

№ 10, 1966 г.

УДК 661.844 : 66.094.4

## ХЛОРИРОВАНИЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ

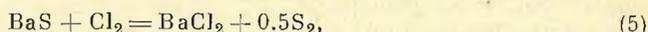
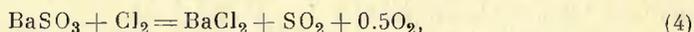
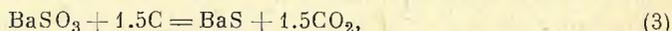
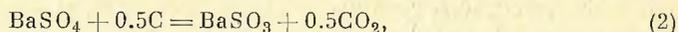
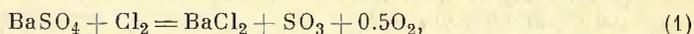
*В. В. Печковский и А. Л. Софронов*

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.

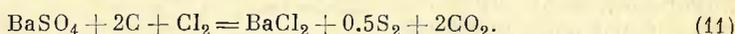
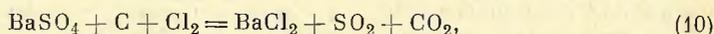
В связи с этим значительный интерес представляет предложенный Франком [2] метод хлорирования баритовых руд элементарным хлором в присутствии восстановителя в расплаве хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Метод отличается высокой интенсивностью процесса и практически 100%-м использованием сырья.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



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

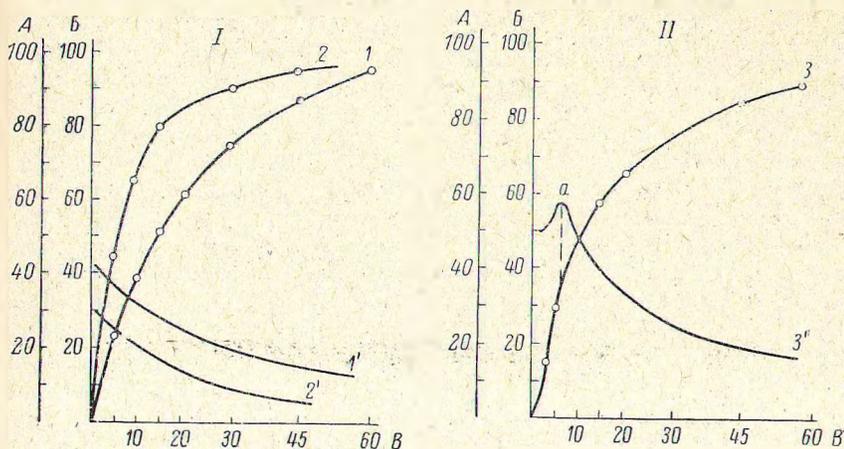


Рис. 3. Изменение степени хлорирования и скорости процесса по времени.

Хлорирование в расплаве  $BaCl_2$  при температуре  $1000^\circ$ .  
 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

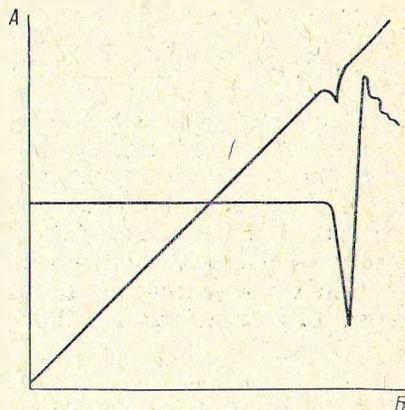


Рис. 4. Термограмма системы  $BaSO_4-C-Cl_2$ .

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  $1000^\circ$ . 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

$\text{BaSO}_4$ . 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  $900^\circ$  проводили в расплаве хлористого калия, при  $1000^\circ$  — в расплаве хлорида бария. Количество реагентов составляло (г):  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{KCl}$  — 20,  $\text{BaSO}_4$  — 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,  $\text{CS}_2$  и небольших количеств сернистого газа ( $\text{SO}_2$ ). При умень-

ТАБЛИЦА 2

Состав хлористого бария, полученного при хлорировании баритового концентрата

Составные части	Содержание (%)	Содержание по ГОСТ (сорт В) (%)
$\text{BaCl}_2$ . . . . .	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  $\text{SO}_2$  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  $1000^\circ$ . 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  $800^\circ$ .

2. Хлорированию подвергается растворенный в расплаве хлорида сульфат бария.

3. Первой стадией процесса является восстановление сульфата до сульфита ( $\text{BaSO}_3$ ) или сульфида ( $\text{BaS}$ ) 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. научн. 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.