

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЛАВА СУЛЬФИДА БАРИЯ СОЛЯНОКИСЛЫМ РАСТВОРОМ ХЛОРИСТОГО БАРИЯ

Никандров М.И.¹, Казанкова Т.Н.¹, Никандров И.С.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия (606026, Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: mnnd@mail.ru

Изучено взаимодействие плава сульфида бария, полученного восстановлением природного барита в камерной печи, продуваемой природным газом, солянокислым раствором хлористого бария. Исследование кинетики разложения плава провели при температуре 100 °С, время взаимодействия меняли в пределах 5 – 120 минут. Неразложившийся остаток отделили на фильтре, промыли, просушили при 105 °С и проанализировали на содержание оксида бария и серы. Показано, что основная часть плава разлагается солянокислым раствором хлористого бария за время 60 – 70 минут. Скорость разложения пропорциональна концентрации соляной кислоты в растворе, и взаимодействие относится к реакции первого порядка.

Ключевые слова: сульфид бария, разложение, соляная кислота, скорость.

THE DECOMPOSITION OF BARIUM SULFIDE MELT HYDROCHLORIC ACID SOLUTION OF BARIUM CHLORIDE

Nikandrov M.I.¹, Kazankova T.N.¹, Nikandrov I.S.¹

¹Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alexeyev, Dzerzhinsk, Russia (606026, Dzerzhinsk, st. Gaidara, 49), e-mail:mnnd@mail.ru

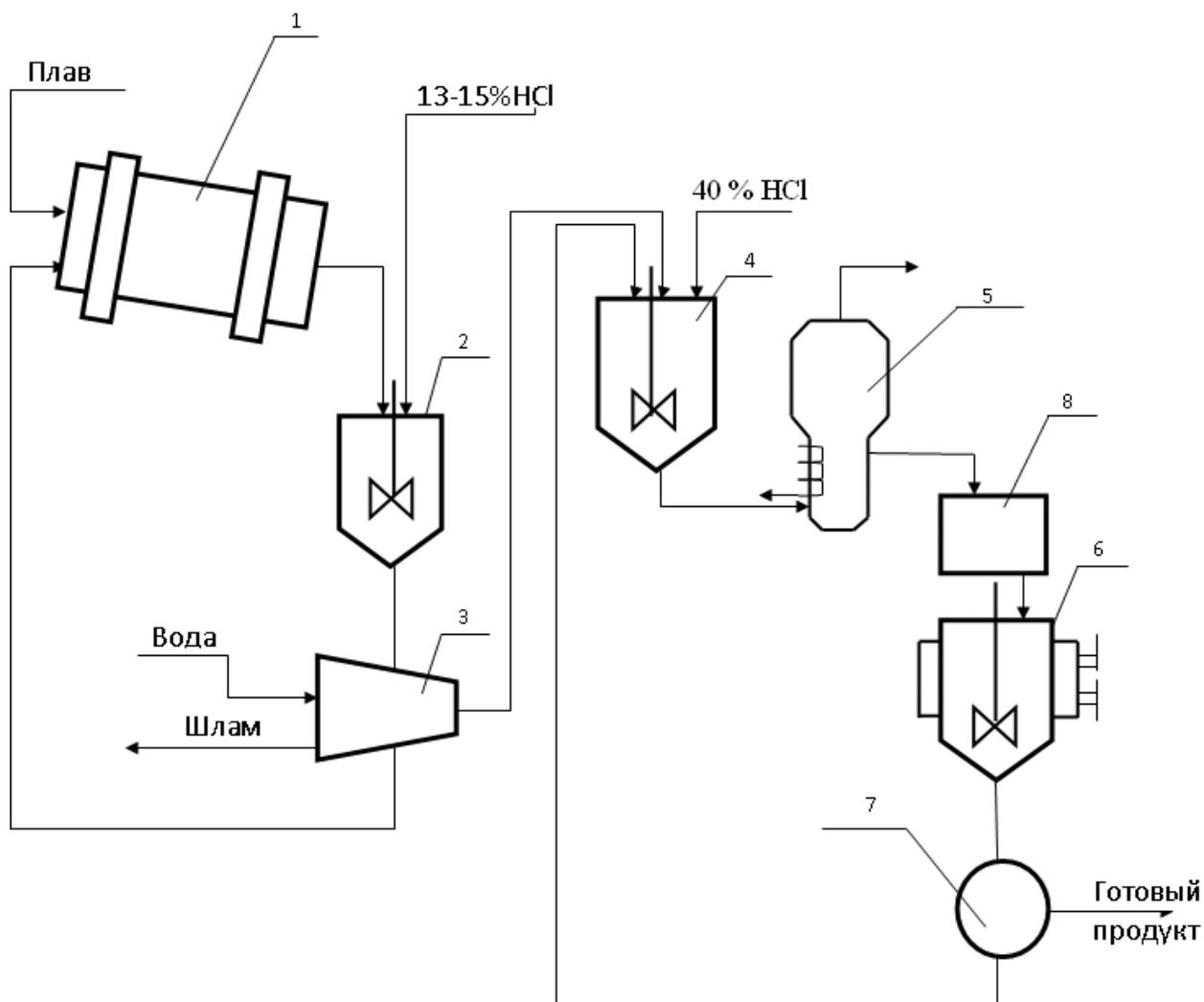
We studied the interaction of the melt of barium sulfide obtained by the restoration of natural barite in the chamber furnace which blown by means of natural gas with solution of hydrochloric acid and barium chloride. The study of the decomposition kinetics melt at a temperature 100 °C, the reaction time was varied from 5 to 120 min. The residue, which is not decomposed, was separated on a filter, washed, dried at 105 °C and analyzed for the content of barium oxide and sulfur. It is shown that the main part of the melt decomposes by means solution of hydrochloric acid and barium chloride during 60 – 70 min. The decomposition rate is proportional to the concentration of hydrochloric acid in solution and this interaction relates to the first-order reaction.

Keywords: barium sulfide, decomposition, hydrochloric acid, rate.

Основная часть (~60%) технического хлористого бария применяется в сельском хозяйстве для борьбы со свекловичным долгоносиком и другими вредителями садово-огородных культур. В последние годы это направление использования практически сошло к нулю. Выпускаемый хлористый барий, как водорастворимое соединение, используется в качестве полуфабриката для получения других бариевых солей (сульфата, карбоната и нитрата бария) [2].

Для получения большинства солей бария природный барит переводят в растворимое состояние разложением восстановленного сульфида бария соляной кислотой [1,3]. При этом получают разбавленный водный раствор хлористого бария. На упарку раствора расходуется значительное количество пара.

Технологическая схема получения технического хлористого бария разложением плава сульфида бария 13-15 % раствором соляной кислоты представлена на рисунке 1.



1- шаровая мельница; 2- разлагатель плава; 3- центрифуга; 4- дозатор раствора;
 5- выпарной аппарат; 6- кристаллизатор; 7-центрифуга; 8 - емкость

Рис. 1. Технологическая схема получения хлористого бария разложением плава сульфида бария 13-15% раствором соляной кислоты.

При использовании для разложения плава солянокислого раствора хлористого бария расход пара на выпарку раствора может быть существенно снижен и даже полностью исключен.

Цель работы

Исследованием кинетики разложения плава солянокислым раствором хлористого бария установить режим, обеспечивающий необходимую полноту разложения плава с получением концентрированного раствора хлористого бария.

Методика исследования

При взаимодействии плава сульфида бария с раствором соляной кислоты раствор разогревается до 100 – 105 °С. Исходный плав получали восстановлением барита природным газом в проточной капсуле, разогретой в муфельной печи до температуры 1050 °С. Полученный плав содержал 86,4% сульфида бария, 10,2% карбоната бария, 1,9% сульфита

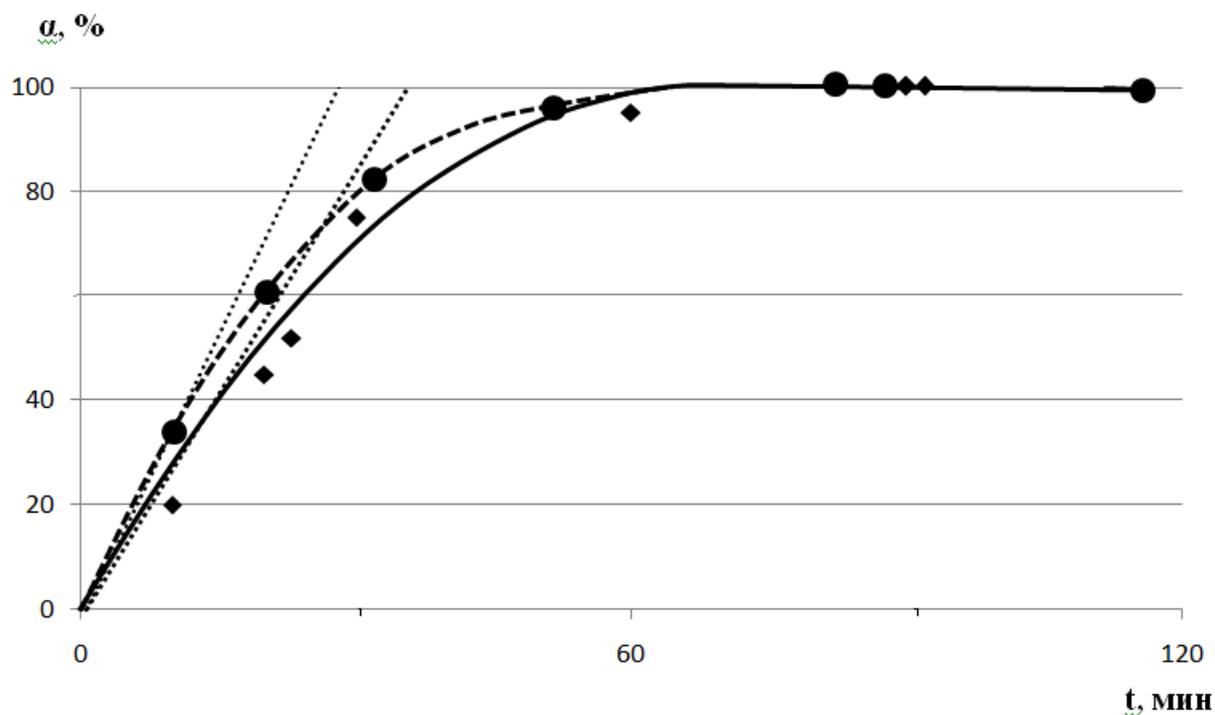
бария. Исследование кинетики разложения плава проводили в термостатированной пробирке при температуре 100 °С.

Полученный по завершению разложения плава раствор донейтрализовывали до рН = 6 добавкой 40%-ной соляной кислоты и фильтровали для удаления нерастворимого остатка.

В промытом и высушенном остатке определяли содержание соединений бария в перерасчете на ВаО весовым методом и содержание серы объемным титрованием газа прокалки [5,6]. Исходный солянокислый раствор хлористого бария готовили смешением 28% масс. раствора хлористого бария с 40% масс. соляной кислотой. Количество соляной кислоты соответствовало 98% от необходимого на ВаСl₂ стехиометрического количества.

Результаты исследования

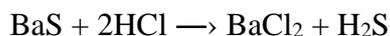
Результаты опытов приведены на рисунке 2.



Раствор разложения: ● – 15% соляная кислота; ◆ – солянокислый раствор хлористого бария (11% соляной кислоты и 20% хлорида бария)

Рис. 2. Степень кинетики перехода соединений бария (α) в раствор от времени разложения (t) плава.

При разложении плава сульфида бария происходит взаимодействие по реакциям:



Вместе с тем, в кислой среде возможно взаимодействие, проходящее с осаждением серы в осадок:



В связи с этим, концентрация соляной кислоты, подаваемой на разложение плава, ограничена пределами 13 – 15%.

Как показали исследования, разложение основной массы плава солянокислым раствором хлористого бария завершается за время 60 – 70 минут, когда в раствор переходит 97 – 97,5% соединений бария, находящихся в исходном плаве. Масса твердофазного остатка взаимодействия по мере протекания разложения соответственно понижается (рисунок 3).

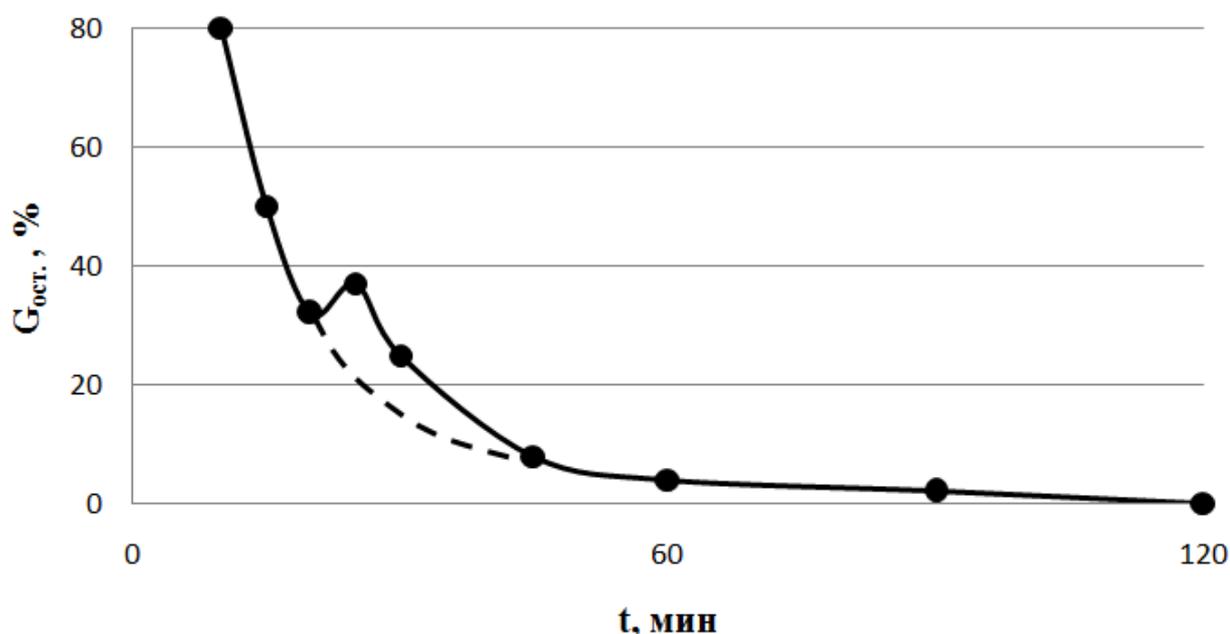


Рис. 3. Изменение массы твердой фазы G (в % от массы исходного плава) от времени разложения t .

Некоторое отклонение от плавного уменьшения массы осадка отмечено при достижении степени разложения плава 60 – 70%, имеющее место на 25 – 35 минуте взаимодействия. Это объясняется осаждением в твердую фазу части хлористого бария из-за его высаливания присутствующим в растворе хлористым водородом. Как ранее показано [1], растворимость хлористого бария в совместном растворе с хлористым водородом понижается, и часть хлорида бария выпадает в осадок в виде двухводного кристаллогидрата. По мере срабатывания хлористого водорода растворимость хлористого бария растет, и выпавшая ранее на 25 – 35 минуте соль, растворяясь, вновь переходит в раствор.

Поскольку плав сульфида бария содержит некоторое количество примесей, которые, реагируя с раствором гидрохлорида натрия, переходят частично в раствор.

С увеличением концентрации хлористого водорода в солянокислом растворе хлористого бария более 11 – 11,5% масс. отмечено начало образования и осаждения серы в неразложившемся остатке. При разложении плава соляной кислотой аналогичное осаждение серы отмечено [1] при концентрации соляной кислоты более 15% масс.

Исследование состава промытого и высушенного не растворившегося остатка показало, что присутствие серы в нем наблюдается при содержании хлористого водорода в совместном растворе с хлористым барием более 11,5 % масс. Данная предельная концентрация хлористого водорода в растворе с повышением концентрации хлористого бария от 0 до 40 % масс, понижается с 15% HCl до 6 %.

Начальная скорость разложения плава соляной кислотой с содержанием 15% HCl примерно в 1,5 раза выше, чем солянокислым раствором хлористого бария.

Судя по полученным данным, скорость разложения плава пропорциональна концентрации соляной кислоты в растворе разложения, и взаимодействие относится к реакции первого порядка.

Как видно из таблицы 1, при разложении плава солянокислым раствором хлористого бария в получаемом хлористом барии двухводной доля примесей железа и хлоридов в 2-5 раза меньше, чем в хлориде бария, осажденном из раствора, полученного разложением плава 15 %-ным раствором соляной кислоты. Это объясняется уменьшением растворения соединений железа и силиката в растворе разложения.

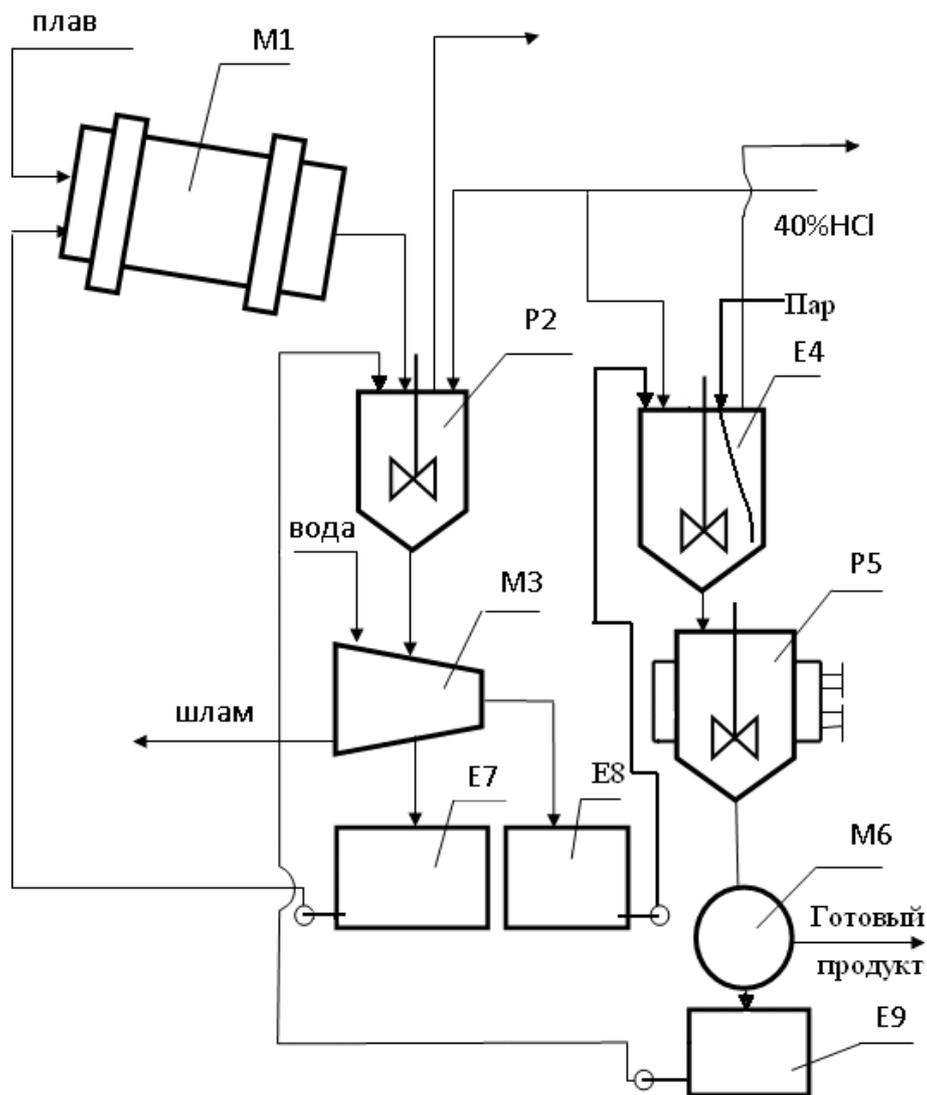
Предложена и разработана технология хлористого бария двухводного технического с рециклом маточного раствора. Технологическая схема процесса представлена на рисунке 4.

Аналогично действующему производству, плавы измельчаются в шаровой мельнице М1, куда подают и промывную воду после промывки шлама. Измельченный плав поступает в реактор-разлагатель плава Р2, куда возвращают маточник после отделения товарной соли и 40% соляную кислоту. После завершения разложения суспензия разделяется на центрифуге М3. Шлам промывается водой с температурой 50 - 60°C и отводится в шламонакопитель. Промывные воды собираются в емкость Е7 и используются при измельчении плава в шаровой мельнице М1. Осветленный раствор собирается в емкость Е8, перекачивается в дозирующую емкость Е4. В емкости Е4 раствор донейтрализуется до рН=6 подачей 40% соляной кислоты, продувается паром для отдувки гидрида серы и подается в кристаллизатор Р5. После охлаждения до 20°C, выпавшие кристаллы отделяются на центрифуге М6. С влажностью 2,5 - 3% продукт фасуется в фанерные барабаны с полиэтиленовым вкладышем. Маточник собирается в емкость Е9 и передается в реактор Р2 на смешение с 40% соляной кислотой.

Состав кристаллического хлористого бария двухводного

№	Показатель качества	Норма по ГОСТ 742-78 1 сорт [230]	Получен с использованием 15% соляной кислоты	Получен с использованием раствора, содержащего 11% HCl и 20% BaCl ₂
1	Основное вещество	Не менее 96,5	96,8	96,9
2	Гигроскопическая влага		2,7	2,7
3	Нерастворимый остаток	Не более 0,12	0,12	0,07
4	Соединения железа	Не более 0,003	0,0022	0,0005
5	Хлориды		0,35	0,15
6	Сульфиды	Не более 0,1	0,09	0,10
7	Кальций	Не более 0,2	0,2	0,2
8	Натрий	Не более 0,2	0,18	0,15

В результате исключения выпарного аппарата, емкости исходного неупаренного раствора и насосов подачи раствора амортизационные отчисления снижаются на 6% и на 74% снижаются энергетические затраты за счет сокращения расхода пара на выпарку растворов, на 2 тонны снижается расход воды на разбавление соляной кислоты. При этом, себестоимость хлористого бария по циркуляционной технологии снижается на 14% по сравнению с технологией разложения плава 15% раствором соляной кислоты. Качество получаемого хлористого бария полностью соответствует требованиям ГОСТ 742-78.



M1- шаровая мельница; P2- разлагатель плава; M3- центрифуга; E4- дозатор раствора; P5 - кристаллизатор; M6-центрифуга; E7 – емкость промывных вод; E8 – емкость осветленного раствора, E9 – емкость маточника

Рис. 4. Технологическая схема получения хлористого бария с рециклом маточного раствора.

Список литературы

1. Ахметов Т.Г., Бусыгин В.М., Гайсин Л.Г., Порфирьева Р.Т. Химическая технология неорганических веществ / Учебное пособие под ред. Ахметова Т.Г. / М.: Химия. – 1998. – 488 с.
2. ГОСТ 4682-84. Концентрат баритовый. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. – 32 с.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Т.1. Л.: Химия. – 1970. – 800 с.

4. Позин М.Е. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Химия. – 1980. – 432 с.
5. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия. – 1982. – 432 с.
6. Торочешников Н.С. Техника лабораторных анализов. М.: Высшая школа. – 1983. – 376 с.

Рецензенты:

Луконин В.П., д.т.н., профессор, генеральный директор Федерального государственного унитарного предприятия «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (ФГУП «НИИ Полимеров»), г. Дзержинск.

Сажин С.Г., д.т.н., профессор, генеральный директор ООО «АСТ», г. Дзержинск.