

РГБ ОД

25 АПР 2000


На правах рукописи

Гайсин Ленар Гайнуллович

**Исследование и разработка конверсионного
способа получения сульфида натрия**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Екатеринбург – 2000

Работа выполнена в Уральском ордена Трудового Красного знамени
научно-исследовательском химическом институте (УНИХИМ)

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор К.В. Ткачев
Научный консультант:	кандидат технических наук, ст. научный сотрудник А.Г. Прохоров
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор В.Н. Десятник, кандидат химических наук, профессор И.Н. Липунов
Ведущее предприятие --	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится 3 апреля 2000 г. в 15⁰⁰ ч на заседании диссертационного совета К 063.14.08 Уральского государственного технического университета по адресу: 620002, К-2, г. Екатеринбург, ул. Мира, 1 УГТУ-УПИ, химико-технологический факультет, III учебный корпус, ауд. 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного технического университета – УПИ.

Автореферат разослан 28 февраля 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, канд. техн. наук, доцент



Л.Н. Глазырина

Актуальность проблемы. Сульфид натрия (Na_2S) широко применяется в процессах обогащения руд цветных металлов – медных, никелевых, свинцово-цинковых, молибденовых и др., в кожевенной промышленности для удаления волосяного покрова со шкур, в текстильной – при крашении тканей, в химической – для производства сернистых красителей и как восстановитель в ряде процессов.

Отечественное производство сульфида натрия, достигавшее уровня 140-150 тыс. т/год и базирующееся на технологии восстановления брикетированного сульфата натрия металлургическим коксом в шахтных печах, переживает острейший кризис, который ставит под вопрос само его существование. Кроме общеизвестных экономических причин это вызвано несовершенством применяемой технологии, характеризующейся низкой степенью использования сырья, высокими энергозатратами, образованием отхода, несоответствием её современным требованиям к охране окружающей среды. Качество продукта и технико-экономические показатели его производства не выдерживают конкуренции с зарубежным, что в условиях рыночной экономики привело к резкому спаду и, в отдельных случаях, прекращению его выпуска. Выход из этой ситуации возможен за счет перевода производства на новую технологию, обеспечивающую его конкурентоспособность и соответствие современным изменившимся требованиям, что должно способствовать возрождению отечественного производства на новой технической основе.

Анализ литературных данных позволил выбрать для разработки способ, в основу которого положена конверсия сульфида бария в сульфид натрия. Образующийся при этом сульфат бария подвергается восстановительному обжигу с образованием сульфида бария, возвращаемого на конверсию. Таким образом, бариевое сырье теоретически не расходуется и требуется лишь восполнение его потерь. Исследования выполнялись по договорам с пятью предприятиями, имеющими в своем составе производство сульфида натрия и бариевых солей.

Цель и задачи исследования. Целью исследования являлась разработка научно обоснованного конверсионного способа получения сульфида натрия, расширяющего возможности использования сульфатсодержащих промышленных отходов, включая сточные воды, потребовавшая детального изучения процесса конверсии сульфида бария в сульфид натрия, растворимости в системе $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$, фильтруемости суспензий сульфата бария, технологических особенностей в цикловых лабораторных опытах и опытно-промышленных испытаниях.

Научная новизна. С применением метода математического планирования эксперимента детально исследован процесс конверсии сульфида бария в сульфид натрия и установлено влияние на его результаты концентрации сульфида бария в растворе, происхождения и дозировки сульфата натрия, температуры. Впервые изучена растворимость в системе $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ при 60 и 80°C. Установлена высокая высаливающая способность сульфида натрия в этой системе и возможное её влияние на процессы выщелачивания плава сульфида бария и конверсии его в сульфид натрия. Разработан безотходный способ получения сульфида натрия, обеспечивающий высокие технико-экономические показатели его производства и защищенный патентом РФ.

Практическая ценность. Результаты исследований использованы при разработке: исходных данных для проектирования реконструкции производства сульфида натрия на Актюбинском заводе хромовых соединений; технико-экономического обоснования (ТЭО) реконструкции цеха сульфида натрия на АО "Кучуксульфат"; ТЭО утилизации сульфатсодержащих сточных вод на АО "Уфанефтехим". Все эти материалы подтверждают высокую экономическую эффективность разработанного способа и его возможность обеспечить конкурентоспособное производство сульфида натрия, что открывает путь к его возрождению.

На защиту выносятся: – результаты экспериментального исследования растворимости в системе $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$, являющиеся научной основой конверсионного способа получения сульфида натрия;

- оптимальные условия осуществления процесса конверсии сульфида бария в сульфид натрия и его математическое описание;
- результаты испытаний способа на опытно-промышленной установке;
- промышленный процесс получения сульфида натрия конверсионным способом.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, май 1998 г.), четвертой региональной научно-практической конференции "Алюминий Урала – 99" (г. Краснотурьинск, июнь 1999 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ и получен патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 101 работы отечественных и зарубежных авторов;

изложена на 137 машинописных страницах, включая 11 рисунков, 23 таблицы и 18 стр. приложения.

1. Состояние вопроса и основные направления исследований

На основании обзора научно-технической и патентной литературы выполнен критический анализ способов получения сульфида натрия, его производства и применения как у нас в стране, так и за рубежом. Показано, что сохранение и развитие отечественного производства невозможно осуществить на базе применяемого в настоящее время способа, предусматривающего восстановление брикетированного сульфата натрия металлургическим коксом в шахтных печах. Для разработки выбран способ обменного взаимодействия сульфата натрия с сульфидом бария (конверсия) по реакции: $BaS + Na_2SO_4 = Na_2S + BaSO_4$ (1), позволяющий вводить сульфат натрия в процесс как в твердом виде, так и в виде раствора, регенерировать сульфид бария путем восстановления образующегося при конверсии сульфата бария: $BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$ (2). Выбранный способ опирается на промышленную практику восстановления природного барита, осуществляемую в производстве бариевых солей, и процессах превращения растворов сульфида натрия в товарный продукт в действующих производствах сульфида натрия. Это обуславливает возможность реконструкции действующих производств с минимальными капитальными затратами. Однако литературные сведения о конверсии сульфида бария в сульфид натрия отрывочны, неполны и противоречивы. Отсутствует информация о растворимости солей в системе $BaS-Na_2S-H_2O$, без знания которой невозможно грамотно осуществлять основные технологические стадии конверсионного способа.

Исходя из этого, основные направления исследований сводились к научному обоснованию выбранного для разработки способа и предусматривали:

- детальное исследование процесса конверсии сульфида бария в сульфид натрия;
- изучение растворимости в системе $BaS-Na_2S-H_2O$;
- определение фильтруемости суспензий после конверсии и репульпации осадка;
- установление особенностей регенерации сульфида бария;
- прогнозирование качества продукта.

2. Исследование процесса конверсии сульфида бария в сульфид натрия

С целью приближения к реальным условиям процесс конверсии изучали на растворах сульфида бария, полученных выщелачиванием заводских проб плава производства бариевых солей и кристаллическом сульфате натрия различной квалификации. Вариант взаимодействия твердого сульфида бария с раствором сульфата натрия был отвергнут, поскольку по литературным данным он характеризуется большой продолжительностью (несколько часов).

Для сокращения числа опытов использован метод полного факторного эксперимента 2^4 . Факторами оптимизации, установленными в предварительных опытах, выбраны: концентрация сульфида бария в исходном растворе, температура, продолжительность перемешивания реагентов, норма сульфата натрия против стехиометрии по уравнению реакции (1). Параметром оптимизации являлась степень конверсии K .

Факторы, их уровни и интервалы варьирования представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Факторы	Уровни факторов			Интервал варьирования
	-1	0	+1	
x_1 – содержание BaS в исходном растворе, масс. %	18	21	24	3
x_2 – температура реакционной массы, °C	70	83	96	13
x_3 – норма Na_2SO_4 , % против стехиометрии по реакции (1)	105	112	119	7
x_4 – продолжительность перемешивания реагентов, мин.	5	7,5	10	2,5

Проверка воспроизводимости проводилась по результатам четырех серий параллельных опытов по критерию Кохрена и дала положительные результаты. Все вычисления и статистическая обработка результатов осуществлялись на персональном компьютере IBM PC/AT. Они показали, что математическая модель процесса конверсии имеет следующий вид:

$$K = b_0 + b_3 x_3 = 98,86 + 0,564 x_3.$$

Следовательно, значимым коэффициентом регрессии является b_3 и наибольшее влияние на степень конверсии оказывает дозировка сульфата натрия проти

ехиометрии. Учитывая, что избыточный сульфат натрия будет попадать в готовый продукт и снижать его качество, необходимо придерживаться минимальной его изировки.

Результаты эксперимента позволили определить оптимальные условия осуществления процесса конверсии:

- содержание BaS в исходном растворе – 21-24%;
- температура реакционной массы 70-80 °С;
- норма сульфата натрия – 105% против стехиометрии.

тепень конверсии в этих условиях через 10 мин достигает 98-100%.

В оптимальных условиях процесс опробован в трех сериях опытов с различными образцами сульфата натрия: по ТУ 6-18-156-78 (отход производства бихромата натрия – желтый), ТУ 2141-028-00204854 (очищенный от примесей бихромата натрия – белый) и ГОСТ 6318-77 (полученный из природного сульфата натрия АО (учуксульфат)). Эти опыты показали, что динамика процесса конверсии более благоприятна при использовании сульфата натрия, не подвергнутого сушке. Помимо, это обусловлено большей скоростью его растворения. В этом случае обеспечивается высокая полнота конверсии в установленных оптимальных условиях.

3. Лабораторные исследования принципиальных стадий конверсионного способа

Процесс регенерации сульфида бария из осадка сульфата бария, образующегося по реакции (1), является важнейшим в конверсионном способе, т.к. его успешное осуществление исключает расход бариевого сырья и образование твердого шлака.

С целью выявления особенностей восстановительного обжига оборотного сульфата бария с использованием различных восстановителей (нефтяного кокса, сталлургического кокса и угля "Ж") проведены лабораторные исследования по восстановлению в смеси с баритовым концентратом, добавленным для восполнения потерь.

Параллельно для сравнения проводились опыты восстановления одного баритового концентрата.

Сравнивая активность восстановителей при оптимальной дозировке их в шихту (125% против стехиометрии), можно сделать вывод, что все исследуемые углеродсодержащие материалы обладают высокой реакционной способностью, поскольку степень восстановления $BaSO_4$ находится в пределах 94-95% (рис.1). Однако для разрабатываемого способа нефтехокс является наиболее предпочтительным, т.к. он является малозольным восстановителем, обеспечивающим возможность получения плава из ретурного сульфата бария с содержанием нерастворимых

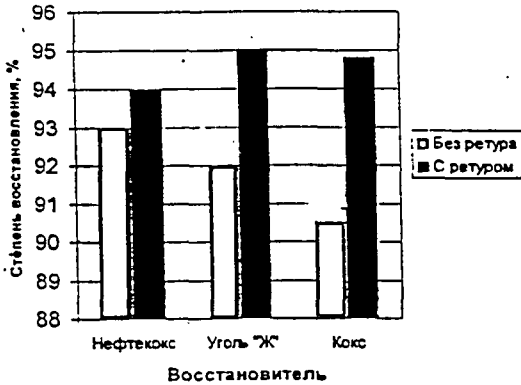


Рис.1. Степень восстановления $BaSO_4$ в BaS различными восстановителями при оптимальной их дозировке (125%)

примесей <0,7%, что в четыре раза меньше, чем в плаве, полученном восстановлением металлургическим коксом и углем "Ж" и в 10 раз меньше, чем в плаве, полученном восстановлением баритового концентрата нефтяным коксом. Такой плав не требует для очистки от нерастворимых примесей организации дополнительных громоздких операций.

Сопоставление результатов восстановительного обжига баритового концентрата и ретурного сульфата бария с испытанными углеродсодержащими материалами показывает, что восстановление ретурного сульфата бария идет более эффективно. Это обстоятельство объясняется тем, что свежесаженный сульфат бария, обладает большей активностью, чем природный. Таким образом, экспериментально установлено, что применение нефтяного кокса для восстановительного обжига баритового концентрата в смеси с ретурным сульфатом бария обеспечивает возможность получения качественного плава сульфида бария при достаточно высоких степенях использования исходного сырья и превращения сульфата бария в сульфид.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс восстановительного обжига ретурного сульфата бария в смеси с баритовым концентратом не

имеет каких-либо принципиальных отличий от применяемого в промышленности обжига баритового концентрата и, следовательно, технологическая схема и аппаратное оформление ее могут быть использованы без изменений в процессе получения сульфида натрия. Следует отметить, что избыток восстановителя, непрореагировавший при обжиге, возвращается на восстановление вместе с ретурным сульфатом бария, что обеспечивает его полное использование. Все это было подтверждено в последующих цикловых опытах.

Цикловые опыты в лабораторных условиях проведены по схеме, заключающейся в смешении ретурного сульфата бария с нефтяным коксом и баритовым концентратом (на восполнение потерь), восстановительном обжиге шихты, выщелачивании плава сульфида бария, конверсии сульфида бария в сульфид натрия, фильтрации суспензии сульфата бария, промывке осадке сульфата бария и упарке фильтрата сульфида натрия с получением готового продукта.

От цикла к циклу степень восстановления $BaSO_4$ незначительно снижается, в то время как степень превращения $BaSO_4$ в BaS_{sp} — более существенно. Это обстоятельство связано с накоплением в ретурном сульфате бария кислоторастворимых соединений бария (силикаты и ферриты), которые способствуют снижению степени превращения $BaSO_4$ в BaS_{sp} . Поэтому необходимо периодически превращать их в сульфат бария специальной обработкой, выводя из процесса кремнекислоту и железо.

При выщелачивании плава сульфида бария достигнуто содержание BaS_{sp} в пульпе в пределах 20,58 – 27,58%, а остаточное содержание BaS_{sp} после конверсии в суспензии сульфата бария — 0,03-0,14%.

Принципиально важным для любого технологического процесса является вопрос фильтрации образующихся суспензий. В данном случае о фильтруемости суспензий сульфата бария, получаемых в ходе конверсии и содержащих в жидкой фазе сульфид натрия, никаких сведений в литературе нет. Вместе с тем они необходимы для определения скорости фильтрации, удельного объемного сопротивления осадка и других показателей, требующихся при выборе типа фильтрующей аппаратуры.

Основные показатели фильтрации суспензии сульфата бария в лабораторных условиях, практически подтверждены результатами фильтрации суспензии, полу-

ченной при конверсии производственных растворов сульфида бария на Стерлита-макском АО "Сода".

Удовлетворительная фильтруемость осадка сульфата бария, показатели фильтрации, полученные экспериментально и расчетным путем, позволили рекомендовать для последующих испытаний барабанный вакуум-фильтр. Фильтрат содержал в пределах 14,2-18,4% сульфида натрия, следы нерастворимого в воде остатка и соединений железа. Количество балластных солей (NaSO_4 , NaSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2CO_3) в готовом продукте составило 3-5%, в то время как в сульфиде натрия, производимом по существующей технологии, их содержание достигает 8-10%.

Полученные результаты позволили разработать документацию, необходимую для проведения опытно-промышленных испытаний.

4. Физико-химические основы конверсии сульфида бария в сульфид натрия

В ходе конверсии по реакции (1) имеет место понижение концентрации сульфида бария в растворе и, наоборот, повышение концентрации сульфида натрия. Наличие в растворе обеих солей делает необходимым изучение их растворимости в воде при совместном присутствии. В литературе не обнаружено сведений об исследовании тройной системы $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$. Эти сведения крайне необходимы не только для определения оптимальных параметров процесса конверсии, но и выщелачивания плава сульфида бария, куда поступает оборотный раствор, содержащий сульфид натрия. Возможно также присутствие непрореагировавших остатков сульфида бария в растворе при фильтрации суспензии сульфата бария, а также при упаривании крепкого фильтрата до готового продукта. Температурные режимы процессов выщелачивания плава сульфида бария, конверсии и фильтрации укладываются в интервал 60-80°C, поэтому для изучения растворимости в системе $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ выбраны эти граничные температуры.

Обе соли по отдельности достаточно хорошо растворимы в воде. Исследование их совместной растворимости проводили изотермическим методом. Состав твердой фазы определяли по методу "остатков" Скрейнемакерса, жидкой – химическим анализом.

Продолжительность эксперимента была принята с большим резервом: 21 час (60°) и 18 часов (80°) при определенном в предварительных опытах времени установления равновесия, соответственно, 3,5 и 3 часа.

Учитывая быструю окисляемость сульфидов бария и натрия в растворах, дополнительно определяли в них содержание сульфата натрия и тиосульфатов натрия и бария в пересчете на тиосульфат натрия.

Концентрации примесей в растворах за счет окисления зафиксированы в следующих пределах:

	60°C	80°C
Na_2SO_4 , %	0,03-0,44	0,06-0,29
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{BaS}_2\text{O}_3$ в пересчете на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, %	0,30-1,17	0,27-0,64

и, по-видимому, не оказывают заметного влияния на растворимость основных солей.

Экспериментальные результаты представлены в табл. 2 и на рис.2. Каждая точка на изотерме является средним значением параллельных опытов с подходом к равновесию с двух сторон.

Твердыми фазами, кристаллизующимися при этих температурах, являются гексагидраты сульфидов бария и натрия.

Полученные результаты демонстрируют необычайно высокую высаливающую способность сульфида натрия по отношению к сульфиду бария: поле кристаллизации гексагидрата сульфида бария на несколько порядков больше по площади, чем поле кристаллизации гексагидрата сульфида натрия.

Положение кривых насыщения при 80°C и 60°C показывает, что с понижением температуры область ненасыщенных растворов (авс H_2O) существенно сокращается, причем понижение растворимости сульфида бария более ярко выражено и значимо, чем сульфида натрия.

Изучение растворимости в системе $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$ позволяет выработать следующие практические рекомендации для тех стадий процесса, где в растворе присутствуют оба сульфида.

1. Выщелачивание печного плава сульфида бария обратным раствором сульфида натрия необходимо осуществлять при возможно более высокой температуре. Так, при концентрации обратного раствора 3% Na_2S насыщенным по $\text{BaS} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ будет 25%-ный раствор. Коэффициент пересчета BaS в Na_2S составляет 0,46, следовательно, после конверсии может быть получен раствор с концентрацией $25 \cdot 0,46 + 3 = 14,5\%$ Na_2S .

Система $BaS-Na_2S-H_2O$

№ точки	Состав жидкой фазы, масс.%				Твердая фаза
	BaS		Na ₂ S		
	60 ^o	80 ^o	60 ^o	80 ^o	
1a	21,64	33,32	0	0	BaS·6H ₂ O
2	19,71	32,00	0,71	0,37	BaS·6H ₂ O
3	9,59	30,13	4,15	1,11	BaS·6H ₂ O
4	1,66	28,20	12,54	1,91	BaS·6H ₂ O
5	0,99	14,78	16,23	9,00	BaS·6H ₂ O
6	0,61	13,45	19,53	9,88	BaS·6H ₂ O
7	0,41	2,25	23,69	23,84	BaS·6H ₂ O
8	0,40	0,78	25,43	27,36	BaS·6H ₂ O
9b	0,30	0,59	27,72	30,79	BaS·6H ₂ O+ Na ₂ S·6H ₂ O
10b	0,21	0,59	27,72	30,95	BaS·6H ₂ O+ Na ₂ S·6H ₂ O
11	0,12	0,30	28,42	32,60	Na ₂ S·6H ₂ O
12c	0	0	29,16	33,80	Na ₂ S·6H ₂ O

Применение повышенных температур при выщелачивании позволит поднять концентрацию BaS в растворе без опасения возможной кристаллизации гексагидрата и тем самым увеличить концентрацию Na₂S после конверсии и сократить количество воды, выпариваемой при доведении раствора до готового продукта.

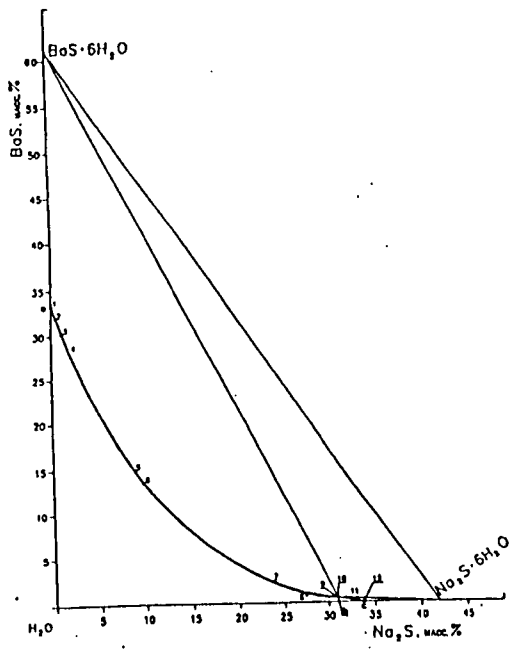
2. Для устранения возможной кристаллизации гексагидрата сульфида бария в процессе выщелачивания можно совмещать выщелачивание с частичной конверсией. При этом фигуративная точка состава раствора будет удаляться от кривой насыщения сульфидом бария.

3. Как установлено, температура не является значимым фактором процесса конверсии, и, следовательно, понижение ее до 60° не может привести к кристаллизации гексагидрата сульфида бария.

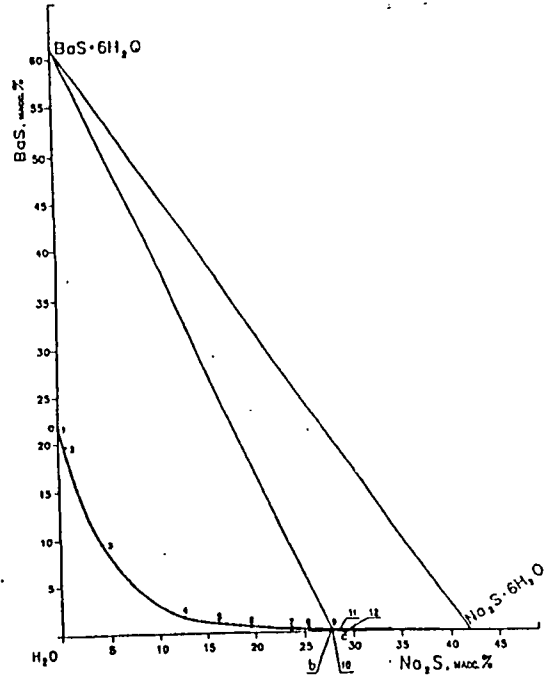
Возможное понижение температуры суспензии сульфата бария при фильтрации под вакуумом за счет испарения фильтрата не приведет к кристаллизации сульфида натрия из раствора вплоть до концентрации в эвтонической точке.

5. Проверка способа на опытно-промышленной установке

Принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки изображена на рис. 3. Основные стадии процесса осуществлялись на следующем



A



B

Рис.2. Растворимость в системе BaS-Na₂S-H₂O при: А - 80°C, Б - 60°C.

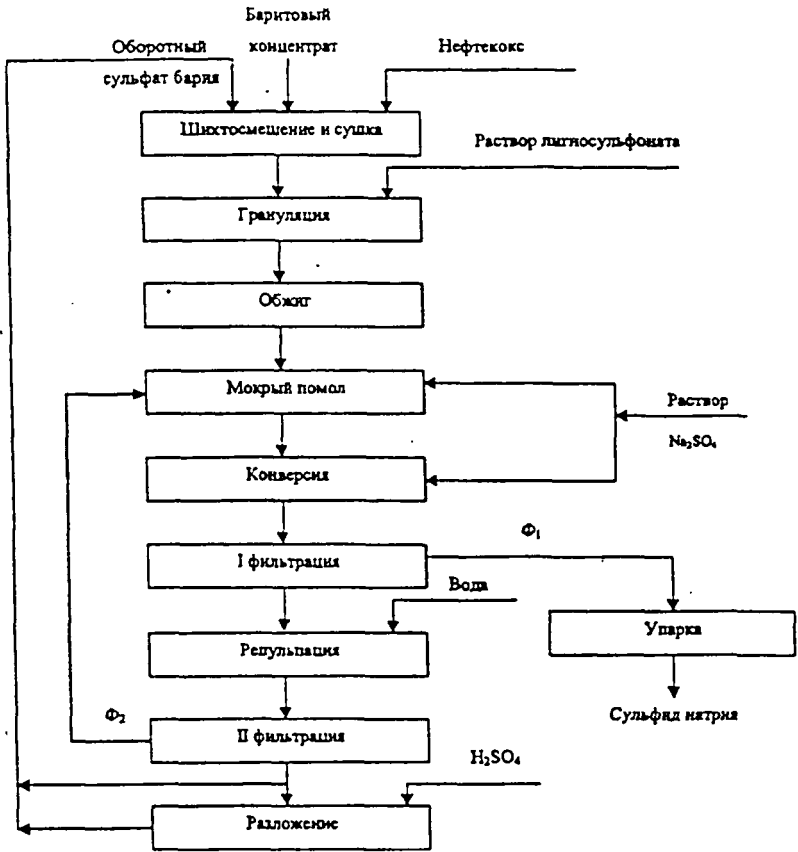


Рис. 3. Принципиальная схема промышленного процесса производства сульфида натрия конверсионным способом

оборудовании:

грануляция шихты – на тарельчатом грануляторе с диаметром тарели 1,0 м;

обжиг – во вращающейся барабанной прокалочной печи, отапливаемой природным газом, диаметром 1,2 м, длиной 12,5 м с углом наклона 1° и скоростью вращения 1,25 об/мин;

мокрый помол – в шаровой мельнице диаметром 0,9 м, длиной 3,4 м, скоростью вращения 48 об/мин;

конверсия – в реакторе объемом $1,25 \text{ м}^3$ с мешалкой, делавшей 40 об/мин;

фильтрация – на стандартном барабанном фильтре БОК-5 с поверхностью фильтрации 5 м^2 ;

репульпация – в баке объемом $4,5 \text{ м}^3$ с рамной мешалкой (40 об/мин);

шихтосмешение и разложение – в двухвальном смесителе емкостью $0,25 \text{ м}^3$.

Необходимости в упаривании раствора сульфида натрия не было, поскольку эта операция успешно осуществляется в действующих производствах.

Задачи опытно-промышленных испытаний включали:

обработку процессов грануляции и обжига шихт на основе ретурного сульфата бария с повышенным содержанием кислоторастворимых солей бария;

- изучение поведения кислоторастворимых солей бария в процессе обжига с различной дозировкой в шихту нефтексокса;
- проверку процесса конверсии пульпы сульфида бария в сульфид натрия с использованием технического сульфата натрия – отхода производства бихромата натрия в одностадийном и двухстадийном режимах;
- опробование фильтруемости первичных и вторичных суспензий сульфата бария;
- определение качества получаемых производственных растворов сульфида натрия.
- На первом этапе испытаний производилась наработка партии ретурного сульфата бария общим весом 10,6 т из печного плава сульфида бария, доставленного со Стерлитамакского АО «Сода» и содержавшего (масс.%) $\text{BaS}_{\text{к.р.}}$ – 57,6; $\text{BaS}_{\text{н.р.}}$ – 16,1; CaS – 2,5.

Как установлено при изучении растворимости в системе $\text{BaS-Na}_2\text{S-H}_2\text{O}$, на всех операциях, связанных с получением пульп сульфида бария (мокрый помол плава сульфида бария), их переработкой (конверсия) и транспортировкой, температурный режим должен быть строго стабилизирован и выдерживаться в пределах $80-90^\circ\text{C}$ во избежание кристаллизации сульфида бария. Исследованием динамики процесса конверсии установлено, что практически обменная реакция полностью

завершается по истечении 10-15 мин. Удовлетворительные результаты получены на стадии фильтрации пульпы сульфата бария: удельный съём осадка (в пересчете на сухой) на первой стадии фильтрации составил 265, а на второй – 500 кг/м².ч.

На втором этапе цикловые испытания по полной технологической схеме проведены в режиме непрерывной работы обжиговой печи и мельницы мокрого помола с подачей в нее слабого раствора сульфида натрия со II стадии фильтрации, в котором предварительно был растворен сульфат натрия для осуществления частичной конверсии по реакции (1) уже на стадии мокрого помола плава сульфида бария в соответствии с рекомендациями, полученными при изучении растворимости в системе BaS-Na₂S-H₂O.

Всего подвергнуто обжигу при стабильном режиме работы печи ≈16,4 т шихты в течение 43,5 часов.

Каких-либо особенностей в процессе грануляции и обжига шихт, составленных на основе оборотного сульфата бария, не зафиксировано, и все показатели соответствуют промышленному процессу на основе природного барита.

При подаче раствора сульфата натрия на выщелачивание плава сульфида бария уже на стадии мокрого помола частично происходит конверсия BaS в Na₂S, что снижает содержание сульфида бария в пульпе, подаваемой в реактор конверсии, и предотвращает его кристаллизацию в пульпопроводах при её перекачке.

Подтверждены полученные в лабораторных исследованиях условия конверсии сульфида бария в сульфид натрия. Она происходит с достаточной полнотой в течение 15 минут при использовании кристаллического сульфата натрия – отхода производства бихромата натрия. Фильтрация суспензий сульфата бария идет с приемлемой производительностью на барабанных вакуум-фильтрах, что также подтверждает результаты лабораторных исследований и обеспечивает использование для этой цели дисковых вакуум-фильтров в существующих цехах по производству сульфида натрия. Полученный раствор сульфида натрия практически содержит следы нерастворимого в воде остатка и железа и в три раза меньше других солей, чем в существующем способе.

6. Техничко-экономические показатели

Результаты лабораторных исследований и полупромышленных испытаний способа были использованы при разработке:

- исходных данных для проектирования реконструкции цеха сульфида натрия Актюбинского завода хромовых соединений (АЗХС);
- технико-экономического обоснования (ТЭО) реконструкции цеха сульфида натрия АО "Кучуксульфат";
- ТЭО утилизации сульфатсодержащих сточных вод на АО "Уфанефтехим".

Основные технико-экономические показатели, рассчитанные в этих документах, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Основные технико-экономические показатели

	АЗХС	Кучуксульфат	Уфанефтехим
1. Исходный сульфат натрия	отход производства бихромата натрия (95-96% Na_2SO_4)	плавильные щелока – полупродукт производства товарного сульфата натрия из природного мирабилита (26-28% Na_2SO_4)	сульфатсодержащие сточные воды (10-12% Na_2SO_4)
2. Объем производства сульфида натрия (63% Na_2S), тыс.т/год	16,0	30	26
Количество технологических линий, шт	1	2	2
4. Удельные капитальные затраты, руб/т	1103	1006	1162
4. Снижение себестоимости сульфида натрия по сравнению с существующим способом производства, %	22,5	33,4	62,3
6. Окупаемость капитальных вложений, год	0,6	2,5	1,1
7. Рентабельность инвестиций, %	185	40	91
8. Снижение годовой платы за загрязнение окружающей среды, раз	11,3	13	15

Они демонстрируют высокую экономическую эффективность разработанного способа. Снижение себестоимости сульфида натрия на 20-30% позволяет соответ-

ственно снизить цену на товарный продукт при сохранении рентабельности производства и сделать его конкурентоспособным на внутреннем и внешнем рынках. Это будет способствовать возрождению отечественного производства.

Представление о том, как выглядит инвестиционный "климат" при реализации способа на АО "Кучуксульфат", дают расчеты, приведенные в таблице 4.

Несмотря на высокую экономическую эффективность разработанного способа главным препятствием реализации его в промышленности является отсутствие инвестора.

Таблица 4

Расчет чистых денежных потоков

Денежные потоки	Строительство			Освоение, объем производства, тыс. т		Полная производственная мощность, объем производства, тыс. т						
						12.5	15	22.5	30	30	30	30
	годы инвестиционного периода											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
А. Приток наличностей												
1. Доход от продаж				36.4	43.6	65.4	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3	87.3
Б. Отток наличностей												
1. Общие инвестиции	0.5	16.3	7.0	-	6.4	-	-	-	-	-	-	-
2. Операционные издержки	-	-	-	29.5	34.0	49.2	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8
3. Налоги	-	-	-	1.8	3.4	4.9	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
В. Чистый денежный поток	-0.5	-16.3	-0.7	5.1	-0.2	11.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3
Г. То же, нарастающим итогом	-0.5	-18.8	-23.8	-18.7	-18.9	-7.6	15.7	39.0	62.3	85.6	108.9	132.2

Выводы

1. С применением метода математического планирования эксперимента детально исследован процесс конверсии сульфида бария в сульфид натрия, в результате чего определены оптимальные условия его осуществления и математическая модель. Опробованы в этом процессе различные виды кристаллического сульфата натрия. Установлены высокие степень и скорость конверсии и их зависимость от вида (происхождения) применяемого сульфата натрия.

2. Впервые изучена растворимость солей в системе $BaS-Na_2S-H_2O$ при 60 и 80°C, являющаяся физико-химической основой процессов конверсии и выщелачивания плава сульфида бария. Зафиксирована высокая высаливающая способность

сульфида натрия, которую необходимо учитывать при осуществлении этих процессов. В системе не обнаружено образования двойных солей.

3. Подробно изучен процесс фильтрации суспензий сульфата бария, установивший приемлемые для промышленной реализации скорости и другие показатели. На этой основе осуществлен выбор типа фильтров, показавший возможность использования дисковых вакуум-фильтров, имеющихся в существующих производствах сульфида натрия, что обеспечивает использование значительной части оборудования при реконструкции цехов с переводом на конверсионный способ.

4. Разработанный способ осуществлен по полной технологической схеме в цикловых лабораторных опытах, результаты которых затем были подтверждены испытаниями на опытно-промышленной установке. На их основе разработаны исходные данные для проектирования реконструкции существующих производств сульфида натрия на Актюбинском заводе хромовых соединений и АО «Кучук-сульфат».

5. Конверсионный способ по сравнению с применяемым сегодня в промышленности восстановлением брикетированного сульфата натрия металлургическим коксом в шахтных печах характеризуется следующими положительными отличиями:

- возможностью использования в качестве сырья растворов сульфата натрия и отсутствием необходимости в подготовке сырья перед подачей его в производство;
- высокой степенью использования сульфата натрия - 95 вместо 70%;
- применением в качестве углеродсодержащего восстановителя дешевого и менее дефицитного малозольного нефтекокса, мелочь которого является отходом производства товарного кускового электродного;
- отсутствием в отходящих газах печи обжига сероводорода и окиси углерода и меньшим (в пределах норм ПДВ) содержанием диоксида серы;
- существенным уменьшением образования твердого отхода производства с 600 до 3,5 кг (в пересчете на сухое) на 1 т сульфида натрия (63% Na_2S);
- повышенным качеством готового продукта - снижением содержания балластных солей (Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4) с 8-10 до 3-5%;
- длительным сроком службы футеровки печи обжига - 4 года против 4-6 месяцев у шахтной печи.

6. Разработанные технико-экономические обоснования реконструкции цеха сульфида натрия АО «Кучуксульфат» и утилизации сульфатсодержащих сточных вод АО «Уфанефтехим» с использованием конверсионного способа демонстрируют его высокие технико-экономические показатели, которые могут быть реализованы при улучшении экономической ситуации в РФ.

Оригинальность конверсионного способа подтверждена патентом РФ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Конверсионная технология сульфида натрия /В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин, К.В. Ткачев, А.Г. Прохоров // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 1998, т.2, с.253.
2. Система $BaS-Na_2S-H_2O$ при $60^{\circ}C$ /В.М. Бусыгин, Л.А. Малыш, Л.Г. Гайсин и др. // Журнал прикладной химии, т.72, вып. 6, 1999, с.1025-1026.
3. Технология переработки сульфатсодержащих сточных вод /Л.Г. Гайсин, К.В. Ткачев, А.Г. Прохоров, Л.А. Малыш // Четвертая региональная научно-практическая конференция "Алюминий Урала – 99", Красноуральск, 1999, с.151-154.
4. Патент РФ №2142907 "Способ получения сульфида натрия"/ Бусыгин В.М., Ткачев К.В., Гайсин Л.Г., Прохоров А.Г. // Б.И. №35, 1999.
5. Система $BaS-Na_2S-H_2O$ при $80^{\circ}C$ /В.М. Бусыгин, Л.А. Малыш, Л.Г. Гайсин и др. // Журнал неорганической химии, №10, 1999, с.1742-1743.
6. Исследование конверсии сульфида бария в сульфид натрия / Л.Г. Гайсин, Л.А. Малыш, А.Г. Прохоров и др. //Тр. УНИХИМа, вып. 71, 2000, с. 69-74.

Подписано в печать 21.02.2000 г. Тираж 100 экз. Формат 60x84 1/16
Печать офсетная. Бумага писчая.
Усл. п.л. 1,16 Заказ № 1

Отпечатано в "Уральском научно-исследовательском химическом институте с Опытным заводом" – ГУП "УНИХИМ с ОЗ".
620134, г. Екатеринбург, Монтажник 9.