

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. М. КАКАБАДЗЕ и Т. А. ИВАНОВА

**НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЕДКОГО НАТРА**

(Представлено академиком С. Я. Вольфовичем 30 XI 1953)

В принятых в настоящее время на практике способах получения едкого натра (известковом и ферритном) требуется в качестве исходного вещества сравнительно ценный химикат — кальцинированная сода, электролитический же метод требует дешевой электроэнергии и оправдывается экономически лишь при наличии потребителей побочного хлора.

В разработанном нами способе исходным сырьем служит серноокислый натрий (мирабилит). Как известно, восстановительным обжигом серноокислого натрия при температуре 850—1000° получается сернистый натрий (1, 2). В качестве обессеривающего вещества (3) мы выбрали пероксидную марганцевую руду содержащую, как известно, высокий процент  $MnO_2$  \*.

В реактор к раствору сернистого натрия добавляли определенное количество измельченной пероксидной руды и пускали в ход мешалку. После опыта содержимое колбы отстаивалось, причем отстаивание суспензии протекало вполне удовлетворительно — в лабораторных условиях за 20 мин. происходит полное осаждение твердой фазы.

Полученный щелок анализировали на содержание  $Na_2S$  и других сернистых солей ( $Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3$ ) (4, 5); в нем же определяли марганец качественным методом (6).

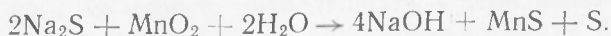
После отстаивания щелок отделяли от осадка, последний тщательно промывали и в нем определяли содержание сернистого марганца (7). Для этого в герметически закрытой колбе к осадку добавляли соляную кислоту и пропускали инертный газ. При наличии сернистого марганца выделялся сероводород, который поглощался 2% раствором уксуснокислого кадмия (в твердой фазе выпадал осадок сернистого кадмия желтого цвета).

Мы изучали влияние на процесс взаимодействия раствора сернистого натрия с пероксидной рудой следующих факторов: температуры, соотношения  $Na_2S : MnO_2$ , концентрации раствора сернистого натрия, времени, тонкости помола пероксидной руды, перемешивания, а также добавки руды отдельными мелкими порциями.

Для установления оптимальной температуры последнюю меняли от комнатной до 100°, причем оказалось, что степень обессеривания (что в данном случае соответствует степени каустификации) при низких температурах выше, чем при более высоких. За оптимальную температуру мы принимали 18—25°.

\* В процессе работы выяснилось, что для обессеривания могут быть использованы и другие окисленные марганцевые руды, но при этом требуется сравнительно больше времени взаимодействия реагентов.

Большое влияние на процесс оказывает соотношение  $\text{Na}_2\text{S}$  к  $\text{MnO}_2$ . Как показывают анализы раствора и осадка, при равномолекулярных соотношениях означенных компонентов протекает следующая реакция:



При указанном соотношении  $\text{Na}_2\text{S}$  к  $\text{MnO}_2$  сульфидную серу имеем не только в осадке, но и в растворе, что является нежелательным.

С целью полного удаления из щелока сульфидной серы следует брать соотношение  $\text{Na}_2\text{S} : \text{MnO}_2 = 1 : 1,5$ . При означенном соотношении  $\text{Na}_2\text{S}$  к  $\text{MnO}_2$  и других оптимальных условиях реакция идет следующим образом:



Сульфидная сера не обнаруживается ни в растворе, ни в осадке.

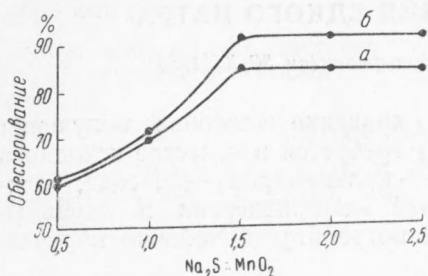


Рис. 1. Влияние соотношения  $\text{Na}_2\text{S} : \text{MnO}_2$ . а — без перемешивания, б — с перемешиванием

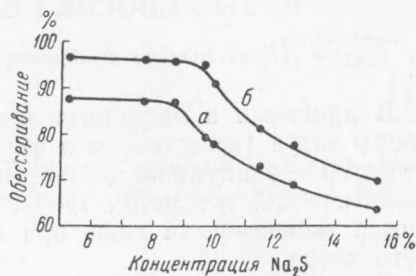


Рис. 2. Влияние концентрации сернистого натрия. а — при добавке всего количества  $\text{MnO}_2$  в начале опыта, б — при добавке  $\text{MnO}_2$  тремя порциями

Таким образом,  $\text{MnO}_2$  следует брать в избыточном количестве, причем за оптимальное соотношение  $\text{Na}_2\text{S} : \text{MnO}_2$  следует принять 1 : 1,5 (см. рис. 1).

Из сказанного выше следует, что в результате взаимодействия сернистого натрия с двуокисью марганца сначала образуется сернистый марганец, который при дальнейшей обработке избыточным количеством  $\text{MnO}_2$  переходит в серу.

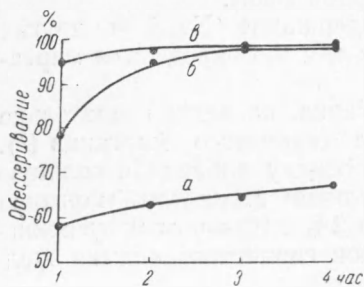


Рис. 3. Влияние времени. а — при добавке всего количества пероксидной руды в начале опыта, б — при добавке тремя порциями, в — при добавке шестью порциями

На процесс обессеривания (каустификации) оказывает большое влияние также концентрация сернистого натрия, которая в наших опытах менялась от 5 до 15,5%. Следует иметь в виду, что при сравнительно низких концентрациях сернистого натрия процесс идет интенсивно, но при этом получается разбавленный раствор едкого натра, что нежелательно. С другой стороны, брать раствор сернистого натрия слишком высокой концентрации не следует, так как в процессе взаимодействия его с  $\text{MnO}_2$  к довольно вязкому раствору  $\text{Na}_2\text{S}$  добавляется еще более

вязкий раствор  $\text{NaOH}$ , и частицы раствора будут обволакивать частицы  $\text{MnO}_2$  и затруднять процесс диффузии, а следовательно, и процесс каустификации.

На рис. 2 представлено влияние концентрации сернистого натрия на процесс его обессеривания. Как видно из рис. 2, добавка пероксидной руды несколькими порциями повышает степень обессеривания и вместе с тем дает возможность брать более высокие концентрации раствора

сернистого натрия. Нам удалось путем непрерывной добавки к сернисто-му натрию количественно мелких порций пероксидной руды довести концентрацию исходного раствора до 11,5—12%. Исходя из этого, оптимальной концентрацией раствора сернистого натрия следует считать 11,5—12%.

Добавка пероксидной руды мелкими порциями, кроме того, вызывает интенсивный ход процесса и, следовательно, уменьшает необходимое для взаимодействия время. На рис. 3 дана зависимость между обессериванием сернистого натрия и временем. Как видно, потребное для обессеривания сернистого натрия время не превышает 2 час.

Из опытов выяснилось также, что обработку раствора сернистого натрия пероксидной или другой окисленной марганцевой рудой следует вести обязательно с энергичным перемешиванием. За оптимальную тонкость помола можно принять 400 отв/см<sup>2</sup>.

Полученный при оптимальных условиях раствор едкого натра имеет концентрацию 117—120 г/л и по своему составу удовлетворяет стандартным требованиям.

Раствор едкого натра в дальнейшем подвергается обычным операциям: а) выпариванию до желаемой концентрации в случае применения его в жидком виде, или б) плавке концентрированного щелока в случае необходимости получения твердого каустика. Кроме того, имеется возможность непосредственного использования полученного раствора едкого натра в ряде производств, например в мыловарении.

Разработанный нами способ получения едкого натра не требует сложных операций и весьма прост в отношении аппаратного оформления (см. схему, рис. 4).

Ориентировочные расчеты себестоимости продукции показали значительную экономическую эффективность данного способа.

Грузинский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
6 VIII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. П. Будников, ДАН, 1, № 6, 332 (1934). <sup>2</sup> М. Е. Позин, Технология минеральных солей, 1949. <sup>3</sup> А. Гретц, Химия нефти и искусственного жидкого топлива, 1936. <sup>4</sup> Стандарты основной химической промышленности, 1938. <sup>5</sup> Труды Гос. центр. ин-та курортологии, под ред. Г. М. Данишевского, 5 (1934). <sup>6</sup> Ф. Тредвел, Курс аналитической химии, 1. Качественный анализ, 1933. <sup>7</sup> Е. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования, 2, ч. 1, в. 1, 1936.

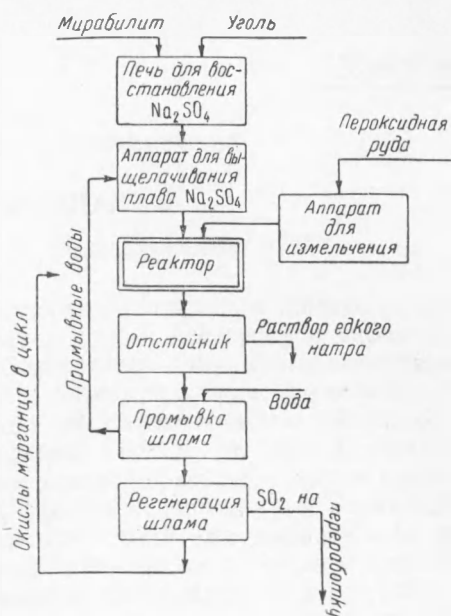


Рис. 4. Схема получения едкого натра из мирабилита