

ХЛОРИРОВАНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ

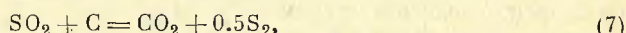
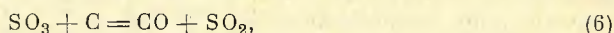
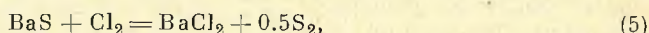
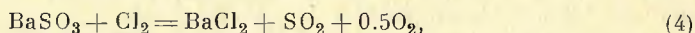
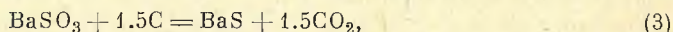
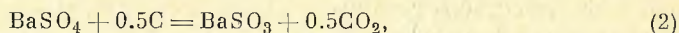
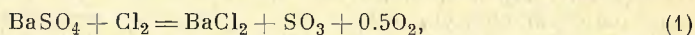
В. В. Печковский и А. Л. Софронов

Получившие в настоящее время распространение методы производства хлористого бария [1] в большинстве случаев включают в себя промежуточную стадию переработки баритовых руд на сульфид бария. Хлоркальциевый метод, использующий в качестве исходного сырья природный барит, не обеспечивает полного использования сырья, а получающийся в ходе процесса плав содержит лишь 55—60% хлорида бария.

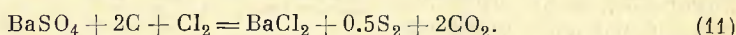
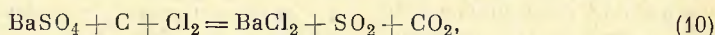
В связи с этим значительный интерес представляет предложенный Франком [2] метод хлорирования баритовых руд элементарным хлором в присутствии восстановителя в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Метод отличается высокой интенсивностью процесса и практически 100%-м использованием сырья. Однако данных, характеризующих механизм прохождения данного процесса, в литературе не имеется.

Целью настоящей работы явилось выяснение роли расплава в процессе хлорирования, выяснение роли восстановителя, а также исследование возможности получения данным методом плава с высоким содержанием хлористого бария.

Хлорирование сульфата бария в присутствии восстановителя может, очевидно, осуществляться двумя путями: либо с первоначальным хлорированием сульфата и связыванием выделившегося кислорода углеродом, либо с первоначальным восстановлением сульфата и хлорированием продуктов восстановления. При этом возможны следующие реакции:



Суммарно эти реакции могут быть выражены двумя уравнениями:



Изменение изобарно-изотермического потенциала приведенных реакций в зависимости от температуры показано на рис. 1, из которого видно, что изобарно-изотермический потенциал в интервале температур

800—1000° имеет положительное значение лишь для реакции (1). Согласно литературным данным^[3], хлорирование сульфата бария хлором без восстановителя идет с незначительной скоростью (степень хлорирования при 850° и продолжительности опыта 1 ч. 40 м. составила 5.2%),

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по хлорированию и восстановлению сульфата бария проводили в кварцевых трубках с внутренним диаметром 20 мм. Температура опыты поддерживалась с помощью шахтной электропечи. Замер температуры осуществляли посредством платина-платинородиевой термопары, опущенной непосредственно в расплав. Исследования проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 2. Перед началом опыта смесь сульфата бария и используемого в опыте хлорида перемешивали при температуре опыта посредством подачи в расплав азота через барботажную кварцевую трубку, опущенную до дна реакционного сосуда. За начало опыта считали время загрузки в расплав восстановителя. Одновременно с загрузкой восстановителя начинали подачу в расплав хлора. При проведении исследования процесса восстановления сульфата бария расплав во время опыта перемешивали посредством барботажки через него азота. По окончании опыта расплав выливали из реакционной трубки и растворяли в воде при кипячении. Степень взаимодействия рассчитывали по количеству непрореагировавшего сульфата бария, определяемого весовым методом. Количество сульфида бария определяли йодометрически; газообразные продукты реакции анализировали методом инфракрасной спектроскопии. В опытах использовали предварительно обезвоженные хлориды калия и бария и сульфат бария марки х. ч. Хлор и азот обезвоживали посредством барботажки через концентрированную серную кислоту. В качестве восстановителя применяли молотый нефтяной кокс с зольностью 6%; количество кокса брали с избытком против стехиометрии, что обусловлено неизбежными потерями восстановителя при его загрузке в расплав, а также его уносом из зоны реакции током хлора или азота в ходе опыта.

Рис. 1. Изменение изобарно-изотермического потенциала в зависимости от температуры.

А — изобарно-изотермический потенциал (кал./моль) · 10⁻³, Б — температура (°С). Цифры на кривых — номера реакций.

Для выяснения роли расплава в процессе хлорирования был проведен ряд опытов по хлорированию различных навесок сульфата бария в расплаве хлорида бария при температуре 1000°. Количество реагентов в этих опытах составляло (г): хлористого бария — 20г, нефтекокса — 1.5, сульфата бария — 3.8 и 10; расход хлора 5 л/час.

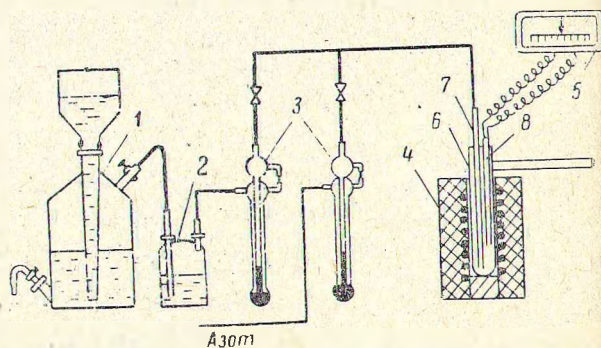


Рис. 2. Схема лабораторной установки для хлорирования сульфата бария в среде расплавленных хлоридов.

1 — газометр с хлором, 2 — осушительная склянка с серной кислотой, 3 — реометры, 4 — шахтная электропечь, 5 — гальванометр, 6 — реакционная трубка, 7 — барботажная трубка, 8 — термопара.

Зависимость степени хлорирования от продолжительности опытов показана на рис. 3. Как видно из этого рисунка, характер кривых аналогичен для навесок сульфата 3 и 8 г и имеет некоторые отличительные особенности при хлорировании 10 г сульфата бария. В этом случае кривая

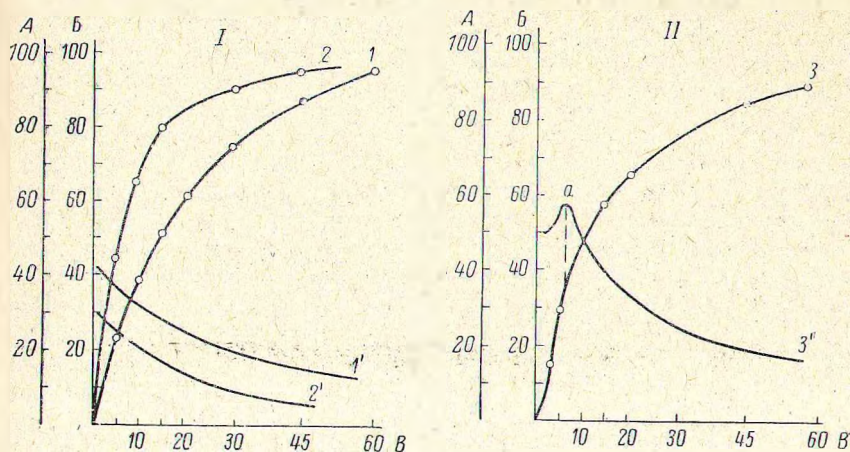


Рис. 3. Изменение степени хлорирования и скорости процесса по времени.

Хлорирование в расплаве $BaCl_2$ при температуре 1000° .
 А — скорость хлорирования (мг/мин.), Б — степень хлорирования (вес. %),
 В — время (мин.).
 Навески сульфата бария (г): 1, 1' — 8; 2, 2' — 3; 3, 3' — 10.
 Кривые 1—3 — изменение степени хлорирования, 1'—3' — изменение скорости хлорирования.

зависимости степени хлорирования от продолжительности опыта имеет довольно заметный индукционный период, а кривая изменения скорости процесса — явно выраженный максимум. Природу полученного максимума можно объяснить, допустив, что хлорированию подвергаются лишь растворенные в расплаве частицы сульфата, а твердые, взвешенные в расплаве частицы либо совсем не хлорируются, либо хлорируются настолько незначительно, что существенного влияния на ход процесса не оказывают. В этом случае скорость хлорирования должна изменяться соответственно изменению количества сульфата бария, растворенного в расплаве. При наличии насыщенного раствора сульфата бария в расплаве хлорида бария и нерастворенных частиц сульфата, взвешенных в расплаве, по мере хлорирования будет происходить увеличение количества хлорида бария (за счет перехода в хлорид сульфата бария) и до определенного предела — увеличение количества растворенного в расплаве сульфата бария. Концентрация раствора должна соответствовать величине максимальной растворимости сульфата бария в расплаве хлорида (в данном случае 25% [4]). Очевидно, и скорость хлорирования должна увеличиваться соответственно увеличению количества растворенного в расплаве сульфата бария до тех пор, пока все частицы сульфата не перейдут в раствор. При дальнейшем хлорировании количество растворенного сульфата будет

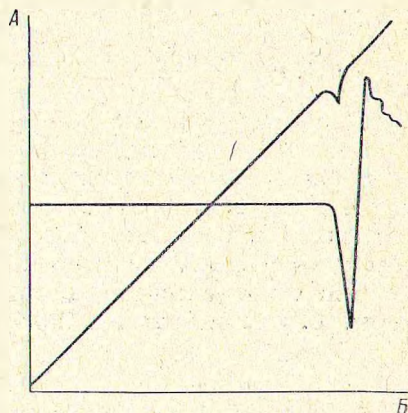


Рис. 4. Термограмма системы $BaSO_4-C-Cl_2$.

А — температура, Б — время.

уменьшаться, что вызовет соответственное снижение скорости процесса. В этом случае состав расплава в точке максимума на кривой изменения скорости процесса по времени должен, очевидно, соответствовать составу жидкой фазы системы $\text{BaCl}_2\text{—BaSO}_4$ при данных условиях. Полученная в результате наших опытов точка «а» (рис. 4) соответствует системе с содержанием 24.2% сульфата бария, что достаточно хорошо согласуется со значением максимальной растворимости сульфата бария в расплаве хлорида бария при 1000° . Как уже указывалось выше, процесс хлорирования

ТАБЛИЦА 1

Зависимость степени хлорирования и восстановления сульфата бария от продолжительности опытов

Время (мин.)	Степень хлорирования (I) и степень восстановления (II) сульфата бария при температуре					
	100		900°			
	I	II	I	II	I	II
5	44.5	44.4	62.0	61.5	60.5	59.3
10	67.2	66.5	84.0	84.0	83.0	82.8
15	80.3	79.3	91.1	90.8	91.0	90.2
30	90.0	89.7	97.7	91.1	97.6	91.2
45	95.1	90.5	98.4	92.1	98.2	91.5

BaSO_4 . В продуктах реакции наряду с хлористым барием обнаружен сульфид бария. Результаты данного опыта позволяют предположить, что первоначальной стадией процесса является восстановление сульфата бария углеродом. Для подтверждения этого предположения был проведен ряд опытов по хлорированию и восстановлению сульфата бария при различных температурах. Результаты опытов приведены в табл. 1. Опыты при температурах 800 и 900° проводили в расплаве хлористого калия, при 1000° — в расплаве хлорида бария. Количество реагентов составляло (г): BaCl_2 и KCl — 20, BaSO_4 — 3, углерода — 1.5; расход хлора — 5 л/час.

Как видно из приведенных результатов, скорости восстановления и хлорирования в начальные промежутки времени практически совпадают. Дальнейшее замедление скорости восстановления сульфата бария объясняется, очевидно, осаждением в порах кокса частиц сульфида бария и уменьшением активной поверхности восстановителя. Анализ газобразных продуктов реакции хлорирования показал наличие элементарной серы, CS_2 и небольших количеств сернистого газа (SO_2). При умень-

сульфата бария в присутствии восстановителя может проходить по двум путям. Для выяснения роли углерода был проведен термографический анализ системы $\text{BaSO}_4\text{—C—Cl}_2$ (нагрев 10° в минуту, расход хлора 5 л/час). Как видно из рис. 4, на полученной термограмме наблюдается эндотермический эффект, температура начала которого (815°) совпадает с температурой начала восстановления сульфата бария углеродом [5]. Одновременно с хлорированием происходит плавление эвтектической смеси $\text{BaCl}_2\text{—}$

ТАБЛИЦА 2

Состав хлористого бария, полученного при хлорировании баритового концентрата

Составные части	Содержание (%)	Содержание по ГОСТ (сорт В) (%)
BaCl_2	94	94
Железо	0.016	0.06
Нерастворимый в воде осадок	3	1
Прочие хлориды	Не определяли	Не нормируется
Сульфиды	Не определяли	Не нормируется

шении количества вносимого в расплав углерода количество SO_2 в продуктах реакции возрастает, и при стехиометрическом соотношении обнаруживается только сернистый газ.

С целью выяснения практической возможности использования процесса хлорирования в расплаве для получения хлористого бария был проведен опыт по хлорированию баритового концентрата. В качестве сырья использовали флотационный барит с содержанием 90% сульфата бария. Опыт проводили в расплаве хлорида бария при температуре 1000° . Количество реагентов составляло: хлорид бария — 20 г, барит — 50 г, кокс — 7.5 г, расход хлора — 5 л/час. Загрузку шихты проводили порциями по 10 г через каждый час. После окончания опыта расплав анализировали на содержание в нем хлористого бария и нормируемые ГОСТом примеси. Результаты анализа приведены в табл. 2. Как видно из данных 2, в результате хлорирования баритового сырья возможно получение плава с достаточно высоким содержанием хлористого бария. Не растворимый в воде остаток в основном состоит из золы кокса, используемого в процессе в качестве восстановителя.

В ы в о д ы

1. Процесс хлорирования сульфата бария в расплаве хлоридов протекает с достаточной интенсивностью уже при температуре 800° .

2. Хлорированию подвергается растворенный в расплаве хлорида сульфат бария.

3. Первой стадией процесса является восстановление сульфата до сульфита (BaSO_3) или сульфида (BaS) с последующим хлорированием продуктов восстановления.

4. При хлорировании баритового концентрата в расплаве хлористого бария возможно получить плава с высоким содержанием хлористого бария (94%).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Госхимиздат (1961). — [2] Pitts Frank, Англ. пат. 867196 (1961). — [3] А. Я. Зворыкин, ЖПХ, 1, 3 (1956). — [4] Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсева, С. И. Беруль, И. П. Верещетина. Справочник по плавкости солевых систем. Изд. АН СССР, М.—Л., т. 1 (1961). — [5] К. В. Печковский, А. Н. Кетов, Сб. науч. тр. Пермского политехн. инст., 10, 3 (1961).

Поступило в Редакцию
19 октября 1964 г.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО МАРГАНЦА ИЗ ПРОДУКТОВ ФЕРРОСПЛАВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

А. Б. Сучков, В. Н. Михина и А. С. Воробьева

Как указывалось ранее [1], в ЦНИИЧМ разрабатывается технология получения чистого марганца методом электролиза расплавленных сред с использованием растворимых анодов. В качестве исходных материалов для электролиза применялись электролитический и электротермический марганец, доменный ферромарганец и высокофосфористый марганцевый сплав (попутный металл). Состав этих материалов приведен в табл. 1.