

УДК 661.842

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ТИОСОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ПРИРОДНОГО СУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Канд.хим.наук

Ж.С.Алимбеков

Канд.хим.гаук

Г.К.Бишимбаева

Докт.техн.наук

У.Ж.Джусипбеков

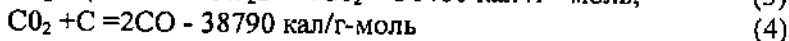
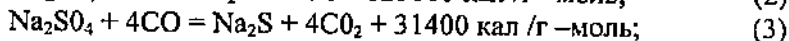
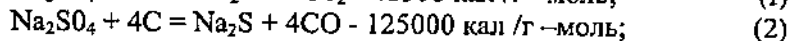
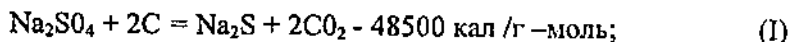
Х.Р.Садиева

Показана возможность получения тиосоединений из природного сульфата кальция. Приведены оптимальные условия преимущественного образования сульфида, сульфита и тиосульфата натрия.

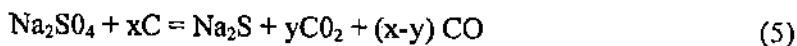
Сульфиды щелочных металлов, в частности сульфид натрия, находят широкое применение в химической промышленности как восстановитель органических нитросоединений; для приготовления серусодержащих красителей; в кожевенной промышленности - для удаления волосяного покрова с кожи; в медицине - при лечении кожных заболеваний; для получения тиосульфата натрия [1-3]. Сульфид натрия может служить также сырьем для получения соединений с уникальными свойствами.

Наиболее распространенным и доступным промышленным методом получения сульфида натрия является восстановление сульфата натрия. В качестве восстановителей используются как твердые топлива (древесный, каменный уголь, кокс и др.), так и различные газы (водород, оксид углерода, генераторный, природный газы и др.).

Наиболее простым считается восстановление углем, в основе которого заложены следующие реакции:



или по суммарной реакции:



Процесс восстановления сульфата натрия определяется следующими параметрами:

- 1) крупность исходного сырья;
- 2) соотношение исходных компонентов ($\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$);
- 3) температура восстановления;
- 4) продолжительность восстановления.

Как показали исследования [3,4 и др.], наиболее рационально производить совместное измельчение сульфата натрия и угля до размера зерен 1-2 мм.

По поводу соотношения исходных компонентов ($\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$) существуют различные мнения. Если теоретически по уравнению реакции, на 100 в.ч. сульфата натрия требуется 16,9 в.ч. угля, то на практике добавляют гораздо больше угля - от 22 до 30 в.ч.

Данные расходятся и в вопросе температурного режима плавки ($700 - 1000^\circ\text{C}$ и выше). Если точка плавления чистого сульфата натрия $884,7^\circ\text{C}$, то при добавлении угля она может снижаться. Однако, при температуре меньше 700°C реакция идет медленно; выше 700°C идет интенсивно. При 900°C содержание сульфида натрия снижается. Максимальный выход сульфида (85% Na_2S) наблюдался при 850°C . В заводских условиях плавку проводят при $1000-1100^\circ\text{C}$, хотя в этих условиях возрастает тенденция образования оксида углерода (реакция 2).

Продолжительность процесса восстановления зависит от нескольких факторов: качества сульфата натрия и угля; степени измельчения; равномерности состава шихты. Экспериментально установлено, что максимальный выход Na_2S (85%) при соотношении $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1:1$ достигается при продолжительности плавки - 10 минут. Однако в заводских печах она длится 2-4 часа.

Поскольку в производстве сульфида натрия процесс плавки шихты является основной, важной стадией, при которой, как было выше изложено, есть некоторые разногласия (соотношение компонентов, температура плавки и др.), нами были проведены проверочные лабораторные опыты по процессу плавки шихты. Для этого использовались: природный мирабилит Чульдырского месторождения состава: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - 0,05$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 - 0,01$; $\text{MgSO}_4 - 0,04$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 43,57$; $\text{NaCl} - 0,90$; н.о. - 0,5 ; $\text{H}_2\text{O} - 55,96$ % масс (предварительно обезвоженный и необезвоженный), а также реактивный безводный сульфат натрия марки "х.ч." и древесный уголь. Соотношение исходных компонентов менялось от 1:1 до 1:4; температура плавки в одних опытах выдерживалась около 800°C , в других - 900°C .

Исходная шихта, состоящая из смеси сульфата и угля, измельчалась до размера зерен 1-2 мм. Продолжительность плавки составила 40 минут. Результаты опытов приведены на рис 1,2.

Исходя из полученных данных, можно заключить следующее. С повышением температуры плавки до 900°C содержание сульфида в шихте возрастает при всех соотношениях с обезвоженным сырьем. На-

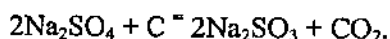
личие большего количества воды в сульфате ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) замедляет химический процесс (рис. 2 а).

Следует отметить, что повышение содержания сульфата натрия в шихте по сравнению с углем увеличивает выход сульфида натрия в 2,7 - 3,0 раза, причем у предварительно обезвоженного сырья выход по сульфиду достигает 60,58 - 64,64 % масс. Na_2S (рис. 1а)

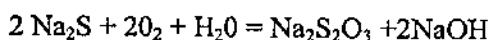
Таким образом, с целью получения сульфида натрия процесс плавки необходимо проводить в следующем режиме: размер частиц исходного сырья — 1-2 мм; температура плавки 900°C и выше; соотношение $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 3:1$, а если сырье обезвожено предварительно, то количество добавляемого сульфата натрия должно быть еще больше в расче на воду.

Помимо сульфида натрия в плаве содержится сульфат и тиосульфат натрия. Следует отметить, что содержание тиосульфата с повышением температуры почти не меняется, а сульфита - слегка возрастает (рис. 2 б, в.). Увеличение в шихте количества сульфата натрия по сравнению с углем приводит к росту содержания в шихте тиосульфата (рис. 1 б.). Если рассматривать рис. 1 в, то максимальный выход сульфита натрия наблюдается при соотношении $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1:1$ и температуре 900°C , затем его содержание снижается.

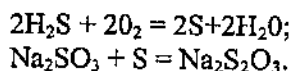
Все это объясняется механизмом протекающих реакций. Считается, что сульфит натрия в данном случае образуется в результате неполного восстановления сульфата натрия:



Тиосульфат натрия, по-видимому, образуется за счет реакции окисления сульфида натрия на воздухе при выщелачивании:

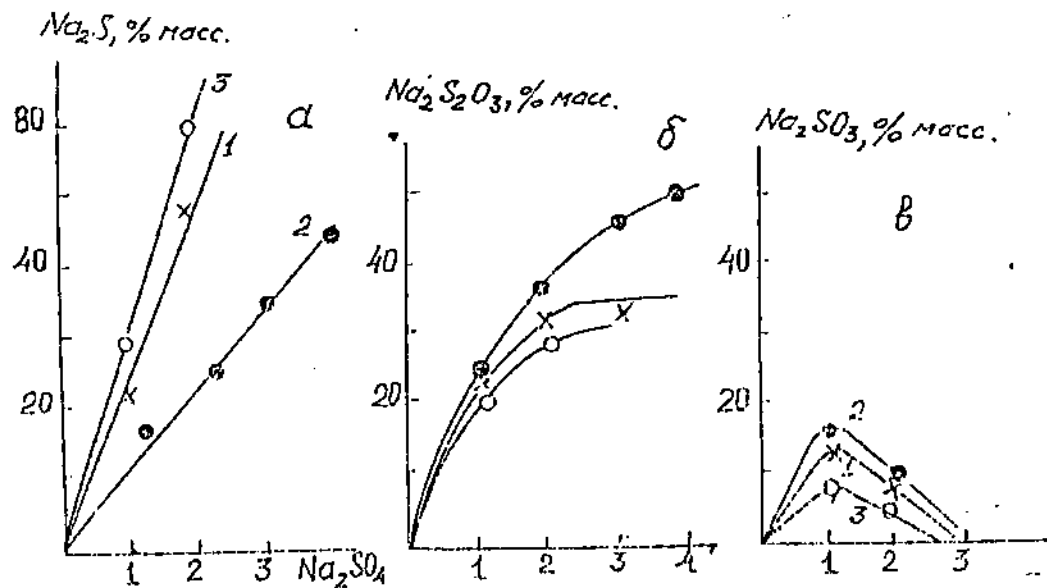


или же при взаимодействии сульфита натрия с серой, образующейся по реакции:



Следует отметить, что отдельное выделение этих солей из щелочка мало вероятно, так как здесь могут происходить взаимопереходы. Однако, получение их весьма актуально, так как эти соединения находят широкое применение в фотографии, медицине, кожевенной и текстильной промышленности, для отбеливания шерсти и т.д. Почти все перечисленные отрасли испытывают большой дефицит в сульфите и тиосульфате натрия.

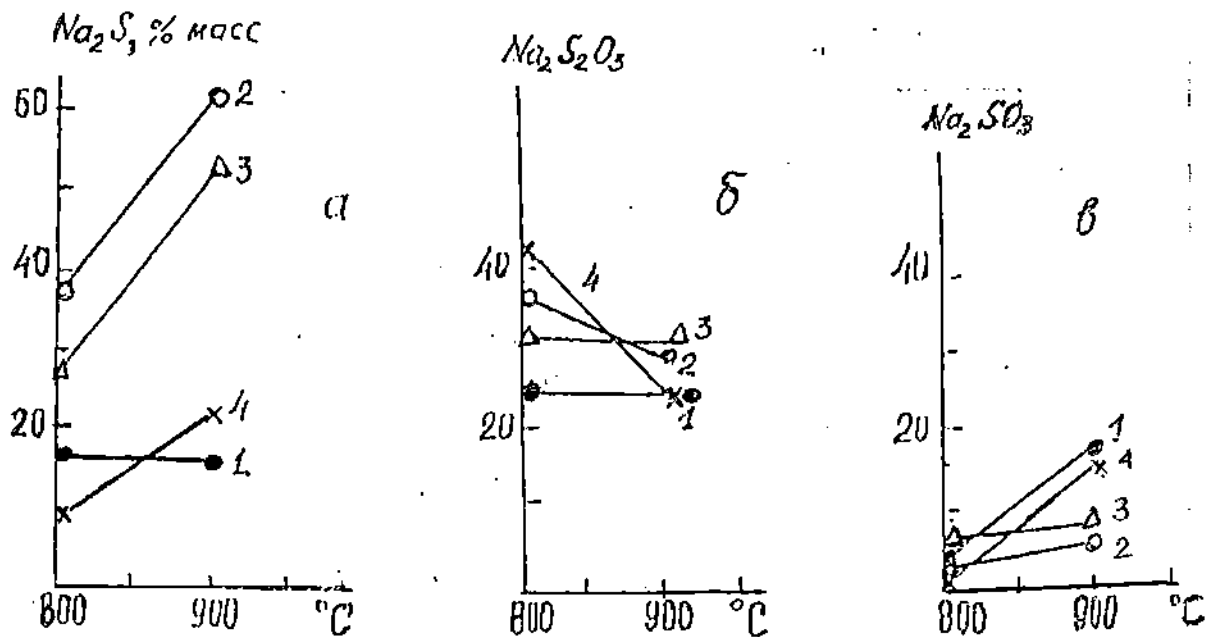
Зависимость выхода серосодержащих солей
от соотношения $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C}$, температура 900°C , кол-во $\text{C} - 1$ в.ч.



1 – природный мирабилит, не обезвоженный (1:1); 2 – реактивный сульфат натрия, обезвоженный (2:1);
3 – природный мирабилит, обезвоженный (2:1); 4 – природный мирабилит, обезвоженный (1:1)

Рисунок 1

Зависимость выхода солей от температуры прокаливания



1 – природный мирабилит, не обезвоженный ; 2 – реактивный Na_2SO_4 , обезвоженный ; 3 – природный мирабилит, обезвоженный

Рисунок 2

Однако оба этих ценных продукта можно получить, используя дешевое сырье Чульадыра и других сульфатников. Тиосульфат натрия, например, получают по реакции:



В раствор сульфата натрия, предварительно профильтрованный, вводят серу и известь, перемешивают суспензию при 80°C в течение трех часов. Затем обрабатывают сернистым газом (при температуре меньше 65°C).

Тиосульфат можно также получить при кипячении раствора сульфита натрия с серой по реакции: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В связи с этим мы считаем, что работы в направлении синтеза сульфида, тиосульфата и сульфита натрия из природных сульфатов являются актуальными в свете решения проблем рационального использования природного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды.- М.: Металлургия, 1972.- 303с.
2. Патент 4824650 США. НКИ 423/321 К. Метод извлечения мышьяка и тяжелых металлов из фосфорной кислоты //Клоуд Е. Оpubл. 25.04.89
3. Севрюков М.М. К теории восстановления сульфата натрия углеродом. //Журн.прикл.химии.- 1961.-Т.34.-В.1.-С.54-59.
4. Горбанов А.И., Николина В.Я. Сульфат натрия. М.: Госхимиздат 1954. 234с

Казахский национальный технический университет
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати

ТАБИҒИ НАТРИЙ СУЛЬФАТЫНАН ТИОҚОСЫНДЫЛАРЫН АЛУ ТӘСІЛДЕРІН ЖАСАУ

Хим.ғыл.канд. Ж.С.Әлімбаев
Хим.ғыл.канд. Г.Қ.Бишімбаева
Техн.ғыл докт. Ө.Ж.Жусіпбеков
Х.Р.Садиева

Табиғи натрий сульфатынан тиоқосылыстарын алудың мүмкіншіліктері қарастырылған. Сульфиттің, сульфаттың және тиосульфаттың ерекше пайда болуының шектеулі жағдайлары келтірілген.