

УДК 546; 544.33

Получение оксида натрия в восстановительных и обменных процессах с участием сульфата натрия

В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова*

*ООО Научно-технологический центр «Аурум»,
Россия 660000, Красноярск*

*Институт цветных металлов и материаловедения
Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 6.09.2010, received in revised form 13.09.2010, accepted 20.09.2010

Обсуждается проблема переработки конденсированных серосодержащих продуктов, получаемых попутно при производстве цветных металлов. Приводятся результаты термодинамических и экспериментальных исследований превращений сульфатной серы для получения сульфида натрия, а также щелочи (NaOH). Уточнены условия конверсии сульфатной серы в сульфидную, обеспечивающие высокую степень превращения, а также эффективного использования сульфата натрия в качестве базового материала для химического получения NaOH в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--C--CaO}$ с обеспечением выхода Na_2O , приближающегося к 100 %.

Ключевые слова: сульфат натрия, термодинамика обменных и восстановительных превращений, условия сульфидирования, образование гидроксида натрия.

Проблема эффективного использования серосодержащих продуктов, попутно получаемых при производстве цветных металлов, является чрезвычайно актуальной. В условиях осуществления ряда технологий переработки сульфидного сырья тяжелых и других цветных металлов финишными серосодержащими продуктами могут быть сульфат натрия, смесь сульфида и сульфата натрия [1–3]. Потребности в сульфате и сульфиде натрия в смежных отраслях промышленности представляются значительными. Так, например, сульфат натрия масштабно используется в стекольном и целлюлозно-бумажном произ-

водствах, а также в производстве синтетических моющих средств. В свою очередь, сульфид натрия потребляется в обогатительных процессах переработки рудного сырья, металлургии, кожевенном производстве и проч. [4]. Однако изыскание новых направлений использования серосодержащих солей натрия для получения веществ широкого спектра применения, в том числе в технологиях подотраслей цветной металлургии, крайне актуально. Важное значение при этом имеет использование в качестве базового реагента сульфата натрия для получения как серосодержащих, так и принципиально других

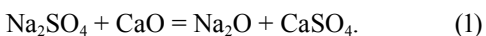
* Corresponding author E-mail address: doz.008@rambler.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

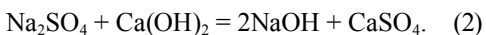
веществ, например, каустической соды [5]. Производства сульфидных продуктов, а также гидроксида натрия должны быть ориентированы на минимальную затратность, что благоприятно скажется на их конкурентоспособности.

Анализ рынка сульфата натрия и планируемых продуктов, получаемых из него, позволил сделать следующие выводы. Ежегодные масштабы мирового потребления сульфата натрия составляют примерно 6 млн т [6], сульфида натрия – около 1 млн т, гидроксида натрия – 60 млн т [7]. Соотношение цен на единицу массы исходного вещества и предполагаемых продуктов (Na_2S и NaOH) выражается кратностями: $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{S} = 1 : (4 \div 5)$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaOH} = 1 : (12 \div 14)$. Последнее подтверждает целесообразность работ, связанных с конверсией сульфата натрия, обеспечивающих повышение доходности производств.

Данная работа посвящена исследованиям превращений сульфатной серы с целью получения набора продуктов – сульфида натрия, а также щелочи (NaOH). Была выполнена оценка возможности протекания реакции обмена с участием сульфата натрия и оксида кальция:



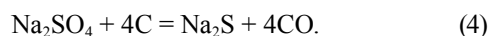
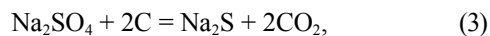
Результаты термодинамических исследований, выполненных по методике [8] с привлечением справочных данных, приведенных в [8–10], позволили заключить о невозможности протекания реакции (1) в интервале температур от 0 до 1200 °С (табл. 1). Применение вместо оксида кальция его гидроксида не свидетельствует о большей предпочтительности последнего для реализации реакции (табл. 1).



При этом следует отметить, что повышение температуры системы более 580 °С

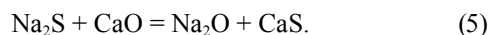
приводит в реальных условиях к термолизу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием его оксида [11].

Была выполнена термодинамическая оценка вероятности восстановления сульфатной серы до сульфидной с использованием в качестве восстановителя углерода:



Как следует из табл. 1, восстановительные процессы (3) и (4) с участием углерода из расчета получения дву- и монооксида углерода в интервале температур от 0 до 1200 °С характеризуются возможностью накапливания в системе сульфида натрия. При этом в условиях образования диоксида углерода (3) процесс возможен при температуре 400 °С и выше. В свою очередь, развитие восстановительного процесса с образованием Na_2S и монооксида углерода (4) возможно при температуре около 550 °С и выше.

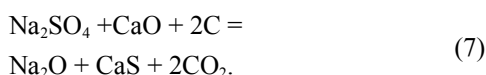
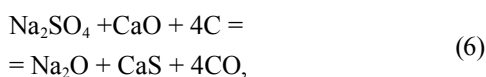
Однако нас интересует возможность получения сульфида натрия как промежуточного соединения для осуществления дальнейших превращений, в частности, получения щелочи – NaOH . В основе процесса получения NaOH положена реакция обмена



Выполненный термодинамический расчет ΔG реакции (5), результаты которого приведены в табл. 1, свидетельствует о невозможности обменных превращений в исследуемом температурном интервале (0–1200 °С). Было обращено внимание на значение ΔG суммарной окислительно-восстановительной реакции образования Na_2S с участием углерода в качестве восстановителя в совокупности с реакциями обмена в присутствии CaO , описываемыми уравнениями

Таблица 1. Зависимость ΔG реакций восстановления сульфатной серы до сульфидной от температуры

№ реакции	Температура, °C												
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
1	168,8	169,44	170,03	171,9	174,9	178,1	181,2	184,42	187,65	191,3	196,41	200,8	202,8
2	83,87	83,58	81,17	79,02	73,6	67,5	61,1	54,8	49,9	47,3	46,7	46,3	46,1
3	135,7	99,4	62,9	27,96	-5,6	-38,7	-71,4	-103,6	-135,4	-166,3	-195,6	-225,4	-255,6
4	384,5	312,8	240,6	169,9	100,6	31,9	-36,2	-103,6	-170,3	-236,2	-300,2	-364,4	-428,9
5	108,8	109,2	109,7	110,4	111,1	111,8	112,4	113,0	113,5	113,9	114,5	115,1	114,0
6	493,3	421,9	350,3	280,3	211,7	143,7	76,3	9,4	-56,9	-122,2	-185,6	-249,3	-314,8
7	244,5	208,5	172,6	138,4	105,5	73,1	41,1	9,5	-21,8	-52,4	-81,1	-110,3	-141,5
8	234,4	196,8	158,8	122,2	86,8	51,7	16,97	-17,5	-51,7	-85,3	-117,2	-149,6	-184,2
9	110,08	90,06	69,9	51,26	33,7	16,5	-0,62	-17,5	-34,2	-50,3	-64,9	-80,1	-97,5



Результаты расчетов ΔG реакций (6) и (7) представлены в табл. 1. Из таблицы следует, что в соответствии с уравнением реакции (6), процесс образования Na_2O может быть осуществлен при температуре 800 °C и выше. При этом вероятность реакции (6) представляется более предпочтительной, чем реакции (7).

Проведено экспериментальное уточнение условий осуществления реакций получения сульфида натрия из сульфата (уравнения (3) и (4)), а также реакций, связанных с дальнейшими превращениями и получением, в конечном счете, оксида натрия (уравнения (6) и (7)). Опыты базируются на высокотемпературной обработке смесей $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{C} - \text{CaO}$ и последующем выщелачивании спеков в воде с определением в водной фазе содержания целевых продуктов – сульфида (уравнения (3) и (4)) и гидроксида натрия (уравнения (6) и (7)).

Смеси реагентов в определенных весовых соотношениях после перемешивания

загружали в фарфоровые тигли, накрывали фарфоровыми крышками и устанавливали в муфельную печь (SNOL 7,2/1300), снабженную системой автоматического поддержания заданного температурного режима. Температурный интервал исследований составлял от 700 до 1100 °C, отклонения реальной температуры от заданной равнялись ± 5 °C.

В работе использовали реактивные безводный сульфат натрия, окись кальция классификации «Ч» и древесный уголь (зольность 5 %). Масса навесок сульфата натрия составляла от 10 до 2000 г. Базовые расходы угля и CaO определяли в соответствии с уравнениями реакций (3), (4) и (6), (7) с последующим отступлением от стехиометрии.

После изотермической выдержки тигель со спеком вынимали из печи, охлаждали, распульповывали содержимое в воде. Полученную пульпу фильтровали, осадок промывали на фильтре, сушили, взвешивали. Элементный состав осадка определяли рентгеноспектральным методом на рентгено-флуоресцентном спектрометре последовательного действия VRA-30, фазовый состав – на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Растворы выщелачивания и промывки

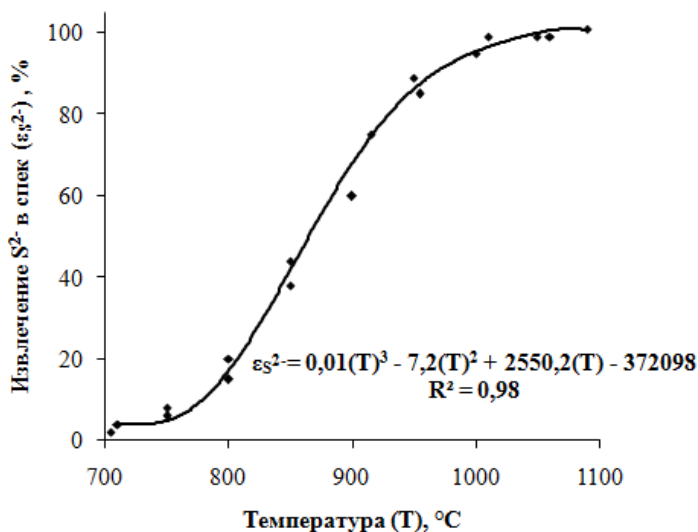


Рис. 1. Зависимость извлечения сульфидной серы в спек от продолжительности спекания

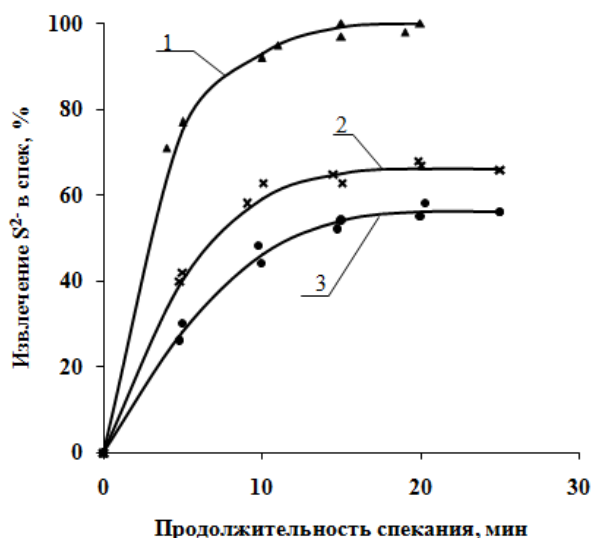
объединяли, анализировали на содержание серы (сульфидной и сульфатной) и щелочи известными методами [12].

В опытах, моделирующих процесс в соответствии с уравнениями реакций (6) и (7), параллельно готовили водные растворы CaO, объем которых соответствовал объему растворов выщелачивания спека, а количество CaO было аналогично его количеству, используемому на спекании. В указанных растворах определяли количество щелочи, что позволяло находить реальную величину приращения NaOH, образующейся по реакциям (6) и (7).

Из практики известно [4], что успешное восстановление сульфатной серы до сульфидной с образованием натриевых соединений обеспечивается при расходе угля, составляющем ~40% от массы сульфата натрия, температуре ~1100 °C и продолжительности процесса 1–2 ч. В соответствии с результатами термодинамических расчетов температура начала восстановления сульфатной серы углеродом с образованием диоксида углерода (уравнение (3)) равна 400 °C, а монооксида углерода – 600 °C. На начальном этапе

выполнены опыты, связанные с уточнением расхода восстановителя, температуры и продолжительности спекания на извлечение сульфида натрия в спек. Экспериментально установлено (рис. 1), что сульфидообразование начинается при температуре спекания сульфата натрия с углем, расход которого был 33,8% (от массы сульфата), 700 °C. При изотермической выдержке шихты 30 мин извлечение в спек сульфидной серы не превысило 3–5%. Увеличение продолжительности выдержки при данной температуре до 60 мин не повлияло на степень сульфидирования. Характер кривой сульфидирования шихты свидетельствует о решающем влиянии на процесс температуры. При температуре 1000 °C восстановление завершается, обеспечивая практически полный переход сульфатной серы в сульфидную.

На рис. 2 изображены динамические кривые сульфидирования сульфата натрия при различном содержании углерода в шихте спекания, которое проводили при температуре 1000 °C. Из графиков следует, что восстановление серы завершается через 15 мин спека-



1 – 33,8 % углерода; 2 – 24,8 % углерода; 3 – 16,9 % углерода

Рис. 2. Зависимость извлечения сульфидной серы в спек от продолжительности спекания при температуре 1000 °C

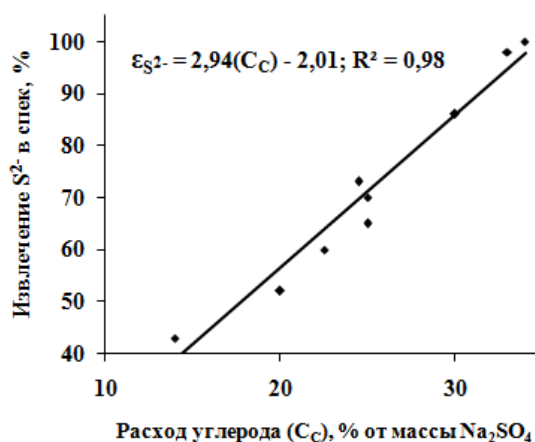


Рис. 3. Зависимость извлечения сульфидной серы в спек от расхода восстановителя

ния, независимо от количества поданного в шихту угля. Однако извлечение сульфидной серы в спек является функцией расхода восстановителя (рис. 3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса образования сульфида натрия из его сульфата в присутствии и качестве восстановителя угля является скорость окислительно-восстановительной реакции. При этом с

точки зрения организации взаимодействия наиболее предпочтительна его реализация по схеме, описываемой уравнением (4), когда расход восстановителя составляет 33–34 % от массы сульфата натрия, вводимого в процесс. Последнее находится в удовлетворительном согласии с практическими сведениями о производстве сульфида натрия.

В свою очередь, скоротечность восстановительного процесса при температуре спе-

кания шихты 1000 °С подтверждается в условиях варьирования масштабом опробования (навеска исходного сульфата натрия изменялась от 20 г до 2 кг), когда обеспечены высокие показатели сульфидирования в течение ограниченного времени изотермической выдержки (15–25 мин).

Таким образом, восстановление сульфатной серы до сульфидной эффективно протекает при участии в качестве реагента-восстановителя древесного угля и при его расходе, составляющем 33–34 % от массы сульфата натрия, когда продолжительность изотермической выдержки при температуре 1000 °С составляет 15–20 мин. Данные условия обеспечивают высокий выход сульфида натрия (100 %). При этом решение многих технологических задач не требует предварительного удаления из получаемого сульфидного спека зольной составляющей угля, что позволяет существенно снизить затраты на производство Na_2S .

В наших исследованиях накапливающийся сульфид натрия является промежуточным продуктом, используемым в дальнейших превращениях, описываемых уравнениями реакций (6) и (7). Обменные взаимодействия между сульфидом натрия и оксидом кальция должны привести к накоплению оксида натрия и сульфида кальция. Термодинамическая вероятность протекания реакций (6) и (7) подтверждена, однако процессы могут быть реализованы в области высоких температур.

На начальном этапе исследований в условиях расходов взаимодействующих веществ в соответствии с уравнениями (6) и (7) в интервале температур 800–1100 °С и продолжительности от 30 до 120 мин было установлено следующее:

- извлечение оксида натрия в спек при изотермической выдержке 30–120 мин и температуре 900–1100 °С не превышает 35–55 %;

- повышение температуры спекания оказывает положительное влияние на возрастание выхода оксида натрия;

- регулирование продолжительности изотермической выдержки спекаемого материала в широких пределах (30–120 мин) не является решающим в процессе накопления оксида натрия в спеке;

- существует взаимосвязь между величинами выхода оксида натрия в спек и извлечения сульфида натрия в условиях спекания;

- имеет место многофакторное влияние на величину извлечения Na_2O температуры и расхода реагентов.

Избрав в качестве базовой температуру спекания шихты (сульфат натрия, оксид кальция, уголь) 1000 °С при продолжительности изотермической выдержки смеси 5 мин и расходе восстановителя 36,8 % от массы спекаемого сульфата натрия, исследовали влияние расхода извести (CaO) на выход оксида натрия в составе спека. Как следует из рис. 4, наблюдается последовательное возрастание содержания оксида натрия в спеке по мере увеличения расхода извести, вводимой в состав шихты. С увеличением расхода CaO с 30 до 80 % от массы сульфата натрия в шихте извлечение в спек Na_2O увеличилось, соответственно, с 32,6 до 100 % от теоретически возможного, согласно уравнению реакций (6) и (7).

На рис. 5 приведены зависимости извлечения оксида натрия в спек от содержания угля в составе шихты, которое изменяли в пределах 20–50 % от массы вводимого в шихту сульфата натрия. Кривые 1, 2 и 3 относятся к исходным шихтам, содержащим, соответственно, 80, 60 и 40 % оксида кальция от массы подаваемого на спекание сульфата натрия. Температура спекания 1000 °С, продолжительность выдержки 5 мин. Вне зависимости от содержания CaO в шихте увеличение рас-

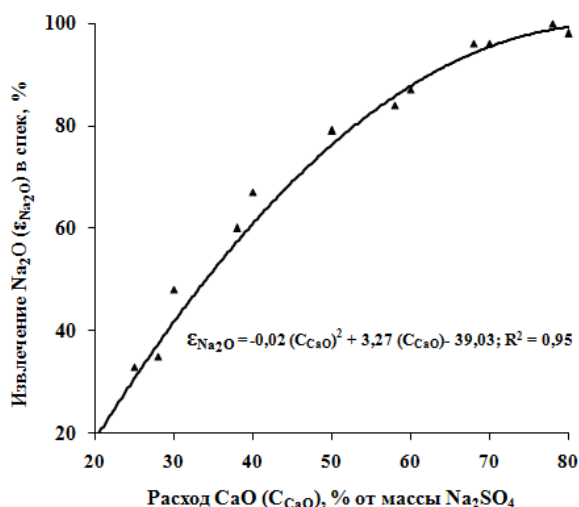


Рис. 4. Зависимость извлечения в стек Na_2O от расхода окиси кальция

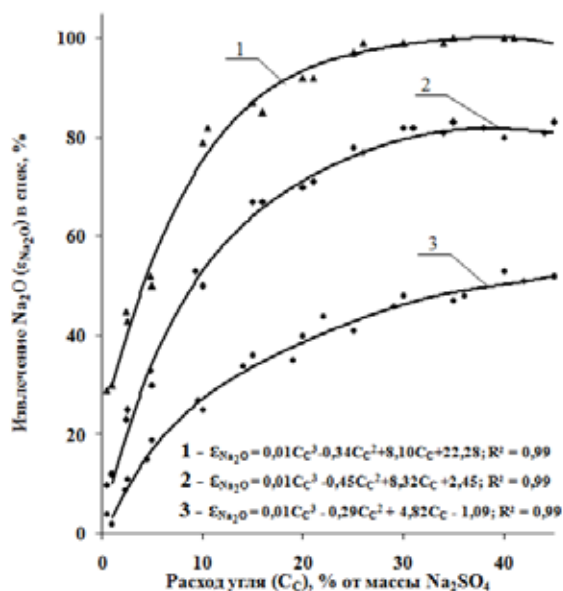
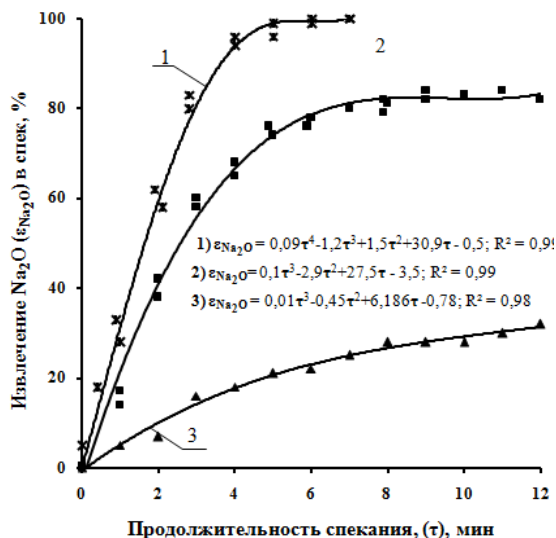


Рис. 5. Зависимость степени извлечения в стек Na_2O от расхода восстановителя

хода углерода оказывает благоприятное влияние на извлечение Na_2O в стек. Оптимальным для шихт с различным содержанием CaO является расход восстановителя, составляющий 36–40 % от массы сульфата натрия. В этом случае, в условиях расхода CaO 80 %, обеспечивается извлечение Na_2O в стек, приближающееся к 100 %.

Динамические кривые извлечения Na_2O от продолжительности спекания в условиях

температур 800–1000 °С и расходе CaO , составляющем 80 % от массы Na_2SO_4 , когда расход восстановителя равнялся 36,8 %, приведены на рис. 6. Из рисунка следует, что спекание в интервале температур 900–1000 °С (кривые 1 и 2) характеризуется достижением максимума извлечения оксида натрия в стек в течение 5 и 8 мин (соответственно) изотермической выдержки шихт. В свою очередь, спекание при температуре 800 °С характеризуется некото-

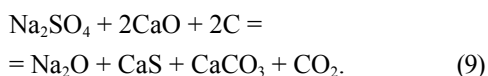
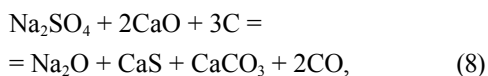


1 – T = 1000 °C; 2 – T = 900 °C; 3 – T = 800 °C

Рис. 6. Зависимость извлечения в спек Na_2O от продолжительности спекания при расходе окиси кальция 80 % и углерода 36,8 % от массы Na_2SO_4

рой растянутостью во времени процесса достижения равновесия, составляющего 35–40 мин при извлечении Na_2O в спек на уровне 37–40 %.

Вопрос сверхстехиометрического расходования оксида кальция для обеспечения глубоких превращений исходных веществ с образованием оксида натрия может быть связан с соответствующим химизмом процесса, в частности, избыток окиси кальция в шихте позволяет осуществить более эффективное связывание продуктов окисления углерода, прежде всего двуокиси углерода, скорость образования которой может быть ответственной за скорость накопления в продукте оксида натрия. В этой связи была рассмотрена версия химизма процесса, описываемая уравнениями



Выполненная оценка термодинамической вероятности осуществления реакций (8) и (9) подтверждает предположение о возможных взаимодействиях вводимого избыточного оксида кальция с компонентами шихты начиная с температуры 600 °C (табл. 1). Особо следует подчеркнуть влияние избытка CaO на скорость и полноту преобразований с участием диоксида углерода, приводящих к высокому извлечению в конечный продукт Na_2O . Можно заключить, что в результате спекания, которое рекомендуется осуществлять при температуре 1000 °C и продолжительности выдержки шихты в печи 5–10 мин, достигается высокое извлечение в спек оксида натрия. Оксид натрия легко выщелачивается в воде с получением твердожидкой системы водного раствора щелочи и нерастворимых кальциевых соединений. Выход кека выщелачивания спеков равняется 120–125 % от массы вводимого в процесс сульфата натрия. В соответствии с уравнением реакции (9) тео-

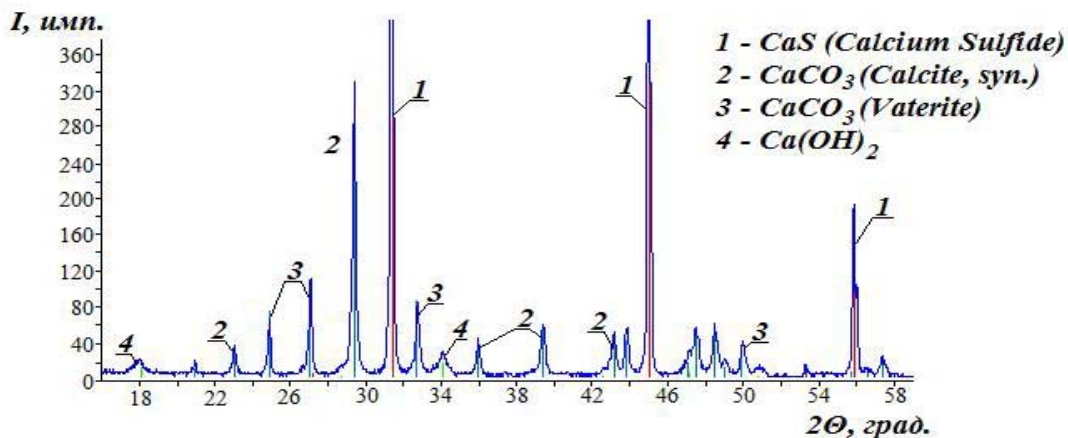
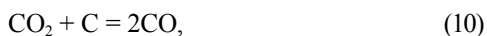


Рис. 7. Рентгенограмма твердого остатка после выщелачивания спека в воде (содержание, %: CaS – 40; CaCO₃ – 58,1; Ca(OH)₂ – 1,7)

ретицкий выход кека должен составлять 121 %. Элементный анализ кека выщелачивания подтвердил присутствие в нем 33 % кальция, 35,5 % кислорода, 18,2 % углерода и 11,8 % серы. На рис. 7 приведена рентгенограмма фазового анализа кека, свидетельствующая о присутствии в нем, %: CaS – 40, CaCO₃ – 58,1. Из теоретических расчетов, выполненных в соответствии с уравнением (8), содержание CaS в спеке должно составлять 41,87 %, а CaCO₃ – 58,13 %.

Обсуждаемый химизм взаимодействия позволяет рассчитывать на сравнительно низкий расход восстановителя – угля, который не должен превышать 17 % от массы сульфата натрия, вводимого в процесс спекания. Экспериментально установлено, что практический расход угля составляет 33–34 %, т. е., в два раза больше стехиометрического. Остается предположить, что в рекомендуемых температурных условиях осуществления спекания (1000 °С) имеет место взаимодействие образующегося углекислого газа с углеродом:



что находится в согласии с литературными данными [13].

Выводы

1. Выполнены термодинамические исследования возможных превращений с участием сульфата натрия, основанных на окислительно-восстановительных и обменных реакциях с образованием в качестве конечных продуктов сульфида натрия и гидроксида натрия.

2. Выполнены экспериментальные исследования, уточняющие условия конверсии сульфатной серы в сульфидную, обеспечивающие высокую степень превращения.

3. Найдены условия эффективного использования сульфата натрия в качестве базового материала для химического получения NaOH в системе Na₂SO₄ – C – CaO.

4. Определены условия достижения глубоких превращений, обеспечивающих выход Na₂O, приближающийся к 100 %.

Список литературы

1. Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 2. С. 7–11.
2. Бакшеев С.П., Чекушин В.С., Олейникова Н.В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2007. № 6. С. 12–17.
3. Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Шубакова М.А. // Технология металлов. 2008. № 12. С. 2–8.
4. Вассерман И.М. Производство минеральных солей. М.-Л.: Госхимиздат. 1954. 698 с.
5. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1961. 1007 с.
6. Материалы сайта <http://www.chemmarket.info/ru/home/article/1383/>
7. Прохоров А.Г., Гайсин Л.Г., Ткачев К.В. Химия и технология сульфида натрия. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2004. 244 с.
8. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
9. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ: Справ. / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. М.: Химия, 1968. 472 с.
10. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 297 с.
11. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Л.: Химия, 1978. 392 с.
12. Суворовская Н.А., Титов В.И., Бродская В.М. и др. Технический анализ в цветной металлургии. М.: Металлургиздат, 1957. 544 с.
13. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1973. 656 с.

Obtaining Sodium Oxide in a Reducing and Exchanging Process with Precipitations of Sodium Sulfate

Vladimir S. Chekushin and Natalia V. Oleynikova
SLR Scientific-Technological Centre "Aurum",
Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

The problem of the sulfur-containing condensed products processing obtained during non-ferrous metals production are discussed. The results of thermodynamic and experimental investigations of sulfate sulfur transformations aimed at sodium sulfide and alkaline (NaOH) obtained are reduced. The conditions of sulfate sulfur in sulfide conversions, a high degree of conversion providing, as well as effective use of sodium sulfate as a main material for NaOH chemical obtaining in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-C-CaO}$ output Na_2O with providing, approaching at 100% are determined.

Keywords: sodium sulphate, thermodynamics of exchange and reducing conversions, sulphiding conditions, sodium hydrate formation
