

**Ю.Б. ДАНИЛОВ**, доктор техн. наук, **О. И. НЕВШУПА**,  
**В.А. КАЧАНОВ**, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина

## **ОПЫТ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДОГО ЧЕШУИРОВАННОГО ЕДКОГО НАТРА**

В данній роботі розглянуті питання одержання твердого їдкого натрового лугу концентруванням 44 – 50 % розчину діафрагмового лугу, дається оцінка стабільності якості моногідрату лугу в залежності від терміну зберігання.

В данной работе рассмотрены вопросы получения твердого едкого натра концентрированием 44 – 50 % раствора диафрагменного каустика, дается оценка стабильности качества моногидрата едкого натра в зависимости от времени хранения.

In the presented article the questions of receipt of hard caustic soda are examined from a 44 – 50 % solution of diaphragm caustic soda, the estimation of lie of monohydrate of caustic soda is produced.

Получение твердого едкого натра из 44 – 50 %-ного раствора электролитического каустика представляет серьезную техническую задачу в связи с отсутствием надежных коррозионностойких материалов при упаривании раствора в интервале концентраций 75 – 99 % и температур 200 – 450 °С.

Имеющийся опыт получения твердого едкого натра свидетельствует о низкой коррозионной стойкости конструкционных материалов в плаве едкого натра будь то специальный чугун (в плавильных котлах) или никель в каскадной установке получения 94 % NaOH квалификации ТД, а также достаточно высокие энергетические затраты на тонну получаемого продукта.

В ОАО «УкрНИИхиммаш» проведены работы по получению твердого едкого натра из 44 – 50 % раствора диафрагменного каустика в два этапа: на первом этапе раствор упаривается до 72 – 75 %, отстаивается и кристаллизуется в кристаллизаторе с получением твердого моногидрата (NaOH·H<sub>2</sub>O) – в соответствии с диаграммой растворимости NaOH в воде (рис. 1) [1].

Как видно из рисунка, кристаллизация моногидрата имеет место в широкой области концентраций от 50 до 75 % и в интервале температур ниже 55 °С.

На втором этапе при концентрациях (более 75 % NaOH) и температуре более 55 °С кристаллизацией можно получить кристаллический безвод-

ный очищенный от примесей едкий натр, что открывает в производстве существенные возможности по снижению энергетических и капитальных затрат [2, 3].

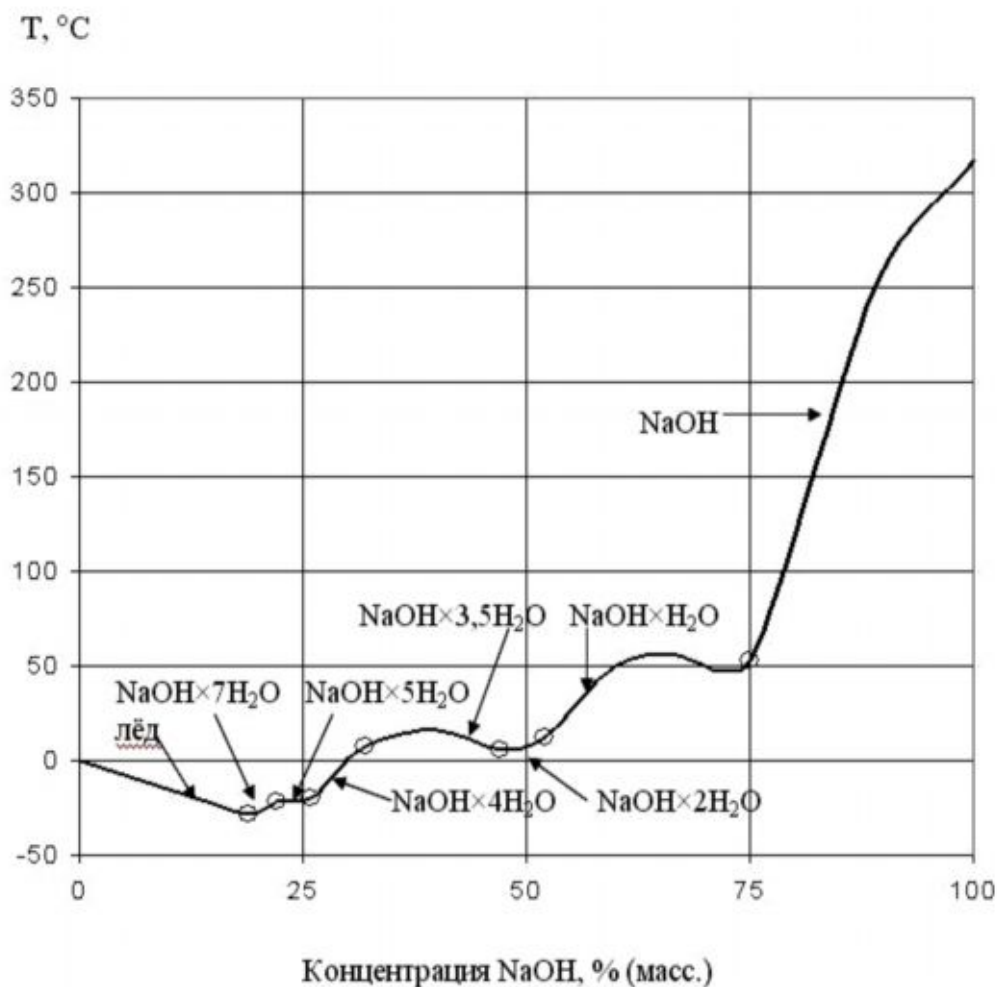


Рис. 1. Политерма растворимости NaOH в воде

### Лабораторные исследования.

Исследования проводили в заводских условиях. Для каждого опыта отбирался свежеполученный каустик. Концентрирование раствора едкого натра проводили в изготовленном из никеля НП2 автоклаве емкостью 2 литра.

Процесс проводили при атмосферном давлении и интенсивном перевешивании.

В таблице 1 приведены результаты исследований.

Как видно из приведенных результатов, при упаривании раствора диафрагменного каустика имеет место существенное снижение концентрации примесей хлоридов, хлоратов, сульфатов и карбонатов, что должно сказаться

Таблица 1

## Результаты упаривания диафрагменного каустика

Номер опыта	Содержание компонентов в растворе до упаривания, %	Содержание примесей в пересчете на 100% NaOH, %	Содержание компонентов в растворе после упаривания, %	Содержание примесей в растворе после упаривания, в пересчете на 100 % NaOH, %	Степень очистки, %
1	NaOH – 45,15 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,29 NaCl – 1,39 NaClO <sub>3</sub> – 0,31	– 0,64 3,08 0,69	NaOH – 62,3 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,26 NaCl – 1,88 NaClO <sub>3</sub> – 0,34	- 0,42 3,0 0,55	- 34,4 2,08 20,3
2	NaOH – 44,1 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,28 NaCl – 1,5 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,05	– 0,63 3,36 0,12	NaOH – 62,5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,6 NaCl – 2,2 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,03	- 0,95 3,36 0,048	- - 0 60
3	NaOH – 44,96 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,61 NaCl – 1,9 NaClO <sub>3</sub> – 0,4	- 0,36 4,23 0,89	NaOH – 68,35 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,38 NaCl – 2,18 NaClO <sub>3</sub> – 0,23	- 0,54 3,09 0,33	- 58,8 24,6 61,8
4	NaOH – 45,15 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,29 NaCl – 1,39 NaClO <sub>3</sub> – 0,31	- 0,64 3,08 0,69	NaOH – 69,12 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,217 NaCl – 2,1 NaClO <sub>3</sub> – 0,4	- 0,31 3,04 0,58	- 51,6 1,03 15,9
5	NaOH – 46 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,76 NaCl – 2,7 NaClO <sub>3</sub> – 0,31	- 1,63 5,8 0,67	NaOH – 69,5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,63 NaCl – 2,04 NaClO <sub>3</sub> – 0,42	- 0,91 2,95 0,61	- 44,2 49,2 9,0
6	NaOH – 44,1 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,28 NaCl – 1,5 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,05	- 0,63 3,36 0,12	NaOH – 69,7 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,54 NaCl – 1,8 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,033	- 0,78 2,5 0,046	- - 23,2 51,7
7 с добавкой сахара	NaOH – 44,96 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,61 NaCl – 1,9 NaClO <sub>3</sub> – 0,4	- 1,36 4,23 0,89	NaOH – 70,8 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,59 NaCl – 2,2 NaClO <sub>3</sub> – 0,42	- 0,83 3,01 0,57	- 39,0 26,5 33,7
8	NaOH – 44,96 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,61 NaCl – 1,9 NaClO <sub>3</sub> – 0,4	- 1,36 4,23 0,89	NaOH – 72,0 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,37 NaCl – 2,25 NaClO <sub>3</sub> – 0,48	- 0,51 3,03 0,67	- 62,5 26,0 24,7

на снижении агрессивности упариваемого каустика при концентрации последнего от 75 % до 98 % и облегчить выбор конструкционных материалов для конструирования оборудования по получению твердого едкого натра, а также позволит повысить качество получаемого продукта.

В таблице 2 представлены результаты по кристаллизации очищенного едкого натра из расплава.

Таблица 2

Результаты кристаллизации на барабанном кристаллизаторе очищенного концентрированного NaOH

Номер опыта	Концентрация NaOH исходная, %	Температура ванны, °С	Температура барабана, °С	Концентрация NaOH в чешуированном каустике, %
1	81,7	200	190	94
2	83,2	210	205	96
3	83,6	215	210	97,1
4	85,0	230	210	98

Как видно из таблицы, при кристаллизации концентрация едкого натра в чешуированном продукте значительно возрастает — на 13 – 14 % в сравнении с концентрацией его в расплаве. Это открывает возможности кристаллизации 98 % едкого натра при температуре расплава до 300 °С вместо традиционных 395 °С при упаривании под вакуумом и кристаллизации в гранбашне.

В ОАО «УкрНИИхиммаш» разработана установка получения твердого едкого натра и проведена оценка расхода сырья и энергоресурсов, отнесенная на 1 тонну 100 % едкого натра: исходный расплав (моногидрат едкого натра до 75 %) – не более 1,4 т; электроэнергия (потребляемая) – не более 20 кВт; вода на охлаждение – не более 18 м<sup>3</sup>; пар (1,9 МПа, температура 209 °С) – не более 0,4 т.

### **Промышленные исследования по получению моногидрата едкого натра.**

Исследования проводили в условиях производства диафрагменного каустика на опытной установке, состоящей из последовательно соединенных емкости исходного раствора каустика (44 – 46 % по NaOH), насоса подачи раствора в испаритель, конденсатора вторичного пара, емкости упаренного раствора и вальцевого кристаллизатора. В процессе работы установки кон-

тролировалась концентрация упариваемого каустика, температура, давление, примеси в упаренном растворе, осветленном растворе и твердом каустике.

Получаемые чешуйки моногидрата затаривались в полиэтиленовые мешки (50 кг).

Была наработана представительная партия чешуированного моногидрата едкого натра. Результаты качества полученного едкого натра представлены в таблице 3.

Таблица 3

Качество представительной партии чешуированного едкого натра

Содержание компонентов в растворе до паривания, %	Содержание примесей в пересчете на 100 % NaOH, %	Содержание компонентов в растворе после упаривания, %	Содержание компонентов в твердом каустике, %	Содержание примесей в твердом каустике в пересчете на 100 % NaOH, %	Степень очистки, %
NaOH – 44,9	-	NaOH – 72,9	NaOH – 73,0	-	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,8	1,78	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,98	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 1,27	1,74	2,4
NaCl – 3,6	8,2	NaCl – 3,2	NaCl – 3,0	4,1	50
NaClO <sub>3</sub> – 1,6	3,56	NaClO <sub>3</sub> – 0,4	NaClO <sub>3</sub> – 0,4	0,5	86
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,8	1,78	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,8	1,12	37
		Σ = 15,4		Σ = 7,64	

Как видно из таблицы, степень по очистки NaCl достигает 50 %, по NaClO<sub>3</sub> – 86 %, по Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 2,4 %, по Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 37 %. Таким образом, при суммарном содержании примесей 15,4 % в 44,9 % едком натре содержание примесей снижается почти в 2 раза, что в определенной мере коррелируется с данными [2].

На базе проведенных исследований была разработана установка получения моногидрата едкого натра с ожидаемым расходом сырья и энергоресурсов в пересчете на 1 тонну 100 % едкого натра: исходный раствор (жидкий едкий натр концентрацией 45 – 50 %) – не более 2,5 тонн, потребляемая электроэнергия – не более 8 кВт, вода для охлаждения — не более 60 м<sup>3</sup>, пар (P = 1,0 МПа, T = 179 °C) не более 1,1 т.

Характеристика товарного продукта: моногидрат едкого натра чешуированного твердого: NaOH – не менее 72 %, NaCl – не более 3 %, NaClO<sub>3</sub> – не более 0,4 %. Затаренный продукт (чешуированный каустик) в полиэтиленовой упаковке после 2-х лет хранения не слежался и сохранил исходную структуру (рис. 2).



Рис. 2. Чешуированный NaOH после двух лет хранения

### **Выводы:**

1. Проведены исследования по концентрированию диафрагменного едкого натра (44 – 48 %) и его кристаллизации в лабораторных условиях. Показано, что при концентрировании и отстое значительно снижается концентрация примесей в растворе. При кристаллизации на охлаждаемой поверхности получен твердый чешуированный моногидрат едкого натра.

2. Проведено упаривание с последующей кристаллизацией очищенного моногидрата едкого натра и показана принципиальная возможность повышения его концентрации при кристаллизации на охлаждаемой поверхности (чешуированный едкий натр). Проработана технологическая возможность получения безводного едкого натра и оценены основные технологические параметры на 1 тонну получаемого 100 % едкого натра.

3. Проведена наработка опытно — промышленной партии чешуированного моногидрата едкого натра в промышленных условиях, оценены его качество и основные технологические параметры. Разработана техническая документация на установку получения моногидрата едкого натра. Оценена слеживаемость полученного моногидрата едкого натра и показано, что после хранения в герметичном полиэтиленовом мешке в течение 2 лет чешуйки моногидрата не потеряли свою структуру.

**Список литературы:** 1. Якименко Л.М. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов / Л.М. Якименко, М.И. Пасманник. – М.: Химия, 1976. – 207 с. 2. Пат. № 2232713(И) Российской Федерации. Способ получения твердого едкого натра и устройство для его осуществления / Данилов Ю.Б., Невшупа О.И., Качанов В.А. и др.; заявители и патентообладатели Данилов Ю.Б., Невшупа О.И., Качанов В.А. и др.; заявл. 27.07.03; опубл. 20.07.04. Бюлл. № 20. 3. Пат. ua № 69783А (И) України. Спосіб отримання твердого їдкого натра та пристрій для його здійснення / Данилов Ю.Б., Невшупа О.И., Качанов В.А. та інші.; заявники та патентотримачі Данилов Ю.Б., Невшупа О.И., Качанов В.А. та інші.; заявл. 04.12.03; опубл. 15.06.06. Бюлл. № 6.