

Е
А 39

МВ и ССО РСФСР

**УРАЛЬСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени С. М. КИРОВА**

На правах рукописи

А. Е. ТЕЛЕПНЕВА

**Переработка тиосульфата натрия,
получаемого при очистке газов
от сероводорода и в производстве
оксида хрома**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель — старший научный сотрудник,
кандидат технических наук Т. Д. АВЕРБУХ**

Свердловск — 1962

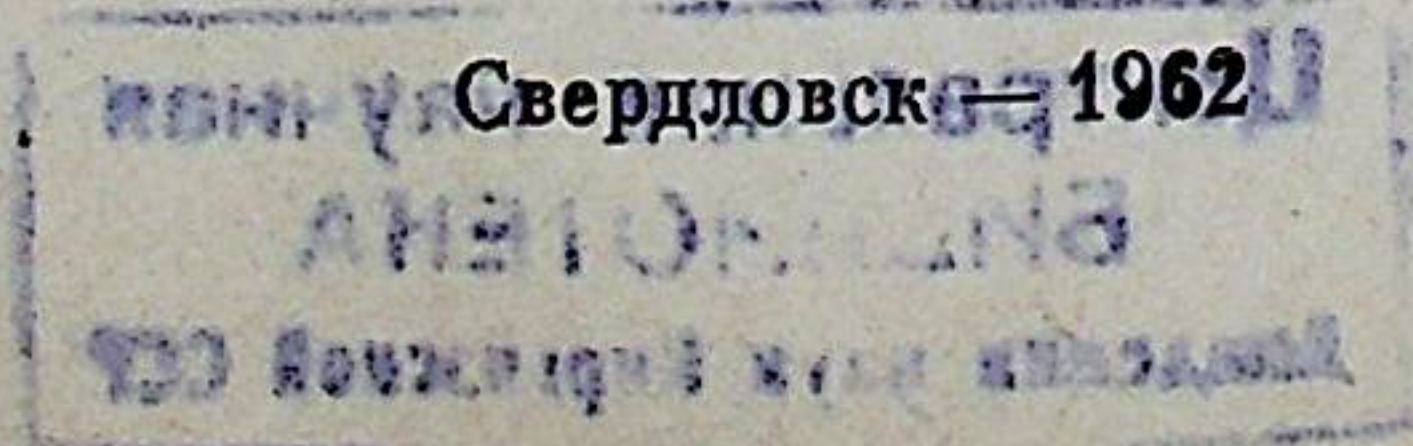
МВ и ССО РСФСР
УРАЛЬСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени С. М. КИРОВА

А. Е. ТЕЛЕПНЕВА

Переработка тиосульфата натрия,
получаемого при очистке газов
от сероводорода и в производстве
оксида хрома

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Диссертация выполнена в Уральском научно-исследовательском химическом институте

Отбросные тиосульфатные растворы получают до настоящего времени в основном в двух производствах: при очистке промышленных газов от сероводорода мышьяково-содовым методом (МСО) и в производстве окиси хрома хроматно-серным методом.

Состав отбросных тиосульфатных растворов приведен в таблице.

Состав тиосульфатных растворов

Компоненты	Содержание компонентов, г/л		
	При очистке газов		В производстве окиси хрома
	коксового	генераторного	
$Na_2S_2O_3$	240—260	200—250	100—200
Na_2SO_4	15—20	15—25	5
$NaCNS$	50—80	—	—
Na_2S	—	—	0—8
Na_2SO_3	—	—	0—12
$NaOH$	—	—	2—12
Al_2O_3	—	—	0,02—0,06
As_2O_3	0,05—0,3	0,05—0,3	—

На работающих в нашей стране 18 установках МСО ежегодно с тиосульфатными растворами выбрасывается до 50000 т солей натрия и около 30 т мышьяка, в пересчете на As_2O_3 .

Только около 10% отбросных тиосульфатных растворов используется путем выпуска товарного тиосульфата натрия. Малое использование объясняется главным образом ограниченной его потребностью.

Несмотря на постановление правительства об охране природы и ликвидации вредных промстоков, тиосульфатные растворы установок МСО продолжают сбрасываться в водоемы, загрязняя последние.

Кроме того, в ближайшее время будет получаться ежегодно 60—70 тыс. т отбросных солей натрия в производстве окиси хрома хроматно-серным методом.

Таким образом, решение проблемы использования и обезвреживания отбросных тиосульфатных растворов имеет большое санитарно-гигиеническое и народнохозяйственное значение.

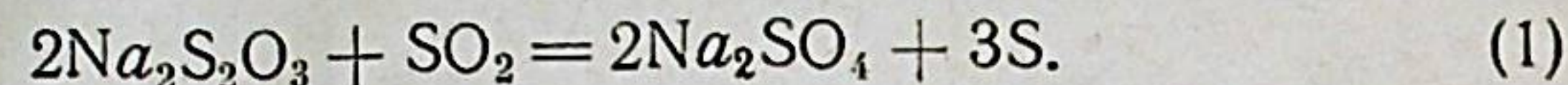
Предпринятая нами работа имела целью разработать методы переработки отбросных тиосульфатных растворов и выдать данные для проектирования промышленных установок.

Вопросом использования отбросного тиосульфата занимался ряд исследователей.

В литературе имеются указания на ряд возможных методов переработки тиосульфата натрия.

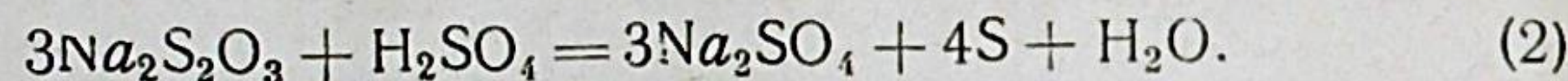
Практический же интерес представляют следующие три метода:

1. Разложение тиосульфата натрия сернистым газом с получением сульфата натрия и серы по реакции:



Ориентировочные лабораторные опыты в этом направлении проведены сотрудниками УНИХИМа Банных З. С. и Поляковой Е. М. и сотрудниками Ждановского коксохимического завода.

2. Разложение тиосульфата натрия серной кислотой с получением сульфата натрия и серы по реакции:



В этом направлении проводились исследования на Горловском азотно-туковом заводе, в Украинском углехимическом институте, на Ждановском коксохимическом заводе.

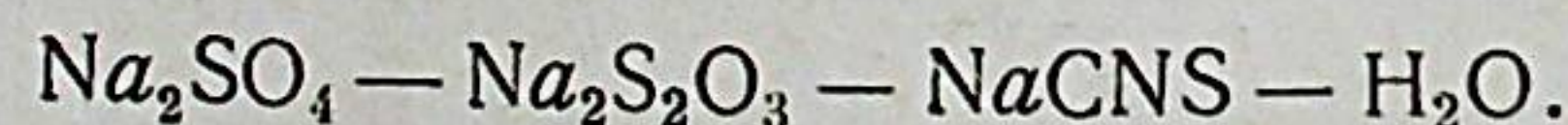
3. Получение «смешанной соли» путем упарки тиосульфатного раствора (предложено институтом «Гипрогазоочистка»).

Более глубоко в лабораторных условиях первые два метода изучены сотрудниками УНИХИМа Авербухом Т. Д., Бакиной Н. П., Телепневой А. Е. и др.

Полученные лабораторные данные позволили названным авторам разработать принципиальную схему установки для проверки методов разложения тиосульфатных растворов серной кислотой и сернистым газом.

Отбросные тиосульфатные растворы, получающиеся при очистке коксового газа, содержат роданид натрия, который в процессе кислотного разложения тиосульфата натрия не разрушается. Для того, чтобы рационально использовать растворы, полученные по методам кислотного разложения тиосульфата, необходимо найти условия разделения солей с получением трех квалифицированных продуктов: серы, сульфата и роданида натрия.

Разработка технологических процессов переработки отбросного тиосульфата натрия, части выпарки растворов и разделения солей, требует знания растворимости в системе



Изучение этой четверной системы и явилось первым этапом настоящей работы. На основе полученных диаграмм растворимости проведены технологические расчеты процессов выпарки растворов с получением соответствующих солей. Результаты технологических расчетов учтены при разработке детальной схемы опытно-промышленной установки, на которой возможна проверка методов разложения тиосульфатных растворов серной кислотой и сернистым газом, а также «смешанной соли» путем выпарки растворов.

Проверка указанных выше трех методов переработки тиосуль-

фатных растворов на опытно-промышленной установке явилась вторым этапом настоящего исследования.

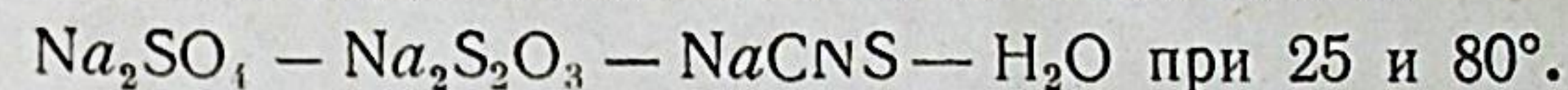
Результаты опытов, проведенных на опытно-промышленной установке, позволили выдать регламенты производства и данные для проектирования промышленных установок по использованию отбросных тиосульфатных растворов МСО.

Уральским хромпиковым заводом результаты работы положены в основу запроектированной и построенной в 1960 году установки для переработки отбросных тиосульфатных растворов производства окиси хрома на сульфат натрия и серу.

Освоение промышленной установки составило третий этап настоящей работы.

В целях нахождения путей интенсификации процесса переработки тиосульфата натрия, нами проведена лабораторная работа по выяснению возможности разложения тиосульфата натрия серной кислотой непрерывным методом в системе мешалок.

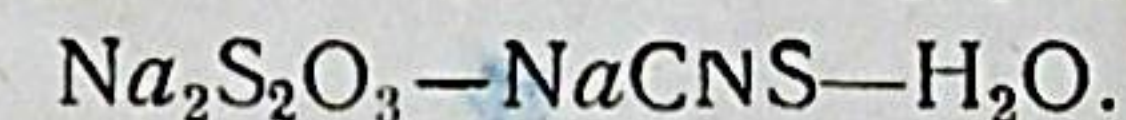
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ



Система $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ изучена нами при температурах 25 и 80° (они соответствуют условиям выпарки растворов и кристаллизации солей).

В литературе освещены все двойные системы, входящие в данную четверную систему.

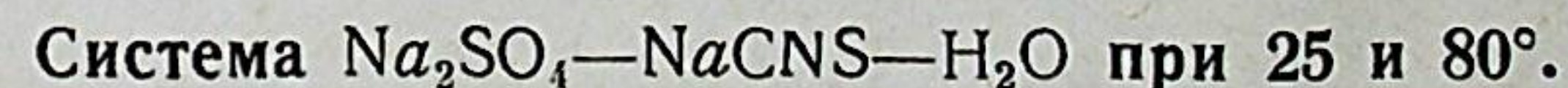
Из частных тройных систем в литературе имеются данные по растворимости в системах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$,



Нами были исследованы неизученные ранее частные системы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 80°, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ при 80°.

Изучение растворимости проводилось в изотермических условиях.

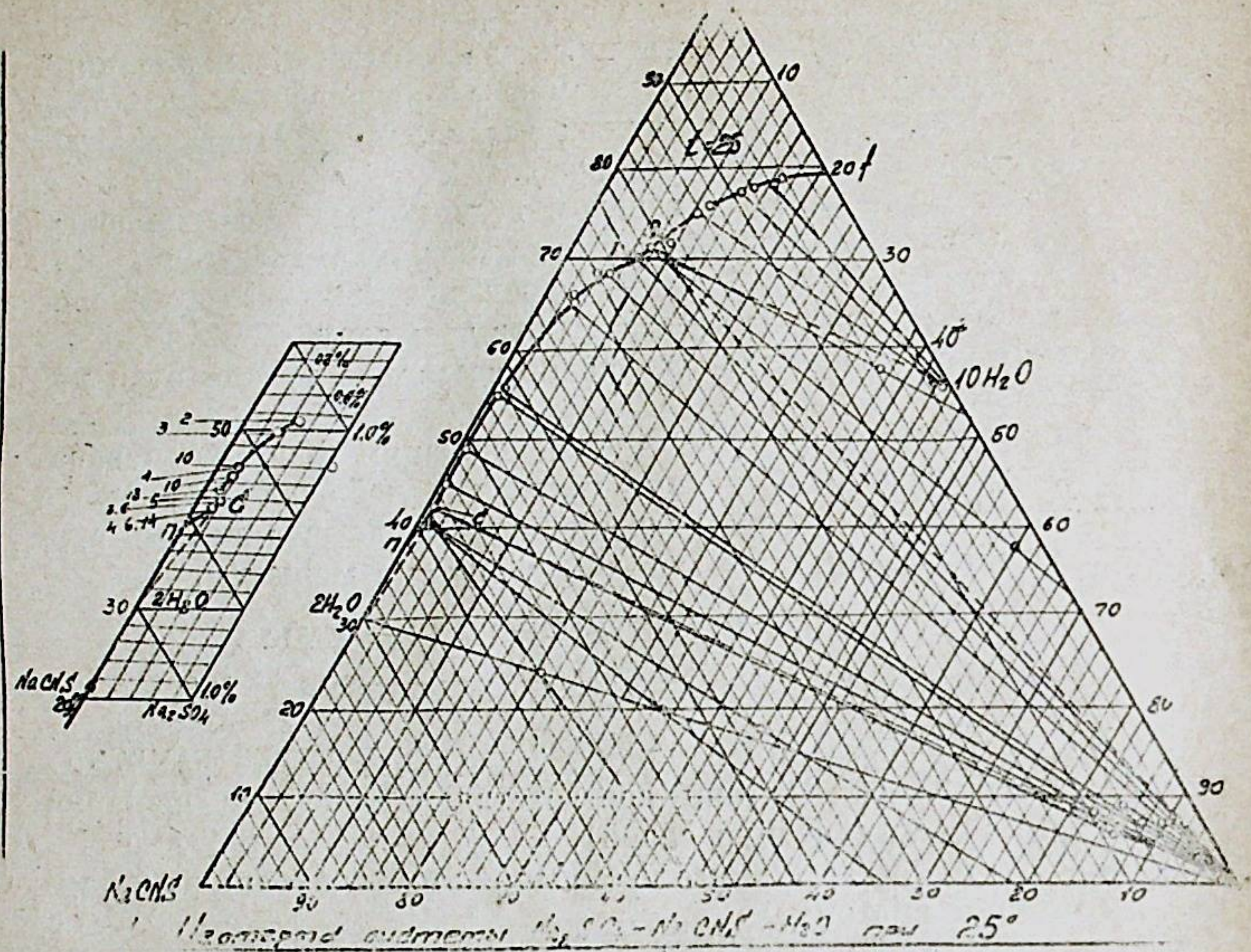
Состав жидких фаз системы определяли химическим анализом. Твердые фазы, образующиеся в системе, исследовали химическим, микроскопическим и графоаналитическим путем.



Данные по растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° изображены на рис. 1.

Составы эвтонических растворов: в равновесии с твердыми фазами $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 находится раствор, содержащий 20,9% NaCNS и 8,5% Na_2SO_4 ; в равновесии с твердыми фазами Na_2SO_4 и $\text{NaCNS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находится раствор, содержащий 58,6% NaCNS и 0,16% Na_2SO_4 .

Данные по растворимости в системе при 80° представлены на рис. 2.



Состав эвтонического раствора: в равновесии с твердыми фазами NaCNS и Na_2SO_4 находится раствор, содержащий 65,2% NaCNS и 0,52% Na_2SO_4 .

Система $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — NaCNS — H_2O при 80° .

Данные по растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — NaCNS — H_2O при 80° изображены на рис. 3.

Состав эвтонического раствора: в равновесии с твердыми фазами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaCNS находится раствор, содержащий 56,0% NaCNS и 13,4% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Отбросные растворы установок МСО содержат окситиомышьяковые соли натрия. Нами определено влияние этих солей на растворимость в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — NaCNS — H_2O при 25 и 80° . В результате исследований установлено, что окситиомышьяковые соли не оказывают существенного влияния на растворимость в указанной системе и при расчетах производственных процессов этим влиянием можно, по-видимому, пренебречь.

Система Na_2SO_4 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — NaCNS — H_2O при 25 и 80° .

Равновесные соотношения между компонентами четверной системы графически изображены в виде трехгранной призмы с равносторонним треугольником в основании.

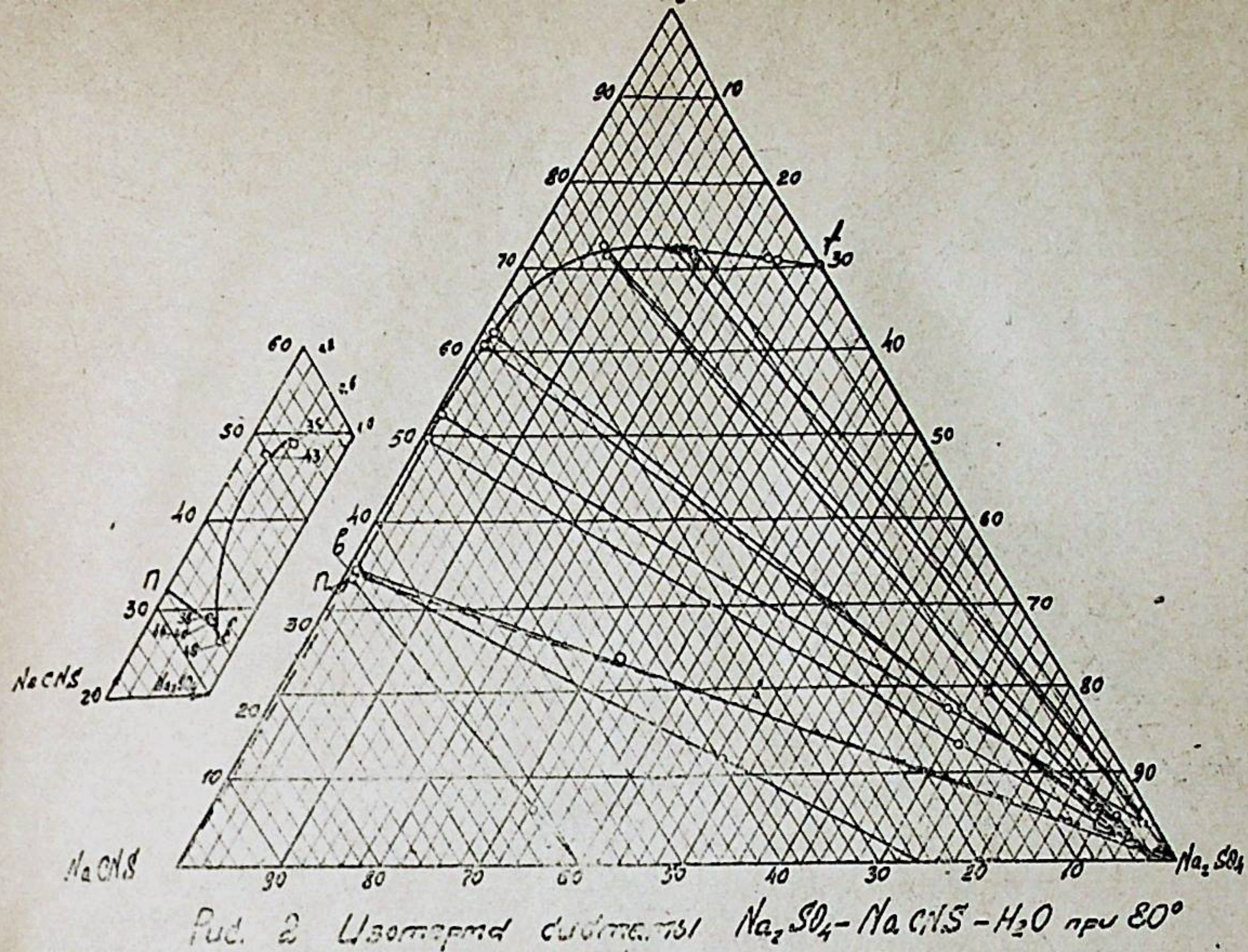


Рис. 2. Изотерма системы Na_2SO_4 — NaCNS — H_2O при 80°

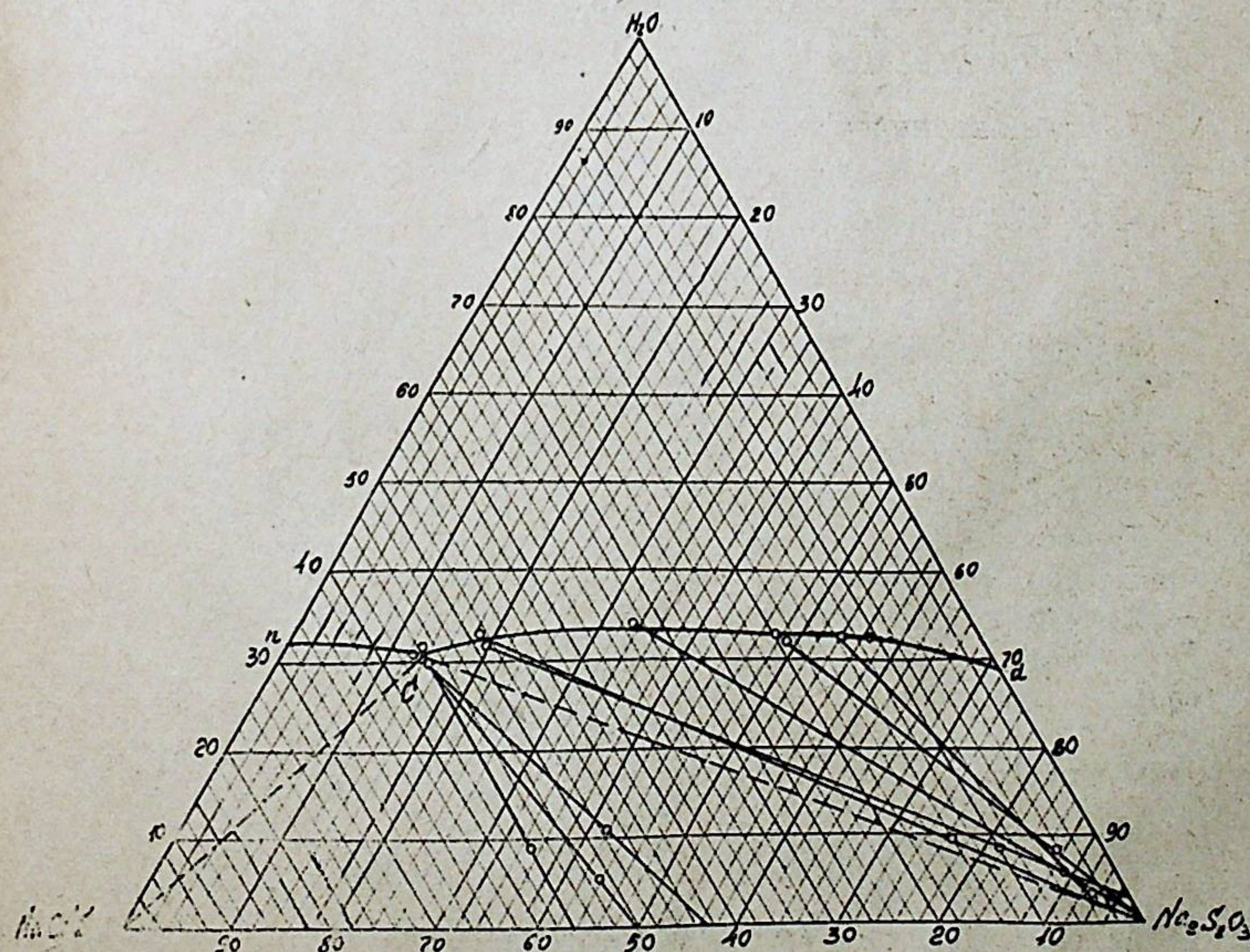


Рис. 3. Система $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — NaCNS — H_2O при 80°

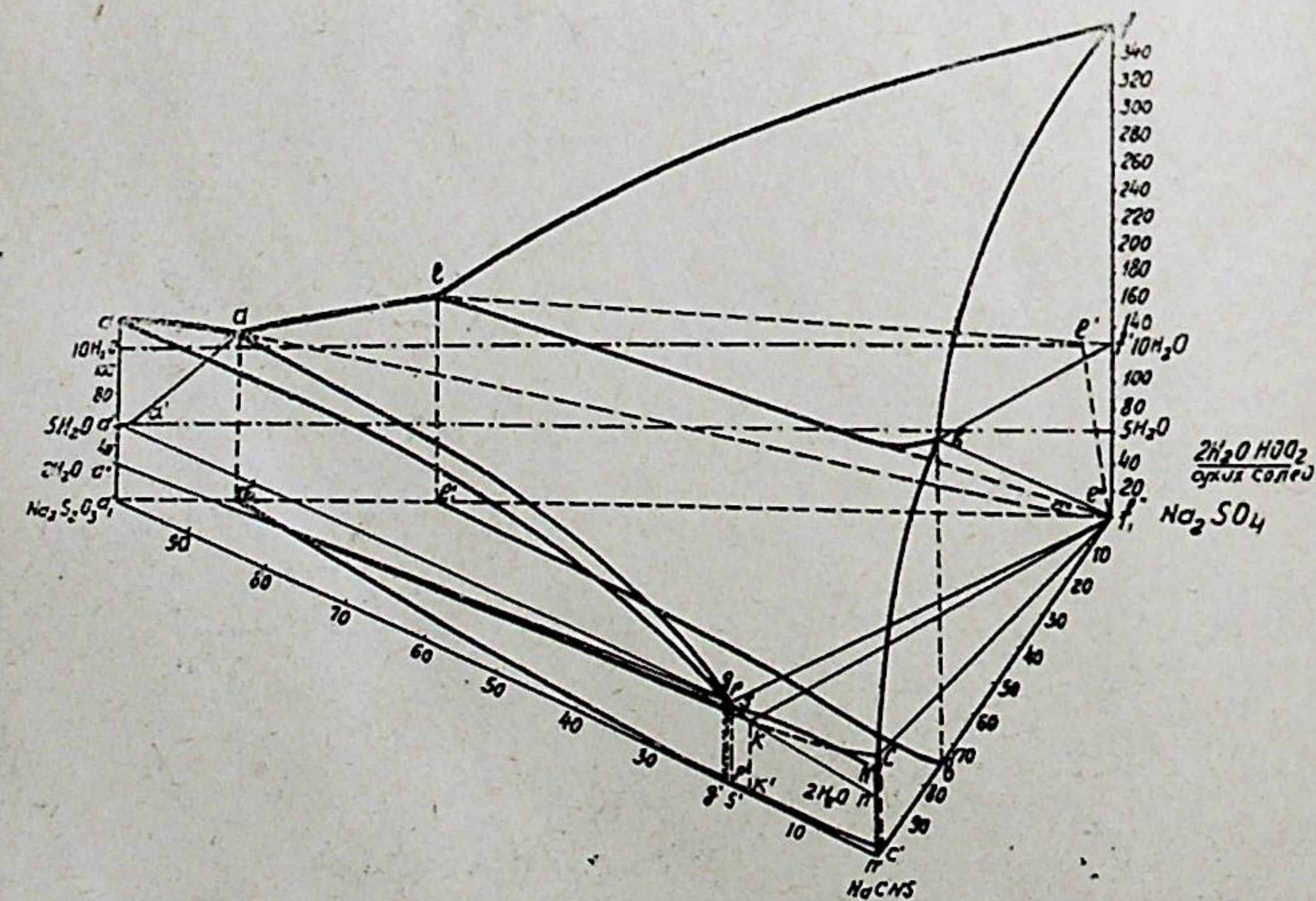
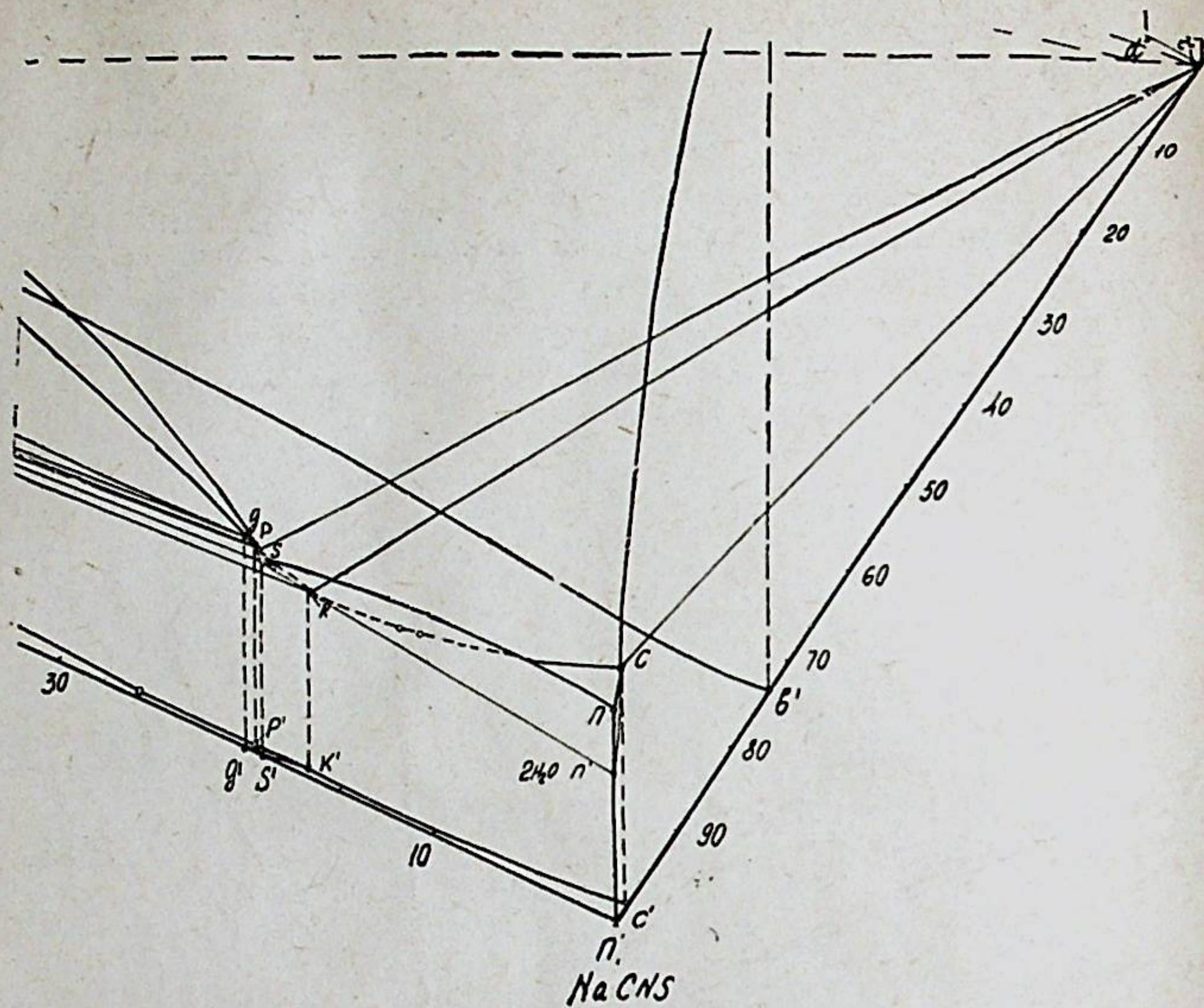


Рис. 4. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

На рис. 4. представлена диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ при 25° в аксонометрической проекции (метод фронтальной диметрии).

Из рисунка видно, что диаграмма содержит пять объемов кристаллизации: большие объемы кристаллизации десятиводного и безводного сульфата натрия, значительно меньший объем пятиводного тиосульфата, небольшой объем двуводного роданида и очень маленький объем двуводного тиосульфата натрия.

Однако указать точные границы объемов кристаллизации солей невозможно из-за образования в системе смешанных солей сульфата и тиосульфата натрия.

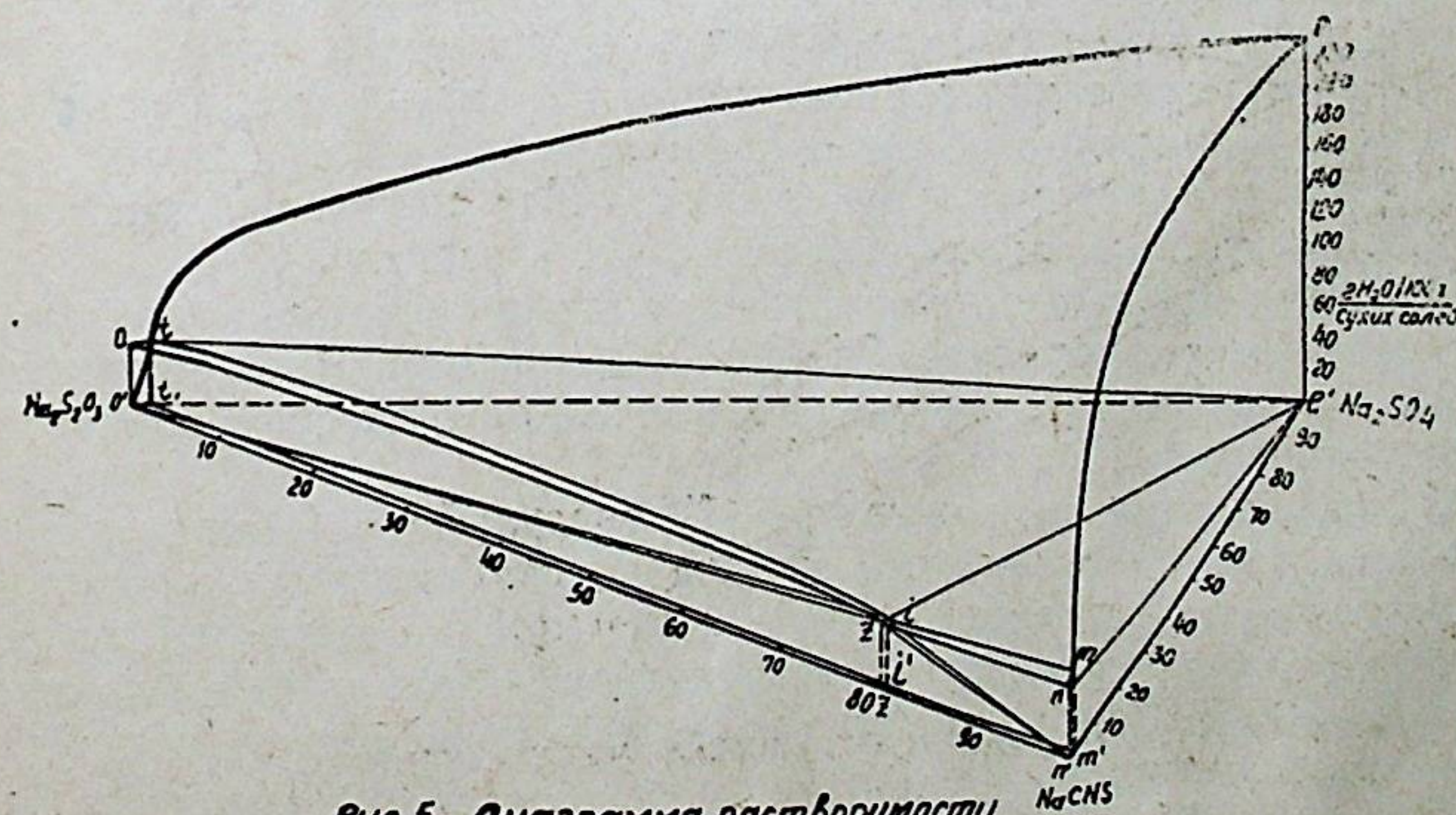
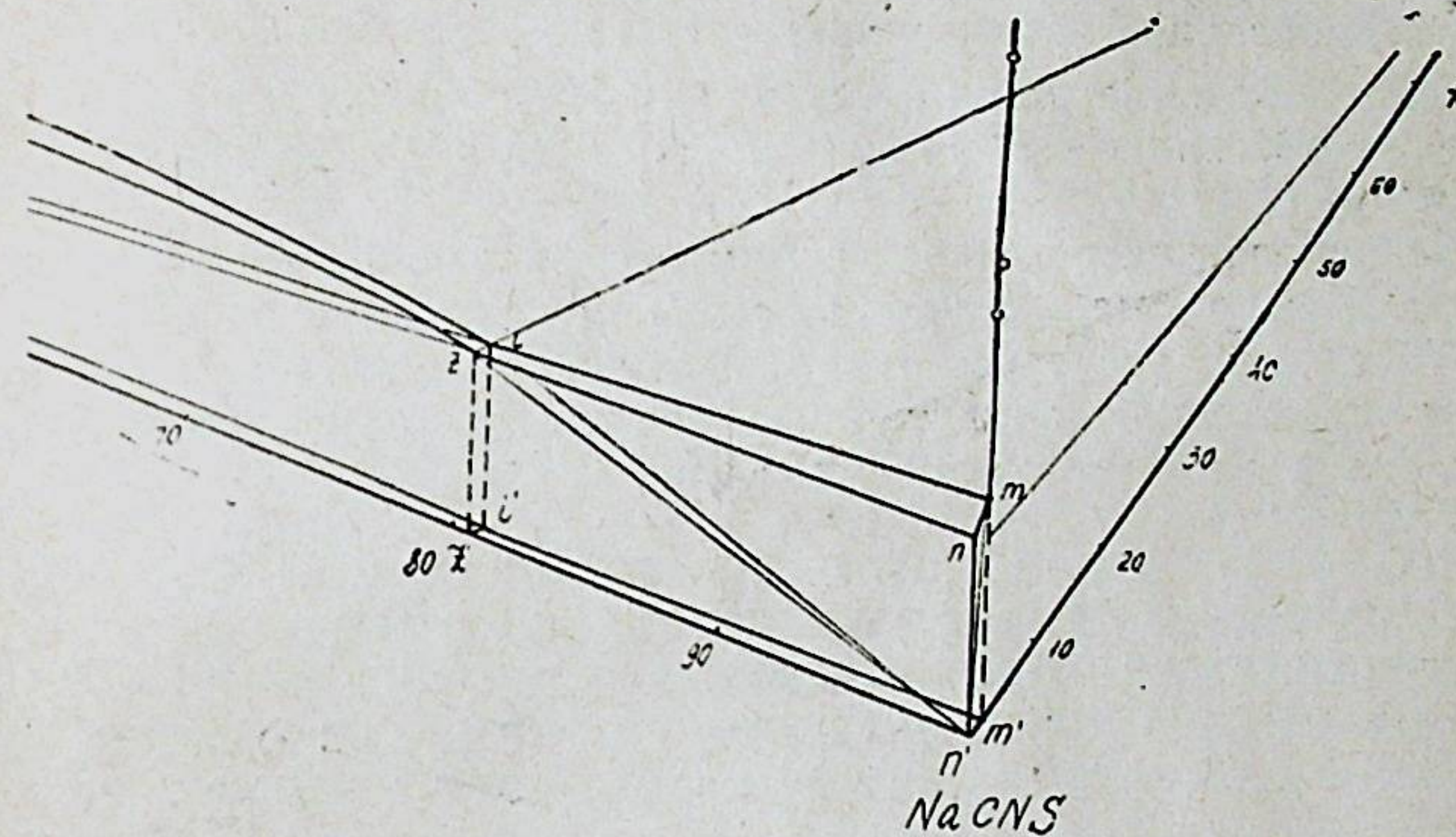


Рис. 5. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{NaCNS} - \text{H}_2\text{O}$ при 80°

Эвтонические растворы имеют следующий состав:

В равновесии с твердыми фазами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 находится раствор, содержащий 50,4% NaCNS , 0,53% Na_2SO_4 и 12,0% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в равновесии с твердыми фазами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCNS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 находится раствор, содержащий 55,2% NaCNS , 0,16% Na_2SO_4 и 10,9% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Результаты исследования системы при 80° представлены на рис. 5.

Из рисунка видно, что диаграмма содержит три объема кристаллизации солей: почти всю диаграмму занимает объем кристаллизации Na_2SO_4 — m — l' — l — t — l' — m — i — t , невелик объем кристаллизации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — z — o' — o — t — o' — i — z и весьма мал объем кристаллизации NaCNS — i — h' — m — h — h' — z — i .

Эвтонический раствор имеет состав:

в равновесии с твердыми фазами NaCNS , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ находится раствор, содержащий NaCNS —55,56%, Na_2SO_4 —0,43%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —13,1%.

На основе диаграмм растворимости проведены графоаналитические расчеты, показывающие условия получения из отбросных тиосульфатных растворов сульфата и роданида натрия, либо двух видов «смешанной соли»: тиосульфата натрия с примесью сульфата и роданида с примесью тиосульфата.

ПРОВЕРКА РАЗРАБОТАННЫХ В ЛАБОРАТОРИИ МЕТОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТБРОСНЫХ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА, НА ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКЕ В ЦЕХЕ СЕРООЧИСТКИ ГАЗОСЛАНЦЕВОГО ЗАВОДА

1. Метод разложения тиосульфатных растворов серной кислотой

Опыты проводились на установке, состоящей из двух нейтрализаторов, приемного бака тиосульфатных растворов, двух реакторов, баков-мерников для серной кислоты и раствора соды, вакуум-фильтра Б-5, приемного бака сульфатного раствора.

Раствор из системы сероочистки после нейтрализации I-ой ступени поступал в запасной бак и далее в реактор.

Реакция разложения тиосульфата натрия серной кислотой проводилась при температуре 95—98° и непрерывном перемешивании раствора. Кислота задавалась в стехиометрическом количестве по уравнению (2).

По достижении разложения 90% тиосульфата (обычно через 2—3 часа, считая с момента начала спуска кислоты) раствор в реакторе нейтрализовался содой, после чего на вакуум-фильтре Б-5 сера отделялась от раствора фильтрацией. Фильтрат поступал в запасной бак. Серная паста с вакуум-фильтра подавалась в автоклав на плавку.

Проведено 17 опытов по разложению тиосульфата натрия серной кислотой. Раствор после разложения имел кислотность в сред-

нем 1 г/л H_2SO_4 . Для нейтрализации свободной кислотности 1 м³ исходного раствора затрачивалось 3,8—4,0 кг Na_2CO_3 .

Выход серы определялся непосредственно взвешиванием и рассчитывался по разности общей серы в исходном растворе и маточнике (аналогично рассчитывался и выход сульфата). Обоиими методами получены близкие выходы серы: по пасте 89,1% расчетный 97,1%. Однако обе эти величины представляются явно завышенными по сравнению со степенью разложения тиосульфата, которая составляла в среднем 85%. Учитывая процент разложения тиосульфата и потерю серы с полиитионатами 8,5—9,0% от общей серы, можно принять выход серы и сульфата натрия порядка 80%.

2. Метод разложения тиосульфата натрия сернистым газом

Опыты проводились на той же установке, что и при разложении тиосульфата натрия серной кислотой. Перед началом опыта раствор из системы сероочистки перекачивался в нейтрализатор первой ступени. В реактор перекачивался фильтрат, полученный после нейтрализации первой ступени. Для опытов с сернистым газом реактор был дооборудован барботером. Разложение тиосульфата проводилось в реакторе при температуре 95—98° и непрерывном перемешивании раствора. Сернистый газ получался сжиганием серы в печи типа БВЯ. Во всех опытах задавали полуторакратное количество сернистого газа по реакции (1).

Не вступивший в реакцию сернистый газ улавливался в скруббере тиосульфатным раствором, циркулирующим через скруббер и нейтрализатор первой ступени. Температура циркулирующего раствора была 74°. Газ протягивался через реактор и скруббер вакуум-насосом РМК-2.

После разложения ∞ 90% тиосульфата прекращалась подача газа в реактор, и раствор из скруббера перекачивался в нейтрализатор первой ступени. В реакторе раствор нейтрализовался содой и далее с ним проводились те же операции, что и в опытах с серной кислотой.

В растворе из нейтрализатора определялась концентрация водородных ионов.

При рН не выше 4,6 обеспечивалось достаточно полное осаждение сернистого мышьяка, и раствор из нейтрализатора подавался на фильтрацию от сернистого мышьяка. Сернистый мышьяк возвращался далее в систему сероочистки, а фильтрат подавался в реактор.

Проведено 18 опытов по разложению тиосульфата натрия сернистым газом.

Раствор после разложения имел кислотность 2,8 г/л H_2SO_4 . Процент разложения тиосульфата составил 93,6. Выход элементарной серы по пасте 83, расчетный выход 99%. Найдено, что потеря серы с полиитионатами составляет 1%. Учитывая процент разложения тиосульфата и потерю серы с полиитионатами, можно принять выход серы и сульфата натрия порядка 90—92%. По дан-

ным лабораторных опытов, концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в растворе и SO_2 в газе не влияла существенно на процесс разложения. Это подтверждено и заводскими опытами.

3. Опыты по выпарке тиосульфатных и сульфатных растворов

Опыты по выпарке тиосульфатных и сульфатных растворов проведены в огневом испарителе конструкции Свердловского филиала НИИХИММАШа. Испаритель представляет собой стальной сосуд цилиндрической формы, оборудованный внутренним устройством-орошаемой внутри трубой и отбойным конусом, создающим гидравлический затвор (падающий каскад), через который проходят греющие газы. В топку подавался бытовой газ и воздух. Дымовые газы отсасывались из испарителя дымососом.

В ходе выпарки в испаритель подавался свежий раствор таким образом, чтобы температура газов после испарителя поддерживалась $80-100^\circ$.

По мере повышения концентрации упариваемого раствора, повышалась температура газов после испарителя до $120-140^\circ$, что являлось признаком конца упарки. С этого времени контролировали удельный вес циркулирующего раствора.

Тиосульфатный раствор упаривали до удельного веса 1,80, после чего разливали в формы.

Сульфатный раствор после достижения удельного веса 1,90 перекачивали в бак-мешалку, после чего производили отделение кристаллов сульфата от маточника на подвесной центрифуге типа ПМ 1200.

Маточник поступал в бак, откуда его можно было подавать периодически на разложение либо в испаритель.

Проведено 11 опытов упарки тиосульфатных растворов с получением плава «смешанной соли» и 7 опытов упарки сульфатных растворов с получением кристаллического сульфата натрия.

Плава смешанной соли содержал в среднем в %: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —55,8, Na_2SO_4 —20,0, H_2O —20,0, н. о.—0,55, As_2O_3 —0,33, Fe_2O_3 —0,47.

В среднем на один кубометр исходного раствора испарилось воды 882 кг, получено соли 242,0 кг и в промывных водах получено 15% солей.

Выход соли 99% от расчетного количества по диаграмме растворимости.

Кристаллы сульфата натрия содержали в среднем в %: Na_2SO_4 —89,5; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —2,64; H_2O —6,0; н. о.—0,15; As_2O_3 —0,23; Fe_2O_3 —0,42.

Выход соли от расчетного количества составил 51,8%. Столь низкий выход соли объясняется потерями при фуговании.

Результаты испытаний на опытно-промышленной установке приняты ГИПРОГАЗОЧИСТКОЙ для проектирования промышленных установок по использованию отбросных тиосульфатных растворов цехов МСО, а Уральским хромпиковым заводом поло-

жены в основу запроектированной и пущенной в 1960 году установки по переработке тиосульфатных растворов — отхода производства окиси хрома — на сульфат натрия и серу.

ПУСК УСТАНОВКИ ПО РАЗЛОЖЕНИЮ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ НА ПЕРВОУРАЛЬСКОМ ХРОМПИКОВОМ ЗАВОДЕ

Проведена работа по пуску и освоению промышленной установки для разложения тиосульфата натрия — отхода производства окиси хрома — серной кислотой на Первоуральском хромпиковом заводе.

Установка состояла из двух баков-приемников тиосульфатных растворов, четырех реакторов, бачков — мерников серной кислоты и раствора соды, двух вакуум-фильтров Б-5, приемного бака сульфатного раствора, трехкорпусной выпарной установки, двух центрифуг, барабанной сушилки.

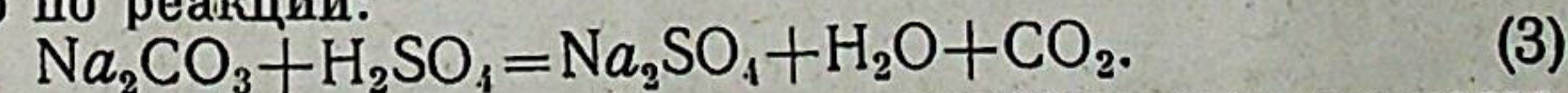
Разложение тиосульфатных растворов — отхода производства окиси хрома — серной кислотой и нейтрализации растворов после разложения содой проводились аналогично соответствующим процессам при переработке тиосульфатных растворов МСО на опытно-промышленной установке в г. Сланцы. Сера после отделения от раствора сульфата направлялась на приготовление суспензии монокроматных щелочей и далее на получение гидратированной окиси хрома.

В ходе освоения технологии разложения кислотой тиосульфатных растворов — отхода производства окиси хрома — усовершенствована стадия отделения серы от сульфатного раствора: вначале сера отделялась фильтрацией на вакуум-фильтре; в дальнейшем, в связи с выявившимися трудностями (забивка фильтрующей ткани гидроокисями Fe , Al , Cr) был проверен метод фильтрации серы после предварительного ее освобождения от большей части гидроокисей декантацией раствора; наконец, операция фильтрации вообще была заменена сгущением серной пульпы. Вместо вакуум-фильтров были установлены три сгустителя.

На основе проведенной работы выдан временный регламент технологического процесса.

ОПЫТЫ ПО ВЫЯСНЕНИЮ ПРИЧИН ПОВЫШЕННОГО РАСХОДА СОДЫ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ОТ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

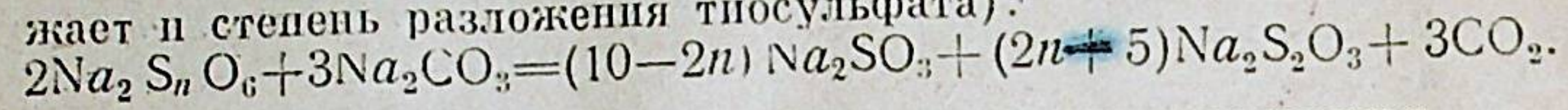
При проведении опытов на опытно-промышленной установке в г. Сланцы и во время работы по освоению промышленной установки для разложения тиосульфата натрия — отхода производства окиси хрома — отмечено, что при нейтрализации избыточной кислотности растворов от разложения тиосульфата натрия серной кислотой тратится соды больше в 2—5 раз против теоретически необходимого по реакции:



Проведена лабораторная работа по уточнению причин повы-

шенного расхода соды при нейтрализации растворов от разложения тиосульфата натрия серной кислотой.

В результате установлено, что причиной повышенного расхода соды является побочная реакция образования полиитионатов в процессе разложения тиосульфата натрия серной кислотой. В ходе нейтрализации сода расходуется не только на нейтрализацию избыточной кислотности по реакции (3), но и на разрушение полиитионатов с образованием тиосульфата (что одновременно снижает и степень разложения тиосульфата):



РАЗРАБОТКА НЕПРЕРЫВНОЙ СХЕМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Процесс разложения тиосульфата натрия серной кислотой может быть принципиально осуществлен и непрерывным путем в системе мешалок.

Мы воспользовались известным графическим методом (К. Н. Шабалина и С. Ф. Крылова) расчета цепи мешалок по опытным данным для периодического процесса и провели прямые эксперименты с цепью мешалок.

Графическим расчетом процесса разложения тиосульфата натрия серной кислотой в системе трех мешалок, имеющих равный объем, при номинальном времени пребывания реагентов в системе, равном 348 минутам, показано, что степень разложения тиосульфата натрия может достигать 85%. Во время опытов по непрерывному разложению тиосульфата натрия серной кислотой для тех же условий получен процент разложения тиосульфата равный 80.

Сравнением непрерывного и периодического процессов разложения тиосульфата натрия серной кислотой показано, что целесообразнее проводить процесс разложения тиосульфата непрерывным путем в системе мешалок, причем первую мешалку лучше брать меньшего объема, чем последующие.

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Народное хозяйство испытывает в настоящее время значительный недостаток в сульфате натрия (его приходится частично импортировать). Основные потребители его — стекольная, бумажная (на производство сульфатной целлюлозы) и химическая (на производство сернистого натрия) промышленность — расположены далеко от источников сырья. В связи с этим имеют место дальние перевозки сульфата, например, с Карабогаза в Архангельскую и Ленинградскую область, загружающие транспорт и стоящие потребителям до 100—200 рублей за тонну.

Переработка отбросных тиосульфатных растворов МСО и производства окиси хрома может покрыть дефицит в сульфате натрия, устранить излишнюю загрузку транспорта дальними перевозками и дать экономию на транспортировании, измеряемую сотнями тысяч рублей. Одновременно будет ликвидирован один из

существенных источников загрязнения общественных водоемов.

Менее ясны и требуют заводской проверки возможные области применения смешанной соли.

Для суждения о возможной технико-экономической эффективности различных методов переработки отбросных тиосульфатных растворов нами проведены ориентировочные технико-экономические расчеты для условий Запорожского коксохимического завода.

Расчеты показали, что для Запорожского завода оптимальным является вариант разложения тиосульфата натрия сернистым газом. Прямая экономия от переработки сточных вод составит при получении сульфата и роданида натрия порядка 100 тыс. рублей в год. Если добавить, что завод теряет ежегодно около 500 тыс. рублей на снижении сортности кокса (на тушение которого направляются сточные воды МСО), то экономия составит 600 тыс. рублей в год.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена четверная система $Na_2SO_4 - Na_2S_2O_3 - NaCNS - H_2O$ при 25 и 80° и частные тройные системы: $Na_2SO_4 - NaCNS - H_2O$ при 25 и 80° и $Na_2S_2O_3 - NaCNS - H_2O$ при 80°.

2. Изучено влияние окситиомышьяковых солей натрия на растворимость в системе $Na_2S_2O_3 - NaCNS - H_2O$ при 25 и 80°. Установлено, что окситиомышьяковые соли натрия не оказывают существенного влияния на растворимость в указанной выше системе.

При расчетах производственных процессов влиянием окситиомышьяковых солей натрия на растворимость в системе $Na_2SO_4 - Na_2S_2O_3 - NaCNS - H_2O$ можно, по-видимому, пренебречь.

3. На основе диаграмм растворимости проведены технологические расчеты, показывающие условия выпарки сульфатных и тиосульфатных растворов с получением соответствующих солей.

4. В результате опытов, проведенных на опытно-промышленной установке в цехе МСО Газосланцевого завода, выданы регламенты производства и данные для проектирования промышленных установок по трем изучавшимся методам переработки тиосульфатных растворов:

- а) разложение тиосульфата натрия сернистым газом с выдачей серной пасты и сульфата натрия;
- б) разложение тиосульфата натрия серной кислотой с выдачей серной пасты и сульфата натрия;
- в) упарка тиосульфатных растворов с выпуском «смешанной соли».

ГИПРОГАЗОЧИСТКОЙ результаты работы приняты для проектирования промышленных установок по переработке отбросных растворов цехов МСО, а Уральским хромшпиковым заводом положены в основу запроектированной и пущенной в 1960 году установки для переработки отбросных тиосульфатных растворов производства окиси хрома на сульфат натрия и серу.

5. Проведена работа по пуску и освоению промышленной уста-

новки для разложения тиосульфата натрия — отхода производства окиси хрома — серной кислотой на Первоуральском хромпиковом заводе, в результате которой выдан временный регламент технологического процесса.

6. Проведены лабораторные опыты по выяснению причин повышенного (приблизительно в 3—5 раз против теоретически необходимого для нейтрализации кислотности) расхода соды при нейтрализации растворов от разложения тиосульфата натрия серной кислотой.

Установлено, что в процессе нейтрализации сода расходуется не только на нейтрализацию избыточной кислотности раствора, но и на разрушение полисульфатов.

7. Проведены графические расчеты и опыты по непрерывному разложению тиосульфата натрия серной кислотой в системе мешалок. Сравнением непрерывного и периодического процессов разложения тиосульфата натрия серной кислотой показано, что целесообразнее проводить процесс разложения тиосульфата натрия непрерывным путем.

8. Переработка отбросных тиосульфатных растворов МСО и производства окиси хрома решает важную с санитарно-гигиенической точки зрения задачу — ликвидируется один из существенных источников загрязнения общественных водоемов. С народнохозяйственной точки зрения переработка отбросных тиосульфатных растворов на сульфат натрия и серу поможет покрыть имеющийся в стране дефицит в сульфате натрия, устранил излишнюю загрузку транспорта дальними перевозками и даст экономию на транспортировании. Кроме того, получающийся при переработке тиосульфатных растворов МСО коксохимических заводов роданид натрия является ценным для народного хозяйства продуктом (в качестве гербицида и дефолианта).

9. Техничко-экономическая эффективность различных методов переработки отбросных тиосульфатных растворов МСО определяется конкретными условиями, существующими на том или ином заводе. Для условий Запорожского коксохимического завода выполнена сравнительная ориентировочная технико-экономическая оценка, которая показала, что оптимальным является вариант разложения тиосульфата натрия сернистым газом.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Т. Д. Авербух, Н. П. Бакина, А. Е. Телепнева, Е. М. Башкирова. Переработка тиосульфата натрия, получаемого при очистке газов от сероводорода на серу и сульфат натрия. Труды УНИХИМ, выпуск V, III, 1959, стр. 106.

2. А. Е. Телепнева, Т. Д. Авербух. Изучение растворимости в системе $Na_2SO_4-Na_2S_2O_3-NaCNS-H_2O$ при 25 и 80°. Труды УНИХИМ, выпуск VIII стр. 122.

3. А. Е. Телепнева, Т. Д. Авербух, Н. П. Блинова, В. С. Матусевич, Е. М. Башкирова, Н. В. Щелкунова. Переработка отбросных тиосульфатных растворов, получаемых при очистке газов от сероводорода. Кокс и Химия, № 12 (1960).

Центральная- научная
БИБЛИОТЕКА