

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ ИЗ ГИДРОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Орынбасар Сания Бакытжановна

магистрант, Таразский государственный университет, Казахстан, г.Тараз

Жарылгапова Роза Байкешевна

студент, Таразский государственный университет, Казахстан, г.Тараз

Масалимова Бакытгуль Кабыкеновна

научный руководитель, канд. хим. наук, Таразский государственный университет, Казахстан, г.Тараз

В настоящее время трудно себе представить какую-нибудь отрасль какой-либо страны, где бы не применялась сода или продукты из неё. Крупнейшими потребителями соды являются такие отрасли, как химическая, металлургическая, пищевая и другие.

В химической промышленности сода применяется для получения NaOH химическими методами, NaHCO_3 , соединений хрома, сульфитов и фторидов, фосфатов, NaNO_2 и NaNO_3 , для очистки рассолов, а также используется для производства различных видов стекол.

Большое количество карбоната натрия используется в цветной металлургии: для производства глинозема, при переработке свинцово-цинковых, кобальт-никелевых, вольфрамомолибденовых руд.

Черная металлургия применяет Na_2CO_3 для удаления серы и фосфора из чугуна и извлечения ряда химических продуктов из смол в коксохимическом производстве.

В машиностроении содопродукты необходимы для пассивирования и обезвреживания деталей машин и инструмента. Кроме того, применяется сода и в литейном производстве.

Значительное количество соды используется в целлюлозно-бумажной промышленности для производства различных продуктов.

Медицинская промышленность использует соду в производстве различных медикаментов. Следует указать на применение соды в изготовлении электровакуумного стекла в электронной промышленности.

Большое значение имеет использование соды для очистки различных сточных вод, очистки воды питающей паровые котлы.

В легкой промышленности кальцинированная сода используется для беления и крашения тканей, получения искусственного шелка, нитроцеллюлозы.

Большое значение имеет применение соды для производства мыла и моющих средств, без которых современная жизнь кажется невозможной [1–3].

В Республике Казахстан производство кальцинированной соды, в которой так нуждаются многие отрасли, отсутствует.

Имеются месторождения поваренной соли и известняка - исходного сырья для производства кальцинированной соды - в Кызылординской, Жамбылской, Павлодарской и Алматинской областях.

В Казахстане число известных солевых озер превосходит 2500 ед. Как видно из приведенных данных Республика Казахстан располагает большими и богатыми месторождениями природного сульфата и хлорида натрия в виде твердых отложений, рапы соляных озер.

Запасы исчисляются миллиардами тонн, которые могут быть использованы для получения как чистого сульфата натрия, так и для получения кальцинированной соды.

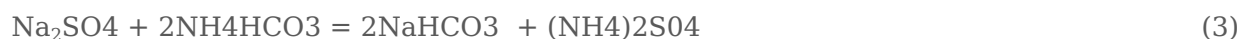
В связи с чем в Жамбылской области рассматривается возможность производства кальцинированной соды. Необходимость строительства завода продиктована необходимостью обеспечить кальцинированной содой химические предприятия Жамбылского региона, в частности, ТОО «КазФосфат», которое закупает этот продукт в России.

Хлорид натрия можно использовать для получения гидросульфата натрия, который в дальнейшем можно использовать для получения кальцинированной соды.

Процесс получения кальцинированной соды из гидросульфата натрия основан на реакции взаимодействия гидросульфата натрия с гидрокарбонатом аммония с последующей кальцинацией гидрокарбоната натрия.



В растворе гидрокарбоната натрия также может присутствовать определенное количество сульфата натрия, который также взаимодействует с гидрокарбонатом аммония по реакции:



С целью подтверждения возможности протекания этих реакций (1,2,3) были рассчитаны изменения энергии Гиббса при различных температурах. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменения энергии Гиббса (ΔG_T) от температуры процесса

Реакции	Температура, К	ΔG , Дж/моль
$\text{NaHSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NaHCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	298	-924861
	333	-942361

	353	-153000
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NaHCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	298	-170671
	333	-1706873
	353	-1707009
$\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	373	2786,4
	453	-17432
	490	-37603

Как видно из таблицы в реакциях взаимодействия гидросульфата натрия и сульфата натрия с гидрокарбонатом аммония изменения энергии Гиббса при температурах 25, 60 и 80°C имеют отрицательные значения, что подтверждает о возможности протекания процесса получения гидрокарбоната натрия. Реакция кальцинации гидрокарбоната натрия при температуре 100°C не протекает т.к. $\Delta G > 0$, а при температурах 180, 220°C процесс кальцинации протекает.

Исследования были проведены в термостатированной установке в интервале температур 25-55°C и времени 1- 6 часов. По окончании опыта гидрокарбонат натрия отфильтровывали и осадок промывали насыщенным раствором соды в соотношении Т : Ж=1: 3. Осадок и фильтрат анализировали на содержание Na^+ , NH_3 , CO_2 и SO_4^{2-} . Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Химический состав твердой и жидкой фазы

Наименование	Состав, %				
	Na^+	SO_4^{2-}	NH_3	CO_2	H_2O
1.Фильтрат	3,14	28,15	10,35	4,59	53,2
2.Осадок	22,1	0,16	1,7	44,2	31,8
3.Промывная вода	2,67	9,8	5,02	5,78	76,6

Из данных таблицы 2 видно, что содержание Na^+ - 22,1%, CO_2 - 44,2%. Это свидетельствует об образовании гидрокарбоната натрия. Содержание 3,14% иона натрия в фильтрате показывает на наличие гидросульфата не провзаимодействовавшего с карбонатом аммония, что также подтверждается содержанием большого количества иона SO_4^{2-} в фильтрате. Основное количество SO_4^{2-} связываясь с NH_4^+ образует сульфат аммония.

Наряду с этим были исследованы влияние продолжительности процесса, температуры на степень использования натрия остаточного содержания SO_4^{2-} иона. Результаты представлены в таблицах 3, 4.

По полученным данным были построены графики зависимости степени использования натрия от продолжительности процесса при различных температурах (рис.1) и зависимости остаточного содержания SO_4^{2-} от продолжительности процесса при температуре 35°C (рис.2).

Из рисунка 1 видно, что степень перехода натрия в кальцинированную соду с увеличением времени возрастает. Одновременно на степень перехода натрия в карбонат натрия влияет и температура процесса. В интервале температур 30-45°C в течение 1,0 часа степень перехода натрия в кальцинированную соду составляет 54,1% и 55,6%, а в течение 5,0 часов степень перехода возрастает до 59,6-63,2%. Дальнейшее увеличение времени практически не влияет на степень перехода натрия и остается постоянной.

Таблица 3.

Зависимость степени использования натрия от продолжительности процесса при различных температурах

Продолжительность процесса, час.	Степень использования натрия, %			
	30°C	35°C	45°C	55°C
1	54,3	55,6	55,7	55,9
2	57,8	58,3	59,2	60,0
3	60,1	61,2	61,8	62,3
4	61,2	62,1	62,7	63
5	61,9	62,8	63,0	63,2
6	61,8	62,8	63,2	63,2

Таблица 4.

Зависимость остаточного содержания SO₄²⁻ иона от продолжительности процесса при температуре 35°C

Продолжительность	1	2	3	4		5
Остаточное содержание SO ₄ ²⁻ в осадке	1,5	0,68	0,43	0,29		0,19

Следует отметить, что в начальных стадиях скорость протекания процесса, т.е. взаимодействия гидросульфата натрия с гидрокарбонатом медленнее, чем при 45-55°C. Для этих температур скорость отличается незначительно. Оптимальные значения достигают при температуре 35 и 45°C и времени 5 часов. В этих условиях общая степень перехода натрия в карбонат натрия достигается до 63,2%.

На качество продукта влияет остаточное содержание в ней сульфата натрия и аммония.

Поэтому остаточное содержание SO₄²⁻ иона в осадке должно быть минимальным. Остаточное содержание SO₄²⁻ в условиях по мере протекания процесса снижается от 1,0% до 0,15%, что характерно для кривых изменения, представленных на рисунке 1. Минимальное содержание SO₄²⁻ в осадке вполне удовлетворяет требованиям состава продукта кальцинированной соды.

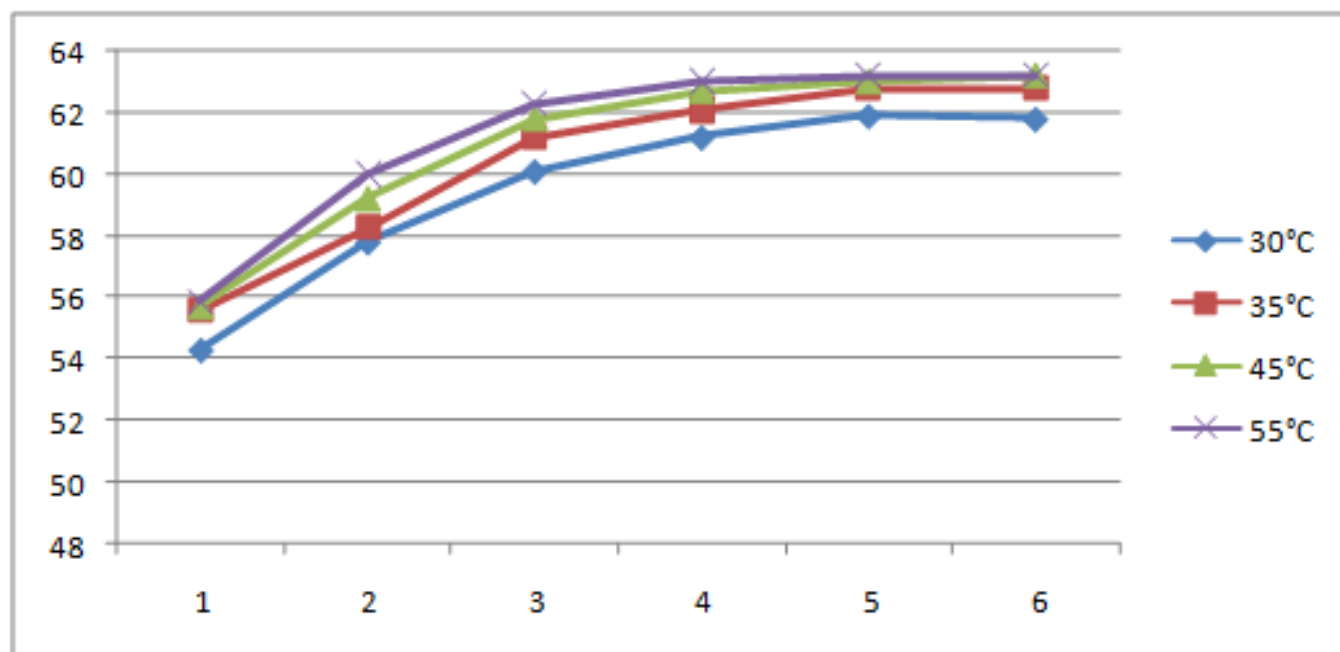


Рисунок 1. Зависимость степени использования натрия (%) от времени

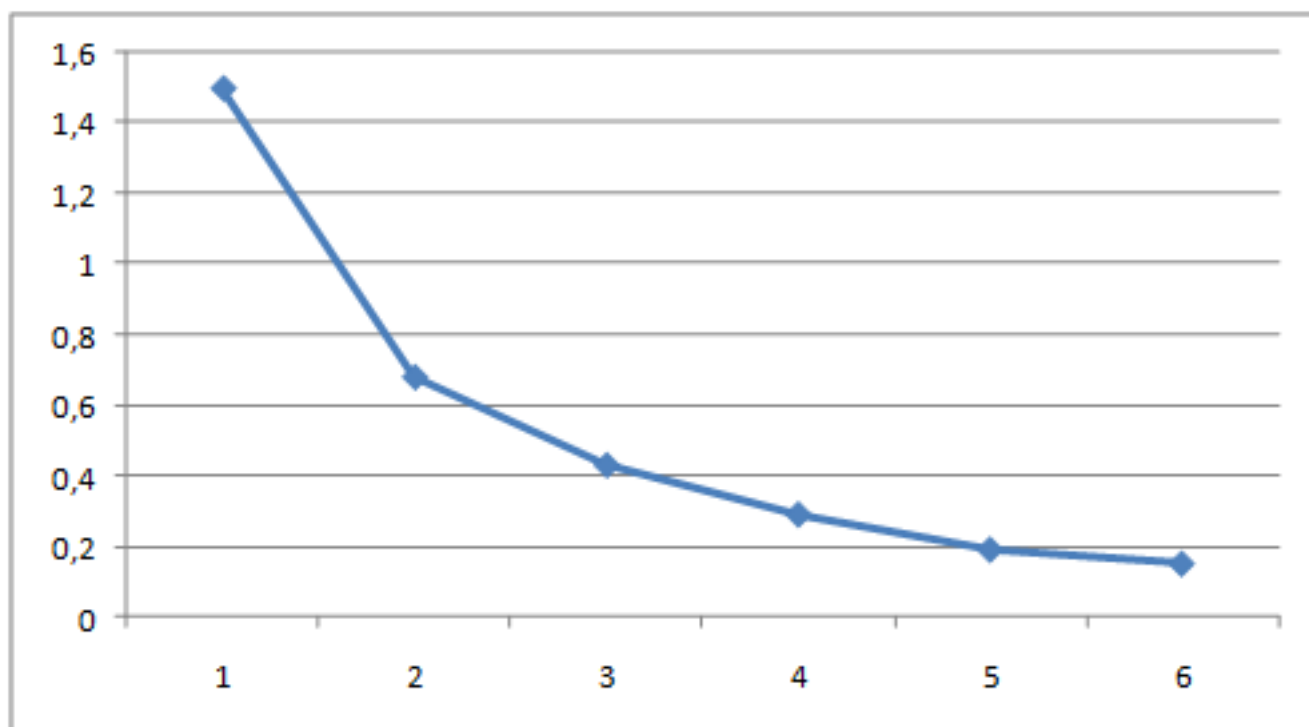


Рисунок 2. Зависимость остаточного содержания SO_4^{2-} от продолжительности процесса при температуре 35°C

Реакция взаимодействия гидросульфата натрия и гидрокарбоната аммония является обменной реакцией и протекает очень быстро. Увеличение продолжительности процесса до 5 часов показывает, что процесс протекает в диффузионной области через поверхности образовавшейся части $NaHCO_3$. Для интенсификации процесса необходимо не только увеличение времени, но и скорости перемешивания раствора.

Анализ литературных источников свидетельствует о перспективности получения кальцинированной соды из природных солей Республики Казахстан.

Учитывая недостатки существующих на данный момент методов технологии получения кальцинированной и запасы природных натрийсодержащих солей, необходима разработка безотходной, экономически выгодной технологии, которая позволяет получать продукты, отвечающие международным стандартам.

В представленной работе расчетами изменения энергии Гиббса при различных температурах, установлена возможность протекания реакций взаимодействия гидросульфата натрия и сульфата натрия с гидрокарбонатом аммония, а также процесса кальцинации гидрокарбоната натрия.

В лабораторных условиях исследован процесс получения кальцинированной соды из гидросульфата натрия, основанный на реакции взаимодействия гидросульфата натрия с гидрокарбонатом аммония с последующей кальцинацией гидрокарбоната натрия[4].

Установлено, что степень перехода натрия в кальцинированную соду с увеличением времени возрастает.

Одновременно на степень перехода натрия в карбонат натрия влияет и температура процесса.

В интервале температур 30-45°C в течение 1,0 часа степень перехода натрия в кальцинированную соду составляет 54,1% и 55,6%, а в течение 5,0 часов степень перехода возрастает до 59,6-63,2%. Дальнейшее увеличение времени практически не влияет на степень перехода натрия и остается постоянной.

В начальных стадиях скорость протекания процесса, т.е. взаимодействия гидросульфата натрия с гидрокарбонатом медленнее, чем при 45-55°C.

Для этих температур скорость отличается незначительно. Оптимальные значения достигают при температуре 35 и 45°C и времени 5 часов. В этих условиях общая степень перехода натрия в карбонат натрия достигается до 63,2%.

Для интенсификации реакции взаимодействия гидросульфата натрия и гидрокарбоната аммония необходимо не только увеличение времени, но и скорости перемешивания раствора.

Список литературы:

1. Зайцев И.Д., Гаткач Г.А., Стоев Н.Д. Производство соды. – М.: Химия. -1986. - 305с.
2. Сасс – Тисовский Б.А. Производство соды. – Л.: Ленхимсектор. - 1932. -287с.
3. Шокин И.Н., Крашенников С.А. «Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия». – М.: Высшая школа. - 1985. -287с.
4. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. Под ред. Ксензенко. – М.: КолосС. - 2003. -328с.