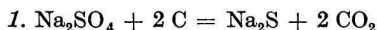


ŠTÚDIUM VEĎLAJŠÍCH REAKCIÍ PRI REDUKCII SÍRANU SODNÉHO

JÁN HOJNOŠ

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

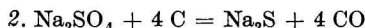
Redukcia síranu sodného prebieha podľa sumárnej rovnice:



V praxi je táto rovnica aplikovaná pri výrobe sírnika sodného, ale najmä pri regenerácii chemikálií z odpadových výluhov z výroby sulfátovej buničiny. Výluhy sa tu po zahustení na 50—65 % sušiny redukčne spália v regeneračnom zariadení. V získanej tavenine obsahujúcej Na_2S a Na_2CO_3 sa po rozpustení účinkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ prevedie prítomný Na_2CO_3 na NaOH a výsledná zmes $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$ slúži ako varný roztok pri výrobe buničiny.

V záujme vytvorenia optimálnych podmienok pri prevádzke je dôležité dokonale poznať celý chemizmus redukcie síranu sodného.

Chemizmom redukcie v sulfátovom zariadení sa zaoberali viacerí autori [1, 2, 3]. V skutočnosti je tento chemizmus zložitý, pretože okrem hlavnej reakcie prebieha súčasne celý rad vedľajších reakcií. Už sama hlavná reakcia (1) prebieha v dvoch stupňoch, a to:

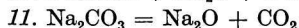
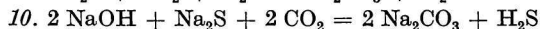
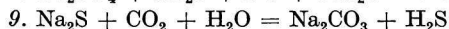
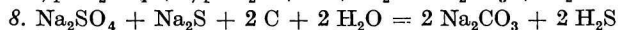
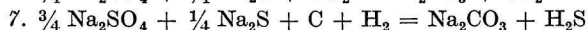
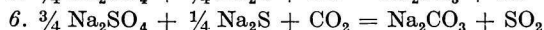
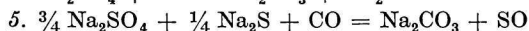
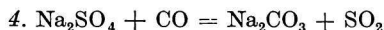


Vedľajšími reakciami v redukčnom prostredí sa okrem Na_2S tvoria aj iné zložky, napr. Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S_n a i. Okrem toho prebiehajú rozkladné reakcie za vzniku Na_2O , SO_2 , H_2 a i. Najväčší význam majú reakcie, ktorými sa vytvára Na_2CO_3 , pretože ostatné zložky sú za vysokých teplôt panujúcich v reakčnom priestore nestabilné.

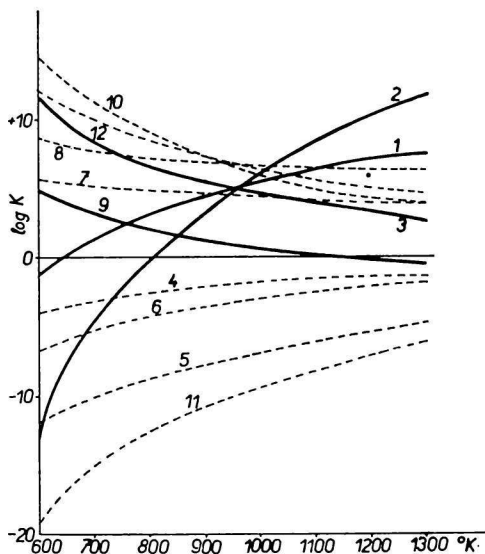
V tejto práci sa chceme venovať práve štúdiu reakcií, ktorými sa tvorí Na_2CO_3 . Pomocou termodynamických vzťahov sme sa pokúsili posúdiť ich priebeh a stanoviť stupeň rovnovážnej premeny.

Chemizmus

Do úvahy prichádzajú tieto vedľajšie reakcie (1):



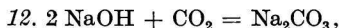
Na obr. 1 je znázornená závislosť $\log K$ uvedených reakcií od teploty. Na základe tejto závislosti môžeme usúdiť, do akej miery priaznivé sú rovnovážne podmienky pre priebeh jednotlivých reakcií. Reakcie (4), (5), (6) a rozkladná reakcia (11) majú v celom



Obr. 1. Závislosť rovnovážnych konštánt reakcií (1) až (12) od teploty.

rozsahu teplôt nepriaznivé rovnovážne podmienky, takže ich priebeh je vylúčený. Reakcie (7) až (10) majú priaznivé rovnovážne podmienky, avšak priebeh reakcií (7) a (8) je nepravdepodobný, pretože za vyslovene redukčných podmienok prebehne najprv úplná redukcia síranu podľa reakcie (2) a (3). Preto uvedené reakcie (7) a (8) už nebudú môcť prebehnúť.

Tak isto nedôjde k priebehu reakcie (10), keďže malý podiel NaOH z výluhu okamžite zreaguje s CO_2 podľa reakcie znázornenej rovnicou



ktorá má podľa obr. 1 priaznivejšie rovnovážne podmienky než reakcia (10). Pri výrobe sírnika redukciou síranu uhlíkom reakcia (10) neprichádza do úvahy, pretože sa tu NaOH vôbec nevyskytuje.

Z vedľajších reakcií najpravdepodobnejší priebeh má reakcia (9), ktorá prebieha za prítomnosti vody. Voda je v systéme prítomná v každom prípade, či už ide o redukciiu samého síranu pri výrobe sírnika alebo o redukciiu v sulfátovom regeneračnom zariadení. Vyskytuje sa v ňom jednak vo forme vody prítomnej v jednotlivých zložkách ako vlhkosť, jednak vo forme vody vytvorenej z vodíka v uhlikatých komponentoch [5].

Aby sme získali obraz, aký podiel Na_2CO_3 sa vytvorí v dôsledku tejto reakcie na úkor vzniknutého Na_2S , pokúsili sme sa o výpočet stupňa rovnovážnej premeny pri teplotách vyskytujúcich sa v sulfátovom regeneračnom zariadení, resp. pri výrobe Na_2S .

Zo všetkých uvedených reakcií majú teda na zloženie konečného produktu vplyv iba reakcie (2), (3) a (9), preto ich budeme pri výpočte stupňa rovnovážnej premeny brať do úvahy.

V tab. 1 sú uvedené hodnoty $\log K$ rovníc (2), (3) a (9) v rozmedzí teplôt 900—1200 °K.

Hodnoty $\log K$ uvedené v tab. 1, ako aj vynesené na obr. 1 sa vypočítali na základe termodynamických údajov [1, 4]. Pri reálnych systémoch treba do výpočtu rovnovážnej konštanty zahrnúť aj aktivítne koeficienty pre každú zúčastnenú zložku. Aktivítne

Tabuľka 1

	$\log K$			
	900 °K	1000 °K	1100 °K	1200 °K
2. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{CO}$	+3,1	+6,12	+8,21	+10,3
3. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{CO} = \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{CO}_2$	+5,7	+5,0	+4,13	+3,26
9. $\text{Na}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$	+1,38	+0,77	+0,307	-0,18

koeficienty tuhých zložiek sú však prakticky zanedbateľné a hodnota aktivítnych koeficientov plyných komponentov pri normálnom tlaku sa tak málo líši od jedničky, že tieto tak isto môžeme zanedbať a nezahrávať do výpočtu bez toho, že by sme sa dopustili značnejších chýb.

Pri výpočte stupňa rovnovážnej premeny simultánnych reakcií vynechávame všetky reakcie s veľmi veľkými a s veľmi malými hodnotami K , pretože tieto neovplyvňujú stupeň rovnovážnej premeny [6].

Nasledujúci výpočet stupňa rovnovážnej premeny, t. j. výťažku, je robený pre heterogénny systém Na_2SO_4 a C v teoretickom váhovom pomere asi 6 : 1. Po dosiahnutí rovnovážneho stavu vo vyslovene redukčnom prostredí budú tuhé zložky systému obsahovať Na_2S a Na_2CO_3 vytvorené vedľajšou reakciou (9). Zmes už nebude obsahovať Na_2SO_4 , pretože hodnoty K rovníc (2) a (3) sú v celom rozsahu teplôt také veľké, že reakcie prebehnú okamžite až do konca.

Výpočet výťažku pri 900, 1000, 1100 a 1200 °K

Konečné zloženie rovnovážnej zmesi bude teda ovplyvnené iba vedľajšou reakciou (9). Na základe predchádzajúcej úvahy a prevádzkových údajov berieme počítačné zloženie plynnej fázy v redukčnom priestore nad povrchom roztavenej zmesi: 10 % CO_2 , 5 % H_2O a 85 % N_2 . Potom v 100 móloch plynnej zmesi, nachádzajúcej sa nad taveninou v uzavretom rovnovážnom systéme, bude na začiatku:

CO_2	10 mólov
H_2O	5 mólov
N_2	85 mólov

Ak y = móly CO_2 zreagovaného podľa reakcie (9), mólová bilancia plynnej fázy po dosiahnutí rovnováhy bude:

$n \text{CO}_2$	10— y
$n \text{H}_2\text{O}$	5— y
$n \text{H}_2\text{S}$	y
$n \text{N}_2$	85
spolu: Σn	100— y

Po dosadení do vzťahu [7] $K = \frac{n \text{H}_2\text{S}}{n \text{H}_2\text{O} \cdot n \text{CO}_2} \cdot K_f \cdot \left(\frac{1}{\Sigma n}\right)^{\Delta n}$ môžeme vypočítať stupeň rovnovážnej premeny pre reakciu (9), kde n = počet mólov, $\Delta n = \Sigma n$ produktov — Σn reaktantov, $K_f = \frac{f_{\text{H}_2\text{S}}}{f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{CO}_2}}$, f = fugacita.

Keďže reakcie prebiehajú pri tlaku 1 atm, keď sa fugacity plyných zložiek pri všetkých teplotách prakticky rovnajú jednej, aj výraz $K_f = 1$.

Riešenie pre 900 °K

Podľa tab. 1 pre reakciu (9) je $\log K = +1,38$, t. j. $K = +23,99$.

Dosadíme:

$$23,99 = \frac{y}{(5-y) \cdot (10-y)} \cdot \left(\frac{1}{100-y}\right)$$

Z toho:

$$y^2 - 18,41y + 48 = 0$$

$$y_2 = +3,14$$

Podobným postupom vypočítame, že pri 1000 °K $y_2 = +1,67$, pri 1100 °K $y_2 = +0,8$ a pri 1200 °K $y_2 = +0,29$.

Konečné zloženie plynnej fázy

Dostaneme ho dosadením za y do mólovej bilancie plynnej fázy po dosiahnutí rovnováhy. Výsledky sú zhrnuté v tab. 2.

Tabuľka 2

	900 °K		1000 °K		1100 °K		1200 °K	
	móly	mól. %	móly	mól. %	móly	mól. %	móly	mól. %
CO ₂	6,85	6,99	8,33	8,47	9,2	9,27	9,71	9,73
H ₂ O	1,86	1,90	3,33	3,38	4,2	4,23	4,71	4,72
H ₂ S	3,14	3,2	1,67	1,69	0,8	0,8	0,29	0,29
N ₂	85,0	87,91	85,0	86,46	85,0	85,70	85,0	85,26
spolu	97,86	100	98,33	100	99,2	100	99,71	100

Konečné zloženie tuhej fázy

Podľa sumárnej rovnice (1) pripadá na Na₂SO₄ dvojnásobné molárne množstvo C. Pretože reakcie (2) a (3) vzhľadom na veľké hodnoty log K prebehnú okamžite až do konca, prejde všetok Na₂SO₄ na Na₂S. To znamená, že na 10 mólov CO₂ prítomných v 100 móloch plynnej fázy, ktoré sme brali za základ pri výpočte, pripadá 5 mólov Na₂S. Časť Na₂S zreaguje ďalej s H₂O a CO₂ podľa vedľajšej reakcie (9). Ak y sú móly CO₂,

ktoré zreagovali s Na_2S (ako sme uviedli pri bilancii plynnej fázy), mólová bilancia tuhej fázy po dosiahnutí rovnovážneho stavu bude:

$$\begin{aligned}n \text{Na}_2\text{SO}_4 &= 0 \\n \text{Na}_2\text{S} &= 5 - y \\n \text{Na}_2\text{CO}_3 &= y\end{aligned}$$

Dosadením za y , vypočítané pri plynnej fáze, dostaneme konečné zloženie tuhej fázy, ktoré je zhrnuté v tab. 3.

Tabuľka 3

	900 °K		1000 °K		1100 °K		1200 °K	
	móly	mól. %	móly	mól. %	móly	mól. %	móly	mól. %
Na_2SO_4	0	0	0	0	0	0	0	0
Na_2S	1,86	37,1	3,33	66,6	4,2	84,0	4,71	94,2
Na_2CO_3	3,14	62,9	1,67	33,4	0,8	16,0	0,29	5,8
spolu	5	100	5	100	5	100	5	100

Výsledky v tab. 3 platia pre redukcii samotného síranu sodného uhlíkom. V sulfátovom regeneračnom zariadení sú však pomery pri redukcii komplikovanejšie.

Podľa zloženia zahustených výluhov, ktoré sa redukčne spaľujú v sulfátovom regeneračnom zariadení, mala by sulfátová tavenina teoreticky obsahovať asi 30 mólových % Na_2S a 70 mólových % Na_2CO_3 , keby pri redukcii nedochádzalo k nijakým vedľajším reakciám. Stratami chemikálií, ich mechanickým únosom do komína sa pomer síry a sodíka veľmi málo pozmení, pretože podľa analýz obsahujú strhnuté chemikálie takmer výlučne Na_2SO_4 , pri ktorom je pomer S : Na zachovaný.

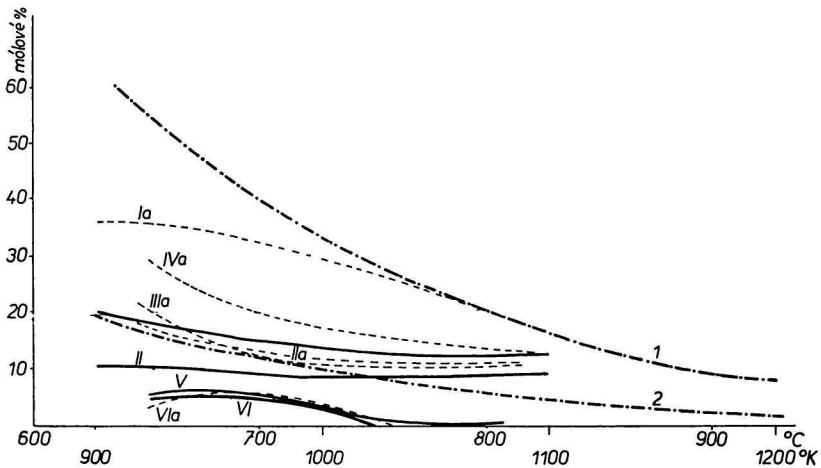
Za predpokladu, že v tavenine prítomných 70 mólových % Na_2CO_3 ako inertná látka neovplyvní rovnovážny stav vedľajšej reakcie (9), môžeme aplikovať výsledky v tab. 3 na redukcii v sulfátovom regeneračnom zariadení ich úmerným zmenšením o 70 %. V tom prípade bude mať tuhá fáza v sulfátovom regeneračnom zariadení výsledné rovnovážne zloženie podľa tab. 4.

Vypočítané hodnoty stupňa rovnovážnej premeny si môžeme porovnať s našimi experimentálnymi výsledkami, ktoré sme dosiahli pri hľadaní optimálnych podmienok redukcii v sulfátovom regeneračnom zariadení [3]. Pokusy sa robili v malom laboratórnom zariadení, v ktorom sme vykonali sériu redukcii síranu sodného samotného, ako aj v zmesi s uhlíčitom sodným účinkom dreveného uhlia v rôznom váhovom pomere. Základne sa redukcii robili za podtlaku asi 100 mm H_2O a za pretlaku asi 10 mm H_2O (redukcii označené indexom a) pri teplotách v rozmedzí 600–850 °C. Pri každej uvedenej teplote prebiehala redukcii 30 minút.

Podľa experimentálnych výsledkov sa ukázalo, že strata síry bola spôsobená takmer výlučne tvorbou Na_2CO_3 podľa vedľajšej reakcie (9), čo plne potvrdzuje teoretické vývody. Výsledky vytvoreného Na_2CO_3 , resp. uniknutej síry v mólových % na pôvodný Na_2SO_4 sú vynesené na obr. 2 spoločne s teoretickými výsledkami.

Tabuľka 4

	900 °K		1000 °K		1100 °K		1200 °K	
	móly	mól. %	móly	mól %	móly	mól. %	móly	mól. %
Na ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ S	1,86	11,13	3,33	20	4,2	25,21	4,71	28,27
vzniknu- tý Na ₂ CO ₃	3,14	18,87	1,67	10	0,8	4,79	0,29	1,73
v taveni- ne prí- tomný Na ₂ CO ₃	11,66	70	11,66	70	11,66	70	11,66	70
spolu	16,66	100	16,66	100	16,66	100	16,66	100

Obr. 2. Mólové % Na₂CO₃ vytvoreného pri redukcii Na₂SO₄.

Vypočítané hodnoty:

1. pri redukcii 100 % Na₂SO₄, 2. pri redukcii 30 mólových % Na₂SO₄ a 70 mólových % Na₂CO₃.

Experimentálne hodnoty pri redukciiach:

Molárny pomer Na₂SO₄ : C : Na₂CO₃

I. 1 : 1 : 0; II. 1 : 2 : 0; III. 1 : 3 : 0; IV. 1 : 4 : 0; V. 1 : 5 : 2; VI. 1 : 2 : 2.

Pri experimentálnych výsledkoch možno všeobecne konštatovať menší podiel vytvoreného Na₂CO₃. Toto zníženie stupňa rovnovážnej premeny v porovnaní s teoretickými hodnotami je spôsobené viacerými kinetickými faktormi:

1. Pri heterogénnych systémoch tuhá fáza—plyn je reakčná rýchlosť priamo úmerná styčnému povrchu. Za našich experimentálnych podmienok, ako aj za podmienok,

ktoré sa vyskytujú v prevádzke, nereaguje plynná fáza s roztavenou tuhou fázou v celom objeme, ale iba na povrchu, čo spomaľuje reakčnú rýchlosť.

Tu treba pripomenúť, že z prevádzkového hľadiska je táto okolnosť priaznivá, pretože tvorba Na_2CO_3 vzhľadom na súčasnú stratu síry je nežiadúca.

2. Reakčná rýchlosť podstatne závisí od toho, či sú reagujúce zložky v tuhom alebo roztavenom stave. Na základe experimentálnych výsledkov sme zistili, že redukcia sa začína už nad $600\text{ }^\circ\text{C}$, keď sú ešte reagujúce zložky v tuhom stave.

Podobne sa ukázalo, že pokusná zmes (I) pri redukciách ostala v tuhom stave do $650\text{ }^\circ\text{C}$, (II) do $700\text{ }^\circ\text{C}$, (III) do $750\text{ }^\circ\text{C}$, (V), (VI) do $775\text{ }^\circ\text{C}$ a (IV) do $800\text{ }^\circ\text{C}$. Postupné stúpanie bodu topenia zmesí je spôsobené najmä vyšším podielom uhlíka. Z toho vyplýva, že pod týmito teplotami bola reakčná rýchlosť podstatne brzdená neroztaveným stavom tuhých zložiek.

3. Pri experimentálnych výsledkoch získaných za pretlaku sa vytvoril vyšší podiel Na_2CO_3 . To potvrdzuje priebeh reakcií (3) a (9). Markantný je rozdiel pri redukciách (I) a (Ia) s teoretickým molárnym pomerom $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 1$. Pri ostatných redukciách je tento rozdiel vykompenzovaný nadbytkom uhlíka, takže za podtlaku, t. j. pri odstránení plynných produktov CO , CO_2 a H_2O vo zvýšenej miere prebehla reakcia (2).

Najviac sa približujú teoretickým hodnotám výsledky redukcií (Ia), a aj to až pri teplotách nad $700\text{ }^\circ\text{C}$. Vysvetlenie vyplýva z predchádzajúcich úvah: Reakčná zmes bola dokonale roztavená a za pretlaku sa i plynné zložky v plnej miere zúčastnili na reakciách podľa rovníc (3) a (9).

Pri experimentálnych redukciách (V) a (VI) za prítomnosti Na_2CO_3 v množstve, v akom sa nachádza v sulfátovej tavenine, je podiel vytvoreného Na_2CO_3 v pomere k vypočítaným hodnotám značne nižší a pri vyšších teplotách sa blíži k nule. Pri nižších teplotách možno menší podiel vytvoreného Na_2CO_3 vysvetliť uvedenými kinetickými faktormi (malý reakčný povrch, neroztavená tuhá fáza), ktoré spôsobili podstatné zaťaženie reakčnej rýchlosti. Pri vyšších teplotách ostáva iba jediné vysvetlenie, že prítomné nadbytočné množstvo Na_2CO_3 potlačilo priebeh reakcie (9), ktorej produktom je práve Na_2CO_3 .

Z uvedeného vyplýva pre prax záver, že pre zabránenie tvorby nežiadúceho Na_2CO_3 , spojenej so súčasnou stratou síry, treba pri výrobe sírnika sodného dodržiavať minimálnu teplotu $950\text{ }^\circ\text{C}$. Pri redukcii síranu v sulfátovom regeneračnom zariadení stačí dodržiavať minimálnu teplotu taveniny okolo $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Súhrn

Za použitia termodynamických zákonitostí vykonal sa štúdium vedľajších reakcií pri redukcii síranu sodného, ktoré nám bez jediného praktického pokusu dáva jasný obraz o ich rovnovážnom stave a výťažku za ideálnych reakčných podmienok.

Na základe porovnania s praktickými pokusmi bolo možné stanoviť veľkosť vplyvu kinetických faktorov, ktoré spôsobili zníženie limitných ideálnych hodnôt výťažkov vedľajšej reakcie (9).

Aby sa vylúčila možnosť tvorby nežiadúceho Na_2CO_3 pri redukcii síranu sodného uhlíkom, stačí pri výrobe sírnika sodného dodržiavať minimálnu reakčnú teplotu okolo $950\text{ }^\circ\text{C}$ a pri redukcii v sulfátovom regeneračnom zariadení asi $850\text{ }^\circ\text{C}$.

ИЗУЧЕНИЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ
СЕРНОКИСЛОГО НАТРИЯ

ЯН ГОЙНОШ

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

При помощи термодинамических закономерностей было проведено изучение побочных реакций при восстановлении серноокислого натрия, которое без единого практического опыта дает ясный образ о их состоянии равновесия и о вытяжке при идеальных условиях реакции.

На основании сравнения с практическими опытами было можно определить степень влияния кинетических факторов, которые способствовали снижению предельных идеальных вытяжек побочной реакций (9).

Для того, чтобы исключить возможность получения нежелательного Na_2CO_3 при восстановлении серноокислого натрия при помощи углерода, достаточно при производстве сернистого натрия придерживаться минимальной температуры реакции около 950°C а при восстановлении в сульфатном регенеративном оборудовании около 850°C .

Поступило в редакцию 11. 8. 1958 г.

STUDIUM VON NEBENREAKTIONEN BEI DER REDUKTION
VON NATRIUMSULFAT

JÁN HOJNOŠ

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Unter Heranziehung thermodynamischer Gesetzmässigkeiten wurde das Studium von Nebenreaktionen bei der Reduktion von Natriumsulfat durchgeführt, welches ohne einen einzigen praktischen Versuch ein klares Bild über deren Gleichgewichtszustand und deren Ausbeute unter idealen Reaktionsbedingungen gibt.

Auf der Grundlage eines Vergleichs mit den praktischen Versuchen war es möglich, die Grösse des Einflusses kinetischer Faktoren zu bestimmen, welche eine Erniedrigung der limitativen idealen Werte der Ausbeuten der Nebenreaktion (9) bewirken.

Um die Möglichkeit der Bildung unerwünschten Na_2CO_3 bei der Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle auszuschliessen, genügt es, bei der Erzeugung von Natriumsulfid eine minimale Reaktionstemperatur um 950°C und bei der Reduktion in der Sulfat-Regeneriervorrichtung etwa 850°C einzuhalten.

In die Redaktion eingelangt den 11. 8. 1958

LITERATÚRA

1. May M. N., Tappi 35, 511 (1953). — 2. Kubelka V. ml., Votoupal J., *Sborník výzkumných prací z oboru celulosy a papíru*, č. 1 (1956), č. 2 (1957). — 3. Kubelka V. ml., Hojnoš J., *Sborník výzkumných prací z oboru celulosy a papíru*, č. 1 (1956). — 4.

Bricke E. V., Kapustinskij A. F., *Termičeskije konstanty neorganičeskich vesčestv*, Moskva 1949. — 5. Kubelka V. ml., Hojnoš J., *Chem. zvesti* 9, 580 (1955). — 6. Hougen O. A., Watson K. M., *Chemical Process Principles*, New York 1949. — 7. Karapetjanc M. Ch., *Chemická termodynamika*, Praha 1953.

Došlo do redakcie 11. 8. 1958

Adresa autora:

Inž. Ján Hojnoš, Bratislava, Lamačská 5, Výskumný ústav priemyslu celulózy.