных минеральных удобрений.
4. Разработать технологическую схему производства сульфита натрия с использованием хлорида натрия.
5. Выполнить технико – экономическую оценку получения сульфита натрия на основе хлорида натрия.

Объект и предмет исследования. Основным объектом исследования являлся процесс получения сульфита натрия конверсией раствора сульфита аммония хлоридом натрия. Предметом исследования являлось установление физико – химических закономерностей изучаемого процесса, определение оптимальных технологических параметров процесса конверсии и разработка замкнутой безотходной технологии.

Методы проведенного исследования. Скорость установления равновесия и растворимость в солевых системах изучали в соответствии с общепринятыми методиками исследования растворимости в изотермических условиях. Определение содержания отдельных компонентов в пробах осадков и растворов, а также химико – технологических свойств осадков проводилось по стандартным методикам. В процессе экспериментальных исследований использовали методы дифференциально-термического, термогравиметрического и рентгенофазового анализа. Результаты экспериментов представлены в виде таблиц и графиков.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{--NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ при температурах 20 и 40 °С и в системе $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{--NaHSO}_3\text{--NaCl-NH}_4\text{Cl}$ при 40 °С. Данные представлены в виде диаграмм.

2. На основании графоаналитического анализа диаграмм растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{--NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{--NaHSO}_3\text{--NaCl-NH}_4\text{Cl}$ при различных температурах установлены оптимальные параметры отдельных стадий процесса и предложен наиболее рациональный вариант конверсионного процесса получения сульфита натрия в замкнутом цикле.

3. Установлена возможность использования хлорида аммония в качестве азотсодержащего компонента в производстве комплексных удобрений.

Практическая значимость полученных результатов:

Разработана безотходная импортозамещающая технология сульфита натрия, с использованием в качестве натрийсодержащего сырья дешевой и доступной поваренной соли. Технология предусматривает полную утилизацию побочного продукта, хлорида аммония, в производстве комплексных удобрений.

Степень готовности результатов диссертации к использованию. Результаты настоящей диссертационной работы могут служить основой для вы-

дачи исходных данных на реконструкцию цеха сульфита натрия Гомельского химического завода.

Экономическая значимость полученных результатов. Реализация технологии сульфита натрия на основе поваренной соли позволит отказаться от закупок по импорту кальцинированной соды, применяемой в настоящее время, за счёт чего снижение себестоимости продукции составит 32 %. Эта технология может быть внедрена на действующем производстве сульфита натрия Гомельского химического завода без существенных капитальных затрат на его реконструкцию. Применение хлорида аммония, побочного продукта этой технологии, в качестве азотсодержащего компонента для получения комплексных удобрений позволит снизить их себестоимость на 5–30 % вследствие уменьшения расходных норм по аммиаку, серной кислоте и карбамиду. Ожидаемый экономический эффект от внедрения технологии при мощности производства 30000 тонн в год с учётом реализации побочного продукта составит 2,1 млрд долларов США в год.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Новые данные по растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$, анализ и оптимизация процесса получения сульфита натрия с использованием хлорида натрия.
2. Оптимальные режимные параметры стадий конверсии раствора сульфидов аммония хлоридом натрия, отмывки осадка после конверсии до получения кондиционного продукта и стадии кристаллизации побочного продукта.
3. Оптимальный технологический режим получения новых видов сложно смешанных минеральных удобрений с использованием в качестве азотсодержащего компонента хлорида аммония.
4. Безотходная технология сульфита натрия из отечественного сырья на базе действующего производства Гомельского химического завода.

Личный вклад соискателя. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов, обсуждении результатов экспериментальных данных, в подготовке докладов и публикации в расширенных лабораторных испытаниях в условиях Центральной заводской лаборатории Гомельского химического завода.

Апробация результатов исследования. Основные результаты научных исследований доложены и обсуждены на Международном научном конгрессе студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука – третье тысячелетие» (МГАХМ, г. Москва, 1996г.), на 60, 61 и 62 научно-технических конференциях Белорусского государственного технологического университета (Минск, 1996–1998 г.г.), на Второй и Третьей Международных научно – технических конференциях «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (г. Гродно, 1996г., 1998г.), на I Международной научно – практической конференции «Экология и молодежь» (ГГУ, г. Гомель, 1998г.), на Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (БГТУ, г. Минск

1998г.), на III Международной выставке и симпозиуме «Белхимия – 97» (г. Минск 1997г.), на Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико – лесном комплексе» (г. Минск, 1997г.), на технических советах (ГХЗ, г. Гомель, 1998 г.), на Международной научно – технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности» (БГТУ, Минск, 1999).

Опубликованность результатов. Основные результаты исследований изложены в 12 печатных работах, в том числе: 4 статьях, 7 тезисах докладов конференций. Подана заявка № 19991031 от 19.11.1999 г. на выдачу патента Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Изложена на 96 страницах текста, содержит 23 иллюстрации, 32 таблицы, 3 приложения на 18 страницах, 112 литературных источников. В приложениях приводятся: сводные таблицы материальных и тепловых балансов, таблица расходных коэффициентов по сырью на 1 т продукта; программа и акт расширенных лабораторных испытаний.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, поставлена цель и определены задачи, необходимые для её достижения.

В **первой главе** описаны физико – химические свойства сульфита натрия и выполнен обзор методов его производства. Известные способы получения сульфита натрия подразделяются в зависимости от вида натрийсодержащего сырья на две основные категории: содовые и бессодовые. В связи с поставленной задачей замены кальцинированной соды в производстве сульфита натрия большая часть обзора методов получения Na_2SO_3 посвящена бессодовым способам. На основании анализа этих методов сделан вывод о том, что наиболее перспективным методом является способ получения сульфита натрия путем конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия с последующим отделением побочного продукта, хлорида аммония. Анализ литературы показал, что сведения о возможности использования этого метода для получения сульфита натрия носят отрывочный характер, в связи с чем не могут служить основой для разработки технологии сульфита натрия.

Анализ вероятных путей утилизации побочного продукта изучаемого процесса, хлорида аммония, позволяет предполагать возможность его использования в качестве азотсодержащего компонента в производстве комплексных удобрений.

Во **второй главе** приведены методики экспериментов по изучению растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (сульфитная система) и $\text{NH}_4\text{HSO}_3 - \text{NaHSO}_3 - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl}$ (бисульфитная система), исследованию стадий конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия, отмывки

продукционного осадка и кристаллизации хлорида аммония. Помимо этого, приведены схемы лабораторных установок и методика эксперимента по получению комплексных удобрений с использованием хлорида аммония.

Третья глава посвящена изучению 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 при различных температурах.

В литературе имеются данные по растворимости для сульфитной системы при температурах 60 и 85 °С и для бисульфитной системы при 25 и 60 °С. Построенные по этим данным изотермы растворимости представлены на рис. 1 и 2. Однако, данные по растворимости в указанных системах при промежуточных и более низких температурах либо отсутствуют либо некорректны, поэтому были выполнены исследования по растворимости в сульфитной системе при температурах 40 и 20 °С и в бисульфитной системе при 40 °С. Установлено, что равновесие в сульфитной системе при 85 °С устанавливается в течение 45 минут, а при температурах 40 и 20 °С в течение 75 минут. В бисульфитной системе при температуре 40 °С равновесие устанавливается через 60 минут.

На основании экспериментальных данных построены изотермы растворимости сульфитной и бисульфитной систем при температурах 20 и 40 °С (рис 1 и 2), которые характеризуются четырьмя полями кристаллизации индивидуальных солей пятью линиями совместной кристаллизации и двумя тройными эвтоническими точками каждая.

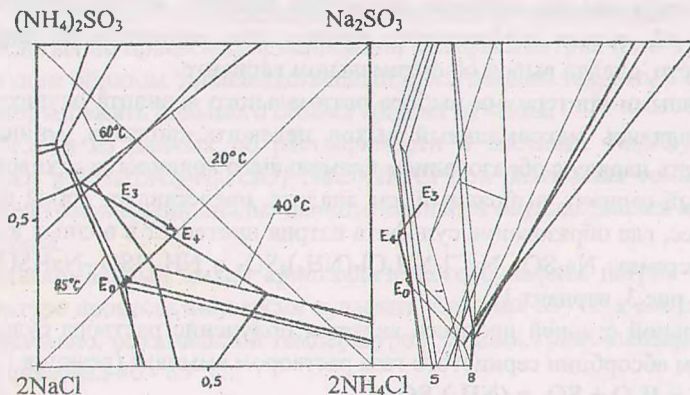


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе Na_2SO_3 – NaCl – NH_4Cl – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$: (сульфитная диаграмма)

Наибольшую площадь на сульфитной диаграмме (рис. 1) имеет пол кристаллизации сульфата натрия, причем оно увеличивается при повышении температуры, из чего следует, что конверсионный процесс по получению сульфата натрия целесообразно проводить при повышенных температурах.

Сопоставление диаграмм растворимости сульфитной и бисульфитно систем показало, что поле кристаллизации хлорида аммония на диаграмме би

сульфитной системы занимает значительно большую площадь, что, очевидно, позволит выделить в твёрдую фазу большее количество NH_4Cl .

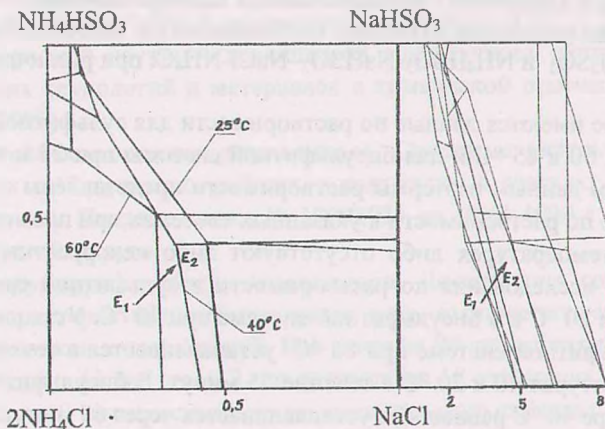


Рис. 2 Диаграмма растворимости в системе $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$. (бисульфитная диаграмма)

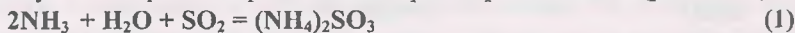
Четвёртая глава посвящена выбору оптимального варианта процесса и установлению его оптимального технологического режима.

Были выбраны три наиболее вероятных варианта осуществления данной технологии. На основе графического анализа этих вариантов по диаграммам растворимости, сделан вывод об оптимальном варианте.

Основными критериями выбора оптимального варианта осуществления процесса являлись максимальный выход целевого продукта, минимальная энергоёмкость наряду с образованием наименьшего количества отходов.

Первый вариант, выбранный для анализа, представляет собой циклический процесс, где образование сульфита натрия протекает в водных взаимных солевых системах: $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$. (см. рис.3, вариант 1).

Начальной стадией процесса является получение раствора сульфита аммония путем абсорбции сернистого газа раствором аммиака (реакция 1).



В полученный раствор вводится хлорид натрия по стехиометрии:



Фигуративная точка образовавшейся солевой системы при стехиометрическом соотношении реагентов при температурах 20 – 80 °С расположена внутри поля кристаллизации Na_2SO_3 . Поэтому солевая система представляет собой суспензию, в твёрдой фазе которой находится сульфит натрия, кристаллизация которого идёт по лучу BO от точки O до пересечения луча с полем кристаллизации хлорида аммония точка E_0 . Затем выкристаллизовавшийся сульфит натрия отфильтровывается. Далее из маточного раствора точка E_0 , должен быть

выделен в твёрдую фазу в качестве побочного продукта хлорид аммония. В противном случае, при организации замкнутого по жидкой фазе процесса (возврата маточника в технологический цикл), конечный продукт будет в значительной степени загрязнен хлоридом аммония.

По первому варианту для организации замкнутого по жидкой фазе цикла маточный раствор (т. Е₀) далее необходимо насытить сернистым газом с целью перевода сульфита в бисульфит:



Промежуточное выделение NH₄Cl может быть осуществлено как в сульфитной так и в бисульфитной системах. Основным критерием, на основании которого можно сделать вывод о том, в какой из систем целесообразно организовать промежуточное выделение хлорида аммония является параметр «оптимальный выход хлорида аммония». Оптимальным следует считать выход хлорида аммония, при котором в твёрдую фазу выделяется либо стехиометрическое количество NH₄Cl (35 % от общего содержания в маточном растворе), либо несколько превышающее его.

Далее в раствор следует ввести аммиак с целью получения сульфита аммония и перевода бисульфитной системы обратно в сульфитную:



Полученный раствор вновь возвращается на стадию конверсии хлоридом натрия. Графически образование сульфита натрия можно изобразить ломаной E₃E₄E₀, где отрезок E₃E₄ показывает растворение хлорида натрия, а отрезок E₄E₀ непосредственно процесс кристаллизации сульфита натрия (рис. 1).

Таким образом, производственный цикл замыкается, что, в свою очередь, позволяет избежать большого объёма жидких отходов.

Исходя из данных по растворимости в системах Na₂SO₃-NaCl-NH₄Cl-(NH₄)₂SO₃ и NH₄HSO₃-NaHSO₃-NaCl-NH₄Cl при различных температурах был выполнен графический анализ данного варианта осуществления конверсионного процесса.

Максимальный выход кристаллического сульфита натрия соответствует температуре процесса конверсии сульфита аммония 85 °С и составляет 65,1 %. Следовательно, оптимальной температурой стадии кристаллизации Na₂SO₃ является интервал 80 - 85 °С.

Графоаналитический расчет зависимости выходов кристаллического хлорида аммония при охлаждении растворов, состав которых соответствует составу системы в точке E₁, от температуры показал, что выход хлорида аммония, наиболее близкий к стехиометрическому, достигается при охлаждении исходного раствора до 40 °С и составляет 40.21 %.

С целью проверки расчётных данных, были поставлены эксперименты по определению практического выхода хлорида аммония в твёрдую фазу при охлаждении раствора точки E₁ бисульфитной системы (рис. 2) до различных температур. Как видно из результатов исследований, практический выход хлорида аммония наиболее близок к стехиометрическому и расчетному при температуре

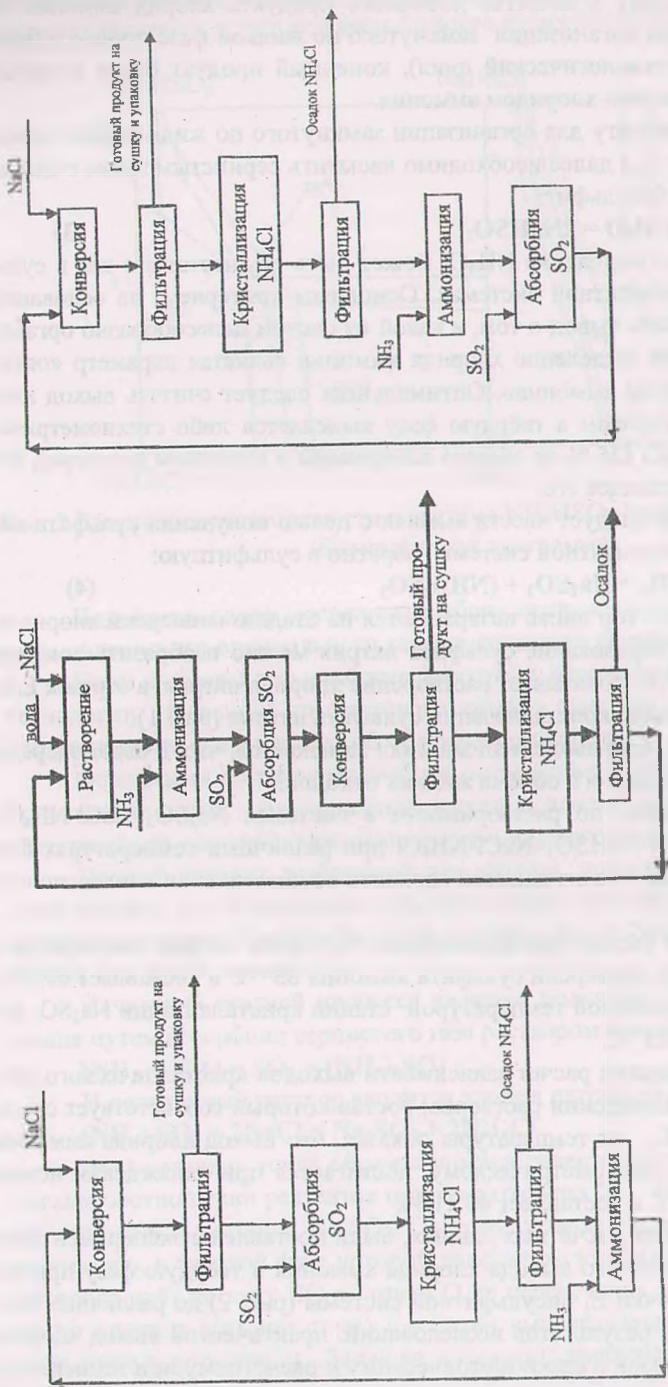


Рис. 3 Функциональные схемы конверсионного процесса получения сульфита натрия.

40 °С и составляет 39.3 % масс. Для сравнения, при температуре 25 °С, рекомендуемой в литературе выход хлорида аммония в твёрдую фазу равен 58.7 %

Увеличение выхода NH_4Cl по сравнению со стехиометрическим не целесообразно, так как приведет к увеличению расходных норм по аммиаку. Охлаждение раствора до 40 °С вместо 25°С (рекомендуемой в литературе) позволяет снизить расход оборотной воды на охлаждение на 19 %.

Кроме того, как показали исследования, снижение температуры кристаллизации сопровождается резким ухудшением свойств осадка хлорида аммония.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что оптимальной температурой на стадии выделения побочного продукта, является 40 °С.

Другим возможным вариантом получения сульфита натрия может являться процесс конверсии насыщенного раствора хлорида натрия после его предварительной аммонизации и последующей нейтрализации аммиака сернистым газом (см. рис. 3, вариант 2).

Графоаналитический расчёт этого процесса показал, что для получения в результате конверсии эттонического раствора состава точки E_0 (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. Расположение отрезка F_1F_2 , описывающего ход процесса на водной диаграмме (рис. 4) говорит о значительном разбавлении рабочего раствора, что существенно снижает эффективность процесса. Теоретический выход сульфита натрия в твёрдую фазу не превышает 45.57 % 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.

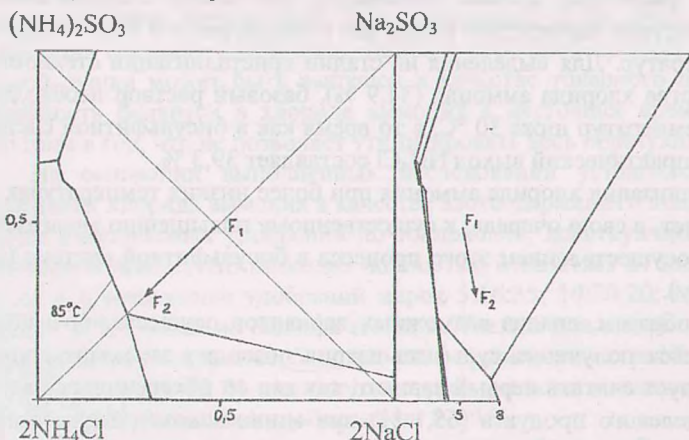


Рис. 4. Ход конверсионного процесса получения сульфита натрия в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (второй вариант).

Третьим вариантом осуществления конверсионного процесса получения сульфита натрия является проведение его только в сульфитной системе (см. рис. 3, вариант 3). Базовым раствором является маточный раствор после отделения сульфита натрия, состава фигуративной точки E_0 (рис. 5). Выделение побочного продукта хлорида аммония осуществляется путем охлаждения базового раствора с последующей фильтрацией образовавшейся суспензии.

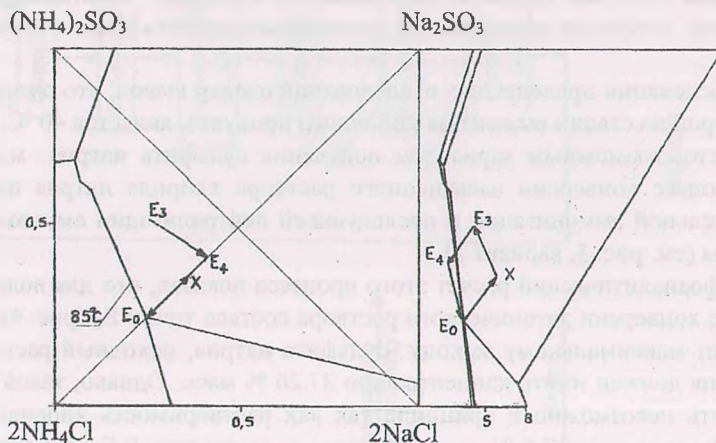


Рис. 5 Ход конверсионного процесса получения сульфита натрия в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (третий вариант).

Ход циклического процесса получения сульфита натрия по данному варианту при оптимальных условиях изображается на сульфитной диаграмме рис. 5 ломаной $E_0XE_3E_4E_0$.

Анализ расчётных данных показывает, что выход хлорида аммония в сульфитной системе значительно ниже, чем в бисульфитной системе для аналогичных температур. Для выделения на стадии кристаллизации стехиометрического количества хлорида аммония (34,9 %), базовый раствор необходимо охладить до температур ниже 30 °С, в то время как в бисульфитной системе даже при 40 °С практический выход NH_4Cl составляет 39,3 %.

Кристаллизация хлорида аммония при более низких температурах (менее 30 °С) приведет, в свою очередь, к существенному повышению энергозатрат по сравнению с осуществлением этого процесса в бисульфитной системе (по первому варианту).

Таким образом, анализ возможных вариантов осуществления конверсионного процесса получения сульфита натрия позволил заключить, что оптимальным следует считать первый вариант, так как он обеспечивает максимальный выход целевого продукта (65,1 %) при минимальных энергозатратах на выделение побочного продукта.

На основании исследования составов и структуры продукционных осадков установлено, что осадки, образовавшиеся при продолжительности процесса

конверсии 120 – 150 минут содержат максимальное количество Na_2SO_3 (97 – 98,5 % масс. без учёта содержания хлорида аммония в продукционном осадке) и вследствие своей крупнокристаллической структуры имеют наилучшие химико – технологические свойства. Увеличение продолжительности процесса конверсии нецелесообразно в связи с возрастанием содержания в продукционном осадке сульфата натрия, что обусловлено окислением Na_2SO_3 .

Установлено, что отмывку осадка сульфита натрия от хлорида аммония, необходимо вести насыщенным раствором сульфита натрия, при этом кратность промывки не должна превышать двух. Оптимальной температурой промывной жидкости является 80 – 85 °С, что позволит достигнуть максимальной степени отмывки осадка. Расчёт материального баланса показывает возможность повторного использования промывных вод в данном технологическом процессе.

Оптимальными параметрами стадии кристаллизации хлорида аммония являются: скорость охлаждения – $1 \pm 0,5$ градуса в минуту при начальной температуре кристаллизации не ниже 75 °С; интенсивность перемешивания – 850 оборотов в минуту.

Эксперименты по получению сульфита натрия в замкнутом цикле показали стабильность данного циклического процесса при обоснованных автором технологических параметрах и высокую сходимость теоретических и экспериментальных данных по составу растворов.

Целевой продукт после отмывки и сушки содержит не менее 94 % масс. Na_2SO_3 , что соответствует действующему ГОСТ 5644 - 75.

Пятая глава посвящена изучению возможности использования хлорида аммония, побочного продукта производства сульфита натрия в производстве сложно – смешанных минеральных удобрений.

Как показали расчёты технологических балансов, при годовом объёме выпуска сульфита натрия 30000 тонн, суммарный объём образующегося хлорида аммония составит 25950 тонн. Данный побочный продукт после предварительной сушки может быть выпущен в качестве товарного продукта. Однако потребность Беларуси в хлориде аммония в настоящее время не превышает 1000 тонн в год, что не позволяет утилизировать весь образующийся NH_4Cl .

На основании выполненных исследований установлена возможность применения хлорида аммония в качестве азотсодержащего компонента в производстве комплексных удобрений по технологии, действующей на Гомельском химическом заводе, что позволит полностью отказаться от использования карбамида в производстве удобрений марок 5:16:35; 10:20:20; 14:10:17; 15:15:15; 16:16:16 и значительно снизить его потребление при выпуске марки 16:12:20. Помимо этого, отпадает необходимость в применении серной кислоты и, соответственно, на 34–62 % снижаются нормы расхода аммиака. Это приведет к снижению себестоимости удобрений на 5–30 %.

Исследования физико – механических свойств удобрений показали, что комплексные удобрения на основе хлорида аммония полностью соответствуют

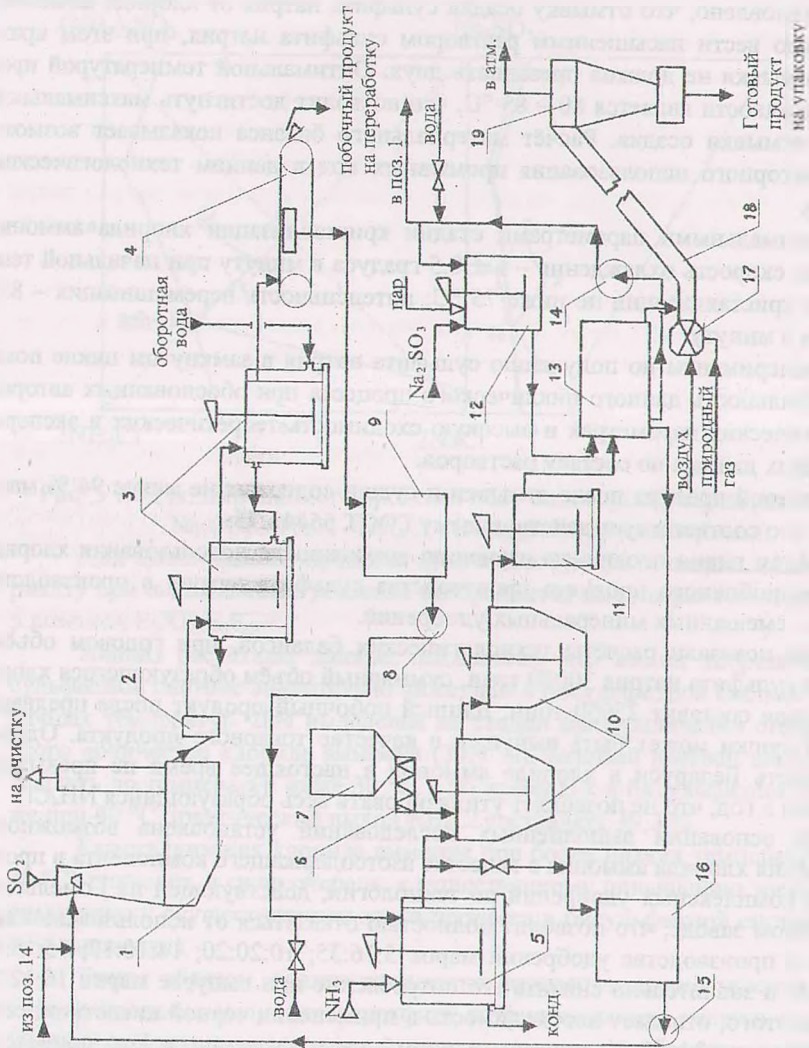


Рис. 6 Технологическая схема производства сульфита натрия.

действующим ТУ РБ 00203714.009 – 95 на сложно – смешанные минеральные удобрения.

В шестой главе приведено описание технологической схемы производства сульфата натрия на основе хлорида натрия, и технико – экономическая оценка разработанной технологии.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема производства сульфата натрия на основе хлорида натрия, изображенная на рис.6.

Сернистый газ с объёмной долей SO_2 9 ± 1 % поступает в абсорбер (1). В качестве абсорбентов используются маточный раствор после отделения продукционного осадка и промывные воды стадии отмывки продукта.

В процессе абсорбции сернистого газа в абсорбирующем растворе происходит переход сульфата натрия в бисульфит (реакция 3). Раствор после абсорбции сернистого газа поступает на стадию кристаллизации побочного продукта, хлорида аммония (2). Осадок хлористого аммония после ленточного вакуум – фильтра (4) направляется на приготовление сложно – смешанных минеральных удобрений по действующей на Гомельском химическом заводе технологии. Маточный раствор поступает в сборник (9), откуда центробежным насосом (8) подаётся в реактор – аммонизатор (5). Сюда же подаётся необходимый для поддержания баланса процесса объём воды. Процесс аммонизации (реакция 3.4) ведётся газообразным аммиаком при интенсивном перемешивании реакционной смеси до величины рН на выходе из реактора 7.7 – 8, что соответствует полному переходу бисульфитов натрия и аммония в сульфаты натрия и аммония. Аммонизированный раствор поступает в первый реактор (10), куда из бункера (7) дозатором (6) подаётся мелкокристаллический хлорид натрия. Затем суспензия самотеком поступает во второй реактор (10) и далее в пульносорбник (11). Суспензия из пульносорбника (11) самотеком поступает в фильтрующую центрифугу (13). Маточный раствор после центрифуги поступает в сборник (16), и далее в абсорбер (1). Осадок в центрифуге подвергается промывке насыщенным раствором сульфата натрия, имеющим температуру 80 °С. Промывные воды после центрифуги (13) центробежным насосом (14) подаются частично в сборник (12), а частично смешивают с маточным раствором после центрифуги (13) и отправляют в абсорбер (1). Отмытый осадок сульфата натрия поступает для сушки в трубу – сушилку (18). Сухой продукт отделяют от отходящих газов в циклоне (19), после чего его отправляют на ушakovку.

Расчёт технико – экономических показателей показал, что себестоимость сульфата натрия, получаемого по разработанной технологии на 32 % ниже за счёт снижения стоимости натрийсодержащего сырья. Общий экономический эффект с учётом использования хлорида аммония в производстве комплексных удобрений составит 2,1 млн. \$ / год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе разработана безотходная импортозамещающая технология сульфата натрия путем конверсии раствора сульфата аммония

кристаллическим хлоридом натрия взамен импортируемой кальцинированной соды.

В процессе выполнения работы получены новые данные по растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ (сульфитная система) при 20 и 40 °С и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ (бисульфитная система) при 40°С./10/ На основании экспериментальных и литературных данных построены диаграммы растворимости в сульфитной и бисульфитной системах в интервале температур 20–85 °С и на основе их графоаналитического анализа определен оптимальный путь процесса получения сульфита натрия в замкнутом цикле./1, 2, 11/

В частности, теоретически рассчитаны выходы целевого и побочного продуктов, составы исходного и промежуточных растворов при различных температурах в сульфитной и бисульфитной системах. На основании этих данных доказано, что стадию конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия (получение сульфита натрия) целесообразно проводить при температуре 80 – 85 °С.

Экспериментально изучен процесс кристаллизации хлорида аммония как в сульфитной так и в бисульфитной системах. Анализ данных фактических выходов твёрдой фазы, качества осадка хлорида аммония и сопоставительный расчёт материальных и тепловых балансов позволили сделать вывод о том, что кристаллизацию побочного продукта наиболее целесообразно проводить в бисульфитной системе при охлаждении раствора до 40 °С.

Сравнительный анализ возможных вариантов осуществления процесса получения сульфита натрия позволил определить оптимальный путь данного процесса.

В процессе изучения стадии конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия установлена зависимость состава, структуры и, соответственно, химико – технологических свойств осадка сульфита натрия от продолжительности процесса конверсии /7/. Максимальное содержание Na_2SO_3 в осадке наблюдается при продолжительности процесса конверсии 120-150 минут. При этом, вследствие своей крупнокристаллической структуры данный осадок обладает лучшими химико–технологическими свойствами. Увеличение продолжительности конверсии нецелесообразно в связи с усилением процесса окисления Na_2SO_3 , что приведет к снижению качества целевого продукта. /7/

Для получения чистого сульфита натрия необходима отмывка осадка. В качестве промывного раствора целесообразно использовать насыщенный при температуре 80 °С раствор сульфита натрия в количестве 0,18 м³ на 1 тонну продукта при кратности циркуляции промывного раствора равной двум./8/

На основании изучения стадии кристаллизации хлорида аммония определены оптимальные параметры процесса: скорость охлаждения $1 \pm 0,2$ град/мин при интенсивности перемешивания 850 оборотов мешалки в минуту в присутствии затравки.

При многократном осуществлении процесса получения сульфита натрия в замкнутом циклическом режиме отмечается стабильность составов промежу-

точных растворов и осадков, что, в свою очередь, свидетельствует о высокотехнологичности процесса. /8/

Расчёт материального баланса получения сульфита натрия подтверждает возможность полного возврата промывных вод в технологический цикл, что в практике позволит избежать образования жидких отходов.

Проведены расширенные испытания разработанной технологии сульфита натрия на основе хлорида натрия совместно с Центральной заводской лабораторией Гомельского химического завода, которые подтвердили достоверность установленных оптимальных условий процесса.

С целью создания безотходной технологии сульфита натрия изучена возможность использования побочного продукта, хлорида аммония, в качестве азотсодержащего компонента в производстве комплексных удобрений, исследован химический состав и физико – механические свойства комплексных удобрений, полученных на основе хлорида аммония, которые показали, что комплексные удобрения на основе хлорида аммония полностью соответствуют действующим ТУ РБ 00203714.009 – 95 на сложно – смешанные минеральные удобрения. /9/

На основании выполненных исследований разработана безотходная технологическая схема производства сульфита натрия с использованием хлорида натрия. Показано, что это производство может быть осуществлено на базе действующего цеха сульфита натрия Гомельского химзавода.

Результаты технико – экономических расчётов показали, что замена кальцинированной соды в производстве сульфита натрия хлоридом натрия позволит снизить себестоимость продукта на 32 %, что, при объёме выпуска 30000 тонн в год, даст экономический эффект 1,65 млн. долларов США в год. Применение побочного продукта, хлорида аммония, в производстве комплексных удобрений позволит снизить закупки предприятием карбамида, исключить использование серной кислоты и снизить расходные нормы по аммиаку, что приведет к снижению себестоимости удобрений на 5 – 30 % и даст экономический эффект 470 тысяч долларов США в год (по данным выпуска комплексных удобрений в 1998 году).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Разработка технологии получения сульфита натрия на основе республиканской сырьевой базы // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Материалы 2 – й научно – технической конф. / Отдел проблем ресурсосбережения НАНБ.– Гродно, 1997. – С. 99.
2. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Разработка технологии получения сульфита натрия на основе республиканской сырьевой базы. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Труды 2 – й научно – технической конф. Часть 1./ Отдел проблем ресурсосбережения НАНБ.– Гродно, 1997. – С. 160 – 167.

3. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Разработка безотходной технологии получения сульфита натрия. // Техника и технология экологически чистых химических производств: Тезисы докладов / МГАХМ. – Москва, 1997. – С. 14.
4. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Изучение возможности замещения кальцинированной соды хлоридом натрия в производстве сульфита натрия. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико – лесном комплексе: Материалы межд. научн. – техн. конф. / БГТУ. – Минск, 1997. – С. 113 – 115.
5. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Перспективы производства комплексных удобрений и кормовых фосфатов на Гомельском химическом заводе. // 3 – я Международная выставка и симпозиум «Белхимия – 97»: Тезисы докладов / БелЭКСПО. – Минск, 1997. – С. 101 – 103.
6. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Разработка бессодовой технологии получения сульфита натрия. // I Международная научн. – практ. конфер. «Экология и молодежь»: Мат. конф. / ГГУ. – Гомель, 1998. – Том 1, Часть 2. – С. 37.
7. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Применение хлорида натрия в качестве натрийсодержащего сырья при получении сульфита натрия. / Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докладов III научно – технической конф. / Отдел проблем ресурсосбережения НАНБ. – Гродно, 1998. – С. 276.
8. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Получение кондиционного сульфита натрия по бессодовой технологии на основе хлорида натрия. // Ресурсосберегающие и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности.: Мат. конф. 27 – 28 окт. 1998 г. /БГТУ. – Минск, 1998. – С. 99 – 101.
9. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Новик Д.М. Производство комплексных удобрений с использованием в качестве азотсодержащего компонента хлорида аммония. // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности.: Материалы научно – технич. конференции 20 –22 окт. 1999 г. / Бел. гос. технол. университет. – Минск, 1999. – С. 58 – 60.
10. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Исследование растворимости в воде систем $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_3$ и $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навукі. - 1999 – № 3 - С.114–117.
11. Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф. Оптимизация процесса получения сульфита натрия с использованием хлорида натрия. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навукі. - 1999 – № 4 - С. 77 – 80.
12. Заявка на выдачу патента РБ № 19991031 от 19.11.1999 г. Способ получения безводного сульфита натрия / Воробьев Н.И., Дормешкин О.Б., Минаковский А.Ф.

РЭЗЮМЭ

Мінакоўскі Аляксандар Фёдаравіч

**БЕЗАДЫХОДНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ СУЛЬФІТУ НАТРЫЮ НА АСНОВЕ
КУХОННАЙ СОЛІ****ДОСЛЕДЫ, ТЭХНАЛОГІЯ, СУЛЬФІТ НАТРЫЮ, ХЛАРЫД НАТРЫЮ,
СУЛЬФІТ АМОНІЮ, ХЛАРЫД АМОНІЮ, КАНВЕРСІЯ,
РАСТВОРАЛЬНАСЦЬ, КРЫШТАЛІЗАЦЫЯ, АДМЫЎКА, УГНАЕННЕ,
ТЭХНАЛАГІЧНАЯ СХЕМА**

Аб'ект даследавання – працэс атрымання сульфіту натрыю канверсіяй раствору сульфіту амонію хларыдам натрыю.

Мэта працы – даследаваць фізіка-хімічныя асновы атрымання сульфіту натрыю з выкарыстаннем у якасці натрыўтрымліваючай сыравіны хларыду натрыю і распрацаваць безадыходную тэхналогію яго вытворчасці.

Даследавана растваральнасць у сістэме $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ пры тэмпературах 20 і 40 °С і ў сістэме $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ пры 40 °С.

На аснове графааналітычнага аналізу даных па растваральнасці ва ўказаных сістэмах выбраны найбольш рацыянальны варыянт ажыццяўлення канверсійнага працэсу атрымання сульфіту натрыю і абгрунтаваны яго аптымальны тэхналагічны рэжым.

У выніку даследавання стадыі канверсіі раствору сульфіту амонію хларыдам натрыю, крышталізацыі пабочнага прадукту, хларыду амонію, і адмыўкі прадукцыйнага асадку ўстаноўлены аптымальны тэхналагічны рэжым замкнутага цыклічнага працэсу, які быў пацверджаны ў выніку выпрабаванняў на Гомельскім хімічным заводзе.

Устаноўлена магчымасць выкарыстання хларыду амонію ў якасці азотутрымліваючага кампаненту ў вытворчасці комплексных угнаенняў. Па хімічнаму складу і фізіка-хімічных уласцівасцях атрымання угнаенні адпавядаюць дзеючым стандартам.

Распрацавана безадыходная тэхналагічная схема вытворчасці сульфіту натрыю на аснове кухоннай солі.

Дадзена тэхніка – эканамічная адзнака распрацаванай тэхналогіі.

РЕЗЮМЕ

Минаковский Александр Фёдорович.

**БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ
ПОВАРЕННОЙ СОЛИ.**

ИССЛЕДОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ, СУЛЬФИТ НАТРИЯ, ХЛОРИД НАТРИЯ,
СУЛЬФИТ АММОНИЯ, ХЛОРИД АММОНИЯ, КОНВЕРСИЯ, РАСТВОРИ-
МОСТЬ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ОТМЫВКА, УДОБРЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕ-
СКАЯ СХЕМА.

Объект исследования – процесс получения сульфита натрия конверсией раствора сульфита аммония хлоридом натрия.

Цель работы - исследовать физико – химические основы получения сульфита натрия с использованием в качестве натрийсодержащего сырья хлорида натрия и разработать безотходную технологию его производства.

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ при температурах 20 и 40 °С и в системе $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ при 40 °С.

На основании графоаналитического анализа данных по растворимости в указанных системах выбран наиболее рациональный вариант осуществления конверсионного процесса получения сульфита натрия и обоснован его оптимальный температурный режим.

В результате исследования стадий конверсии раствора сульфита аммония хлоридом натрия, кристаллизации побочного продукта, хлорида аммония, и отмывки производственного осадка установлен оптимальный технологический режим замкнутого циклического процесса, который был подтвержден в результате испытаний на Гомельском химическом заводе.

Установлена возможность использования хлорида аммония в качестве азотсодержащего компонента в производстве комплексных удобрений. По химическому составу и физико – механическим свойствам полученные удобрения соответствуют действующим стандартам.

Разработана безотходная технологическая схема производства сульфита натрия на основе поваренной соли.

Выполнена технико – экономическая оценка разработанной технологии.

THE SUMMARY
Minakouski Alexander

WASTE FREE TECHNOLOGY OF SODIUM SULFITE ON THE BASIS OF
THE COOKING SALT.

RESEARCH, TECHNOLOGY, SODIUM SULFITE, SODIUM CHLORIDE, AMMONIUM SULFITE, AMMONIUM CHLORIDE, CONVERSION, SOLUBILITY, CRYSTALLIZATION, WASHING, FERTILIZER, TECHNOLOGICAL CIRCUIT.

Object of research - process of obtaining of sodium sulfite by conversion of a solution of ammonium sulfite by sodium chloride.

The purpose of work - to investigate physico - chemical bases of obtaining of sodium sulfite with using of sodium chloride as sodiumcontaining raw material and to develop waste free technology of its manufacture.

The solubility in system $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_3$ is investigated at temperatures 20 and 40 °C and in system $\text{NH}_4\text{HSO}_3\text{-NaHSO}_3\text{-NaCl-NH}_4\text{Cl}$ at 40 °C.

On the basis of the graphic analysis of solubility in the specified systems the most rational variant of realization of conversion process of obtaining of sodium sulfite is chosen and its optimum temperature mode is proved.

As a result of research of stages of conversion of a solution of ammonium sulfite by sodium chloride, crystallization of a collateral product, ammonium chloride, and washing of a product deposit the optimum technological mode of the closed cyclic process is established which was confirmed as a result of tests at the Gomel chemical plant.

The opportunity of using of ammonium chloride as azotcontaining component in manufacture of complex fertilizers is established. On chemical structure and their physico - mechanical properties the received fertilizers correspond to the working standards.

The technological circuit of manufacture of sodium sulfite on the basis of the cooking salt is developed.

The economic estimation of the developed technology is executed