

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Т. Г. Ахметов, В. М. Бусыгин
Л. Г. Гайсин, Р. Т. Ахметова



www.e.lanbook.com

 **ЭБС
ЛАНЬ**

Т. Г. АХМЕТОВ,
В. М. БУСЫГИН,
Л. Г. ГАЙСИН,
Р. Т. АХМЕТОВА

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Под редакцией профессора Т. Г. Ахметова

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание второе, стереотипное



· САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ·
· МОСКВА · КРАСНОДАР ·
2019

УДК 66
ББК 35я73
А 95

Ахметов Т. Г., Бусыгин В. М., Гайсин Л. Г., Ахметова Р. Т.
А 95 Химическая технология неорганических веществ: Учебное пособие / Под ред. Т. Г. Ахметова. — 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 452 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3882-2

В пособии комплексно рассмотрен широкий спектр процессов и технологий практически для всех продуктов основной промышленной химии. Даны физико-химические основы процессов, аппаратурное оформление технологических схем, а также вопросы санитарно-технической и промышленной безопасности производства.

Учебное пособие предназначено для студентов направлений подготовки и специальностей, входящих в УГСН: «Химия», «Химические технологии», и преподавателей химических специальностей вузов. Книга также будет интересна для широкого круга научных и инженерно-технических специалистов химической промышленности.

ББК 35я73

Рецензенты:

В. И. КСЕНЗЕНКО — профессор;
А. И. МИХАЙЛИЧЕНКО — доктор химических наук, профессор.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019
© Коллектив авторов, 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	12
РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ	
БАРИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ	13
<i>Глава 1.1. Барий</i>	<i>13</i>
<i>Глава 1.2. Сульфид бария.....</i>	<i>15</i>
1.2.1. Свойства.....	15
1.2.2. Применение.....	17
1.2.3. Сырье для производства сульфида бария.....	17
1.2.4. Физико-химические основы получения сульфида бария из сульфата бария.....	20
1.2.5. Способы получения сульфида бария.....	28
<i>Глава 1.3. Хлорид бария</i>	<i>33</i>
1.3.1. Свойства.....	33
1.3.2. Применение.....	36
1.3.3. Сырье для производства хлорида бария	37
1.3.4. Способы получения хлорида бария.....	39
1.3.4.1. Получение плава хлорида бария.....	39
1.3.4.2. Получение хлорида бария из плава сульфида бария	44
1.3.4.3. Получение хлорида бария из его плава.....	51
1.3.4.4. Другие способы получения	55
1.3.4.5. “Короткая” схема получения растворов хлорида бария....	55
<i>Глава 1.4. Гидроксид бария.....</i>	<i>57</i>
1.4.1. Свойства.....	57
1.4.2. Сырье для производства гидроксида бария.....	61
1.4.3. Способы получения гидроксида бария	63
1.4.3.1. Получение из оксида бария	63
1.4.3.2. Получение из хлорида бария	65
1.4.3.3. Получение из сульфида бария	68
1.4.3.4. Другие способы получения	71
<i>Глава 1.5. Карбонат бария</i>	<i>72</i>
1.5.1. Свойства.....	72
1.5.2. Применение.....	74
1.5.3. Сырье для производства карбоната бария.....	75
1.5.4. Способы получения карбоната бария	76

1.5.4.1. Получение из хлорида бария	76
1.5.4.2. Получение из сульфида бария	79
1.5.4.3. Получение из нитрата бария	80
1.5.4.4. Получение из гидроксида бария	81
1.5.4.5. Другие способы получения	82
Глава 1.6. Сульфат бария	85
1.6.1. Свойства	85
1.6.2. Применение	87
1.6.3. Сырье для производства сульфата бария	87
1.6.4. Способы получения сульфата бария	87
1.6.4.1. Получение из хлорида бария	88
1.6.4.2. Получение из сульфида бария	90
1.6.4.3. Получение из гидроксида бария	91
1.6.4.4. Получение из нитрата бария	93
1.6.4.5. Другие способы получения	94
Глава 1.7. Оксид бария и другие бариевые соли неорганических кислот.....	96
1.7.1. Оксид бария	96
1.7.2. Пероксид бария	98
1.7.3. Нитрат бария	99
1.7.3.1. Способы получения нитрата бария	101
1.7.4. Нитрит бария	102
1.7.5. Литопон	103
1.7.6. Титанат бария	104
1.7.7. Силикаты бария	104
1.7.8. Хлорат и перхлорат бария	106
1.7.9. Фторид бария	107
1.7.10. Кремнефторид бария	108
1.7.11. Иодид бария	108
1.7.12. Бромид бария	109
1.7.13. Гидросульфид бария	109
1.7.14. Дисульфид бария	110
1.7.15. Три- и тетрасульфид бария	110
1.7.16. Сульфит бария	111
1.7.17. Тиосульфат бария	112
1.7.18. Перманганат и манганат бария	113
1.7.19. Селенат и селенит бария	114
1.7.20. Вольфрамат бария	115
1.7.21. Гафниат бария	115
1.7.22. Ванадаты бария	116
1.7.23. Хромат бария	116
1.7.24. Молибдаты бария	116
1.7.25. Метаборат бария	117
1.7.26. Сурьманат бария	118
1.7.27. Метацирконат бария	118
1.7.28. Церат бария	119
1.7.29. Метателлурат бария	119
1.7.30. Метаниобат бария	120
1.7.31. Германат бария	121
1.7.32. Гексацианоферраты бария	121
1.7.33. Дитионат бария	122
1.7.34. Тетрацианооплатинат бария	122
1.7.35. Фосфовольфрамат бария	123
1.7.36. Роданид бария	123
1.7.37. Фосфаты бария	124

Глава 1.8. Бариевые соли органических кислот	125
1.8.1. Формиат бария	125
1.8.2. Оксалат бария	126
1.8.3. Ацетат бария	127
1.8.4. Бензоат бария	127
1.8.5. Цитрат бария	128
1.8.6. Карбамат бария	129
1.8.7. Сукцинат бария	129
1.8.8. Тартрат бария	129
1.8.9. Лактат бария	129
1.8.10. Розоловат бария	130
1.8.11. Пропионат бария	130
1.8.12. Аскорбат бария	131
1.8.13. Стеарат бария	131
1.8.14. Салицилат бария	131
1.8.15. Сульфанилат бария	132
Глава 1.9. Обезвреживание и использование отходов производства соединений бария	132
1.9.1. Производство хлорида бария	133
1.9.1.1. Отходящие газы	133
1.9.1.2. Сероводород	135
1.9.1.3. Шлам от выщелачивания плава сульфида бария	136
1.9.1.4. Шлам от выщелачивания плава хлорида бария	138
1.9.2. Производство гидроксида бария	139
1.9.3. Производство карбоната и сульфата бария	139
Глава 1.10. Технический прогресс в производстве соединений бария	141
1.10.1. Производство сульфида и хлорида бария	141
1.10.2. Производство гидроксида бария	144
1.10.3. Производство карбоната и сульфата бария	145
1.10.4. Общая схема производства соединений бария	145

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИТНОГО РЯДА	147
Глава 2.1. Диоксид серы	147
2.1.1. Свойства диоксида серы	147
2.1.2. Способы получения диоксида серы	149
2.1.2.1. Получение из колчеданов	150
2.1.2.2. Получение из элементной серы	156
2.1.2.3. Получение из сероводорода	158
2.1.2.4. Другие способы получения	159
Глава 2.2. Сульфиты	164
2.2.1. Сульфит натрия	165
2.2.1.1. Свойства сульфита натрия	165
2.2.1.2. Получение сульфита натрия	169
Получение безводного сульфита натрия	170
“Сухой” способ получения безводного сульфита натрия	172
2.2.2. Сульфит аммония	175
2.2.3. Сульфит и гидросульфит кальция	178

Глава 2.3. Пиросульфиты	180
2.3.1. Пиросульфит натрия	180
2.3.1.1. Свойства пиросульфита натрия	180
2.3.1.2. Получение пиросульфита натрия	182
2.3.2. Пиросульфит аммония	186
2.3.2.1. Свойства пиросульфита аммония	186
2.3.2.2. Получение пиросульфита аммония	188
2.3.3. Пиросульфит калия	189
Глава 2.4. Тиосульфаты	190
2.4.1. Тиосульфат натрия	190
2.4.1.1. Свойства тиосульфата натрия	190
2.4.1.2. Способы получения тиосульфата натрия	193
Сульфитный способ	194
Сульфидный способ	203
Другие способы получения	205
2.4.2. Тиосульфат аммония	207
2.4.2.1. Свойства тиосульфата аммония	207
2.4.2.2. Способы получения тиосульфата аммония	209
Сульфитный способ	209
Сероводородно-сульфитно-гидросульфитный способ	212
Гидросульфидный способ	213
Получение тиосульфата аммония жидкофазным окислением смеси сероводорода и аммиака	215
Получение тиосульфата аммония путем обменных реакций	219
2.4.3. Тиосульфаты некоторых металлов	220
2.4.3.1. Тиосульфат калия	220
2.4.3.2. Тиосульфат бария	220
2.4.3.3. Тиосульфат магния	222
2.4.3.4. Тиосульфат кальция	223
2.4.3.5. Тиосульфат стронция	223
Глава 2.5. Дитионит натрия	224
2.5.1. Свойства дитионита натрия	224
2.5.2. Способы получения дитионита натрия	226
2.5.2.1. Цинковый способ	226
2.5.2.2. Формиатный способ	231
2.5.2.3. Электрохимический способ	232
Глава 2.6. Ронгалит	233
2.6.1. Свойства ронгалита	233
2.6.2. Получение ронгалита	233
РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ	
СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО РЯДА	237
Глава 3.1. Элементарная сера	237
3.1.1. Свойства и применение серы	237
3.1.2. Способы получения элементарной серы	242
3.1.2.1. Экстракционный способ	243
3.1.2.2. Комбинированные методы	245
3.1.2.3. Получение серы из газов	247
3.1.2.4. Другие методы получения серы	257

Глава 3.2. Сульфиды	262
3.2.1. Свойства сульфидов.....	262
3.2.2. Получение сульфидов.....	265
3.2.2.1. Сульфиды лития.....	265
3.2.2.2. Сульфиды калия.....	265
3.2.2.3. Сульфиды рубидия и цезия.....	266
3.2.2.4. Сульфид бериллия.....	266
3.2.2.5. Сульфид магния.....	267
3.2.2.6. Сульфид кальция.....	267
3.2.2.7. Сульфид стронция.....	268
3.2.2.8. Сульфиды бария.....	268
3.2.2.9. Сульфиды скандия.....	269
3.2.2.10. Сульфиды лантана.....	269
3.2.2.11. Сульфиды титана.....	270
3.2.2.12. Сульфиды циркония.....	271
3.2.2.13. Сульфиды железа.....	271
3.2.2.14. Сульфиды алюминия.....	272
3.2.2.15. Сульфиды галлия.....	273
3.2.2.16. Сульфиды индия.....	273
3.2.2.17. Сульфиды таллия.....	274
3.2.2.18. Сульфиды бора.....	274
3.2.2.19. Сульфиды фосфора.....	275
3.2.2.20. Сульфиды углерода.....	276
3.2.2.21. Сульфид цинка.....	276
3.2.2.22. Сульфид кадмия.....	277
3.2.2.23. Сульфид ртути.....	277
3.2.2.24. Сульфиды меди.....	278
3.2.2.25. Сульфид серебра.....	279
3.2.2.26. Сульфиды других металлов и неметаллов.....	280
3.2.3. Гидросульфиды.....	281
3.2.3.1. Гидросульфид натрия.....	282
3.2.3.2. Гидросульфид калия.....	283
Глава 3.3. Сульфид натрия	283
3.3.1. Свойства сульфида натрия.....	283
3.3.2. Получение сульфида натрия.....	284
3.3.2.1. Сырье для получения сульфида натрия.....	284
3.3.2.2. Физико-химические основы восстановления сульфата натрия до сульфида натрия.....	287
3.3.2.3. Процесс выщелачивания сульфида натрия из его плава.....	290
3.3.2.4. Способы получения сульфида натрия.....	291
Восстановление сульфата натрия углеродом.....	291
Восстановление сульфата натрия водородом.....	293
Восстановление сульфата натрия в циклонных печах.....	295
Другие способы получения.....	296
Глава 3.4. Полисульфиды	297
3.4.1. Общая характеристика полисульфидов.....	297
3.4.2. Некоторые полисульфиды.....	298
3.4.2.1. Полисероводороды.....	298
3.4.2.2. Полисульфиды лития.....	299
3.4.2.3. Полисульфиды натрия.....	299
3.4.2.4. Полисульфиды калия.....	301
3.4.2.5. Полисульфиды рубидия и цезия.....	301

3.4.2.6. Полисульфиды кальция	302
3.4.2.7. Полисульфиды стронция	302
3.4.2.8. Полисульфиды бария	303
3.4.2.9. Полисульфид железа	304
3.4.2.10. Полисульфиды цинка	305
3.4.2.11. Полисульфиды ванадия	306
3.4.2.12. Полисульфид сурьмы	306
3.4.2.13. Полисульфиды индия и таллия	306
3.4.2.14. Полисульфид лантана	306
 РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ	
ХЛОРОВОДОРОД И ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА.....	307
<i>Глава 4.1. Свойства и применение хлороводорода и хлороводородной кислоты</i>	<i>307</i>
<i>Глава 4.2. Получение хлороводорода и хлороводородной кислоты.....</i>	<i>310</i>
4.2.1. Сульфатный способ получения хлороводорода	311
4.2.1.1. Сырье для получения хлороводорода	311
4.2.1.2. Физико-химические основы взаимодействия хлорида калия с серной кислотой	314
4.2.1.3. Двухстадийная технологическая схема получения хлороводорода	320
4.2.1.4. Другие схемы получения хлороводорода	322
4.2.2. Получение хлороводорода из элементов	327
4.2.3. Абсорбция хлороводорода	330
 РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ	
КАЛЬЦИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ	333
<i>Глава 5.1. Кальций.....</i>	<i>333</i>
<i>Глава 5.2. Хлорид кальция</i>	<i>336</i>
5.2.1. Свойства.....	336
5.2.2. Способы получения.....	339
5.2.2.1. Получение из дистиллерной жидкости содового производства	339
5.2.2.2. Получение карбоната кальция.....	342
<i>Глава 5.3. Карбид кальция</i>	<i>344</i>
5.3.1. Свойства.....	344
5.3.2. Получение.....	345
<i>Глава 5.4. Цианамид (динитридокарбонат) кальция</i>	<i>348</i>
5.4.1. Свойства.....	348
5.4.2. Получение.....	349
<i>Глава 5.5. Хлорная известь.....</i>	<i>353</i>
5.5.1. Свойства.....	353
5.5.2. Получение.....	356

РАЗДЕЛ ШЕСТОЙ

МАГНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ	359
<i>Глава 6.1. Металлический магний</i>	359
6.1.1. Свойства и применение	359
6.1.2. Получение металлического магния	361
<i>Глава 6.2. Хлорид магния</i>	364
6.2.1. Свойства и применение	364
6.2.2. Способы получения хлорида магния	365
6.2.2.1. Получение из карналита	365
6.2.2.2. Получение из морской воды	366
6.2.2.3. Другие способы получения	368
<i>Глава 6.3. Сульфат магния</i>	372
6.3.1. Свойства и применение	372
6.3.2. Способы получения сульфата магния	373
6.3.2.1. Получение из морской воды	374
6.3.2.2. Получение из сложных минералов	375
6.3.2.3. Получение из природных карбонатов и оксида магния	379
<i>Глава 6.4. Оксид и гидроксид магния</i>	381
6.4.1. Свойства и применение	381
6.4.2. Способы получения оксида и гидроксида магния	384
РАЗДЕЛ СЕДЬМОЙ	
КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ	387
<i>Глава 7.1. Кремний</i>	387
7.1.1. Свойства, применение и получение	387
7.1.2. Диоксид кремния (кремнезем)	390
7.1.3. Кремниевые кислоты	391
7.1.4. Силикаты	392
<i>Глава 7.2. Силикагели</i>	394
7.2.1. Свойства и применение	394
7.2.2. Получение силикагелей	396
<i>Глава 7.3. Тетрахлорид кремния</i>	410
7.3.1. Свойства и применение	410
7.3.2. Получение тетрахлорида кремния	411
<i>Глава 7.4. Белая сажа</i>	412
7.4.1. Свойства и применение	412
7.4.2. Получение белой сажи	413

РАЗДЕЛ ВОСЬМОЙ

САНИТАРНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ	417
<i>Глава 8.1. Производство соединений бария</i>	<i>417</i>
8.1.1. Сырье	417
8.1.1.1. Баритовый концентрат	417
8.1.1.2. Уголь	418
8.1.1.3. Растворы хлорида кальция	418
8.1.1.4. Хлороводородная кислота	419
8.1.1.5. Карбонат натрия	419
8.1.1.6. Гидроксид натрия	419
8.1.1.7. Хлорид цинка	420
8.1.2. Полуфабрикаты	421
8.1.2.1. Сульфид и хлорид бария	421
8.1.2.2. Сероводород	422
8.1.3. Целевые продукты	423
8.1.3.1. Карбонат бария	423
8.1.3.2. Гидроксид, хлорид и нитрат бария	423
8.1.3.3. Пероксид бария	423
8.1.3.4. Сульфат бария	424
8.1.3.5. Фторид и кремнефторид бария	424
8.1.4. Отходы производства, дымовые газы	425
8.1.4.1. Моноксид углерода	425
8.1.4.2. Диоксид углерода	427
<i>Глава 8.2. Производство сульфитных солей</i>	<i>427</i>
8.2.1. Сырье	427
8.2.1.1. Элементная сера	428
8.2.1.2. Диоксид серы	428
8.2.1.3. Аммиак	429
8.2.2. Полуфабрикаты и целевые продукты	431
8.2.2.1. Сульфит и гидросульфит натрия	431
8.2.2.2. Гидросульфиды аммония, натрия и других металлов	431
8.2.3. Отходы производства	431
8.2.3.1. Водные растворы хлорида натрия	432
8.2.3.2. Цинксодержащие отходы производства дитионита натрия	432
<i>Глава 8.3. Производство соединений сульфидного ряда</i>	<i>433</i>
8.3.1. Соединения лития	433
8.3.2. Соединения натрия и калия	434
8.3.3. Соединения меди	434
8.3.4. Соединения серебра	435
8.3.5. Соединения бериллия	435
8.3.6. Соединения стронция, магния, кальция и цинка	436
8.3.7. Соединения бора	436
8.3.8. Соединения фосфора	436
8.3.9. Соединения сурьмы	436
8.3.10. Соединения кадмия	437
8.3.11. Соединения ртути	438
8.3.12. Соединения алюминия	439
8.3.13. Соединения таллия	439

Глава 8.4. Производство хлороводородной кислоты и калийных солей	440
8.4.1. Сырье	440
8.4.1.1. Хлорид калия	440
8.4.1.2. Серная кислота	440
8.4.1.3. Аммиак	441
8.4.1.4. Хлор	441
8.4.1.5. Водород	441
8.4.1.6. Фосфорная кислота	441
8.4.2. Полуфабрикаты	442
8.4.3. Целевые продукты	442
Глава 8.5. Производство соединений кальция	442
8.5.1. Сырье	442
8.5.1.1. Карбонат кальция	442
8.5.1.2. Оксид и гидроксид кальция	442
8.5.1.3. Азот	443
8.5.1.4. Хлор, углерод и хлороводородная кислота	443
8.5.2. Целевые продукты	443
8.5.2.1. Хлорид кальция	443
8.5.2.2. Карбид кальция	443
8.5.2.3. Цианамид кальция	444
8.5.2.4. Хлорная известь	444
Глава 8.6. Производство соединений магния	445
Глава 8.7. Производство соединений кремния	445
8.7.1. Сырье	445
8.7.1.1. Силикат натрия	446
8.7.1.2. Ферросилиций	446
8.7.1.3. Карбид кремния	446
8.7.1.4. Серная кислота, хлороводородная кислота, хлор и хлорид кальция	446
8.7.2. Целевые продукты	446
8.7.2.1. Силикагели	446
8.7.2.2. Тетрахлорид кремния	447
8.7.2.3. Белая сажа	447
8.7.3. Отходы производства	447
Рекомендуемая литература	448

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рост и развитие в последние годы в нашей стране производства минеральных солей, широко применяемых во всех отраслях народного хозяйства, в том числе в космической технике, энергетике, радиоэлектронике и органическом синтезе, а также наличие значительных объемов публикаций, в которых приведены результаты научно-исследовательских работ, при одновременном отсутствии соответствующей литературы как для подготовки новых кадров для данной отрасли химической промышленности, так и для инженерно-технических и научных работников, обусловили необходимость подготовки и издания данного учебного пособия для студентов химико-технологических вузов, обучающихся по специальности “Химическая технология неорганических веществ”.

Среди немногочисленных отечественных изданий, посвященных технологии неорганических веществ, следует отметить книги Т. Г. Ахметова “Химия и технология соединений бария” (“Химия”, 1974 г.), Т. Д. Авербуха и др. “Технология сульфитов” (1984 г.) и учебник М. Е. Позина “Технология минеральных солей” в 2-х томах (1977 г.).

В данном учебном пособии использованы как литературные, так и полученные в производственных условиях данные по физико-химическим свойствам и основам технологий соединений бария, кальция, магния, кремния и калия, а также по технологиям солей сульфитного и сульфидного рядов.

Первый раздел пособия написан Т. Г. Ахметовым и Л. Г. Гайсиным, второй – В. М. Бусыгиным, третий – Р. Т. Порфирьевой, четвертый – Т. Г. Ахметовым и В. М. Бусыгиным, пятый – В. М. Бусыгиным, шестой – Л. Г. Гайсиным, седьмой – Р. Т. Порфирьевой и восьмой раздел – В. М. Бусыгиным и Л. Г. Гайсиным. Содержание и текст всех разделов книги в целом авторы обсуждали вместе.

Авторы выражают благодарность Людмиле Васильевне Иконниковой, Эдуарду Камильевичу Мухаметзянову, Асии Мансуровне Бажановой, Фариде Хабулхаевне Тухтаровой и Минзиле Минзагитовне Зариповой за огромную работу, проведенную при подготовке данного пособия.

Авторы признательны профессорам В. И. Ксензенко, Ю. И. Шумяцкому, С. А. Анурову, И. А. Петропавловскому и особенно профессору Д. П. Победимскому, которые выполнили большой труд по рецензированию и сделали ценные замечания, способствующие улучшению рукописи.

Авторы будут благодарны всем читателям за конкретные замечания и пожелания, которые будут учтены в дальнейшем.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

БАРИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Глава 1.1

БАРИЙ

Содержание бария в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-2}\%$ (мас.). В свободном состоянии барий в природе не встречается, а содержится в различных минералах.

Барит BaSO_4 (тяжелый шпат) по происхождению гидротермальный и гипергенный минерал класса сульфатов.

Плотность минерала 4–5 г/см³, твердость 3–3,5. Он содержит 75–98% сульфата бария, от 1,5 до 12% диоксида кремния, различное (0,5–6%) количество сульфатов и карбонатов кальция и стронция, полуторных оксидов железа и алюминия. В некоторых сортах барита (в зависимости от месторождения) содержатся соли меди, серебра, золота, марганца и других металлов.

Примеси определяют цвет барита, поэтому барит может быть окрашен в желтый, коричневый, серый, голубой, красный, зеленый или черный цвета.

Витерит BaCO_3 – минерал с серым или желтым оттенком, встречается в небольших количествах. Содержит примеси – соединения кальция, стронция, железа, магния и кремния.

Цельзиан $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3]$ (бариевый полевой шпат) встречается в природе в виде бесцветных кристаллов в форме моноклинных призм, окрашенных в красный и черный цвета оксидами железа и марганца.

Известны также другие барийсодержащие минералы: гиалофан $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$, барилит $\text{Ba}_4\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{24}$, бариевый блюстерит $\text{SrBa}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}](\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бариевый апатит $[\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6]\text{Cl}$, бариевая селитра $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ураноцирцит $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и алстонит $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{CO}_3$.

Свойства. Атом бария имеет электронную конфигурацию $6s^2$. Энергия ионизации $\text{Ba}^0 \rightarrow \text{Ba}^+ - 5,19 \text{ эВ}$; $\text{Ba}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} - 9,96 \text{ эВ}$.

Барий – серебристо-белый металл; он существует в двух аллотропных модификациях: α -модификация устойчива до 375 °С; β -модификация образуется при 375 °С и устойчива до темпера-

туры плавления. Решетка объемно-центрированная кубическая, атомный радиус – 2,21 Å, ионный радиус Ba^{2+} – 1,38 Å; плотность – 3,76 г/см³; температура плавления – 710 °С; температура кипения – 1640 °С; давление пара при 1200 °С – 50 мм рт. ст.; теплота плавления – 2070±80 кал/г-атом; теплота испарения при температуре кипения – 36070 кал/г-атом; атомная теплоемкость (в интервале 0–100 °С) – 6,870 кал/(моль·град); удельное электрическое сопротивление – $6 \cdot 10^{-5}$ Ом·см; термический коэффициент линейного расширения (в интервале 0–100 °С) – $1,9 \times 10^{-5}$ Ом·см; $S_{298}^{\circ} = 62,5$ Дж/(К·моль); $H_{298}^{\circ} = 195,0$ кДж/моль; E_{298}° для $Ba^{2+} + 2e^{-} = Ba$ равна 2,90 В; нормальный потенциал – –2,92 В.

Барий по своей химической активности превосходит металлы второй группы, в частности кальций и стронций. Он легко окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности слой оксида и пероксида бария. При нагревании на воздухе воспламеняется и горит красноватым пламенем. Реагирует с водородом и азотом при нагревании, образуя гидрид BaH_2 и нитрид Ba_3N_2 . С фосфором барий образует фосфид Ba_3P_2 . Барий непосредственно реагирует с галогенами, при этом получается карбид бария BaC_2 , а со смесью углерода и азота дает устойчивый цианид – $Ba(CN)_2$. Растворяясь в жидком аммиаке, образует комплексное соединение гексамин $Ba(NH_3)_6$. При взаимодействии с газами (CO_2 , SO_2 , CO и др.) и водой, а также со слабыми кислотами образует соответствующие соли. Со свинцом, железом, оловом и сурьмой барий образует сплавы.

Барий может существовать в виде стабильных изотопов. Так, природный барит состоит из смеси изотопов ^{130}Ba , ^{132}Ba , ^{134}Ba , ^{135}Ba , ^{136}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba , в которой преобладает изотоп ^{138}Ba (71,66%). Известно также 15 радиоактивных изотопов, самым важным из которых является изотоп ^{140}Ba . Он образуется при радиоактивном распаде урана, тория и плутония, его извлекают из смеси продуктов распада хроматографическим способом с 6,35%-м выходом продукта. Применяется ^{140}Ba в качестве радиоактивного индикатора. Остальные изотопы являются продуктами деления урана, а ^{138}Ba получают, облучая церий дейтронами.

Получение. Металлический барий впервые был получен К. Шееле, затем Г. Деви в 1808 г., а в 1901 г. А. Гунтцем восстановлением оксида бария металлическим алюминием. В настоящее время технически чистый металл (96–98% Ba) получают

путем нагревания в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.) при 1200–1250 °С исходной смеси – оксида бария с порошкообразным алюминием – по схеме: $4\text{BaO} + \text{Al} = \text{Al}_2\text{BaO}_3 + 3\text{Ba}$.

Образующиеся пары бария улетучиваются, а затем оседают на холодных деталях аппаратуры. Далее металлический барий путем перегонки в вакууме при температуре 800 °С очищают от примесей до содержания в нем 99,5% основного вещества. В лабораторных условиях небольшие количества металлического бария получают путем термического разложения гидрида бария.

Металлический барий хорошо растворяется в расплаве щелочноземельных металлов, поэтому получение чистого металла электролитическим путем затруднено. Однако таким путем могут быть получены сплавы бария с другими металлами (Ca, Sn, Pb и др.).

Применение. Металлический барий в виде сплавов с алюминием и магнием применяется в технике высокого вакуума в качестве газопоглотителей, а в процессе рафинирования металлической меди – в качестве дезоксиданта, входит в состав антифрикционных сплавов. Сплав бария со свинцом применяется в качестве типографического сплава, а сплав бария с никелем используется при изготовлении радиоламп.

Глава 1.2

СУЛЬФИД БАРИЯ

1.2.1. Свойства

Технический сульфид бария (плав) – масса серого или черного цвета. Чистый безводный BaS в зависимости от вида исходного сырья и способа получения представляет собой белый, розоватый или сероватый аморфный продукт, обладающий люминофорными свойствами. Теплота образования безводного продукта 451 кДж/моль, теплота растворения 29,3 кДж/моль.

Сульфид бария кристаллизуется из водных растворов в виде бесцветных или белых кристаллов кубической формы с шестью молекулами кристаллизационной воды. Сульфид бария практически нерастворим в спирте. Растворимость (концентрация насыщенных растворов) BaS в воде увеличивается с повышением температуры до 90 °С, после чего наблюдается ее снижение:

$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$
0	2,88	30	10,38	70	37,35
10	4,89	40	14,89	80	49,91
20	7,86	50	21,39	90	67,34
25	8,95	60	27,69	100	60,29

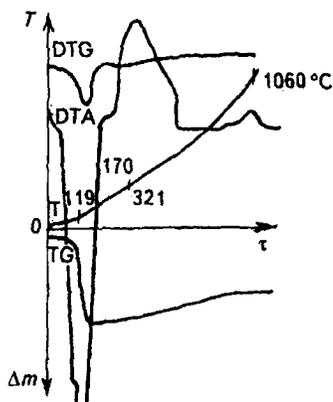


Рис. 1. Дериватограмма гексагидрата сульфида бария

Сульфид бария растворяется в расплавах щелочей. При этом происходит их гидролиз.

Кристаллический гексагидрат сульфида бария при нагревании, плавясь, растворяется в своей кристаллизационной воде (рис. 1)*, теряя по достижении 119 °С одну, а при 170 °С – остальные 5 молекул кристаллизационной воды. При температуре около 321 °С начинает окисляться кислородом воздуха;

процесс окисления заканчивается при 1060 °С полным переходом сульфида бария в сульфат бария.

Сульфид бария, особенно в кристаллическом виде, при хранении в открытом сосуде, поглощая диоксид углерода воздуха, постепенно превращается в карбонат; при этом выделяется сероводород:



К воздействию кислорода воздуха сульфид бария довольно устойчив и практически не видоизменяется даже при пропуске кислорода через раствор BaS в течение нескольких часов. Однако при длительном хранении сульфид бария под воздействием кислорода воздуха частично, через сульфит, переходит в тиосульфат и сульфат бария. При прокаливании с углеродом BaS превращается в карбид бария с выделением элементной серы.

* *Дериватограммы* – экспериментальные кривые, полученные различными методами термического и термогравиметрического анализа:

DTA – дифференциальный термический анализ. При соблюдении условий постоянства эксперимента термограммы дают четкую характеристику минерала или отдельных химических соединений. По термограмме можно судить о количестве выделяющегося тепла и скорости этого процесса. Метод применяется для определения кинетических и термодинамических параметров фазовых превращений и химических реакций;

TG – термогравиметрия, метод исследования, при котором по изменению массы нагреваемого вещества в зависимости от температуры или времени судят о его превращениях и составе промежуточных соединений. При изотермической TG получают кривые “потери массы (в %) – время выдерживания” при постоянных, заранее заданных температурах. Взвешивание производят до постоянной массы при каждой температуре;

DTG – дериватный термогравиметрический метод, в котором записывают производную от TG-кривой, показывающую скорость изменения массы вещества при нагревании;

T – кривая изменения температуры.

При взаимодействии сульфида бария с разбавленными кислотами выделяется сероводород, а при нагревании с концентрированными кислотами – сера и диоксид серы.

1.2.2. Применение

Сульфид бария очень давно применяется для производства инсектофунгицидов – полисульфидов бария (ди-, три- и тетра-сульфидов) кипячением его водных растворов (или карбоната бария) с элементарной серой. Наиболее широко использовали сульфид бария в химии – для получения чистого сероводорода (для аналитических целей), а также в парфюмерии – при приготовлении препаратов для удаления волос.

В настоящее время сульфид бария служит полуфабрикатом при производстве широко применяемых в промышленности солей бария (хлорида, карбоната, сульфата и нитрата), а также оксида бария. Другим, менее значительным потребителем сульфида бария является производство люминофоров.

Установлено наличие у сульфида бария депрессирующих, пеногасящих и коагулирующих свойств, что позволяет рассматривать его не только как заменитель сульфида натрия в процессе флотации, но и как новый флотационный реагент со специфическими свойствами.

В зависимости от потребления сульфида бария производство его в разных странах колеблется от нескольких тысяч до сотен тысяч тонн в год.

К выпускаемому отечественной промышленностью сульфиду бария реактивной квалификации предъявляются следующие требования: содержание шестиводного продукта – не менее 90%; веществ, окисляемых иодом (в пересчете на тиосульфат бария), – не более 2%, мышьяка – не более 0,00015%.

1.2.3. Сырье для производства сульфида бария

Основным сырьем для получения сульфида бария служит баритовый концентрат (в некоторых странах в качестве барийсодержащего сырья применяют также витерит), а вспомогательными – уголь, кокс, водород или углеродсодержащие газы (природный газ, оксид углерода, водяной или генераторный газ и др.).

Баритовый концентрат является продуктом флотации природного минерала – барита (тяжелого шпата).

Баритовый концентрат при нагревании до 1000 °С не претерпевает заметных изменений. По достижении температуры 300 °С начинается потеря его массы, которая продолжается до 848 °С.

Очевидно, это связано с частичным разложением содержащихся в концентрате карбонатов и гидрокарбонатов.

Баритовый концентрат используется для производства соединений бария (27,3% общего потребления), а также для получения белого пигмента – литопона (30%), лаков, красок и наполнителя – микробарита (1,7%). Однако основными потребителями баритового концентрата в настоящее время остаются производство молотого отбеленного барита, нефтяная и газовая промышленности.

Объем производства баритового концентрата во многих странах исчисляется сотнями тысяч тонн в год; что обусловлено объемом выпуска соединений бария.

Основные месторождения барита в России находятся на Урале и в Восточной Сибири, а в США сосредоточены в штатах Невада, Миссури, Аляска, Монтана и др. Кроме того, США импортируют барит из Перу, Ирландии, Мексики, Турции, Канады, Таиланда, Марокко, Чили, Греции и Китая. Значительные количества барита добываются в Бельгии, Бразилии, Индии, Индонезии, Иране, Саудовской Аравии, Боливии, Нигерии, Исландии и Таиланде.

Баритовый концентрат получают из баритовой руды флотацией с применением жидкого стекла в качестве депрессора пустой породы и окисленного рисайкла (OP-100) в качестве вспенивателя-коллектора. Степень извлечения барита из породы на существующих обогатительных фабриках составляет 55–59%. На баритовую флотацию (рис. 2) поступают хвосты цинковой флотации, содержащие около 15–18% барита, незначительное количество соединений тяжелых металлов и остатки флотационных реагентов (ксантогенат калия, бутиловый спирт, сульфаты цинка и меди, сульфид натрия и др.) в растворе.

Хвосты цинковой флотации, содержащие 25–30% твердого вещества, классифицируют в гидроциклонах диаметром 0,35 м. Суспензия из гидроциклонов поступает в два сгустителя диаметром 9 м. Слив со сгустителей, содержащий 11–17% твердого вещества, направляют на шламовую флотацию.

Продукт из нижней части сгустителей (25–30% твердого вещества) и пески из гидроциклонов объединяют и как обесшламленный материал (содержание твердого вещества 30–34%) направляют на флотацию, где он разделяется на два равных потока, поступающих в две идентичные флотационные секции, каждая из которых представлена семью флотокамерами типа М-6 основной флотации и шестью камерами контрольной флотации. Пенный продукт после контрольной флотации поступает на начало основной флотации, а пенный продукт после основной флотации – на перечистку. Предусмотрено две перечистки “чернового” баритового концентрата. Пенный продукт первой перечистки направляется на вторую перечистку, а пенный продукт второй перечистки является баритовым концентратом, содержащим около 10% влаги. Температура пульпы на всех операциях поддерживается в пределах 22–24 °С.

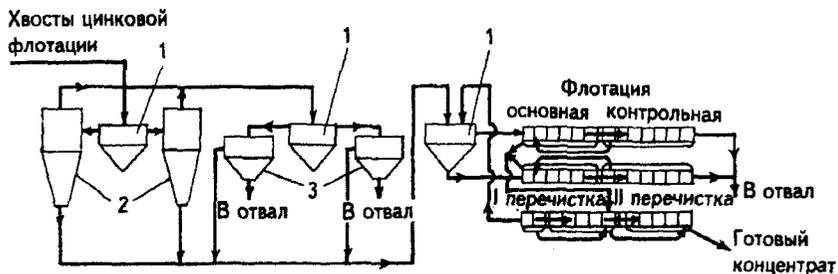


Рис. 2. Технологическая схема флотационного обогащения баритового концентрата:

1 - ступители; 2 - гидроциклоны; 3 - отстойники

Разработан способ обогащения баритового концентрата соляной кислотой, определены оптимальные режимы процесса удаления карбонатов кальция и магния, а также полоторных оксидов. Этот способ позволяет получить баритовый концентрат, удовлетворяющий требованиям процесса восстановительного обжига для получения сульфида бария.

Существуют методы очистки барита и баритового концентрата от фторида кальция, полоторных оксидов и карбонатов.

К качеству выпускаемого отечественной промышленностью баритового концентрата (сорта высший, I, II, III) предъявляются довольно высокие требования (ГОСТ 4682):

Показатель	Высший	I	II	III
Содержание*, %				
сульфата бария, не менее	95	90	85	80
влаги, не более:				
в баритовом концентрате	3	5	5	10
в молотом барите	1	1	2	-
кремнекислоты, не более	1,5	2,5	4	-
диоксида железа, не более	0,5	1,5	3	-
растворимых в воде солей, не более	0,3	1	1	1
Реакция водной вытяжки		Нейтральная		
Цвет (по шкале белого цвета), не выше следующих номеров	1	3	5	-

*В пересчете на сухое вещество.

Восстановители. Наиболее распространенным восстановителем в производстве сульфида бария является каменный уголь. Обычно применяют антрацит с большим содержанием углерода, малым содержанием летучих и влаги. При нагревании каменного угля с доступом воздуха по достижении 304 °С наблюдается потеря массы, что объясняется присутствием в нем легколетучих примесей, тогда как у угля спектральной чистоты потеря массы наблюдается лишь при 528 °С.

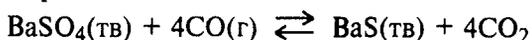
В последнее время в качестве восстановителей при получении BaS стали широко применять кокс и природный газ. Последний более перспективен, так как обеспечивает получение плава сульфида бария с высоким содержанием основного вещества.

1.2.4. Физико-химические основы получения сульфида бария из сульфата бария

Сульфид бария в производственных условиях получают исключительно восстановлением сульфата бария углеродом, углеродом или водородсодержащими газами по следующим суммарным уравнениям:



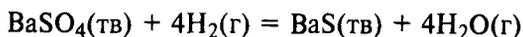
Равновесие реакции



в отсутствие свободного углерода сильно сдвинуто в сторону образования сульфида даже при высоких температурах. Установлено, что при температуре 1200 °С в равновесной газовой смеси содержится 91% CO₂. Константа равновесия реакции при этом составит:

$$\lg K_p = \lg(P_{4\text{CO}_2} : P_{4\text{CO}}) = -7690^{-1} + 1,2.$$

Для реакции



в интервале температур 800–1000 °С установлено, что $K_p = 5,447 + 697,51^{-1}$.

Расчитанное по методике Киссинжера и Сельмези значение энергии активации для реакции сульфата бария с оксидом углерода равно 346 кДж/моль.

Степень восстановления сульфата бария заметно повышается с ростом температуры (рис. 3). На ход реакции влияет также исходное соотношение сульфата бария и углерода и наличие газовой фазы. Образовавшийся диоксид углерода при температурах реакции может восстанавливаться исходным углеродом до СО, который, в свою очередь, снова вступает в реакцию с сульфатом бария. При постоянном увеличении концентрации газов скорость реакции снижается.

При восстановлении сульфата бария водородом (рис. 4) скорость реакции вначале постоянна. При этом она значительно

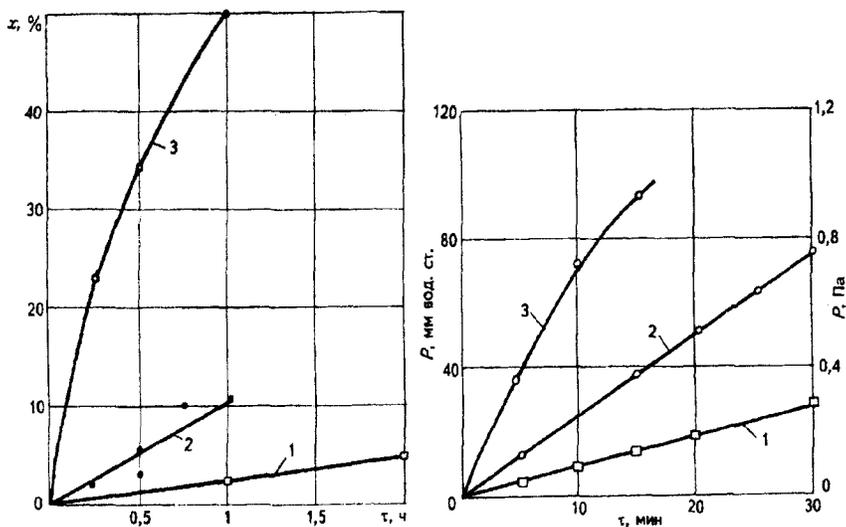


Рис. 3. Изменение степени восстановления x сульфата бария во времени при различных температурах:
1 - 800; 2 - 850; 3 - 900 °C

Рис. 4. Изменение давления водорода в результате реакции $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2$ при различных температурах:
1 - 712; 2 - 753; 3 - 815 °C

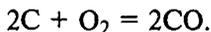
выше, чем скорость реакции между сульфатом бария и углеродом.

Степень процесса восстановления сульфата бария смесью пропана и бутана с воздухом растет с повышением температуры. При 1300 °C в течение 30 мин в BaS переходит 97,8% исходного BaSO_4 . Степень перехода сульфата бария в сульфид при использовании смеси пропан-бутановой фракции с водяным паром ниже и составляет при этих условиях 93,2%. Динамику процесса отражают приведенные ниже данные:

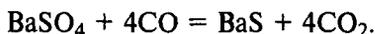
Восстановитель	Температура, °C			
	1000	1100	1200	1300
Пропан-бутан в смеси с водяным паром	6,5	16,7	43,7	93,2
Пропан-бутан в смеси с воздухом	16,1	34,0	71,2	97,8

Для изучения процесса восстановления сульфата бария был применен дериватографический метод. Испытанию подвергалась смесь, состоящая из одной части сульфата бария марки чда и четырех частей угля спектральной чистоты. Дифференциально-термогравиметрические кривые (рис. 5) показали, что реакция между сульфатом бария и углеродом идет в две стадии.

Первая стадия начинается при температуре 565 °С и продолжается до 896 °С, после чего начинается вторая стадия. Первая стадия является экзотермической, а вторая эндотермической (кривая DTA). Для второй стадии характерна большая скорость убыли массы (кривая DTG). Экзотермичность первой стадии процесса при одновременной убыли массы можно объяснить тем, что происходит окисление исходного углерода:

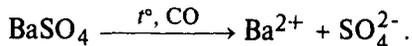


На второй стадии происходит восстановление сульфата бария образующимся оксидом углерода по следующему суммарному уравнению:

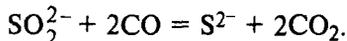
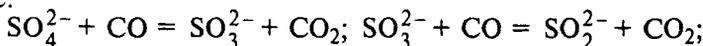


Изучение ИК- и КР-спектров молекулы $BaSO_4$, подтвержденное рентгенограммами (рис. 6, 7), показало существенную деформацию кристаллической решетки сульфата бария при повышенной температуре. При этом тетраэдрически расположенные вокруг атома серы атомы кислорода равноценны и находятся на одинаковом расстоянии от него.

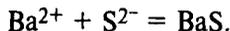
Сульфат бария в восстановительной атмосфере диссоциирует по уравнению



Образующийся при этом сульфат-ион переходит в серу по схеме:

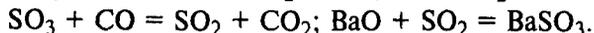
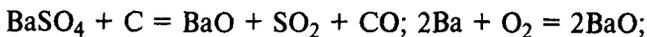


Сера в парообразном состоянии взаимодействует с ионом бария:



В зависимости от условий проведения процесса восстановления могут протекать и другие побочные реакции.

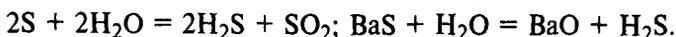
При недостатке углерода возможны следующие реакции:



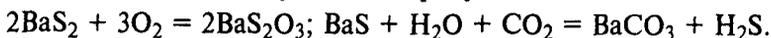
При избытке углерода:



При повышенной влажности исходных реагентов:



При охлаждении полученного продукта:



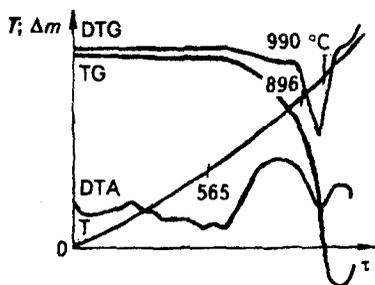


Рис. 5

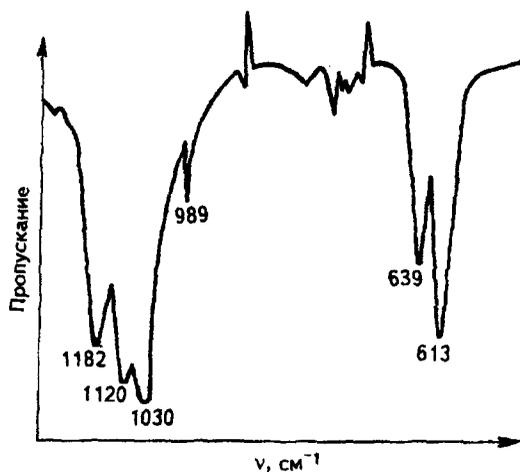


Рис. 6

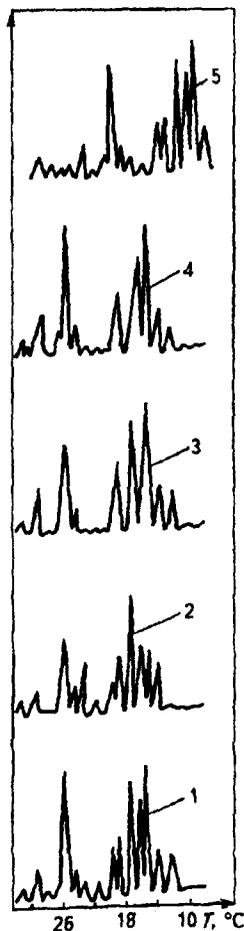


Рис. 7

Рис. 5. Дериватограмма смеси $\text{BaSO}_4 + 4\text{C}$ (сп.ч)

Рис. 6. ИК-спектр свежеосажденного сульфата бария

Рис. 7. Рентгенограммы сульфата бария при различных температурах:
1 - 950; 2 - 1000; 3 - 1050; 4 - 1100; 5 - 1150 °C

Была проведена также серия экспериментов, в которой восстановителем сульфата бария служила смесь пропан-бутан. Эксперименты проводились в лабораторной печи "КС" при 1000, 1100, 1200 и 1300 °C при избытке и недостатке воздуха по сравнению со стехиометрическим. Результаты экспериментов (рис.

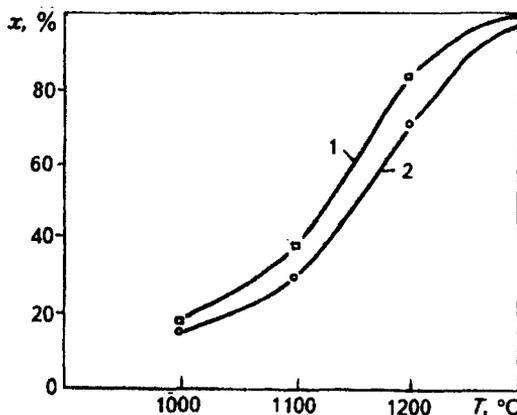


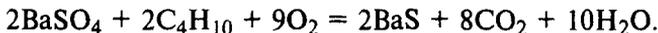
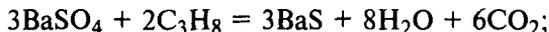
Рис. 8. Зависимость степени восстановления сульфата бария от температуры при различных соотношениях восстановителя и воздуха:

1 – восстановление смесью углеводородных газов и воздуха; 2 – восстановление углеводородным газом

8) показали, что при недостатке воздуха для полного сжигания исходной смеси пропан–бутан, а также при “низких” температурах (1000–1100 °C) содержащийся в смеси углерод не вступает в какую-либо реакцию. Он остается в составе образующегося плава сульфида бария, а процесс восстановления сульфата бария протекает за счет водорода. Очевидно, в данном случае процесс восстановления сульфата идет по следующей схеме:



Во втором случае, т. е. при избытке кислорода и высокой температуре, процесс образования сульфида бария протекает следующим образом:



В этом случае в реакции участвуют и углерод, и водород, так как создаются подходящие условия для окисления содержащегося в смеси углерода до его оксида.

Процесс восстановления барита или баритового концентрата отличается от реакции восстановления сульфата бария тем, что в баритовом сырье содержится ряд примесей (CaSO_4 , SrSO_4 , BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и др.), по-разному влияющих на ход процесса восстановления.

При восстановлении природных баритов, в состав которых входит карбонат бария, целесообразно в шихту вводить сульфат

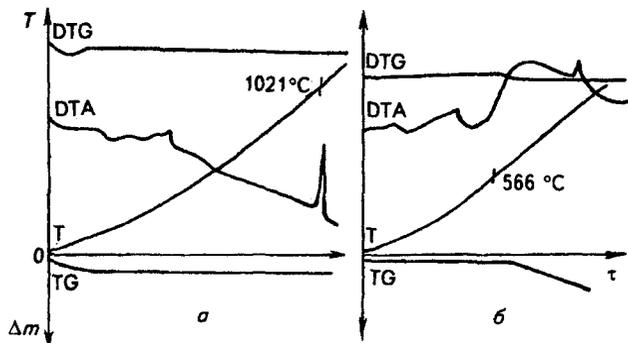


Рис. 9. Дериватограммы диоксида кремния (а) и его смеси с углеродом (б)

кальция, повышая таким образом содержание в сырье серы, что способствует переводу карбоната бария в сульфид бария. За счет этого увеличивается выход водорастворимых соединений бария в получаемом плаве.

Диоксид кремния с ростом температуры до 1021 °С претерпевает аллотропическое изменение (рис. 9, а), при этом выделяется тепло, а в смеси с углеродом (рис. 9, б) восстанавливается. До 1100 °С сульфат бария и диоксид кремния не взаимодействуют (рис. 10, а). Реакция между сульфатом бария и углеродом (углем) в присутствии диоксида кремния (рис. 10, б) начинается при температуре 1005 °С, т. е. значительно позже, чем в случае смеси сульфата бария с углем. Основная реакция – восстановление сульфата бария до его сульфида – происходит в интервале 1101–1200 °С.

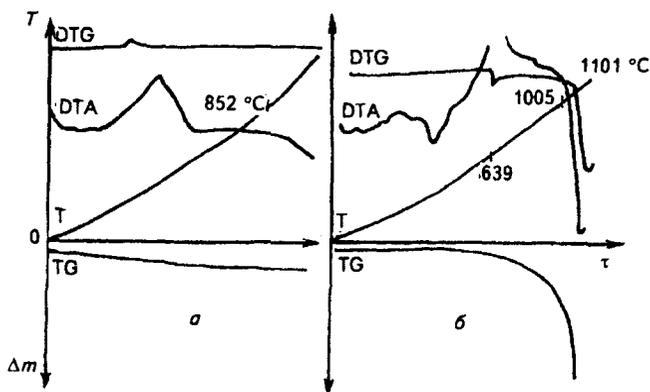


Рис. 10. Дериватограммы смеси сульфата бария с углеродом (а) и сульфата бария и углерода в присутствии диоксида кремния (б)

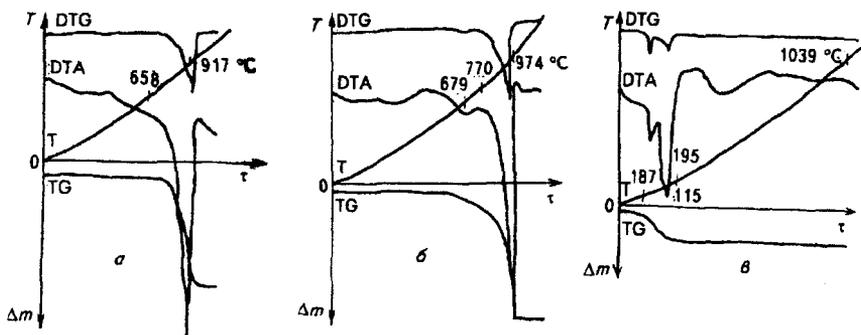
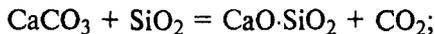


Рис. 11. Дериватограммы смеси карбоната кальция с диоксидом кремния (а), карбоната кальция (б) и смеси сульфата кальция с диоксидом кремния (в)

Разложение карбоната кальция в присутствии примеси – диоксида кремния (рис. 11, а) – начинается значительно раньше, чем разложение карбоната кальция без примесей (рис. 11, б). Начальные температуры разложения соответственно составляют 318 и 658 °С. Однако процесс диссоциации карбоната кальция в присутствии диоксида кремния заканчивается при значительно более высоких температурах – только при 974 °С, а чистого CaCO_3 – при 917 °С. Реакция между сульфатом бария и диоксидом кремния (рис. 11, в) начинается при температуре 1039 °С. Реакции разложения карбоната и сульфата кальция протекают следующим образом:



Таким образом, содержащиеся в исходном баритовом концентрате карбонат и сульфат кальция реагируют с диоксидом кремния активнее, чем сульфат бария, что обуславливает снижение потерь исходного барийсодержащего сырья. Однако обычно содержание сульфата и карбоната кальция в исходном баритовом концентрате значительно ниже, чем диоксида кремния, и непрореагировавший диоксид кремния при температуре выше 1100 °С взаимодействует с сульфатом бария по уравнению



Следовательно, содержание в исходном баритовом концентрате определенных количеств сульфатов и карбонатов кальция полезно, так как они связывают (“нейтрализуют”) вредную примесь – диоксид кремния.

Оксид железа при нагревании не претерпевает особых изменений (рис. 12, а). При прокаливании с углеродом (рис. 20, б)

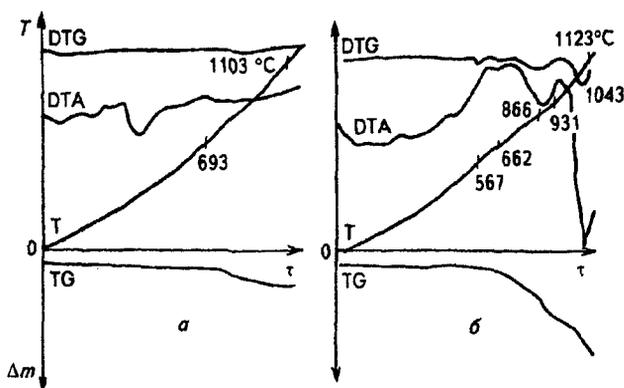


Рис. 12. Дериватограммы оксида железа (а) и смеси оксида железа с углеродом (б)

он восстанавливается сначала до оксида железа(II,III) Fe_3O_4 (в интервале 567–931 °С), а начиная с 1043 °С – до металлического железа. При нагревании смеси оксида железа с карбонатом кальция (рис. 13) последний при 662 °С начинает диссоциировать. Процесс заканчивается при 882 °С, а при температуре 902 °С образуется соединение типа $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Диссоциация же сульфата кальция в присутствии оксида железа до 1145 °С практически не происходит. При термообработке смеси сульфата бария и угля с оксидом железа (рис. 14) последний восстанавливается до FeO (890 °С), в то время как основной процесс – восстановление сульфата бария до его сульфида – протекает при

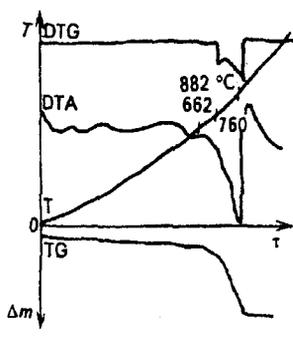


Рис. 13

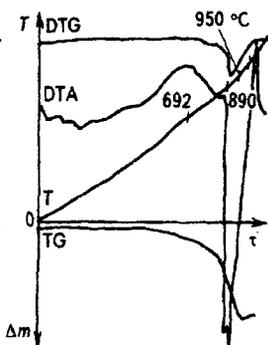


Рис. 14

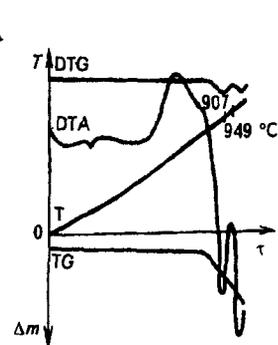


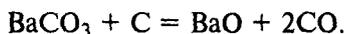
Рис. 15

Рис. 13. Дериватограмма смеси оксида железа с карбонатом кальция

Рис. 14. Дериватограмма смеси сульфата бария и угля с оксидом железа

Рис. 15. Дериватограмма смеси сульфата бария и угля с карбонатом кальция

950 °С. Карбонат бария в присутствии угля и диоксида железа при температуре 1023 °С диссоциирует по схеме



При более высокой температуре образующаяся соль бария реагирует с диоксидом железа с образованием $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

При термообработке смеси сульфата бария и угля с карбонатом кальция (рис. 15) последний диссоциирует при температуре 907 °С, а при 949 °С начинается восстановление исходного сульфата бария.

Следовательно, примеси CaCO_3 , CaSO_4 , Fe_2O_3 , SiO_2 являются балластом, и в их присутствии основная реакция – восстановление сульфата бария углем – протекает при более высоких температурах.

Для более полного удаления вредных примесей предлагается проводить восстановительный обжиг барита в печах псевдооживленного слоя в присутствии оксида углерода с добавлением сульфата кальция.

1.2.5. Способы получения сульфида бария

Способы получения сульфида бария различаются типом применяемых восстановительных печей и восстановителей. Одним из самых распространенных способов в настоящее время является получение сульфида бария восстановлением баритового концентрата каменным углем или коксом в барабанных вращающихся печах (рис. 16).

Высушенный в барабанных вращающихся сушилках 1 баритовый концентрат через бункер 2 и автоматические весодозаторы 3 поступает в шнековые смесители 4, где смешивается с коксом. Приготовленная шихта, состоящая из 78–80% баритового концентрата и 20–22% кокса, через дозатор 5 и бункер 2 подается в восстановительную барабанную вращающуюся печь (наружный диаметр 2,2 м, внутренний 1,7 м, рабочий объем 50 м³, поверхность 110 м²). Печь установлена под углом 2° в сторону выхода материала. Частота вращения печи составляет 0,16–0,64 об/мин. В печь подают 2,25 т шихты (1,7 т BaSO_4) в час.

В состав баритового концентрата входят (в %): 93–94 – BaSO_4 , 3–4 – SiO_2 , 0,2–0,3 – CaO , 0,2–0,3 – R_2O_3 и 0,2–0,5 – влаги, а также примеси Sr, Ba и др. Кокс зольностью 12–14% содержит 4–5% легколетучих и 12–14% влаги. В качестве технологического топлива используют природный газ, сжигаемый с помощью инжекционной горелки.

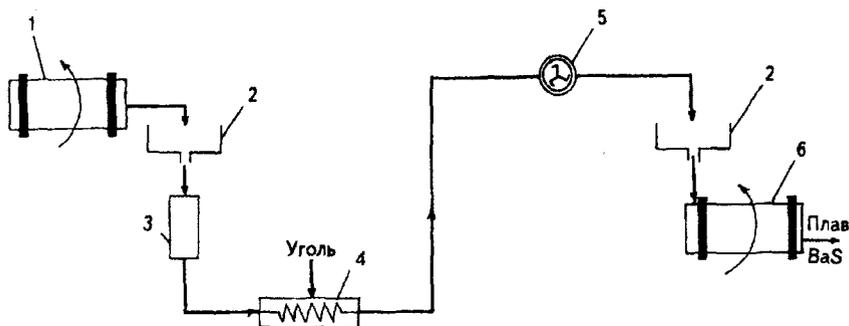


Рис. 16. Технологическая схема получения плава сульфида бария в барабанных вращающихся печах:

1 - вращающаяся сушилка; 2 - бункеры; 3 - автоматические весы-дозаторы; 4 - смеситель; 5 - дозатор; 6 - вращающаяся печь

Степень заполнения печи колеблется от 6 до 9%. Температуру в передней части печи поддерживают в пределах 1050–1150 °С. Чтобы обеспечить нормальный режим восстановления исходного баритового концентрата, необходимо увеличить зону восстановительного пламени. Оптимальная температура в восстановительной зоне определяется химическим составом баритового концентрата и должна поддерживаться возможно более равномерной, поскольку при повышении температуры может произойти спекание продукта и снижение выхода водорастворимого бария, а при понижении температуры – уменьшение скорости восстановления баритового концентрата и карбонизация сульфида бария. При нормальном режиме восстановления продукт на выходе из печи содержит 60–75% водорастворимого и 17–20% кислоторастворимого бария (в пересчете на BaS), степень восстановления достигает 95%, в среднем она находится на уровне 92%.

Процесс восстановления баритового концентрата углем в барабанных вращающихся печах состоит из трех стадий: 1) сушка и смешение шихты; 2) нагревание шихты; 3) восстановление баритового концентрата.

Нагрузка печи по концентрату составляет 15–18 кг/(м²·ч).

Горячий плав из печи по течке поступает в шнек, где “гасится” промывочными водами, и далее в шаровую мельницу мокрого помола. Сульфид бария выходит из печи в виде хорошо окатанных и уплотненных шарообразных гранул размером от 2 до 15 мм. При нарушении режима плавки гранулы могут увеличиться до 100 мм. В процессе восстановления баритового концентрата в барабанных вращающихся печах материал расположен в нем концентрическими слоями. Мелкая фракция, всегда

находящаяся в ядре движущегося материала, оказывается необожженной.

Отходящие газы предварительно очищают от пыли в пылеосадительной камере – циклоне-теплообменнике, а затем более полно – в батарейном циклоне. Разрежение в печи, запечных устройствах и коммуникациях создается хвостовым вентилятором. Температуру печных газов снижают в циклонном теплообменнике, охлаждаемом водой, или путем разбавления их холодным воздухом.

Отходящие газы содержат 22–24% диоксида углерода, 4–5% кислорода, 0,4–0,5% оксида углерода и до 0,2% диоксида серы. Значительная концентрация в них кислорода объясняется подсосом воздуха через лабиринтное уплотнение и загрузочную камеру. Разрежение в передней части печи равно 20–30 Па (2–3 мм вод. ст.), в пылеосадительной камере – 80–100 Па (8–10 мм вод. ст.).

Эффективное использование пылеулавливающих устройств печей зависит как от химического, так и от гранулометрического состава баритового концентрата, поэтому шихту предварительно гранулируют. В качестве связывающих компонентов применяют алюминаты или силикаты натрия, каменноугольный пек и сульфитно-спиртовую барду. В случае применения сульфитно-спиртовой барды получают довольно прочные гранулы смеси баритового концентрата с коксом.

Промышленные испытания показали, что при расходе 40–50 кг сульфитно-спиртовой барды на 1 т шихты образующиеся гранулы не разрушаются в процессе их сушки. В печи они также практически не разрушаются, их средний диаметр уменьшается не более, чем на 10%.

Сравнение работы барабанной вращающейся печи на гранулированной и негранулированной шихте показывает, что в первом случае ее производительность повышается на 15–20%. Предварительная грануляция шихты обуславливает также резкое улучшение качества получаемого плава. Состав и степень восстановления трех образцов (А, Б, В) плава сульфида бария (в %), полученного из гранулированной шихты, приведены ниже:

Компоненты	А	Б	В
Сульфид бария:			
водорастворимый	57,5	64,3	61,5
кислоторастворимый	21,8	18,7	20,0
Сульфат бария	1,8	1,9	3,1
Диоксид кремния	5,7	5,1	5,3
Оксид кальция	3,3	3,2	3,3
Оксид магния	2,6	2,3	2,0
Полуторные оксиды	5,4	4,8	5,0
Степень восстановления, %	98,3	98,4	97,1

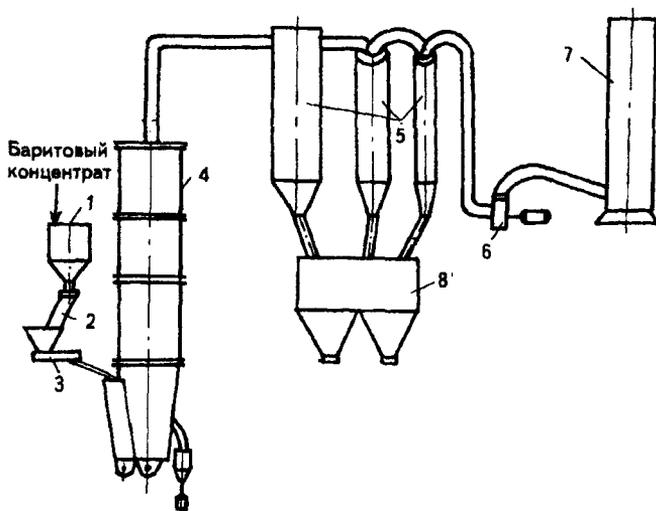


Рис. 17. Технологическая схема восстановления гранулированного баритового концентрата в кипящем слое:

1 - бункер; 2 - автоматические весы; 3 - тарельчатый гранулятор; 4 - печь кипящего слоя; 5 - циклоны; 6 - вентилятор; 7 - заводская труба; 8 - сборники плав сульфида бария

По данным теплотехнических расчетов при работе на гранулированной шихте (I) происходит более рациональное распределение тепла (в %), чем при работе на негранулированной шихте (II):

Статья расхода	I	II
Восстановление сульфата бария	40	31
Испарение и перегрев воды	8	4
Потери:		
с отходящими газами*	12	36
в окружающую среду (излучение)	20	15
с расплавленным плавом	14	10
в результате неполного сгорания	6	4
Итого	100	100

*Температура отходящих газов при работе на гранулированной шихте вдвое ниже.

Таким образом, восстановление гранулированной шихты имеет следующие преимущества по сравнению с негранулированной: унос пыли снижается с 10 до 0,6–0,7%; температура отходящих газов понижается с 700–750 до 300–350 °С; степень восстановления повышается с 92 до 98%; производительность печи возрастает на 15–20%. В результате значительно снижается стоимость восстановления баритового концентрата.

Значительный интерес представляет восстановление баритового концентрата газовыми восстановителями, особенно природным газом и продуктами неполного его сгорания (рис. 17). При этом получается плав сульфида бария, не содержащий угля и золы.

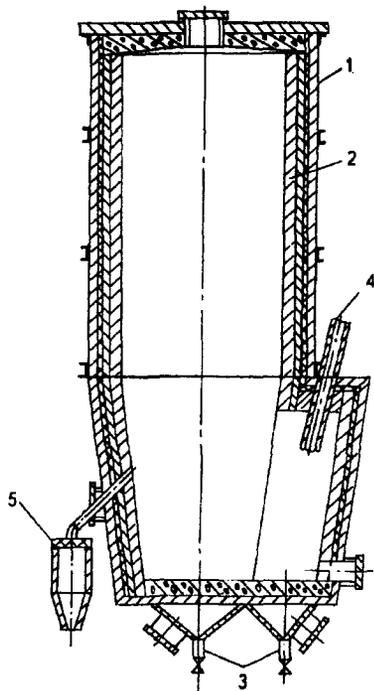


Рис. 18. Печь кипящего слоя для восстановления баритового концентрата:

1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – форсунки; 4 – загрузочное устройство; 5 – разгрузочное устройство

Сухой баритовый концентрат из бункера 1 через автоматические весы (2) подают в тарельчатый гранулятор 3. Гранулы баритового концентрата тарельчатым питателем загружают в форкамеру печи кипящего слоя, где подогревают поступающими через форсунки в нижней части печи продуктами неполного сгорания природного газа. Температуру в печи поддерживают в пределах 900–1000 °С.

Печь кипящего слоя (рис. 18) представляет собой полый цилиндр с конической нижней частью 1. Печь футерована огнеупорным кирпичом 2. В нижней

части печи и форкамеры в шахматном порядке расположены форсунки 3. Печь имеет загрузочное 4 и разгрузочное 5 устройства.

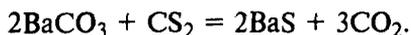
Подогретый баритовый концентрат “кипит” и восстанавливается продуктами неполного сгорания природного газа. Восстановление (в случае периодического процесса) протекает в течение 50–60 мин. Получающийся плав сульфида бария в виде гранул выгружают через разгрузочное устройство, расположенное на противоположном от форкамеры конце печи.

Отходящие газы, содержащие некоторое количество исходного баритового концентрата, поступают в пылеулавливающие устройства – циклоны, откуда дымососами через трубу выбрасываются в атмосферу. В необходимых случаях между дымососами и заводской трубой устанавливают теплообменники для охлаждения отходящих газов.

Выход сульфида бария в зависимости от качества исходного баритового концентрата составляет 85–98%. Степень восстановления не зависит от размера гранул крупностью до 5 мм и слегка понижается при их увеличении. Гранулометрические составы (в %) загружаемого в печь материала (I) и восстановленного продукта (II) различаются незначительно:

Фракция, мм	>5	5-3	3-2	2-1	1-0,5	<0,5
I	3,0	27,0	24,6	33,0	7,4	5,0
II	4,0	27,0	29,0	33,0	5,0	2,0

Среди других способов получения сульфида бария (в небольших объемах) можно отметить получение его из тонкоизмельченного карбоната бария (осажденного или природного) нагреванием его до 450 °С (светло-красное каление) в токе сульфида водорода или сероуглерода. При этом протекают следующие реакции:



Образующийся сульфид бария охлаждают в токе водорода.

Может быть применен и способ восстановления сульфата бария серой по уравнению



Однако эти способы не нашли промышленного применения, так как во всех случаях указанные реакции сопровождаются побочными процессами (образование полисульфидов) и не проходят до конца.

При получении плава в барабанных вращающихся печах расходы на баритовый концентрат составляют более 70% всех затрат. С применением печи кипящего слоя при работе на коксе эти расходы снижаются примерно на 5%. Применение в качестве восстановителя природного газа или продуктов его неполного сгорания позволило снизить затраты на получение баритового концентрата в печах КС до ≈65%. Расход электроэнергии, заработной платы (со всеми начислениями), амортизационные и цеховые расходы при всех методах производства остаются примерно одинаковыми.

Глава 1.3

ХЛОРИД БАРИЯ

1.3.1. Свойства

Хлорид бария кристаллизуется из водных растворов с двумя молекулами воды в виде бесцветных кристаллов моноклинической системы плотностью 3,05 г/см³. Плотность безводной соли 3,86 г/см³. Кристаллы имеют неприятный горький вкус, устойчивы на воздухе. При нагревании (рис. 19) до 120 °С хлорид бария теряет первую молекулу кристаллизационной воды,

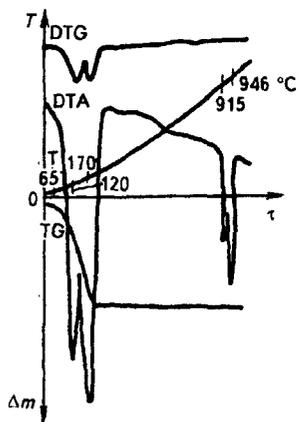


Рис. 19. Дериватограмма дигидрата хлорида бария

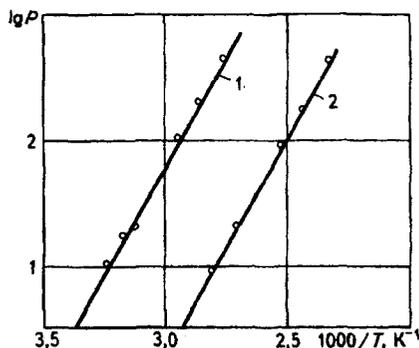


Рис. 20. Зависимость изменения давления диссоциации $\lg P$ от температуры для процесса обезвоживания $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

1 - переход $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; 2 - переход $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

при 170 °С обезвоживается полностью. Безводная соль в интервале температур 915–946 °С, плавясь, претерпевает аллотропические изменения.

Зависимость изменения давления диссоциации от температуры в координатах $\lg P - 1000/T$ приведена на рис. 20.

Хлорид бария довольно хорошо растворяется в воде; максимальная его растворимость отмечена при 270 °С:

$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$	$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$
-1,2	5,3	20	36,2	125	62,6
-2,5	11,1	25	37,4	150	65,6
-4,3	17,6	30	38,7	175	68,2
-6,6	25,0	40	41,2	200	71,2
-7,7	28,4	50	43,7	250	84,8
-5	29,4	60	46,4	270	100,4
0	31,6	80	52,2	300	99,6
10	33,7	100	58,2	330	97,6
15	35,0	102	58,7		

Водные растворы хлорида бария с гидроксидом бария обладают хорошими буферными свойствами при pH от 13,62 до 13,82. При определенных режимах образуется соединение типа $\text{BaCl}(\text{OH})$.

Изучены условия взаимной растворимости хлорида бария с перхлоратом бария, хлоридами натрия и калия и с фторидом бария. Установлено, что в системе $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2$ образуется конгруэнтно плавящееся при 100 °С соединение состава 1:1, которое устойчиво вплоть до комнатной температуры. Система $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl}$ является эвтектической. В системе $\text{KCl} - \text{BaCl}_2$ образуется конгру-

Таблица 1. Требования к качеству технического хлорида бария 1 и 2 сортов, предъявляемые в различных странах (содержание компонентов в %)

Компонент	Россия, ГОСТ 742		Германия		Болгария		Польша			Япония	
	1	2	1	2	1	2	1	2	3	1	2
Основное вещество, не менее	96	95	97	97	95	94	95,5	95,5	94	98,5	98
Нерастворимый в воде осадок, не более	0,15	0,4	0,1	0,2	0,25	1	0,1	0,1	0,3	0,05	0,1
Прочие хлориды в пересчете на CaCl_2 , не более	0,3	0,8	-	-	0,6	-	0,5	0,7	-	-	-
Железо, не более	0,003	0,03	0,005	0,002	0,008	0,06	0,001	0,005	-	0,001	0,005
Сульфиды в пересчете на BaS , не более	0,1	-	-	-	0,5	-	0,1	0,3	-	-	-
Влага, не более	3,4	3,8	2,5	2,5	3,5	4,0	4,0	4,0	4,0	-	-
Реакция среды (кислотность)	Нейтральная		-	-	-	-	Нейтральная			-	-

энтно плавящееся соединение состава 1:1 с температурой плавления 658 °С.

При высоких температурах (900–1300 °С) хлорид бария плавится в смеси с ванадатом бария, не образуя с ним общего соединения.

Давление насыщенного пара хлорида бария при 1437 °С равно 722 Па (5,5 мм рт. ст.), а при 1315 °С – 200 Па (1,5 мм рт. ст.). Термодинамические характеристики хлорида бария приведены ниже:

Испарение

$$H_1^\circ, \text{ ккал/моль (кДж/моль)} \quad 61 \pm 5 (256 \pm 20,9)$$

$$S_1, \text{ энтроп. ед. [кДж/(К·моль)]} \quad 26 \pm 3 (109 \pm 12,6)$$

Сублимация, ккал/моль (кДж/моль)

$$H_1^\circ \quad 80 \pm 5 (336 \pm 20,9)$$

$$H_{238}^\circ \quad 68 \pm 5 (285 \pm 20,9)$$

Температура кипения, К

$$2450$$

Эквивалентная электропроводимость λ водных растворов хлорида бария различной концентрации c при 25 °С приведена ниже:

c , моль экв/л	0	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
λ , см/(Ом·моль экв)	139,98	135,96	134,34	128,02	123,94	119,09	111,48	105,19

Требования к выпускаемому промышленностью техническому кристаллическому хлориду бария в зависимости от условий его производства и областей применения приведены в табл. 1.

К качеству хлорида бария реактивной квалификации предъявляются более высокие требования (содержание компонентов в %). Ниже дано содержание компонентов в “химически чистом” (хч), “чистом для анализа” (чда) и “чистом” (ч) хлориде бария (в %):

Содержание	хч	чда	ч
Основное вещество, не менее	99,5	99,5	99,5
Примеси, не более:			
нерастворимые в воде вещества	0,005	0,01	0,02
азот (общий)	0,001	0,002	0,005
хлораты	0,005	0,01	0,02
железо	0,0001	0,0002	0,0005
тяжелые металлы	0,00025	0,001	0,001
кальций и стронций	0,05	0,1	0,2
калий и натрий	0,05	0,1	0,2

1.3.2. Применение

Основным потребителем (55–60%) хлорида бария до недавнего времени было сельское хозяйство, где он применялся в основном для борьбы со свекловичным долгоносиком, а также с различными листогрызущими вредителями садово-огородных культур. Для опрыскивания, которое обычно проводят в сухую жаркую погоду, применяли растворы с концентрацией от 1,5–3,0% (против вредителей плодовых культур) до 3–6% (против вредителей овощных культур).

В настоящее время хлорид бария применяют в нашей стране главным образом (примерно 95%) для производства других соединений бария (сульфата, карбоната, нитрата и гидроксида). Его используют также в электролитических закалочных печах в качестве покрытия, предотвращающего закаливаемый инструмент от окисления. Кроме того, хлорид бария применяют в лакокрасочной промышленности – для производства баритовой желтой (BaCrO_3), баритовой кассельской зелени (BaMnO_4), фарблака, крона; в промышленности стройматериалов – как добавку к составам для керамических изделий; в котельных – для очистки воды от сульфатов и карбонатов; в металлургии – для получения металлического бария.

1.3.3. Сырье для производства хлорида бария

Основным сырьем для получения хлорида бария служит баритовый концентрат, а вспомогательными – уголь, кокс, хлорид кальция, соляная (хлороводородная) кислота и хлорид цинка.

Баритовый концентрат был рассмотрен в разд. 1.2.3.

Хлорид кальция. Хлорид кальция из водных растворов кристаллизуется с двумя и шестью молекулами кристаллизационной воды. Продукт сильно гигроскопичен; при хранении на воздухе, поглощая его влагу, расплывается. Кристаллический гексагидрат хлорида кальция при 40 °С (рис. 21), плавясь, растворяется в своей кристаллизационной воде. Последнюю молекулу кристаллизационной воды он теряет при температуре 216 °С. Безводный продукт плавится при 755 °С, после чего наблюдается убыль в массе, что указывает на начало его разложения. Энергия активации процесса обезвоживания CaCl_2 равна 115,5 кДж/моль (26,66 ккал/моль).

В производстве хлорида бария применяют как твердый (плавленый, или безводный) хлорид кальция, так и его растворы. Растворы хлорида кальция получают в результате взаимодействия соляной кислоты и известняка (карбоната кальция), а также из хлормagneиевых растворов, обрабатывая их гашеной известью (гидроксидом кальция) и отделяя на фильтре гидроксид магния. Хлорид кальция получают также хлорированием оксида кальция или сульфата кальция в присутствии восстановителей при высоких температурах.

Основными продуктами, применяемыми в настоящее время для производства хлорида кальция, являются: дистиллерная жидкость, образующаяся в производстве кальцинированной соды по аммиачному способу при регенерации аммиака, а маточные растворы производства бертолетовой соли. Первые растворы содержат вредную для производства хлорида бария примесь хлорида натрия, вторые, – кроме того, хлорид калия.

Соляная кислота. Соляная кислота представляет собой водный раствор хлороводорода. Максимальное содержание HCl в кислоте составляет 39%, плотность такой кислоты 1,207 г/см³. При медленном нагревании по достижении 27 °С (рис. 22) из соляной

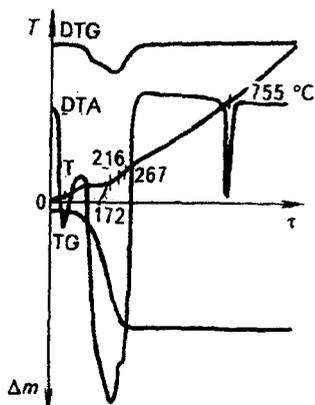


Рис. 21. Дериwатограмма гексагидрата хлорида кальция

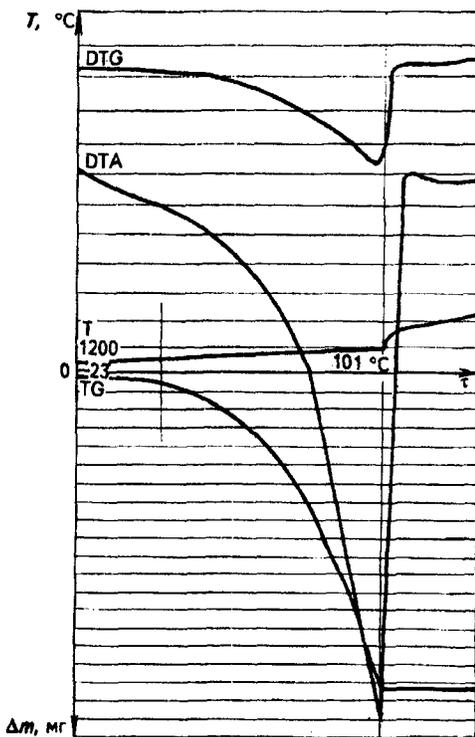
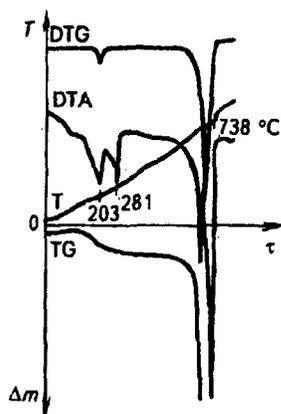


Рис. 22. Дериватограмма хлороводородной кислоты

Рис. 23. Дериватограмма кристаллического хлорида цинка



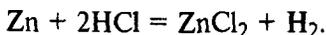
кислоты начинает выделяться хлороводород, при температуре 101 °С она полностью разлагается – улетучивается в виде паров воды и газа – хлороводорода.

Соляную кислоту в промышленности получают двумя способами: термообработкой смеси хлорида натрия с серной кислотой с последующей абсорбцией образующегося хлороводорода водой и в результате взаимодействия хлора с водородом по схеме



Во втором случае получается более концентрированная кислота. Однако рассмотренные способы теряют свое значение, так как в последние годы стали широко использовать соляную кислоту, образующуюся как отход в производстве органических продуктов.

Хлорид цинка. Хлорид цинка получают в производстве растворением металлического цинка или цинковых отходов в соляной кислоте:



Образующиеся растворы хлорида цинка очищают от примесей и упаривают. Продукт затаривают в железные барабаны. Хло-

рид цинка при медленном нагревании по достижении температуры 203 °С (рис. 23) начинает растворяться в своей воде и обезвоживается (характер пика при этой температуре указывает на наличие в продукте кристаллизационной воды). Безводный продукт плавится при 281 °С, после чего начинает разлагаться; процесс разложения заканчивается полностью при 738 °С.

1.3.4. Способы получения хлорида бария

Все существующие способы получения хлорида бария можно разделить на три группы: 1) из плава сульфида бария; 2) из плава хлорида бария и 3) из других кислоторастворимых соединений бария.

Получение плава сульфида бария было рассмотрено в гл. 1.2.

1.3.4.1. Получение плава хлорида бария

Решающей стадией производства хлорида бария является процесс получения его плава. Именно от умелого ведения этого процесса во многом зависят степень использования исходного барийсодержащего сырья и качество получаемого продукта.

В основу получения плава хлорида бария положен процесс термообработки смеси баритового концентрата (барита) и хлорида кальция (раствора или твердого) в присутствии восстановителя (уголь, кокс, углерод- или водородсодержащие газы). В настоящее время прокаливание исходной шихты в производственных условиях ведут исключительно в периодически действующих вращающихся горизонтальных барабанных печах. Корпус печи представляет собой полый цилиндр длиной 7 м, диаметром 3 м, с обоих концов имеющий сужения – горловины. Печь футерована огнеупорным кирпичом; толщина футеровки 0,25 м. Частота вращения печи составляет 1–2 об/мин. В средней части корпуса печи друг против друга расположены два люка – для загрузки шихты в начале и для слива плава в конце процесса.

В печь загружают 3,0–3,5 т баритового концентрата и угля, норма угля составляет 10–15% от массы барита. Затем закрывают загрузочный люк, приводят печь во вращение и включают в работу газовую горелку. После создания равномерной температуры по всему объему печи (через 4–5 оборотов печи) через заднюю ее горловину по трубе вводят растворы хлорида кальция, содержащие 800–900 г/л основного вещества. Растворы такой концентрации получают упариванием разбавленных растворов в вакуум-выпарных аппаратах или в аппаратах погружного горения.

Плавление смеси продолжается в течение 2,5–4,5 ч в зависимости от концентрации растворов хлорида кальция, поддержи-

ваемых в печи температуры и разряджения и от влажности шихты. В начале процесса происходит упаривание смеси и ее плавление. В этот период в печи устанавливают температуру 890–990 °С. После удаления влаги температуру повышают до 1000–1100 °С и поддерживают на таком уровне до конца процесса.

Затем печь останавливают, открывают люк и сливают плав хлорида бария по желобу в изложницы, представляющие собой корыта, изготовленные из котельного железа толщиной 10–16 мм, или на охлаждающую поверхность тонким слоем.

Состав, свойства и вид получаемого плава во многом определяются условиями проведения процесса прокалки. При переносе плава в печи, поддержании высокой температуры и при недостаточном избытке хлорида кальция получается плотный плав. В зависимости от качества исходного сырья и условий ведения процесса плав хлорида бария содержит (в %): 55–75 – хлорида бария; 0,5–5 – хлорида кальция; 0,1–2,5 – сульфата бария; до 0,5 – сульфида бария; около 7 – сульфида кальция; до 8 – непрореагировавшего угля, а также некоторое количество карбонатов и силикатов бария и других примесей. Выход хлорида бария достигает 98% от теоретического по отношению к исходному баритовому концентрату.

Получение плава хлорида бария является сложным процессом. Сложность его определяется не только многообразием реакций между основными компонентами исходной шихты, но и содержанием в них значительного количества примесей.

Был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих при получении плава хлорида бария, для которого, исходя из состава баритового концентрата, были приняты наиболее вероятные реакции:

1. $\text{BaSO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{BaCl}_2 + \text{CaSO}_4$;
2. $\text{BaSO}_4 + \text{CaCl}_2 + 4\text{CO} = \text{BaCl}_2 + \text{CaS} + 4\text{CO}_2$;
3. $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2$;
4. $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{Cl}_2$;
5. $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$;
6. $\text{CaSO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$;
7. $\text{CaCl}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 = \text{CaO} + \text{Cl}_2 + \text{CO}_2$;
8. $2\text{CaCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CaO} + 2\text{Cl}_2$;
9. $2\text{BaCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{BaO} + 2\text{Cl}_2$;
10. $\text{BaCl}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 = \text{BaO} + \text{Cl}_2 + \text{CO}_2$.

Данные анализа (рис. 24) показали, что процесс образования хлорида бария из барийсодержащего сырья термодинамически

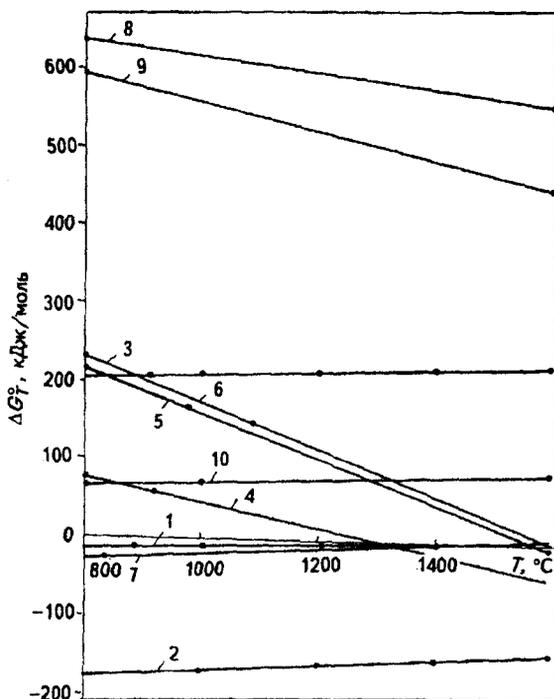
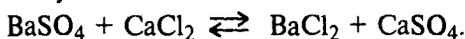


Рис. 24. Зависимость ΔG_T^0 от температуры для реакций 1–10 (цифры у прямых) более вероятен по второй реакции. Значение G_T^0 (энергия Гиббса) у второй реакции колеблется в пределах 140–174 кДж/моль. При 1600 °С у первой реакции наступает термодинамическое равновесие. Интересно отметить, что у обеих реакций с повышением температуры величина энергии Гиббса уменьшается. Сульфат кальция при высоких температурах реагирует с оксидом железа и диоксидом кремния. При 1300 °С с диоксидом кремния реагирует и хлорид кальция. Термодинамически устойчивыми остаются хлориды бария и кальция по отношению к кислороду, причем даже в присутствии восстановителя – оксида углерода.

Реакция между исходным сульфатом бария и хлоридом кальция протекает без участия восстановителей по следующей схеме:



Непосредственное извлечение хлорида бария в данном случае невозможно, так как в процессе выщелачивания плава происходит обратная реакция. Рекомендуется поэтому хлорид бария из смеси экстрагировать метанолом.

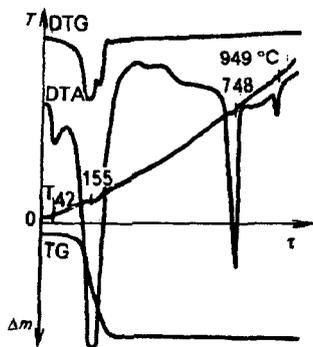


Рис. 25. Дериватограмма смеси сульфата бария с хлоридом кальция

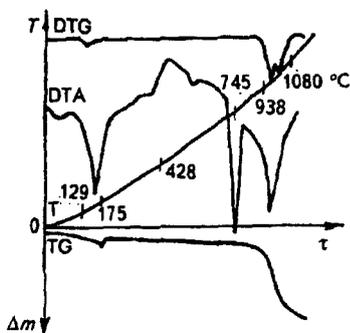
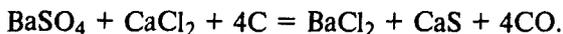
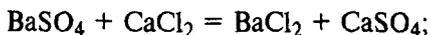


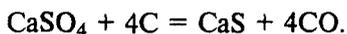
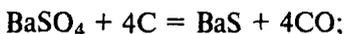
Рис. 26. Дериватограмма смеси сульфата бария и хлорида кальция с углем

Реакция между хлоридом кальция и сульфатом бария при нагревании их смеси протекает в интервале температур 155–216 °С (рис. 25), но не до конца. Наряду с хлоридом бария (пик при 949 °С) в смеси содержится и хлорид кальция (пик при 748 °С). Одновременное существование пиков хлоридов бария и кальция объясняется образованием твердого раствора, состоящего из сульфат-, кальций-, барий- и хлор-ионов.

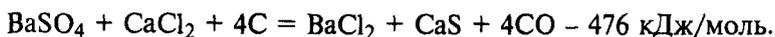
Смесь сульфата бария и хлорида кальция с углем (рис. 26), плавясь, растворяется в остаточной кристаллизационной воде хлорида кальция при 175 °С. При температуре 745 °С (что ниже, чем в случае чистого хлорида кальция) находящийся в смеси хлорид кальция плавится, после чего начинается основная реакция образования хлорида бария, которая заканчивается при температуре около 1100 °С. Процесс образования хлорида бария протекает по следующим уравнениям:



Следовательно, присутствующий в смеси углерод одновременно восстанавливает до сульфидов как исходный сульфат бария, так и образующийся по первому уравнению сульфат кальция:



Процесс образования хлорида бария протекает по суммарному уравнению



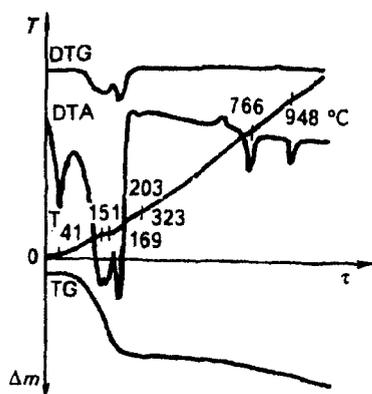


Рис. 27. Дериwаtограмма смеси сульфата бария и хлорида кальция с диоксидом кремния

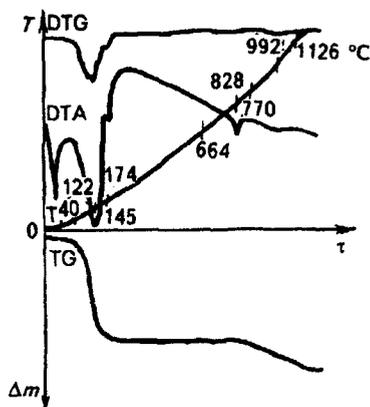


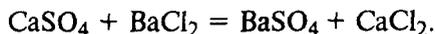
Рис. 28. Дериwаtограмма смеси сульфата бария и хлорида кальция с оксидом железа

Значение энергии активации реакции равно 580 кДж/моль.

Кроме рассмотренных реакций, протекающих между основными компонентами смеси, в процессе получения шлага хлорида бария проходят реакции с примесями. Установлено, что содержащийся в исходном баритовом концентрате диоксид кремния вызывает разложение хлорида кальция (рис. 27) при температурах 388 °С (без угля) и 488 °С (в присутствии угля). Однако данный процесс с образованием соединения типа $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ не заканчивается даже при 1000 °С, хотя пик при температуре 766 °С (рис. 28) указывает на заметное присутствие в смеси оксида кальция. В смеси с оксидом железа хлорид кальция, начиная с 664 °С, разлагается полностью с образованием при 1126 °С соединения типа $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Рассматриваемые примеси вызывают также диссоциацию образующегося хлорида бария. Разложение его в присутствии диоксида кремния начинается при 430 °С, а с оксидом железа – при 506 °С с образованием соединений типа $\text{Ba}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Однако процесс диссоциации в обоих случаях не доходит до конца даже при 1100 °С.

Содержащийся в исходном баритовом концентрате сульфат кальция реагирует с образующимся хлоридом бария:



Пик, наблюдаемый при 769 °С, указывает на образование хлорида бария, а незначительный двойной пик при температурах 972 и 978 °С – на наличие в смеси исходного хлорида каль-

ция. В данном случае реакция так же, как и в случае плавления смеси хлорида кальция с сульфатом бария, не проходит до конца. Кроме того, наблюдается взаимодействие между оксидом кальция и диоксидом кремния.

Одним из важнейших преимуществ рассмотренного способа получения плава хлорида бария является одностадийность процесса, а другое, немаловажное преимущество – возможность использования сырья относительно низкого качества. К недостаткам способа можно отнести как периодичность процесса, так и потерю серы, содержащейся в исходном баритовом концентрате, с образующимся сульфидом кальция.

С целью интенсификации процесса разложения баритового концентрата следует проводить процесс в пленке расплава компонентов шихты при высокой температуре (1300–1400 °С), непрерывно удаляя жидкую фазу из зоны реакции. По этому методу шихту с соотношением баритового концентрата, хлорида кальция и угля 1:0,56:0,18 непрерывно загружают в циклонную камеру. Обогрев производят продуктами сгорания природного газа. Температура воздуха, подаваемого на сжигание природного газа, 410–430 °С; расплав в виде пленки непрерывно удаляют из камеры. Суммарное время пребывания расплава в зоне реакции составляет 15–18 с. Температура отходящих газов 1450–1480 °С, а расплава в летке на выходе из циклонной камеры 1300–1330 °С. Содержание хлорида бария в пересчете на кристаллический дигидрат в среднем составляет 71,8%. При этом способе устраняются потери сульфидной серы со шламом благодаря тому, что 95% серы выделяется в газовую фазу в виде диоксида серы.

Существуют и другие способы получения плава хлорида бария. Так, предложен способ восстановительно-хлорирующего обжига баритового концентрата с использованием в качестве восстановителя природного и технологических горючих газов. Разработан также способ получения плава хлорида бария хлорированием баритовых концентратов в расплавленных хлоридах; наилучшим восстановителем в данном случае является металлургический кокс. Скорость хлорирования концентрата растет с повышением температуры: максимальный выход хлорида бария может быть получен при температуре около 900 °С. Уменьшение концентрации хлора до 33% не влияет на степень хлорирования, но приводит к увеличению коэффициента его использования.

1.3.4.2. Получение хлорида бария из плава сульфида бария

Существующие способы основаны на обработке плава сульфида бария различными хлоридами или газообразным хлором. Наиболее применимыми на практике являются солянокислотный,

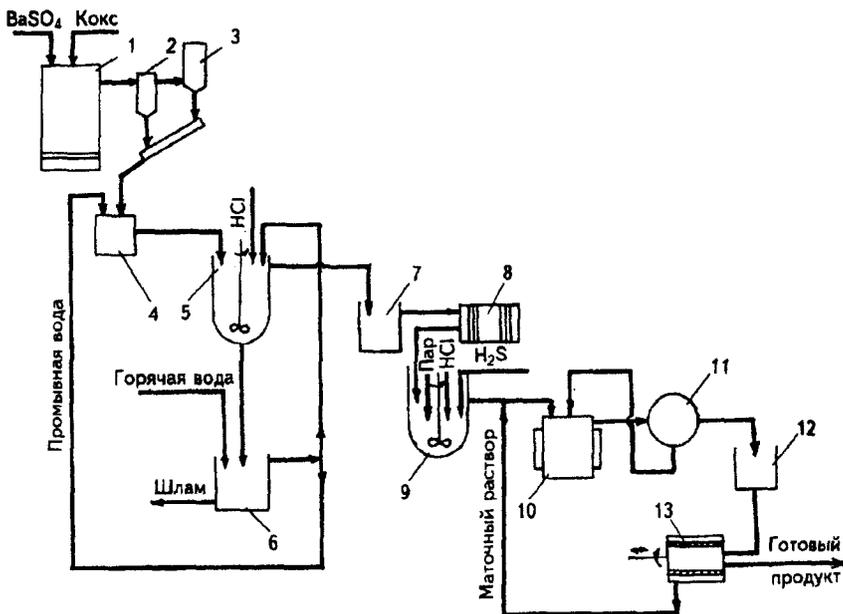


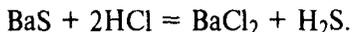
Рис. 29. Технология получения хлорида бария солянокислотным способом:

1 - печь КС; 2 - циклон; 3 - фильтр; 4 - шаровая мельница мокрого помола; 5 - реактор; 6 - промыватель шлама; 7 - сборник декантата; 8 - фильтр-пресс; 9 - резервуар для нейтрализации растворов; 10 - вакуум-выпарной аппарат; 11 - барабанный кристаллизатор; 12 - приемник кристаллического хлорида бария; 13 - центрифуга

хлормagneвий, хлорнатриевый, хлораммониевый и хлорный способы.

Солянокислотный способ. Для получения хлорида бария плав сульфида бария охлаждают, после чего размалывают в шаровых мельницах. При мокром размоле горячий плав из печи поступает непосредственно в мельницу, в которую подают также разбавленные растворы сульфида бария (рис. 29).

Полученная в мельницах пульпа сульфида бария поступает в футерованные диабазовой плиткой или кислотоупорным кирпичом стальные реакторы с коническим дном. Пульпу подают в соляную кислоту (при перемешивании реакционной массы) до содержания сульфида в растворе 15–20 г/л. При этом происходит образование хлорида бария по уравнению



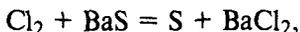
Наряду с этой протекают и другие реакции. Так, например, оксид и карбонат кальция образуют с соляной кислотой хлориды:



Образующийся диоксид углерода в присутствии воды взаимодействует с сульфидом бария:



Щелочная среда необходима для осаждения из растворов хлоридов тяжелых металлов по схеме



а также для предотвращения увеличения растворимости остаточного количества сульфата кальция в плаве во избежание потери хлорида бария в результате реакции



С целью более полного разложения содержащихся в плаве кислоторастворимых соединений бария по схеме:



а также для того, чтобы выделяющаяся при разложении силикатов (BaSiO_3 , Ba_2SiO_4 , Ba_3SiO_5 и др.) кремниевая кислота не переходила в раствор, применяют 13–15%-ю соляную кислоту. Использование более концентрированной кислоты вызывает выделение элементарной серы, теряемой со шламом.

По окончании реакции разложения осадку дают отстояться, растворы сливают. Затем осадок, содержащий до 5% хлорида бария, промывают горячей водой. Полученные растворы хлорида бария используют для разбавления исходной соляной кислоты, последующих промываний мокрого помола плава сульфида бария в шаровых мельницах и для разбавления пульпы. Шлам и растворы хлорида бария разделяют в центрифугах или на фильтрах, шлам направляют в специально оборудованные шламонакопители.

Предложен способ разложения сульфида бария соляной кислотой в непрерывно действующих последовательно включенных реакторах. Первый реактор представляет собой трубу, в которой смешивают водные растворы сульфида бария и соляной кислоты, а второй – емкость, разделенную вертикальной перегородкой на две камеры. Смесь поступает в нижнюю часть первой камеры, удаляется из второй. Полученные растворы хлорида бария в других емкостях нейтрализуют соляной кислотой и фильтруют на автоматических фильтр-прессах типа ФПАКМ. С целью освобождения растворов от сероводорода их продувают острым паром. Растворы содержат 280–320 г/л $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 14–

17 г/л CaCl_2 . Далее растворы смешивают с маточными растворами от предыдущей кристаллизации и упаривают в вакуум-выпарных аппаратах или в аппаратах погружного горения до содержания в них 500–600 г/л $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из упаренных растворов выделяют кристаллы. Кристаллизаторы представляют собой полые металлические цилиндры с приваренными изнутри лопастями или оборудованные шнеком. Суспензия кристаллов с маточными растворами поступает в классификатор, а оттуда в стусители. Стусенную пульпу направляют в автоматические центрифуги периодического действия типа АГ-1800. Полученные кристаллы промывают водой или насыщенными растворами чистого хлорида бария.

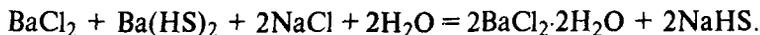
Целесообразно упаривание растворов хлорида бария проводить одновременно с выделением кристаллов. В этом случае процесс ведут в присутствии (в исходных растворах) хлорида кальция. Более растворимый хлорид кальция высаливает хлорид бария из системы. Процесс высаливания хлорида бария из его водных растворов может быть осуществлен введением в них соляной кислоты и насыщенного при 25 °С раствора хлорида бария, при этом выкристаллизуется около 86% соли.

Хлорнатриевый способ. В основе этого способа лежит процесс обработки плава сульфида бария смесью соляной кислоты с поваренной солью.

Процесс протекает в две стадии. На первой стадии протекает следующая реакция:

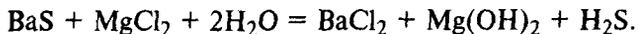


На второй стадии получающуюся смесь хлорида и гидросульфида бария обрабатывают водными растворами хлорида натрия:



Рассматриваемый способ имеет большие преимущества перед солянокислотным, заключающимся в том, что на 50% уменьшается расход соляной кислоты (или приблизительно на 0,5–0,6 т на 1 т вырабатываемого хлорида бария), полностью исключается необходимость применения щелочи на поглощение сероводорода, становится не нужен процесс выпаривания растворов.

Хлормagneзиевый способ. В основу способа положена реакция между сульфидом бария и водными растворами хлорида магния:



Этот способ дает возможность, используя отходы от обработки карналлита, получать три ценных продукта – хлорид бария, гидроксид магния и сульфид водорода.

Можно применять вместо сульфида бария его карбонат. Смесь витерита, хлорида магния и некоторого количества хлорида бария прокаливают при температуре 400–600 °С. Из полученного плава выщелачивают хлорид бария. Выход продукта составляет 75%. На 1 т 97%-го хлорида бария, получаемого из его сульфида обработкой хлоридом магния, расходуют: 14 т баритового концентрата (100% BaSO_4); 0,29 т 10%-го хлорида кальция; 0,19 т 100%-го хлорида магния и 0,34 т реакционного угля. В качестве побочных продуктов образуются 0,13 т сульфида водорода и 0,08 т оксида магния (в пересчете на 100% H_2S и MgO).

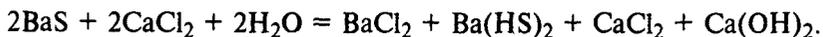
Хлораммониевый способ. В основу способа получения хлорида бария положена возможность использования вместо соляной кислоты растворов хлорида аммония. Процесс может быть описан уравнением



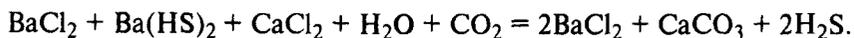
Этот способ может быть экономичным, если при проведении процесса одновременно регенерировать выделяющийся аммиак и использовать жидкость теплообменника дистилляции содового производства.

Взаимодействие сульфида бария с жидкостью теплообменника дистилляции проводят при температуре 95 °С и 5–7%-м избытке сульфида по сравнению со стехиометрическим. Полученную пульпу разделяют на растворы и осадок методом отстаивания и декантации. Данные об отстое суспензий приведены на рис. 30. Осветленные растворы хлорида бария, содержащие 17% BaCl_2 , 5,5–6% NaCl и 0,6% CaCl_2 , направляют в вакуум-выпарные аппараты. В процессе выпаривания имеющийся в смеси хлорид натрия высаливает кристаллический хлорид бария.

Разложение сульфида бария хлоридом кальция и карбонизацией. Полученные по этому способу при выщелачивании плава растворы сульфида бария в молярных соотношениях смешивают с растворами хлорида кальция. При этом протекает следующая реакция:



Полученную пульпу фильтруют, освобождая ее от гидроксида кальция, а фильтрат карбонизируют по схеме



Полученные растворы фильтруют, выделяя из них кристаллы BaCl_2 .

Хлорный способ. В основу способа положена обработка растворов сульфида бария, полученных выщелачиванием его плава,

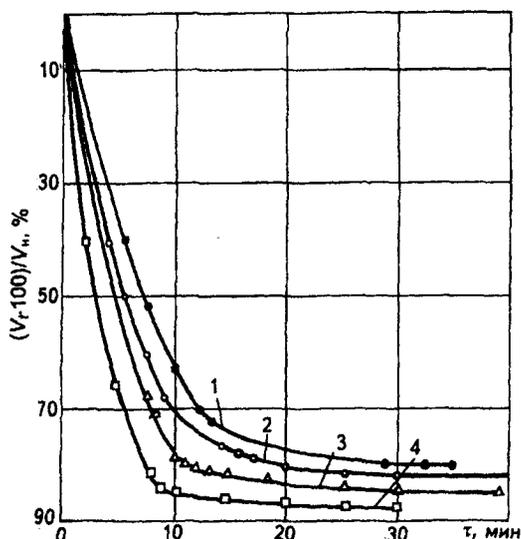


Рис. 30. Изменение объема отстоя суспензий, образующихся при взаимодействии жидкости теплообменника дистилляции с плавом сульфида бария (V_n — объем начальной суспензии; V_t — объем осветленного раствора в момент очистки):

1 — Т : Ж = 0,074; 2 — 0,1016; 3 — 0,1026; 4 — 0,1025

газообразным хлором:



Температуру процесса поддерживают в пределах 80–90 °С за счет тепла, выделяющегося при хлорировании, которое проводят до нейтральной или слабощелочной реакции, что соответствует содержанию 0,5–1 г/л BaS. Концентрацию исходных растворов поддерживают в пределах 170 г/л BaS. Выход хлорида бария составляет 95%, серы — 90%.

Следует отметить, что выход продукта зависит от умелого ведения процесса хлорирования, так как при избытке хлора образующаяся элементарная сера может им окисляться, что приведет к образованию тиосульфата и сульфата бария, а возможно, и гипохлорида бария.

На производство 1 т кристаллического хлорида бария расходуют: 1,25–1,35 т баритового концентрата (100% BaSO₄), 0,31–0,32 т хлора (100% Cl₂), 0,1–0,2 т соляной кислоты (27,5% HCl), 0,4–0,5 т угля. В качестве побочного продукта образуется 0,12 т элементарной серы.

Можно также получать хлорид кальция хлорированием сухого плава сульфида бария и пропусканием хлора или хлорида водорода через раскаленную до 600 °С смесь барита с углем.

Разработано большое число способов получения хлорида бария с применением отходов производства солей бария.

Один из способов получения хлорида бария – сплавление смеси хлорида кальция с баритовым концентратом без добавления восстановителей по уравнению



При этом достаточно, чтобы температура термообработки была около 800 °С; выход хлорида бария составляет 80%.

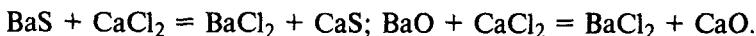
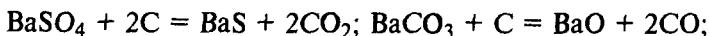
Возможно также получение хлорида бария термообработкой смеси хлорида кальция с баритовым концентратом, в качестве восстановителя при этом используют древесные опилки, торф или их смесь с углем. Процесс термообработки протекает при 700–800 °С.

Существует способ получения хлорида бария обработкой водного раствора сульфида бария диоксидом серы. Полученный продукт отфильтровывают и обрабатывают соляной кислотой:



Хлорид бария получают также путем термообработки плава сульфида бария с растворами хлорида кальция. Процесс проводят во вращающихся печах периодического или непрерывного действия при температуре 900–1000 °С.

При этом в печи протекают следующие реакции:



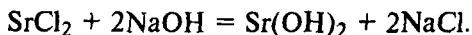
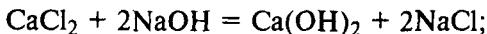
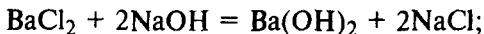
Степень превращения сульфата и карбоната бария в сульфид и оксид достигает 93%. Образующийся при этом плав более пористый, легче дробится, чем плав, полученный из барита.

С целью получения растворов хлорида бария достаточной чистоты их обрабатывают хлоридами цинка или железа по схеме

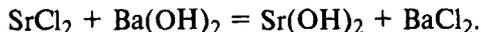
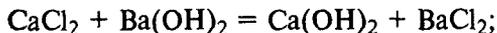


Первая схема считается более экономичной, так как расходуя в процессе 1 т хлорида цинка, можно получить также 1 т сульфида цинка (цинковых белил).

Можно также проводить очистку растворов хлорида бария от кальций-, стронций- и серосодержащих примесей по следующей схеме, которая включает обработку гидроксидом натрия:



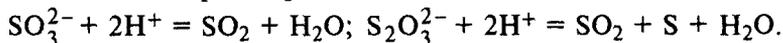
Образующийся гидроксид бария также реагирует с хлоридами кальция:



После удаления сульфидов хлоридом цинка:



оставшиеся в растворе серосодержащие примеси разлагают соляной кислотой при нагревании:



Выпадающая в осадок сера легко может быть отделена фильтрацией.

1.3.4.3. Получение хлорида бария из его плава

Способ заключается в водном выщелачивании хлорида бария из его плава с последующей фильтрацией полученных растворов, упариванием их и выделением из упаренных растворов кристаллов дигидрата хлорида бария (рис. 31). Дробленый на щековой дробилке (1) плав хлорида бария элеватором 2 подают в выщелачиватель 3. Применяют также выщелачиватели плава других типов: барабанные вращающиеся с загрузочным и выгрузочным люками в средней части, цилиндрические вертикальные емкости с лопастными мешалками. Наиболее перспективными для холодного выщелачивания плава являются горизонтальные цилиндрические выщелачиватели непрерывного действия с постоянной загрузкой плава с одного конца и выгрузкой шлама с другого. Барабан внутри разделен на секции и оборудован лопастями. Перспективны также и шаровые мельницы.

Для того чтобы облегчить механический процесс измельчения плава и осуществить непрерывное выщелачивание, было предложено охлаждать плавы по выходе из печи в тонком слое на охлаждаемой поверхности.

Выщелачивание плава производят водой или разбавленным раствором хлорида бария, поступающим после предыдущей операции выщелачивания. Температуру воды или растворов поддерживают в пределах 90 °С, для чего после загрузки выщелачивателей в пульпу подают острый пар. В конце выщелачивания прекращают подачу пара, останавливают мешалку и дают концентрированным растворам хлорида бария отстояться в течение 5–10 мин. После отстаивания растворы, содержащие 350–450 г/л хлорида бария, через кристаллизаторы 11 направляют в центрифугу 12.

Выщелачивание хлорида бария из его плава осложняется тем, что по мере течения основного процесса происходит также

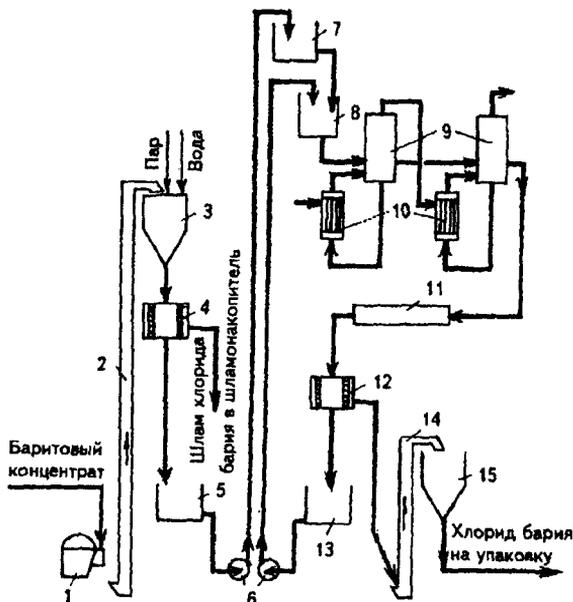


Рис. 31. Технологическая схема получения хлорида бария хлоркальциевым способом:

1 - шековая дробилка; 2, 14 - элеваторы; 3 - выщелачиватель; 4, 12 - центрифуги; 5 - сборник растворов хлорида бария; 6 - насосы; 7 - фильтр; 8 - сборник смеси растворов; 9 - вакуум-выпарной аппарат; 10 - теплообменники; 11 - кристаллизатор; 13 - сборник маточных растворов; 15 - бункер

выщелачивание и других водорастворимых солей - хлоридов кальция, стронция, натрия, калия, сульфида бария, а также солей магния, аммония, железа, сурьмы. Хлориды калия, натрия, кальция, стронция сопровождают хлорид бария по всей технологической схеме и частично содержатся в готовом продукте.

Содержание хлоридов (в %) на различных стадиях технологического процесса получения хлорида бария хлоркальциевым способом приведено ниже:

Компоненты	Фильтрация	Упаривание	Кристаллизация	Готовый продукт
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	37,0	52,0	7,6	95,0
$SrCl_2$	0,25-0,93	0,40-1,72	0,40-0,70	0,20-0,80
$CaCl_2$	2,7-2,9	4-15	3,9-14	1,5-1
$MgCl_2$	0,01-0,02	0,2-0,05	0,01-0,02	0,005-0,01
$AlCl_3$	0,01-0,02	0,01-0,02	0,01	0,01
$NaCl$	0,4-0,6	0,8-1,1	0,6-1,0	0,05-0,6
KCl	1,0-1,6	1,7-3,0	1,5-2,5	0,02-3,8
$FeCl_3$	$(2-4) \cdot 10^{-3}$	$(3-5) \cdot 10^{-3}$	$(2,5-5,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,1-2,1) \cdot 10^{-3}$

Полученные растворы хлорида бария после отстаивания (обычно получасового) фильтруют на листовых фильтрах (ЛГ-

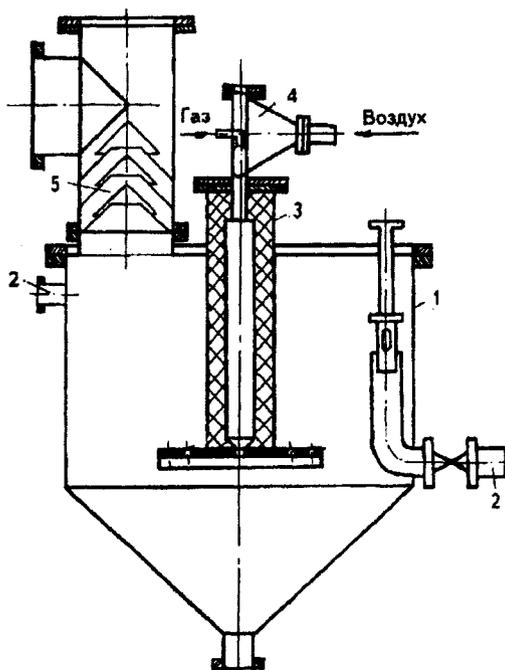


Рис. 32. Аппарат погружного горения:

1 – корпус; 2 – патрубки; 3 – зафутерованный патрубок; 4 – газовая горелка; 5 – сепаратор

40) 7 и направляют на упаривание, либо смешивают с упаренными маточными растворами. Упаривание растворов производят в вакуум-выпарных аппаратах 9 или аппаратах погружного горения.

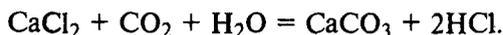
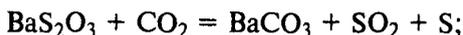
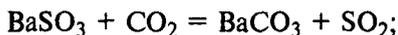
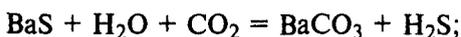
Аппараты погружного горения (рис. 32), которые еще до недавнего времени не применялись в производстве хлорида бария, представляют собой вертикальную цилиндрическую емкость 1, снабженную патрубками 2 для подачи и слива растворов. В центральной части аппарата установлен зафутерованный патрубок 3, в который вмонтирована газовая горелка 4. Продукты сжигания топлива барботируют через упариваемые растворы и, увлекая из них влагу, удаляются через выхлопную трубу в крышке аппарата.

Аппараты погружного горения более экономичны, чем другие выпарные аппараты; они компактны, их можно помещать вне производственных помещений и управлять дистанционно ими с помощью автоматических устройств. Одним из недостатков таких аппаратов при использовании их в производстве хлорида бария является частичное разложение в процессе упарки хлори-

да бария и особенно содержащегося в растворах хлорида кальция. Степень их разложения и уноса (в г/м³) зависит от температурного режима работы аппарата и от уровня H упариваемых растворов в аппарате:

$H = 1000$ мм		$H = 800$ мм	
BaCl ₂	CaCl ₂	BaCl ₂	CaCl ₂
0,21	1,74	0,55	3,57
0,48	2,67	0,82	6,76
0,34	3,41	0,75	4,75
0,38	3,80	0,79	4,9
0,24	1,97	0,59	3,9

В отходящих газах содержатся хлороводород, сероводород и диоксид серы, так как в данном случае – при непосредственном соприкосновении растворов с горячими газами – протекают процессы, описываемые следующими суммарными реакциями:



Содержание сероводорода и диоксида серы в отходящих газах в зависимости от содержания иодотитруемых соединений в исходных растворах колеблется в пределах 1–6 мг/м³ H₂S и 5,6–28 мг/м³ SO₂.

Упаренные растворы, содержащие около 580 г/л хлорида бария с примесью различных количеств хлоридов стронция, калия, натрия, кальция, направляют на кристаллизацию в аппараты, аналогичные применяемым при получении хлорида бария солянокислотным способом.

Суспензия из кристаллизаторов поступает в классификатор, затем в сгустители Дорра и далее в центрифуги. Отжатые кристаллы поступают на упаковку, а на заводах, где хлорид бария полностью используется для производства других соединений бария (гидроксида, карбоната, сульфата и нитрата бария), – в растворители, которые представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты с механической мешалкой. Растворы хлорида бария очищают от кальция гидроксидом натрия, фильтруют и подают на другие производства.

В зависимости от сорта применяемого хлорида кальция, а также соотношения смешиваемых перед кристаллизацией или упариванием концентрированных и маточных растворов хлорида бария после кристаллизации получают маточные растворы с различным содержанием хлоридов натрия, калия, кальция, стронция и бария.

Во всех случаях, когда содержание суммы хлоридов натрия и калия повышается до 200–240 г/л, маточные растворы выводятся из цикла упаривания и кристаллизации.

В зависимости от состава растворов для выбора оптимальных условий упаривания и кристаллизации следует пользоваться соответствующими известными диаграммами растворимости.

Наилучшие условия кристаллизации и минимальное загрязнение кристаллов хлорида бария примесями хлоридов кальция, натрия, калия и стронция достигаются при смешении концентрированных и маточных растворов в соотношении не более 1:3.

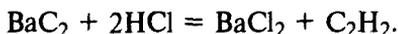
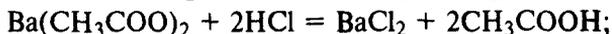
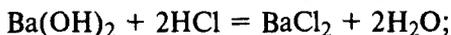
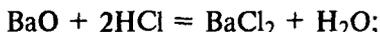
1.3.4.4. Другие способы получения

Один из способов производства хлорида бария основан на растворении природного витерита или карбоната бария в соляной кислоте по схеме



Полученные растворы хлорида бария очищают от примесей (кальция, стронция и др.), фильтруют и выделяют из них кристаллы. Способ прост и дает возможность получать продукт высокого качества, но применим в производственных масштабах только в том случае, если поблизости есть природные запасы витерита или промышленные отходы бария в виде его карбоната.

Высококачественный хлорид бария получается также при растворении в соляной кислоте оксида, карбида, гидроксида или органических солей бария (муравьинокислого – формиата, уксуснокислого – ацетата, молочнокислого – лактата и др.) по следующим реакциям:



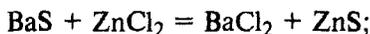
Несмотря на то, что эти способы позволяют получить продукт высокого качества, применение их в производственных условиях ограничено вследствие дороговизны исходных барий-содержащих соединений.

1.3.4.5. “Короткая” схема получения растворов хлорида бария

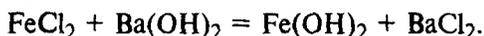
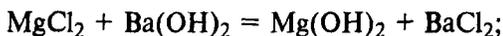
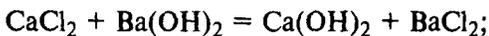
Для заводов, вырабатывающих хлорид бария только для производства других бариевых солей, разработана “короткая” схема получения растворов BaCl_2 .

Основные вредные примеси, мешающие в дальнейшем при производстве сульфата, карбоната, гидроксида и нитрата ба-

рия, – сульфид, сульфит, тиосульфат бария, хлориды кальция и стронция. Для очистки от примесей полученные в результате выщелачивания плава хлорида бария в горизонтальных или вертикальных аппаратах растворы отстаиваются в отстойниках, снабженных рамными мешалками. В растворы вводят расчетное количество хлорида цинка или железа (в виде его растворов концентрацией 600–650 г/л). При этом происходит очистка растворов от сульфида бария по следующим реакциям:



Растворы перемешивают в течение 15–20 мин и фильтруют через листовые фильтры ЛГ-40. Отфильтрованные растворы в емкостях с мешалками при 60–80 °С обрабатывают гидроксидом натрия. При этом происходит очистка растворов хлорида бария от хлоридов магния, железа и кальция по следующей схеме:



Растворы фильтруют через листовые фильтры ЛГ-40. Отфильтрованные растворы хлорида бария, содержащие 270–320 г/л BaCl_2 , 2–5 г/л CaCl_2 , 15–20 г/л NaCl , 0,05–0,1 г/л сульфидов, направляют на производство других бариевых солей (сульфата, карбоната) или гидроксида бария.

Шлам от выщелачивателей отжимают и промывают горячей водой на центрифугах или на вакуум-фильтрах БОК до содержания в них 0,5–1% хлорида бария. Образующиеся при этом разбавленные растворы отстаивают, после чего смешивают с концентрированными растворами или направляют на залив выщелачивателей. Суспензию из отстойников отжимают и промывают на барабанных вакуум-фильтрах БОК.

Сульфид цинка, образующийся при обработке растворов хлоридом цинка, цинком, разбавляют в репульпаторах горячей водой и отжимают на барабанных вакуум-фильтрах БОК, сушат во вращающихся барабанных сушилках, размалывают в дезинтеграторах и затаривают как готовый продукт – белый пигмент.

Глава 1.4

ГИДРОКСИД БАРИЯ

1.4.1. Свойства

Гидроксид бария кристаллизуется из водных растворов с восемью молекулами кристаллизационной воды. Кристаллы белого цвета или прозрачные плотностью $1,66 \text{ г/см}^3$ имеют тетрагональную форму. Кристаллический октагидрат гидроксида бария при нагревании до 110°C (рис. 33), плавясь, теряет одну молекулу кристаллизационной воды, при 140°C – еще шесть молекул, последняя молекула кристаллизационной воды удаляется из продукта при 170°C . Образующийся безводный гидроксид бария при температуре около 200 и 345°C претерпевает аллотропические изменения.

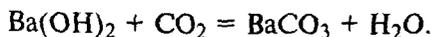
В приведенном на рис. 34 ИК-спектре октагидрата гидроксида бария видно, что полосы 3450 , 1650 и 720 см^{-1} относятся к поглощению молекул кристаллизационной воды. К колебаниям OH^- , входящим в $\text{Ba}(\text{OH})_2$, относятся полосы (широкие) в области 2700 , $2000\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$.

Безводный гидроксид бария при растворении в воде образует октагидрат $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, при этом выделяется теплота – $51,5 \text{ кДж/моль}$ ($12,3 \text{ ккал/моль}$). С повышением температуры растворимость гидроксида бария в воде увеличивается:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$\text{с, г/100 г H}_2\text{O}$	1,67	2,48	3,89	5,59	8,22	13,12	20,94	35,6	101,4

Растворимость растет в присутствии хлоридов, нитратов калия и натрия. При перемешивании с гидроксидами натрия и калия растворимость гидроксида бария в воде резко снижается, что используется производственниками для высаливания его из растворов. В спирте $\text{Ba}(\text{OH})_2$ практически нерастворим.

Растворы интенсивно поглощают диоксид углерода из воздуха, образую карбонат бария:



Изучение системы $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при 40 и 60°C показало, что на изотерме растворимости (рис. 35) при 40°C (а) имеются две

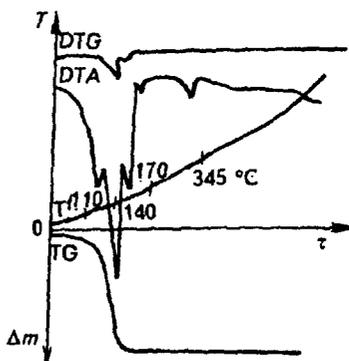


Рис. 33. Дериватограмма октагидрата гидроксида бария

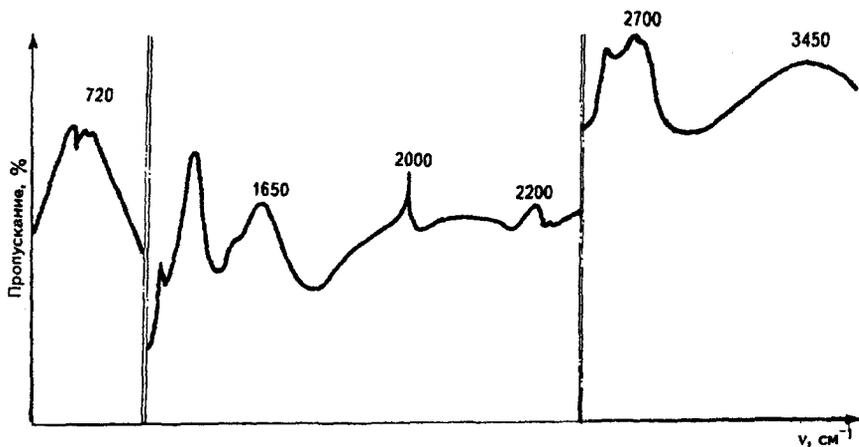


Рис. 34. ИК-спектр октагидрата гидроксида бария

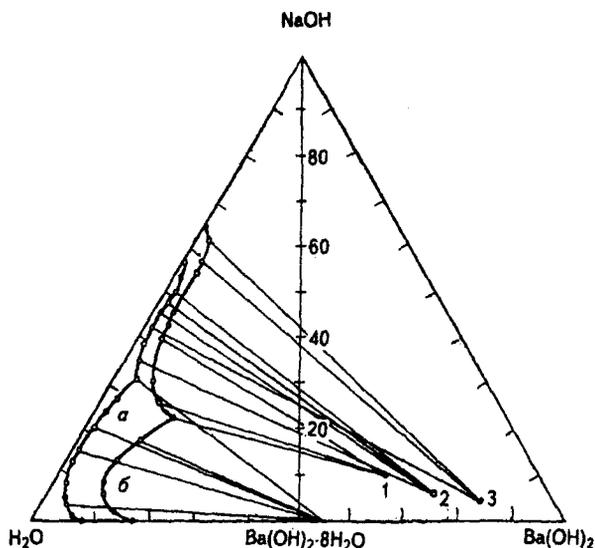


Рис. 35. Изотермы растворимости системы $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при 40 °С (а) и 60 °С (б)

ветви кристаллизации: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При 60 °С (б) имеются три (1–3) ветви кристаллизации: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Во всех случаях образуются инконгруэнтно растворимые соединения.

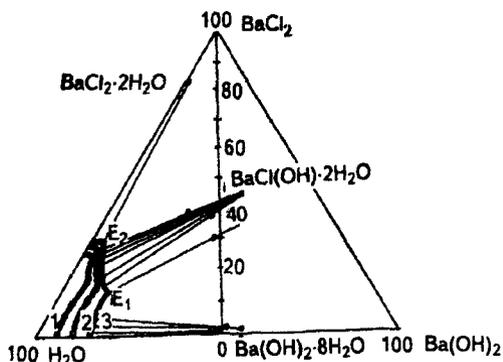


Рис. 36. Изотермы растворимости системы $\text{BaCl}_2\text{--Ba(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С (1), 40 °С (2) и 50 °С (3)

Изучена система $\text{BaCl}_2\text{--Ba(OH)}_2\text{--H}_2\text{O}$ при 25, 40 и 50 °С (рис. 36). Получены данные по растворимости, плотности и показателю преломления насыщенных растворов системы. Показано образование кристаллогидрата $\text{BaCl(OH)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, инконгруэнтно растворимого при 40 °С и растворяющегося конгруэнтно при 50 °С.

На рис. 37 приведены изотермы растворимости системы $\text{ZnO--NaOH--H}_2\text{O}$ при 30 (а), 40 (б) и 60 °С (в).

Диаграмма растворимости при 30 °С (а) состоит из двух ветвей кристаллизации соединений следующего состава: $\text{ZnO} \times 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Образование соединения $\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ объясняется присутствием насыщенных растворов гидроксида натрия. На диаграмме имеются две узловые точки. Первая (точка *E*) является эвтонической и характеризуется насыщением раствора $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ZnO и совместной их кристаллизацией. Вторая точка является партонической (точка *P*) и соответствует двойному соединению $\text{ZnO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В твердой фазе методом “остатков” определено наличие следующих соединений: $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При 60 °С изотерма растворимости (в) состоит из трех ветвей кристаллизации. Соединения отвечают составу $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ZnO . При 40 и 60 °С образуется инконгруэнтно растворимое соединение типа $\text{ZnO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ следующего состава: $\text{ZnO} - 74$, $\text{NaOH} - 18,4$ и $\text{H}_2\text{O} - 7,6\%$ (мас.).

Изменение энтальпии образования Ba(OH)_2 $H_{298}^\circ = 948$ кДж/моль; высокотемпературные составляющие энтальпии [в кДж/моль; в скобках – в ккал/моль] и энтропии [в кДж/(моль · К); в скобках – в ккал/(моль · К)] гидроксида бария

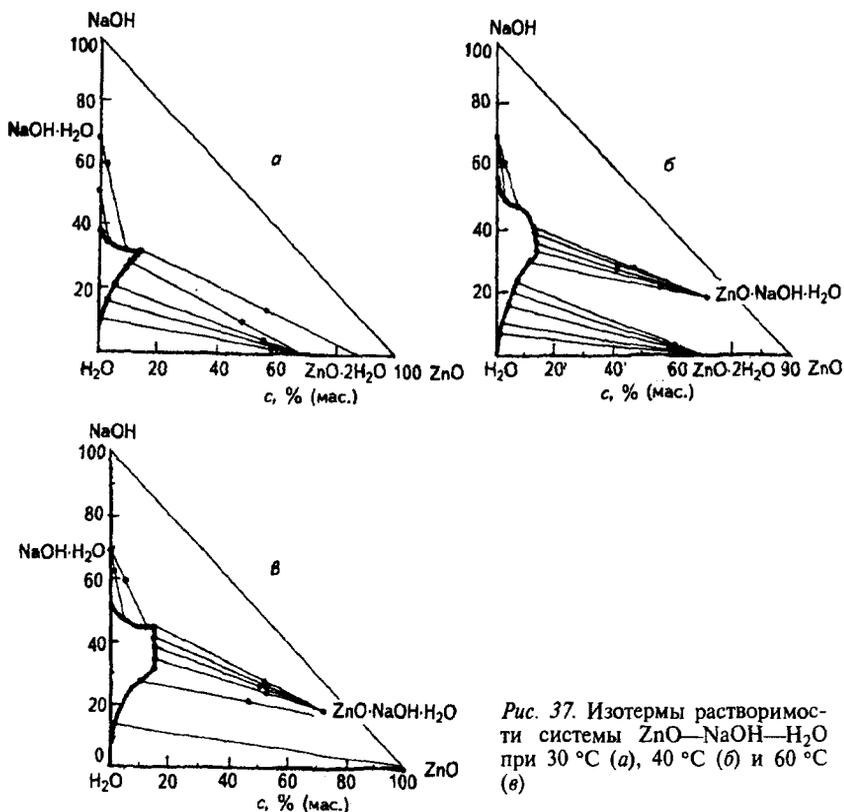


Рис. 37. Изотермы растворимости системы $\text{ZnO}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 30°C (а), 40°C (б) и 60°C (в)

в конденсированном состоянии приведены ниже:

T, K	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$
400	10,4 (2,50)	30,2 (7,20)
600	33,8 (8,07)	77,4 (18,43)
800	80,0 (19,07)	143,5 (34,28)
1000	107,5 (25,65)	174,3 (41,62)
1200	135,3 (32,23)	199,5 (47,62)

Требования к качеству гидроксида бария реактивной квалификации приведены ниже (содержание компонентов в %):

Компоненты	хч	чда	ч
Гидроксид бария (октагидрат)	98	98	97
Карбонат бария	1	2	2
Остаток, нерастворимый в HCl	0,005	0,01	0,05
Хлориды	0,001	0,002	0,005
Сульфиды	0,0002	0,0005	Не норм.
Железо	0,0005	0,001	0,003
Тяжелые металлы	0,0005	0,001	0,003
Кальций, калий и натрий (в сумме)	0,02	0,05	0,05

Гидроксид бария применяют в нефтехимической промышленности как сырье для производства присадок, улучшающих моющие и антикоррозийные свойства масел; в производстве пластмасс – для очистки воздуха от диоксида углерода в производственных помещениях; в производстве гипсовых отливок – для поглощения диоксида углерода; в фресковой живописи – для закрепления красок на фреске, для очистки воды от сульфатов и карбонатов.

Объем выпуска гидроксида бария во многих странах достаточно высок: так, в 1975 г. в США было произведено около 50 тыс. т продукта.

1.4.2. Сырье для производства гидроксида бария

Основными видами сырья в производстве гидроксида бария в зависимости от способов его получения являются: оксид, сульфид, хлорид, карбонат бария, вспомогательными – каустическая сода, гидроксид натрия, оксид цинка, диоксид кремния и пероксид марганца.

Каустическая сода. Гидроксид натрия – NaOH представляет собой твердое белое очень гигроскопическое вещество, из-за сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и т. д. его называют также едким натром.

В воде гидроксид натрия растворяется с выделением большого количества тепла вследствие образования различных гидратов. Растворимость s (в %) гидроксида натрия в воде приведена ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	12,3	18,0	40,25	57,8	64,3	72,0	80,0	110,0	159,0	192,0
$s, \%$	50,8	51,7	56,4	62,8	68,5	74,2	78,2	78,2	81,1	83,9

В табл. 2 приведены значения плотностей ρ (в г/см^3) и концентраций s (в % и г/л) водных растворов гидроксида натрия.

При нагревании (рис. 38) гидроксид натрия, плавясь, растворяется в своей кристаллизационной воде при 65°C , а при температурах выше 105°C начинает ее интенсивно терять. При температурах 285 и 295°C плавится безводный гидроксид натрия, начиная с 722°C он постепенно разлагается с образованием оксида натрия. Процесс заканчивается только при 1022°C .

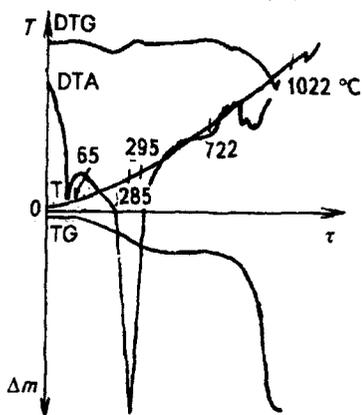
Едкий натр следует хранить в хорошо закупоренной таре, так как он легко поглощает из воздуха диоксид углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

Основным способом получения едкого натра является электролиз водных растворов поваренной соли: при пропускании тока в растворе образуется гидроксид натрия, на аноде выделяется хлор.

Таблица 2. Плотность водных растворов гидроксида натрия различной концентрации

ρ , г/см ³	с, %	с, г/л	ρ , г/см ³	с, %	с, г/л	ρ , г/см ³	с, %	с, г/л
1,007	0,59	6,0	1,152	13,50	155,5	1,332	30,00	399,6
1,014	1,20	12,0	1,162	14,35	166,7	1,345	31,20	419,6
1,022	1,85	18,9	1,171	15,15	177,4	1,357	32,50	441,0
1,029	2,50	25,7	1,180	16,00	188,8	1,370	33,73	462,1
1,036	3,15	32,6	1,190	16,91	201,2	1,383	35,00	484,1
1,045	3,79	39,6	1,200	17,81	213,7	1,410	36,36	507,9
1,052	4,50	47,3	1,210	18,71	226,4	1,424	37,65	530,9
1,060	5,20	55,6	1,220	19,65	239,7	1,424	39,06	556,2
1,067	5,86	62,5	1,231	20,60	253,6	1,438	40,47	582,0
1,075	6,58	70,7	1,241	21,55	267,4	1,453	42,02	610,6
1,083	7,30	79,1	1,252	22,50	281,7	1,468	43,58	639,8
1,091	8,07	88,0	1,263	23,50	296,8	1,483	45,16	669,7
1,100	8,58	96,6	1,274	24,48	311,9	1,498	46,73	700,0
1,108	9,50	105,3	1,285	25,50	327,7	1,514	48,41	732,9
1,116	10,30	114,9	1,297	26,58	344,7	1,530	50,10	766,5
1,125	11,06	124,4	1,308	27,65	361,7	-	-	-
1,134	11,901	134,9	1,320	28,83	380,6	-	-	-

Оксид цинка. Оксид цинка – рыхлый белый порошок, желтеющий при нагревании (при охлаждении снова становится белым). В воде практически нерастворим. При нагревании вначале не претерпевает особых изменений (рис. 39), а начиная с 317 °С наблюдается убывание в массе. Процесс ускоряется при температуре выше 800 °С. Оксид цинка применяется для изготовления белой масляной краски (цинковые белила); в медицине и косметике – для приготовления различных мазей. Значительная часть выпускаемого оксида цинка потребляется резиновой промышленностью в качестве наполнителя резины. В промышленности оксид цинка получают обжигом цинковых руд.



Пероксид марганца. Пероксид марганца MnO_2 – наиболее устойчивое соединение марганца. Он легко образуется как при окислении соединений марганца с низкой степенью окисления, так и при восстановлении его соединений с высшей степенью окисления. По своему характеру пероксид марганца является амфотерным оксидом, однако и кислотные, и основные свойства выражены у него очень слабо.

Рис. 38. Дериватограмма гидроксида натрия

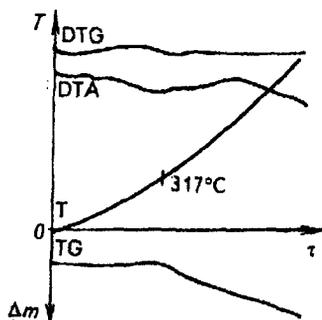


Рис. 39. Дериватограмма оксида цинка

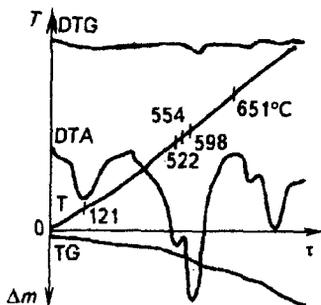


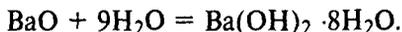
Рис. 40. Дериватограмма пероксида марганца

Пероксид марганца – довольно энергичный окислитель. В качестве окислителя его применяют при получении хлора из соляной кислоты, в сухих гальванических элементах и т. д. При нагревании он претерпевает большие изменения (рис. 40), многоступенчато превращаясь в оксид марганца через многие смешанные его оксиды. В промышленности пероксид марганца получают из марганцевых руд.

1.4.3. Способы получения гидроксида бария

1.4.3.1. Получение из оксида бария

Способ основан на “гашении” оксида бария водой по реакции



В производственных условиях процесс ведут следующим образом. Оксид бария, полученный разложением витерита или осажденного карбоната бария, “гасят” холодной водой, чтобы предотвратить перегрев растворов за счет тепла, выделяющегося при реакции. Растворение оксида бария проводят в горизонтальных или вертикальных реакторах, снабженных механическими мешалками. Полученные растворы гидроксида бария фильтруют, поддерживая температуру 75–85 °С. При этих температурах улучшаются условия очистки раствора гидроксида бария от сопровождающих ее примесей (гидроксида кальция, полоторных оксидов и др.). Чистые растворы направляют на кристаллизацию для выделения из них продукта.

Балле качественный продукт получается при проведении кристаллизации в вакууме. Установка для вакуум-кристаллизации (рис. 41) представляет собой батарею из четырех кристаллизаторов 5. Растворы гидроксида бария проходят последова-

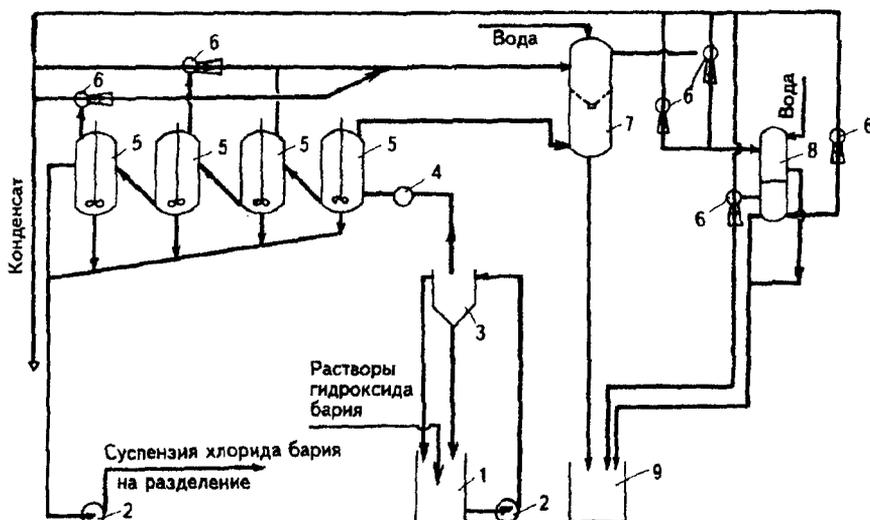


Рис. 41. Схема вакуум-кристаллизации гидроксида бария:

1 - сборник растворов гидроксида бария; 2 - центробежный насос; 3 - промежуточный бачок; 4 - ротаметр; 5 - вакуум-кристаллизаторы; 6 - пароструйные эжекторы; 7 - главный барометрический конденсатор; 8 - вспомогательный барометрический конденсатор; 9 - барометрический ящик

тельно все кристаллизаторы и охлаждаются от 80 до 12 °С. При этом растворы частично теряют влагу. Понижение температуры сопровождается выделением из раствора кристаллов. Контроль за уровнем пульпы в кристаллизаторах ведут визуально через смотровые окна. Для создания вакуума в системе кристаллизаторов применяют четырехступенчатую эжекционную установку 7. Разрежение регулируют по показаниям вакуумметров и поддерживают по корпусам I-IV на следующих уровнях: I - 5,34, II - 2,93; III - 1,73; IV - 1,07 кПа (соответственно 40; 20; 13 и 8 мм рт. ст.). Пульпа гидроксида бария, пройдя все корпуса кристаллизатора, самотеком поступает в центробежный насос (2), которым перекачивается в сгуститель. Пульпу сгущают до соотношения твердое:жидкость = 1:3 и подают в центрифугу. Отжатые, промытые и высушенные кристаллы гидроксида бария упаковывают в бумажные мешки. Кристаллы отжимают в центрифуге ПМ-1200 и сушат в барабанных вращающихся сушилках, изготовленных из нержавеющей стали. Сушильный агент - воздух предварительно очищают от диоксида углерода, пропуская его через раствор оксида натрия, температура сушки - 80-90 °С.

При вакуум-кристаллизации заметно повышается степень использования исходного барийсодержащего сырья (рис. 42) и каустической соды (рис. 43), что объясняется частичным упариванием растворов под вакуумом.

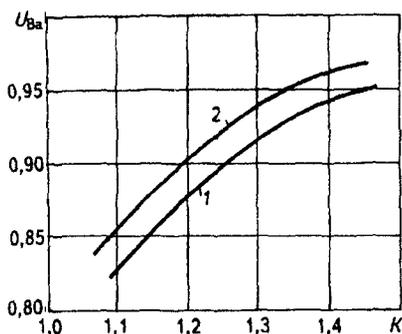


Рис. 42. Зависимость степени использования бария U_{Ba} от соотношения реагентов K и способа охлаждения растворов в процессе кристаллизации при изменении температуры от 80 до 15 °С:

1 – кристаллизация с охлаждением в холодильнике; 2 – кристаллизация с охлаждением под вакуумом

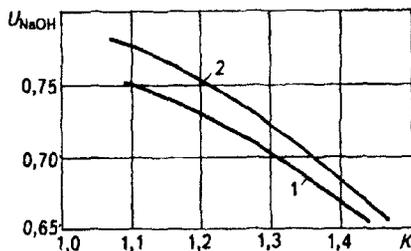


Рис. 43. Зависимость степени использования гидроксида натрия U_{NaOH} от соотношения реагентов K и способа охлаждения раствора в процессе кристаллизации при снижении температуры от 80 до 15 °С:

1 – кристаллизация с охлаждением в холодильнике; 2 – кристаллизация с охлаждением под вакуумом

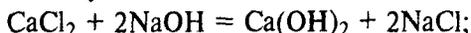
Преимуществами способа получения гидроксида бария из его оксида являются несложность его технологического оформления, а также то, что при этом получается более качественный продукт. Однако способ применим лишь в тех случаях, когда имеется необходимое сырье для получения оксида бария – витерит или осажденный карбонат бария. Этот способ в настоящее время широко применяют в США, Италии.

1.4.3.2. Получение из хлорида бария

Наиболее распространенным методом получения гидроксида бария в настоящее время является метод Мора, основанный на реакции обмена между хлоридом бария и оксидом натрия:



Растворы хлорида бария, содержащие 280–300 г/л $BaCl_2$, предварительно очищают от хлоридов кальция, стронция и железа обработкой едкими щелочами (гидроксидом натрия) при 80–90 °С в вертикальных емкостях 3, снабженных мешалками, и фильтруют в мешочных фильтрах типа ЛГ-40. При этом происходит осаждение стронция, кальция и железа в виде их гидроксидов по следующей схеме:



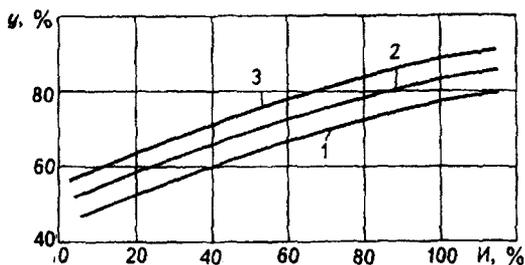
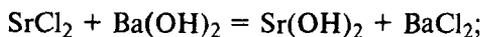


Рис. 44. Изменение степени очистки у растворов хлорида бария от примесей (кальция, стронция, железа) при использовании смеси щелочей (И — избыток смеси) при различных температурах:

1 — 25; 2 — 45; 3 — 75 °С

Образующиеся гидроксиды большей частью отделяются в процессе ее фильтрации.

В некоторых условиях очистку производят растворами гидроксида бария. При этом вместо вредной примеси — хлорида натрия — образуется хлорид бария по уравнениям:



В производственных условиях для очистки применяют маточные растворы гидроксида бария, содержащие гидроксид бария и едкий натр. В этом случае (рис. 44) достигается примерно такая же степень очистки, как и при раздельном применении NaOH или Ba(OH)₂. На рис. 45 приведена технологическая схема получения гидроксида бария из хлорида бария. Очищенные растворы хлорида бария и отфильтрованные через хлорированную ткань растворы едкого натра, содержащие 650–680 г/л NaOH, через мерники поступают в первую из каскадно расположенных емкостей 4, выполненных из кислотостойкой стали, где перемешиваются. Образующаяся пульпа при перемешивании самотеком поступает из первой емкости во вторую. В процессе реакции обмена поддерживают 7–10%-й (против стехиометрических расчетов) избыток едкого натра. Полученную пульпу гидроксида бария подают на горячую фильтрацию — очищают от остаточного содержания гидроксида кальция. Обменную реакцию и фильтрацию пульпы ведут при температуре 80–85 °С. Отфильтрованную пульпу направляют на кристаллизацию в вакуум-кристаллизационные аппараты 6. Кристаллы октагидрата гидроксида бария отжимают и промывают от маточных растворов в центрифугах 8.

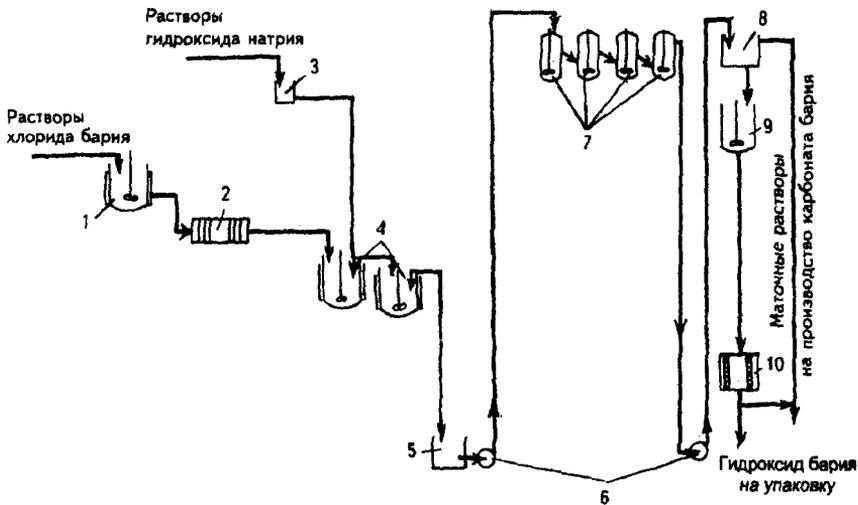


Рис. 45. Технологическая схема получения гидроксида бария из хлорида бария: 1 - сборник растворов хлорида бария; 2 - фильтр; 3 - сборник растворов гидроксида бария; 4 - каскадный реактор; 5 - сборник реакционной массы; 6 - насос; 7 - вакуум-кристаллизатор; 8 - аппарат Дорра; 9 - сборник суспензии гидроксида бария; 10 - центрифуга

Маточные растворы, содержащие гидроксид бария, едкий натр и хлорид натрия, применяют для очистки растворов хлорида бария и производства карбоната бария.

Основным показателем производства гидроксида бария является степень использования исходного сырья - хлорида бария и едкого натра. На рис. 46 приведена зависимость степени использования бария, а на рис. 47 - едкого натра от соотношения компонентов и температуры. Степень использования сырья зависит, кроме того, от правильного ведения процесса. Для технологических расчетов можно пользоваться данными, приведенными на рис. 48.

По рассмотренному способу для получения 1 т октагидрата гидроксида бария (86%-го) расходуют 944 кг 94%-го хлорида бария, 360 кг каустической соды (92%-й), 1,15 Гкал пара и 82 кВт · ч электроэнергии.

Однако все же основным недостатком способа является низкая степень использования исходного сырья. Кроме того, получаемый продукт загрязнен хлоридами калия и натрия, а также гидроксидами железа, кальция и стронция, тогда как примеси исходного сырья - хлорида бария - не выделяются ни на одной технологической операции.

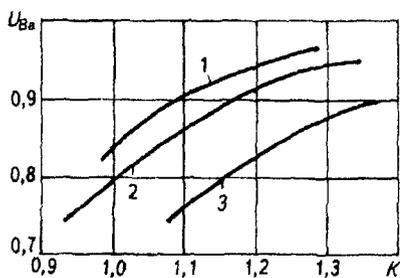


Рис. 46

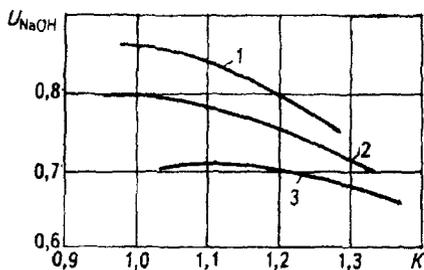


Рис. 47

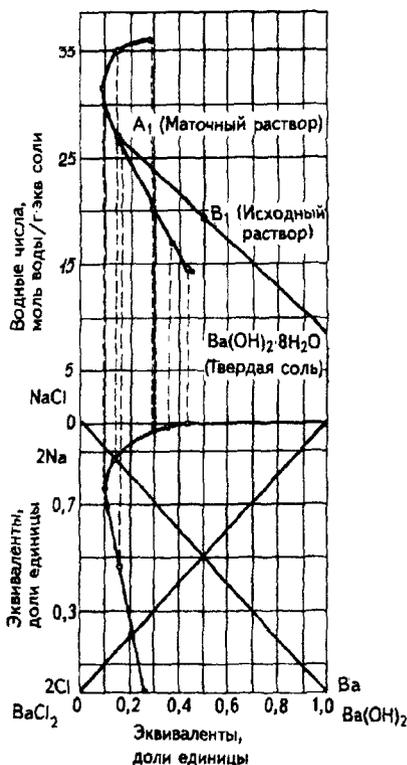


Рис. 48

Рис. 46. Зависимость степени использования бария U_{Ba} от соотношения реагентов K при различных температурах:

1 - 5; 2 - 15; 3 - 25 °C

Рис. 47. Зависимость степени использования гидроксида натрия U_{NaOH} от соотношения реагентов K при различных температурах:

1 - 5; 2 - 15; 3 - 25 °C

Рис. 48. Диаграмма состояния системы $BaCl_2-NaOH-H_2O$ при 30 °C

1.4.3.3. Получение из сульфида бария

Одним из самых перспективных для применения в промышленности является способ получения гидроксида бария реакцией обмена сульфида бария с оксидом цинка: $BaS + ZnO + H_2O = Ba(OH)_2 + ZnS$.

Однако без предварительной обработки исходного оксида цинка реакция протекает медленно - лишь за 5 ч. Если исход-

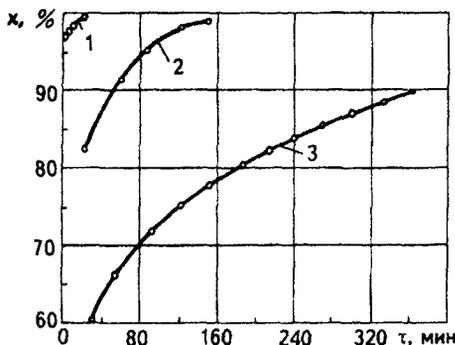


Рис. 49. Зависимость степени превращения сульфида бария x в гидроксид бария от времени при различных соотношениях гидроксида натрия и оксида цинка:

1 - 1:1; 2 - 1:2; 3 - 1:3

ный оксид цинка смешать с водными растворами каустической соды, то скорость реакции резко увеличивается. Скорость реакции обмена зависит также от расхода растворов едкого натра (рис. 49). Наибольший эффект достигается при смешивании оксида цинка с раствором в соотношении 1:1. В этом случае процесс заканчивается полностью в течение 10–15 мин.

Схема получения гидроксида бария из сульфида бария приведена на рис. 50. В производственных условиях растворы сульфида бария, содержащие 145–160 г/л BaS, после фильтрации в листовых фильтрах типа ЛГ-40 поступают в реактор 1, представляющий собой вертикальную емкость с механическими мешалками и паровой рубашкой. По достижении температуры 80–90 °С в реактор загружают пульпу, состоящую из оксида цинка и едкого натра. Реакционную массу при указанной температуре перемешивают в течение 30 мин, после чего подают на барабанные вакуум-фильтры 3. Осадок сульфида цинка после промывки 4, 5 направляют на прокаливание 6 и измельчение, а отфильтрованные растворы – на кристаллизацию 9. Процесс ведут в вакуум-кристаллизационной установке 9. Кристаллы отжимают в центрифугах 12.

Маточные растворы, содержащие гидроксиды натрия и бария, упаривают в вакуум-выпарных аппаратах и используют для составления применяемой в процессе смеси с оксидом цинка.

Одним из возможных путей ускорения реакции обмена является проведение ее в присутствии кристаллов сульфида бария, что легко осуществить в производственных условиях. В этом случае выщелачивание плава сульфида бария ведут при высоких температурах (до 100 °С). Получающиеся растворы содержат до 250 г/л BaS. Охлаждение растворов после фильтрации приводит

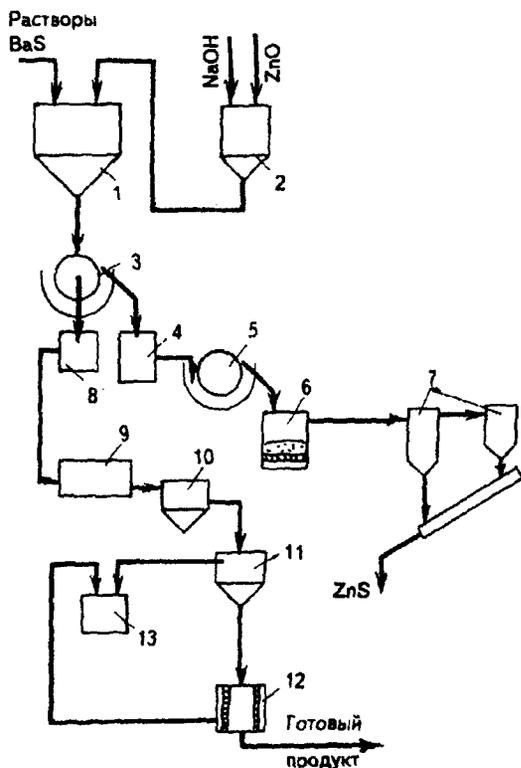


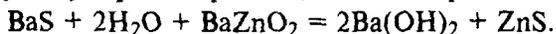
Рис. 50. Технологическая схема получения гидроксида бария из сульфида бария:

1 - реактор; 2 - растворитель оксида цинка; 3 - барабанный фильтр для отжима сульфида цинка; 4 - промыватель сульфида цинка; 5 - барабанный фильтр для отжима сульфида цинка; 6 - печь КС для сушки сульфида цинка; 7 - циклоны; 8 - сборник раствора гидроксида бария; 9 - вакуум-кристаллизатор; 10 - аппарат Дорра; 11 - сгуститель-дозатор; 12 - центрифуга; 13 - сборник маточных растворов гидроксида бария

к обильному выделению кристаллов гексагидрата сульфида бария. Оставшиеся после кристаллизации растворы смешивают с растворами, полученными при промывке шлама сульфида бария. Смесь растворов направляют на реакцию с оксидом цинка, в ходе которой в смесь добавляют кристаллы сульфида бария.

Ускорение реакции обмена между оксидом цинка и растворами сульфида бария может быть достигнуто за счет увеличения концентрации последних.

Гидроксид бария получают также при взаимодействии водных растворов сульфида бария с цинкатом бария:



Взаимодействие практически полностью заканчивается в течение 10 мин.

Преимуществами способа являются его экономичность и возможность получить качественный продукт, не содержащий хлоридов и гидроксидов щелочных металлов, вредных для производства присадок.

1.4.3.4. Другие способы получения

Гидроксид бария получают обработкой растворов сульфида бария пероксидом марганца. Молярное соотношение исходных реагентов поддерживают в пределах от 4 до 2,4. К недостаткам способа относятся: необходимость упаривания перед кристаллизацией образующихся разбавленных растворов гидроксида бария, окисление исходного сульфида бария пероксидом марганца.

Гидроксид бария получают также реакцией обмена сульфида бария с гидроксидом железа(II): $BaS + Fe(OH)_2 = Ba(OH)_2 + FeS$. Реакцию проводят при 80–90 °С. Из полученных растворов выделяют кристаллический продукт.

Разработан способ получения гидроксида бария электролизом растворов хлорида бария, а также способы его получения из растворов сульфида, хлорида, нитрата или ацетата бария с помощью сильноокислотных или сильноосновных ионитов, которые регенерируют с использованием растворов едких щелочей. Установлена возможность получения гидроксида бария высокой чистоты (99,2%) из водных растворов сульфида бария с помощью катионита КУ-2.

Предложен способ получения гидроксида бария прокаливанием смеси тонкоизмельченного барита и пирита в соотношении 2:5 при 750–950 °С с пропуском через смесь водяного пара. Выщелачивание гидроксида бария проводят обработкой плава водой под давлением при температуре 150 °С.

Одним из основных недостатков всех рассмотренных способов является получение продукта с восемью молекулами кристаллизационной воды. Это, естественно, экономически невыгодно хотя бы с точки зрения транспортных расходов, поскольку продукт наполовину состоит из воды. Поэтому в последние годы значительное внимание уделяется способам получения безводного продукта.

Так, был разработан способ дегидратации раствора октагидрата гидроксида бария в распылительной сушилке горячим воздухом при 100–225 °С. Воздух предварительно очищают от диоксида углерода. Гидроксид бария с минимальным содержанием диоксида углерода получают плавлением октагидрата гидроксида бария при температуре 170 °С, после отстоя и фильтрации при 80 °С выделяя из смеси безводный продукт.

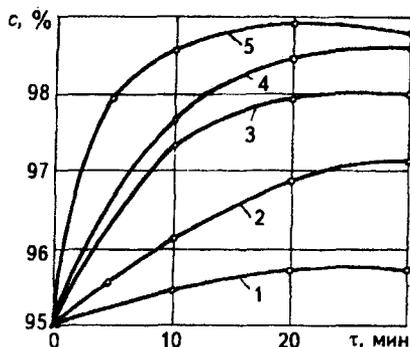


Рис. 51. Зависимость содержания основного вещества $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ в гидроксиде бария s от продолжительности отжима в центрифугах при различной частоте вращения:

1 - 1750; 2 - 3000; 3 - 4000; 4 - 5000; 5 - 6000 об/мин

Показана возможность получения высококачественного октагидрата гидроксида бария путем отжима кристаллов в центрифугах. На рис. 51 приведены результаты отжима продукта, содержащего 94,8% основного вещества. Обработка его в течение 30 мин при 6000 об/мин позволила получить 98%-й продукт.

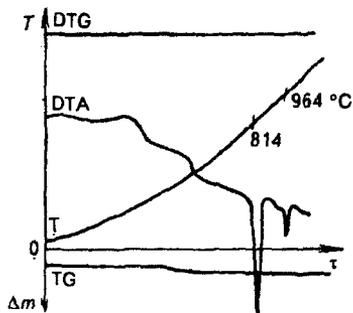
Глава 1.5

КАРБОНАТ БАРИЯ

1.5.1. Свойства

Осажденный карбонат бария – белый кристаллический порошок плотностью $4,3 \text{ г/см}^3$. При нагревании до $814 \text{ }^\circ\text{C}$ α -модификация карбоната бария переходит в гексагональную β -модификацию, а по достижении $964 \text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы образуют кубическую γ -систему (рис. 52). Карбонат бария устойчив и при более высоких температурах; давление его диссоциации при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $12,3 \text{ кПа}$ (92 мм рт. ст.), при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ $101,3 \text{ кПа}$ (760 мм рт. ст.). Плавится при $1740 \text{ }^\circ\text{C}$. Плохо растворим в воде: при $18 \text{ }^\circ\text{C}$ в 1 л воды растворяется лишь $0,02 \text{ г}$ карбоната бария. Растворимость повышается в концентрированных растворах сульфатов натрия, магния и цинка, хлоридов кальция и магния, а также в присутствии диоксида углерода или солей аммония. Имеющаяся на ИК-спектрах (рис. 53) слабая полоса 1070 см^{-1} указывает на нарушение симметрии иона CO_3^{2-} кристаллическим полем.

Рис. 52. Дериwатограмма карбоната бария



Термодинамические свойства карбоната бария в конденсированном состоянии: $H_{298}^{\circ} = -1250$ кДж/моль, $G_{298}^{\circ} = -1170$ кДж/моль; $S_{298}^{\circ} = 112$ Дж/(моль · К); $C_p^{\circ} = 85,4$ Дж/(моль · К).

Высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии карбоната бария в конденсированном состоянии приведены ниже:

Температура, К	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$	2,30	7,33	12,98	19,19	30,76	39,04	46,64
$S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$	6,61	17,76	24,87	31,79	42,39	48,79	53,86

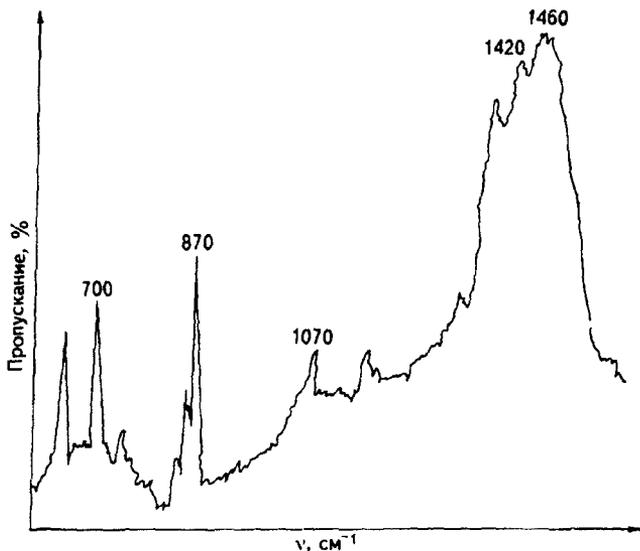


Рис. 53. ИК-спектры карбоната бария

Карбонат бария взаимодействует с минеральными кислотами, образуя соответствующие бариевые соли. Исследование системы $\text{BaCl}_2\text{--BaCO}_3\text{--BaTiO}_3$ показало, что поля кристаллизации $\beta\text{-BaCl}_2$, $\beta\text{-BaCO}_3$ и BaTiO_3 сходятся в тройной эвтектической точке системы, соответствующей 79,50% BaCl_2 , 9,25% BaTiO_3 и 11,25% BaCO_3 .

Требования к качеству карбоната бария реактивной квалификации (содержание компонентов в %) приведены ниже:

Компонент	хч	чда	ч
Массовая доля BaCO_3	95,5	99,0	98,0
Нерастворимый в HCl остаток	0,005	0,01	0,05
Общий азот	0,001	0,002	0,005
Сульфиды	0,0001	0,0005	—
Хлориды	0,001	0,002	0,01
Железо	0,0005	0,001	0,002
Калий и натрий (в сумме)	0,01	0,1	0,2
Кальций и стронций (в сумме)	0,3	0,5	0,5
Тяжелые металлы	0,0005	0,001	0,002
Щелочи и карбонаты	0,001	0,01	0,02

Ниже приведены требования к качеству технического карбоната бария (содержание компонентов в %), предъявляемые в разных странах:

Компонент	Россия (ГОСТ 2149)		Болгария	Япония	Индия
	высший сорт	1 сорт			
Карбонат бария	99,0	99,0	97,5	98,5	—
Влага	0,5	1,5	2	0,5	0,25
Нерастворимый в соляной кислоте остаток	0,05	0,1	0,9	0,1	1,6
Сульфаты (в пересчете на сульфат-ион)	0,2	0,2	0,4	0,03	2,0
Хлориды (в пересчете на хлор-ион)	0,15	0,15	0,12	0,01	—
Железо	0,005	0,005	0,01	0,05	0,04
Суммарное количество кальция и магния (в пересчете на кальций-ион)	—	0,2	0,6	—	—
Щелочность	0,8	—	—	—	—
Тяжелые металлы	—	—	—	—	—
Карбонаты (в пересчете на CO_3^{2-})	0,8	—	—	—	29,8
Барий (в пересчете на ион бария)	—	—	—	—	63,2

1.5.2. Применение

По масштабам производства и потребления карбонат бария занимает первое место среди всех бариевых соединений. Основное применение он находит в радиотехнической и электронной промышленности (70,2%), в производстве электро- и радиоке-

рамики (15,3%), в стекольной промышленности для изготовления легкоплавких, тяжелых и отличающихся сильным лучепреломлением стекол (10,6%), а также для приготовления карбюраторов, в машиностроении – для цементации стали и стальных изделий при высоких температурах. (При высокой температуре диоксид углерода, образующийся при термической диссоциации BaCO_3 , восстанавливается до оксида углерода, который науглероживает сталь.)

Некоторое количество карбоната бария идет на изготовление глазированных кирпичей, фарфора и фаянса, искусственного мрамора и баритового хрусталя. Высококачественные сорта карбоната бария применяются для производства ферритовых порошков, триполифосфатов, плавиковой кислоты и для полимеризации формальдегида.

Производство карбоната бария постоянно растет, и в настоящее время мировое производство карбоната бария составляет свыше 150 тыс. т/год.

1.5.3. Сырье для производства карбоната бария

Основными видами сырья для производства карбоната бария являются: сульфат, сульфид, хлорид, гидроксид и нитрат бария; кальцинированная сода, известняк, дымовые газы и барийсодержащие растворы производства солей бария.

Кальцинированная сода (карбонат натрия) представляет собой белый порошок плотностью $2,5 \text{ т/м}^3$. Он гигроскопичен, при хранении поглощает влагу и диоксид углерода из воздуха. В воде растворяется хорошо, с выделением тепла. Растворимость карбоната натрия в воде приведена ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	32,1	35,2	40	50	60
$c, \text{ г/100 г H}_2\text{O}$	7	12,2	21,8	39,7	45,8	49,5	38,8	47,3	46,4

Как видно из приведенных данных, максимальная растворимость соды в воде наблюдается при $35,2 ^\circ\text{C}$. Карбонат натрия образует с водой кристаллогидраты. Ниже $32,5 ^\circ\text{C}$ из насыщенных растворов выпадает декагидрат, в интервале температур $32,5\text{--}36 ^\circ\text{C}$ – гептагидрат, при более высоких температурах – гидрат карбоната натрия, а выше $109 ^\circ\text{C}$ – безводная соль.

Кальцинированная сода при нагревании до $107 ^\circ\text{C}$, плавясь, растворяется в своей кристаллизационной воде с выделением последней. Безводная соль плавится при $854 ^\circ\text{C}$ (рис. 54).

Карбонат кальция. Для получения карбоната бария высокого качества необходимо использовать диоксид углерода, который получают разложением природных карбонатов кальция (известняк, мел). Разложение осажденного карбоната кальция на-

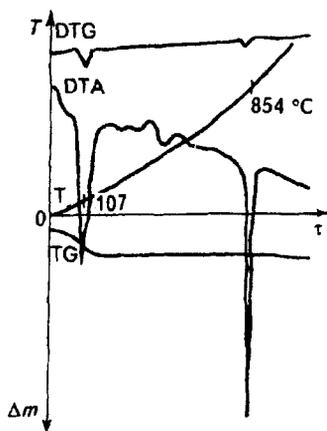


Рис. 54. Дериватограмма карбоната натрия

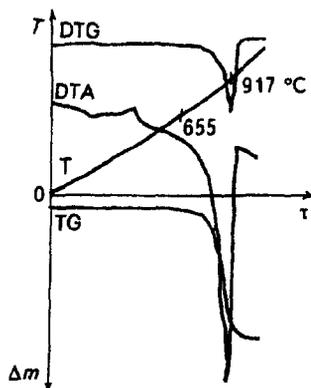


Рис. 55. Дериватограмма карбоната кальция

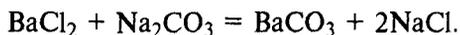
греванием (рис. 55) начинается при температуре 655 °С и полностью заканчивается с образованием оксида кальция при 917 °С.

1.5.4. Способы получения карбоната бария

Основные способы получения карбоната бария основаны на реакции обмена растворимых солей бария и карбоната натрия или на абсорбции диоксида углерода сульфидом и гидроксидом бария.

1.5.4.1. Получение из хлорида бария

Достаточно широко распространен способ получения карбоната бария реакцией обмена хлорида бария с карбонатом натрия:



Реакция практически заканчивается в течение 15 с (рис. 56), с повышением температуры она ускоряется.

Процесс состоит из следующих стадий:

- приготовление и очистка растворов соды;
- подготовка и очистка растворов хлорида бария;
- проведение обменной реакции и сгущение пульпы;
- разделение и отмывка пасты карбоната бария;
- сушка пасты;
- затаривание сухого продукта.

Кальцинированную соду доставляют в бумажных кулях и подают в растворитель, предварительно наполненный водой, подо-

Рис. 56. Зависимость степени превращения хлорида бария в карбонат бария от времени при различных температурах:

1 - 20; 2 - 30; 3 - 40 °С

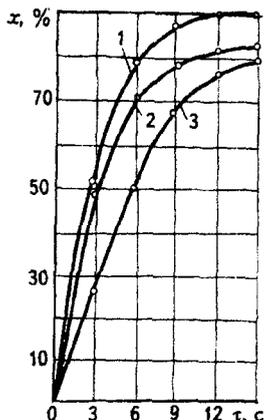
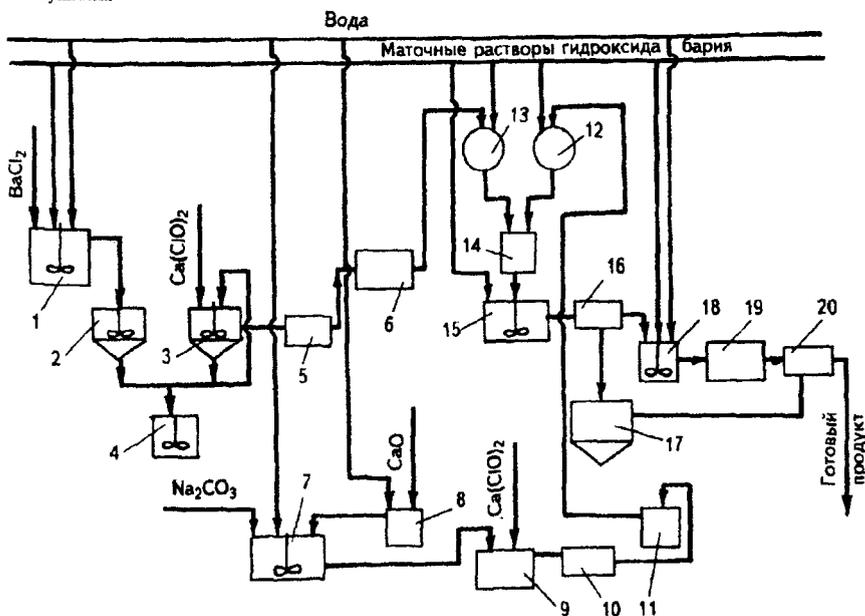


Рис. 57. Технологическая схема получения карбоната бария из хлорида бария:

1 - растворитель хлорида бария; 2 - напорная емкость; 3 - растворитель хлорной извести; 4 - сборник шлама; 5, 10, 16, 19 - фильтры; 6, 11 - промежуточные емкости; 7 - растворитель соды; 8 - аппарат для приготовления известкового молока; 9 - аппарат для обработки сульфитных растворов хлорной извести; 12, 13 - напорные емкости карбоната натрия и хлорида бария; 14 - реактор; 15, 18 - репульпаторы; 17 - сборник маточных растворов хлорида натрия; 20 - сушилка



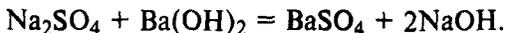
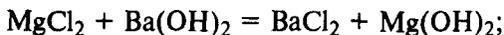
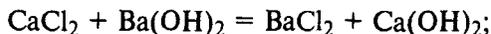
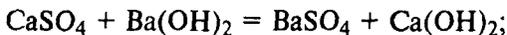
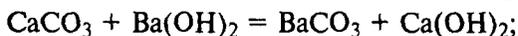
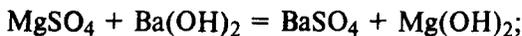
гретой до 60–65 °С. Схема получения карбоната бария из хлорида бария приведена на рис. 57.

В производстве обычно используют смесь маточных растворов после кристаллизации гидроксида бария [35 г/л $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] и растворов хлорида бария (300 г/л $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Смесь отстаивают в сборниках с коническим дном, где поддерживают температуру 65–70 °С, после чего ее фильтруют на листовых фильтрах 5 типа ЛГ-40. Раствор перекачивают в

напорные баки, откуда через ротаметры он подается в реактор 15.

Исходный хлорид бария растворяется в растворителе 1. Полученные растворы отстаивают в отстойнике 2 и обрабатывают хлорной известью в реакторе 4. Исходную кальцинированную соду растворяют в растворителе 7. Полученные растворы соды обрабатывают также хлорной известью 9. Обработанные растворы хлорида бария и кальцинированной соды фильтруют и передают соответственно в напорные емкости 13 и 12, из которых через дозаторы передают в реактор 14 на реакцию обмена. Образующуюся суспензию передают на репульпатор 15, а оттуда – в барабанный вакуум-фильтр 16. Пасту карбоната бария после фильтра 16 вторично подают в репульпатор 18 и отжимают на втором барабанном вакуум-фильтре 19. Пасту из барабанного вакуум-фильтра 19 с 30–35%-й влажностью передают в сушилку 20. Образующиеся после барабанных вакуум-фильтров маточные растворы отстаивают, выделяя из них карбонат бария 17, и направляют затем на станцию нейтрализации.

Для промывки пасты на фильтрах и репульпаторе используют конденсат и воду, очищенную на ионообменной установке. На некоторых заводах в последние годы стали использовать обычную воду, но обработанную при температуре 80–85 °С гидроксидом бария. Обработка воды предусматривает очистку ее от примесей по следующей схеме:



Промывные воды проходят контрольную фильтрацию, а затем их направляют на станцию нейтрализации. Паста карбоната бария поступает в бункер, откуда шнековым питателем через вибротечку ее подают в вибробункер и далее загружают в сушилки.

На производство 1 т карбоната бария расходуют: 1,366 т 94%-го хлорида бария, 0,61 т 95%-й кальцинированной соды, $1,55 \times 10^{10}$ Дж ($3,8 \cdot 10^9$ кал) пара и 300 кВт · ч электроэнергии.

Недостатками способа являются загрязнение получаемого продукта хлоридами и образование больших объемов промывной воды со значительным содержанием хлорида натрия.

1.5.4.2. Получение из сульфида бария

По этому – одному из самых распространенных – способу технический карбонат в настоящее время получают в США, Италии, ФРГ и некоторых других странах. Он основан на карбонизации растворов сульфида бария по следующей реакции: $\text{BaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$.

В производственных условиях используют растворы сульфида бария, содержащие 140–165 г/л BaS. Растворы при 35–45 °С поступают в батарею цилиндрических емкостей с коническим дном. Углекислый газ (отходящие газы с содержанием не менее 20% CO_2) последовательно проходит через ряд емкостей. Выделяющийся при реакции сероводород собирают в общий коллектор, откуда он поступает на нейтрализацию гидроксидом натрия. Из диоксида углерода, который, проходя через аппараты, увлекает с собой часть сероводорода, последний удаляется с помощью сульфида бария: $\text{BaS} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ba}(\text{HS})_2$.

Образующийся гидросульфид взаимодействует с диоксидом углерода: $\text{Ba}(\text{HS})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$.

По окончании реакции карбонизации один из реакторов останавливают и суспензии карбоната бария дают отстояться. Осветленный раствор сливают и направляют на выщелачивание сульфида бария. Осадок карбоната бария тщательно промывают водой, отжимают на фильтрах и сушат.

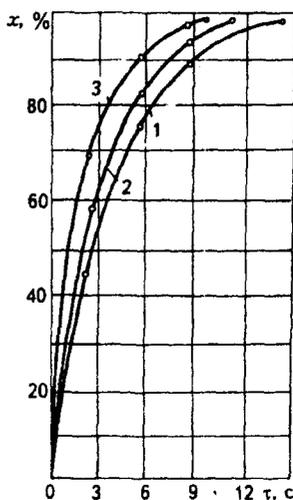
К недостаткам способа можно отнести выделение сероводорода при карбонизации растворов сульфида бария, что требует от обслуживающего персонала строгого соблюдения мер предосторожности.

Значительный интерес представляет способ получения карбоната бария реакцией обмена водных растворов сульфида бария с кальцинированной содой: $\text{BaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$.

Реакция протекает практически полностью в течение 15 с (рис. 58). Получающийся при этом сульфид натрия упаривают до концентрации товарного продукта, что соответствует содержанию 70% основного вещества.

Рис. 58. Зависимость степени превращения сульфида бария x в карбонат бария от времени при различных температурах:

1 – 20; 2 – 30; 3 – 40 °С



Особенностью способа является то, что получающуюся после первой промывки пасту карбоната бария прокаливают при 550–650 °С, после чего повторно промывают водой. При прокаливании карбоната бария содержащийся в нем сульфид натрия окисляется до сульфата, который легко вымывается водой. Необходимо учитывать, однако, что прокаливание следует вести при температуре не выше 650 °С, так как при более высоких температурах образующийся сульфат натрия сплавляется с карбонатом бария и дает сульфат бария, в результате чего вторая промывка к желаемым результатам не приводит.

1.5.4.3. Получение из нитрата бария

Способ основан на реакции $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$, которая протекает с большой скоростью и практически заканчивается в течение 15–18 с (рис. 59).

В производственных условиях растворы нитрата бария очищают от серосодержащих соединений обработкой их гипохлоритом натрия и фильтруют в листовых фильтрах. Очищенные растворы, содержащие 200–220 г/л $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, в реакторах-осадителях смешивают с очищенными растворами кальцинированной соды, поддерживая 5%-й (сверх стехиометрических норм) избыток последней. Осаждение проводят при 80–85 °С. Суспензию отстаивают в течение ~0,5 ч, после чего жидкость декантируют и направляют на фильтрацию и упаривание. Из упаренных растворов выделяют кристаллы нитрата натрия.

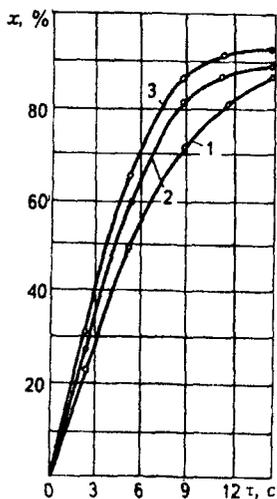
Осадок карбоната бария промывают на барабанном вакуум-фильтре и после репульпации и дополнительной промывки от хлоридов и нитратов сушат. На 1 т продукта расходуют: 0,61 т кальцинированной соды (95% Na_2CO_3), 1,38 т баритового концентрата (100% BaSO_4), 0,7 т азотной кислоты (100% HNO_3) и 0,02 т гипохлорита натрия (100% активного хлора). В некоторых условиях карбонат бария получают карбонизацией смеси нитрата бария с аммиаком:



по технологии, идентичной описанной выше.

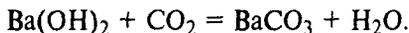
Рис. 59. Зависимость степени превращения нитрата бария x в карбонат бария от времени при различных температурах:

1 – 20; 2 – 30; 3 – 40 °С

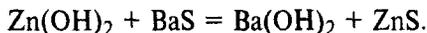
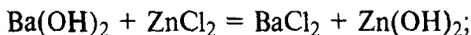


1.5.4.4. Получение из гидроксида бария

Наиболее перспективным является способ получения карбоната бария, основанный на карбонизации растворов гидроксида бария:



Растворы гидроксида бария концентрацией 90–100 г/л в вертикальных емкостях, снабженных мешалками и паровой рубашкой (рис. 60), очищают от сульфидов хлоридом цинка при 85–90 °С в 1. Процесс описывается следующими реакциями:



Растворы после фильтрации 2 направляют в карбонизаторы 4, представляющие собой батарею емкостей, соединенных коллектором газохранилища. Отходящие газы печей для получения плава сульфида бария очищают от механических примесей, а затем от диоксида углерода в абсорберах, орошаемых растворами кальцинированной соды. Очищенные газы барботируют через растворы гидроксида бария, проходя последовательно все карбонизаторы. По окончании реакции в одном из аппаратов суспензию откачивают в сгуститель и дают ей отстояться. Осадок передают в пульпомешалку 5 и далее – в корыто барабанного вакуум-фильтра 6, где его промывают горячей водой и отжимают. Пасту карбоната бария шнековым питателем подают в сборники пульпы 7, где ее смешивают с водой, а затем перекачивают на сушку в аппараты кипящего слоя 8 (рис. 61). Высушенный продукт затаривают в битуминированные мешки из крафт-бумаги. Способ прост, обеспечивает получение продукта высокого качества и способствует повышению культуры производства. Иногда по аналогичной схеме процесс ведут, используя циркуляцию рас-

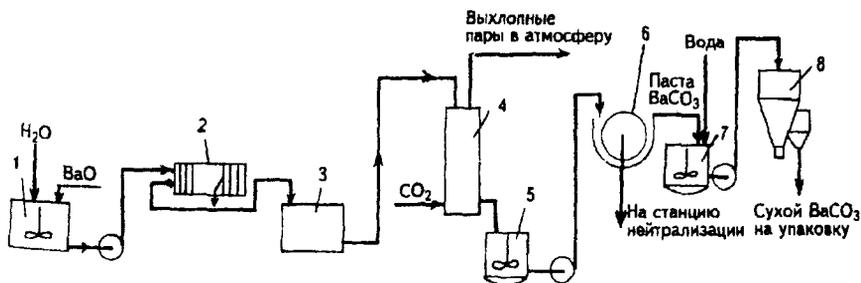


Рис. 60. Технологическая схема получения карбоната бария из гидроксида бария:

1 – растворитель оксида бария; 2 – фильтр; 3 – сборник растворов гидроксида бария; 4 – абсорбер; 5, 7 – пульпомешалка; 6 – барабанный вакуум-фильтр; 8 – сушилка кипящего слоя

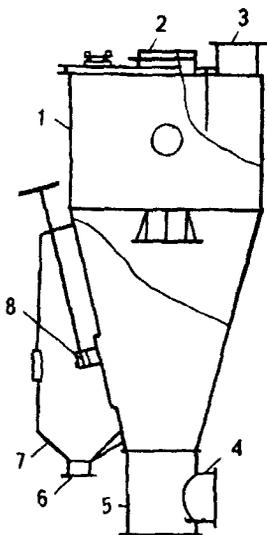


Рис. 61. Сушилка кипящего слоя для сушки карбоната бария:

1 - корпус; 2 - загрузочное устройство; 3 - вывод газов; 4 - ввод вторичного воздуха; 5 - ввод топочного газа; 6 - вывод готового продукта; 7 - накопитель; 8 - регулятор

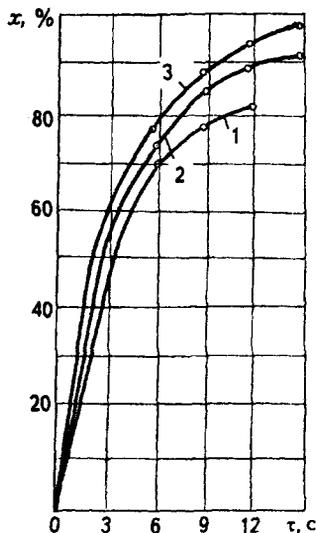


Рис. 62. Зависимость степени превращения гидроксида бария x в карбонат бария от времени при различных температурах:

1 - 20; 2 - 30; 3 - 40 °C

творов кальцинированной соды. При этом протекает реакция: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaOH}$, которая идет с высокой скоростью. В течение 10 с 90% исходного гидроксида бария переходит в карбонат бария (рис. 62).

Образующиеся маточные растворы - водные растворы гидроксида натрия упаривают и подвергают карбонизации в аппаратах погружного горения, а затем возвращают в производство карбоната бария в виде растворов кальцинированной соды.

1.5.4.5. Другие способы получения

Из перспективных и промышленно важных способов получения карбоната бария как полуфабриката для синтеза веществ, используемых в радиоэлектронной промышленности, можно выделить следующие методы.

Одним из них является способ получения карбоната бария высокой чистоты путем карбонизации растворов гидроксида бария диоксидом углерода. По этому способу исходный гидроксид бария очищают путем перекристаллизации технического про-

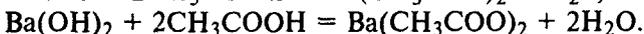
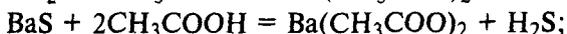
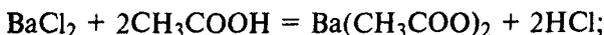
Рис. 63. Дериватограмма ацетата бария

дукта от ионов щелочных и щелочно-земельных элементов, сульфатов и карбонатов рассмотренными выше методами.

Отфильтрованные растворы гидроксида бария направляют на абсорбцию диоксидом углерода по схеме: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Образующуюся при этом суспензию карбоната бария отжимают на фильтрах. Пасту карбоната бария высушивают.

Другим направлением в производстве чистого карбоната бария является получение его путем термообработки солей бария органическими кислотами по схеме:



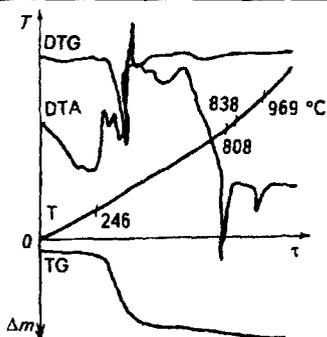
Образующийся при этом ацетат бария промывают водой от примесей известными приемами и подвергают термообработке. Ацетат бария при нагревании до 61°C плавится, затем при 101°C полностью обезвоживается и, наконец, при температуре 488°C полностью превращается в карбонат бария, что подтверждается характером кривой убыли массы и двумя пиками — при 814 и 973°C (рис. 63).

Подобным способом карбонат бария, содержащий 99,99% основного вещества, можно получить из оксалата, цитрата и карбоната бария.

Ниже приведены результаты математической обработки кинетических кривых процесса осаждения карбоната бария из водорастворимых соединений бария (процессы изучались полярографическим методом), приведенных на рис. 56, 58, 59 и 62.

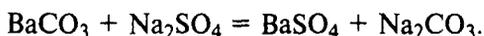
Уравнение реакции	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\alpha$	K^*	E^{**} , кДж/моль	Ошиб- ка, %
$\text{BaS} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$	20	-0,1162	0,2677	17,9	0,05
	30	-0,1453	0,3350		0,00
	40	-0,2011	0,4310		0,02
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaOH}$	20	-0,0620	0,1431	18,4	0,00
	30	-0,0766	0,1764		0,03
	40	-0,1007	0,2320		0,05
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$	10	-0,0686	0,1580	18,4	0,10
	20	-0,905	0,2085		0,07
	30	-0,1155	0,2660		0,02
$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaCl}$	10	-0,0394	0,0542	22,2	0,02
	20	-0,0658	0,0945		0,05
	30	-0,0971	0,2237		0,07

* K — константа скорости реакции. ** E — энергия активации.



Разработан способ превращения сульфата бария в карбонат бария путем перемешивания водной суспензии смеси сульфата бария с содой в автоклаве при $8 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$ Па и 200°C , а также обработкой смеси барита с кальцинированной содой при высоких температурах. При нагревании до 103°C смесь плавится, а при 72°C протекает основная реакция обмена между сульфатом бария и карбонатом натрия. Описаны способы ускорения обменной реакции введением в смесь хлорида натрия и некоторых других катализаторов.

Предложен также способ получения гранулированного тяжелого карбоната бария спеканием осажденного карбоната бария в присутствии соединений щелочных и щелочноземельных металлов при 520 – 825°C . Отличием способа является то, что получается непылящий продукт стабильного гранулометрического состава, для чего осажденный карбонат бария перед спеканием предварительно прогревают при 100 – 200°C , а затем измельчают до частиц размером не менее $1,5$ мм. Однако этот способ не обеспечивает получения продукта, отвечающего требованиям потребителя – электровакуумной промышленности – по содержанию в нем сульфата бария. В результате прокаливания продукта при температуре около 825°C содержащийся в карбонате бария сульфид натрия окисляется до сульфата, который затем вступает с карбонатом бария в следующую реакцию:



Карбонат бария, содержащий небольшие количества примеси – серы, получают непрерывным методом, сущность которого заключается во взаимодействии раствора сульфида бария с диоксидом углерода в реакционной колонне, снабженной мешалкой. Газовый поток распределяется в колонне внутренними перегородками таким образом, что образуется от 4 до 6 реакционных зон; газы, состоящие из CO_2 и H_2S , последовательно проходят эти зоны. Основное взаимодействие происходит в нижней зоне колонны, где 80% сульфида бария превращается в карбонат бария. Для получения карбоната бария насыпной плотностью $0,8$ кг/л в реакционную колонну подают раствор сульфида бария, содержащий 10–15% карбоната бария. Газы на выходе из колонны содержат 92% сероводорода и 8% диоксида углерода. Высушенный карбонат содержит 99% BaCO_3 и 0,13% BaS .

Глава 1.6

СУЛЬФАТ БАРИЯ

1.6.1. Свойства

Сульфат бария представляет собой белый мелкокристаллический порошок плотностью $4,5 \text{ г/см}^3$, практически нерастворимый в воде, который растворяется в сильных щелочах и кислотах при кипячении. В последнем случае образуется гидросульфат бария. При нагревании до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ осажженный сульфат бария не претерпевает никаких изменений, лишь при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит его полиморфное превращение. Плавится сульфат бария при $15 \text{ }^\circ\text{C}$. В инфракрасных спектрах активны 1120 и 613 см^{-1} (рис. 64). Соль состоит из ионов Ba_4^{2+} и SO_4^{2-} , причем в ионе SO_4^{2-} все связи равноценны.

В конденсированном состоянии сульфат бария имеет следующие термодинамические характеристики:

$$H_{298}^\circ = -1470 \text{ кДж/моль (350,2 ккал/моль)}$$

$$G_{298}^\circ = 1350 \text{ кДж/моль (323,4 ккал/моль)}$$

$$S_{298}^\circ = 132 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} [31,6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}]$$

$$C_p^\circ = 108 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} [24,32 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}]$$

Высокотемпературные составляющие энтальпии и энтропии сульфата бария в конденсированном состоянии приведены ниже:

Температура, К	400	600	800	1000	1200
$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	2,70	8,80	15,20	21,60	28,30
$S_T^\circ - S_{298}^\circ$	7,77	20,11	29,31	36,45	42,55

Установлено, что в системе $\text{BaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ образуется твердый раствор BaSO_4 на основе Na_2SO_4 . Двойная система $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ имеет эвтектику с температурой плавления $1016 \text{ }^\circ\text{C}$ при содержании 30% BaSO_4 . В системе $\text{BaSO}_4\text{-NaCl}$ наблюдается полная смешиваемость в жидком состоянии, в эвтектике при $741 \text{ }^\circ\text{C}$ содержится 33,3%(мас.) BaSO_4 . В тройной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-BaSO}_4$ тройная переходная точка соответствует температуре $873 \text{ }^\circ\text{C}$ и следующему составу: 16,5% BaSO_4 , 12,5% K_2SO_4 и 71,0% Na_2SO_4 .

Так, к сульфату бария, производимому в нашей стране в соответствии с ГОСТ 5494, в зависимости от областей его приме-

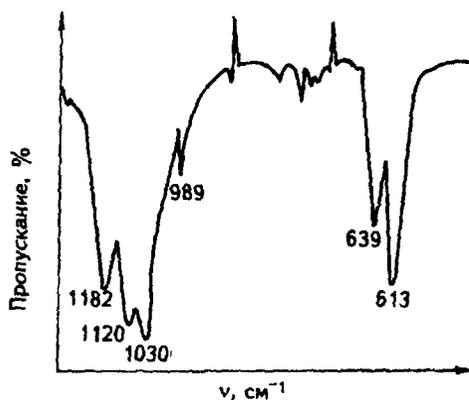


Рис. 64. ИК-спектры сульфата бария

нения предъявляются различные требования (содержание компонентов дано в %):

Показатель	Марка А	Марка Б
Внешний вид	Паста	
Белизна	97	97
Влага	25-30	25-30
Сульфат бария	98,5	98
Водорастворимые сульфаты	0,1	0,1
Железо	0,002	0,005
Остаток на сетке после просева	0,01	0,01
Диоксид кремния	-	-
Щелочность рН раствора	-	0,1
	-	-

Требования к качеству сульфата бария реактивной квалификации, выпускаемого в различных странах, приведены ниже (содержание в %):

Компоненты	Россия, ГОСТ 3158		Италия	США	
	чда	ч		чда	ч
Растворимые в HCl вещества	0,15	0,25	-	-	-
Нитраты	0,003	0,005	-	-	-
Хлориды	0,001	0,015	0,02	0,003	0,001
Растворимые в воде сульфаты	0,01	0,015	-	0,01	0,25
Железо	0,001	0,002	0,001	0,003	0,00
Тяжелые металлы	0,0015	0,001	0,001	0,001	0,00
Фосфаты	0,001	-	0,001	0,001	0,001
Мышьяк	0,0001	-	0,0001	0,0001	0,0001
Кислотность	-	-	0,02	0,02	0,002
Потери при прокаливании	-	-	2,0	-	1,5
Вещества, растворимые в воде	-	-	0,2	-	-

1.6.2. Применение

Основным потребителем сульфата бария является бумажная промышленность, где он применяется для баритовки* бумаги, как наполнитель при производстве фотографической бумаги, высших сортов картона, обоев, бумажного клея. Кроме того, сульфат бария применяется в резиновой и керамической промышленности. В лакокрасочной промышленности он используется как наполнитель при изготовлении белой краски. Сухой сульфат бария применяют в производстве пластин свинцовых аккумуляторов, заряжаемых отрицательно. Сульфат бария хорошо поглощает рентгеновские лучи, поэтому его применяют при рентгеновском исследовании желудочно-кишечного тракта.

1.6.3. Сырье для производства сульфата бария

Сырьем для получения сульфата бария являются: сульфид, хлорид, гидроксид, нитрат и фосфат бария, серная кислота, сульфат натрия, диоксид и триоксид серы.

Серная кислота. Безводная серная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, кристаллизующуюся при 10,37 °С. С водой и триоксидом серы серная кислота смешивается в любых соотношениях. Серная кислота – одна из самых активных неорганических кислот. Она взаимодействует почти со всеми металлами и их оксидами, вступает в реакцию обменного разложения, энергично соединяется с водой, обладает окислительными и другими важными химическими свойствами.

Сульфат натрия. Безводный сульфат натрия – бесцветные ромбические кристаллы плотностью 2,68 г/см³. При нагревании в атмосфере воздуха по достижении 231 °С он претерпевает полиморфное превращение (переходит в β-форму), а при 760 °С плавится. Сульфат натрия хорошо растворяется в воде, что видно из приведенных ниже данных:

T, °С	0	10	20	25	30	32,38	40	60	80
c, г/100 г Н ₂ О	4,5	9,6	19,2	27,9	40,8	49,8	48,4	54,3	43,3

Растворимость сульфата натрия увеличивается в присутствии хлорида натрия.

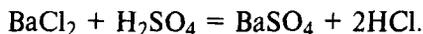
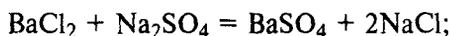
1.6.4. Способы получения сульфата бария

Основными способами получения сульфата бария являются осаждение его из водных растворов бариевых солей сульфатом натрия или серной кислотой. Кроме того, для осаждения могут быть использованы диоксид и триоксид серы.

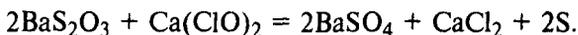
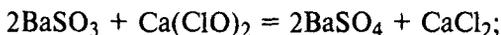
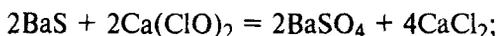
* Баритовка – пропитка и покрытие бумаги мелкими частицами сульфата бария.

1.6.4.1. Получение из хлорида бария

Способ основан на реакциях обмена:

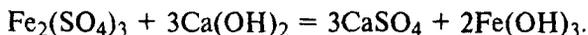


В производственных условиях применяют растворы хлорида бария, содержащие 250–300 г/л BaCl_2 . Для удаления серосодержащих примесей их обрабатывают растворами хлорной извести* до постоянного не исчезающего избытка окислителя (0,03–0,05 г/л активного хлора). При этом протекают следующие реакции:



Обработанным растворам дают отстояться, после чего их фильтруют и направляют в напорные емкости.

Растворы сульфата натрия концентрацией 150–200 г/л получают растворением технического кристаллического продукта. Растворы очищают от водорастворимых солей железа, обрабатывая их известковым молоком:



Растворам дают отстояться, после чего их при температуре 50 °С обрабатывают раствором хлорной извести, добавляя последнюю небольшими порциями при тщательном перемешивании до постоянства не исчезающего избытка окислителя (0,03–0,05 г/л активного хлора). Обработанные растворы после отстоя фильтруют и перекачивают в напорные баки.

Ответственной операцией в технологии получения сульфата бария является подготовка воды, так как от качества воды зависит и качество получаемого продукта. Вода, поступающая в производство, предварительно фильтруется через кварцевый фильтр цилиндрической формы (диаметр 1,4 м, высота 2,06 м), снабженный пятислойной фильтрующей насадкой из гравия и песка. Вода проходит все слои насадки сверху вниз со скоростью 83 мм/мин. При этом средняя производительность фильтра достигает 7 м³ воды в 1 ч. Сопротивление чистой насадки составляет 4,9 · 10⁴–5,9 · 10⁴ Па. Для облегчения удаления

* Хлорная известь – смесь гипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ с CaCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, получаемая в промышленности из хлора и гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

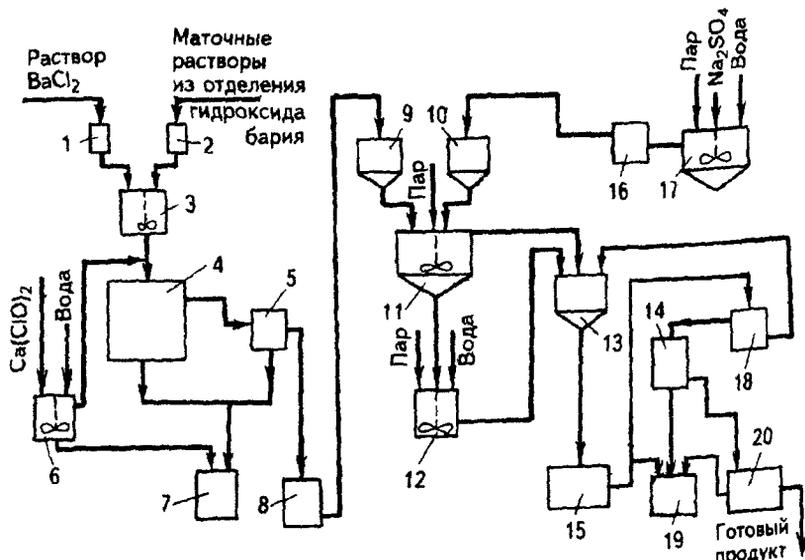


Рис. 65. Технологическая схема получения сульфата бария из хлорида бария:

1, 2 - отстойники; 3 - смеситель растворов; 4, 13, 16, 18, 20 - фильтры; 5 - сборник отфильтрованных растворов; 6 - растворитель хлорной извести; 7 - сборник шлама; 8 - промежуточная емкость; 9, 10 - напорные емкости для растворов хлорида бария и сульфата натрия; 11 - реактор; 12 - аппарат для обработки пасты; 14 - приемный бак для маточных растворов хлорида натрия; 15 - репульсатор; 17 - растворитель сульфата натрия; 19 - ступенчатый

накопленного осадка при промывке фильтр снабжен механическими граблями, взмучивающими этот осадок. Во время промывки фильтра вода проходит через него снизу вверх и выводится в канализацию.

Технологическая схема процесса получения сульфата бария из хлорида бария приведена на рис. 65.

Исходные растворы из отстойника 1 с целью их очистки от ионов кальция, стронция и железа обрабатывают маточными растворами производства гидроксида бария из отстойника 2 путем смешения их в реакторе 3 с мешалкой, после чего вводят в них расчетное количество через фильтры хлорной извести 4. Смесь растворов после отстаивания 5 фильтруют и передают в расходную емкость 9. Параллельно готовят растворы сульфата натрия путем ее растворения в растворителе 17 и после фильтрации 16 передают в расходную емкость 10 сульфата натрия.

Растворы хлорида бария и сульфата натрия дозируют в реактор 11. Образующуюся пульпу сульфата бария передают в репульсатор 12, а затем в первый по ходу барабанный вакуум-фильтр 13, откуда пасту сульфата бария подают в репульсатор

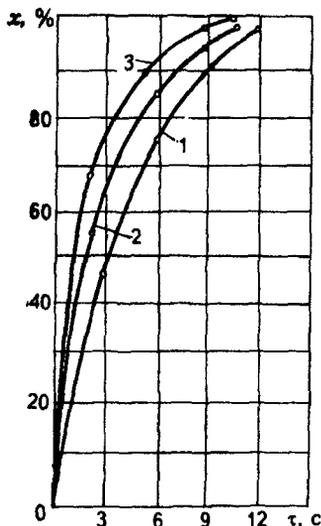


Рис. 66. Зависимость степени превращения хлорида бария x в сульфат бария от времени при различных температурах:

1 - 20; 2 - 30; 3 - 40 °C

15. Суспензию из репульпатора 15 передают во второй барабанный вакуум-фильтр 16, откуда паста поступает в репульпатор 14, а затем в третий барабанный вакуум-фильтр. Пасту из третьего вакуум-фильтра выпускают в виде товарного продукта, содержащего не более 30% влаги. Маточные растворы с барабанных вакуум-фильтров (13, 18 и 20) собирают в сборник 19 и перекачивают на станцию нейтрализации. Готовую продукцию затаривают в 50-литровые деревянные бочки.

Технологический процесс получения сульфата бария реакцией обмена хлорида бария с серной кислотой отличается лишь условиями проведения процесса осаждения.

В зависимости от условий осаждения можно получать осадок любой степени дисперсности.

Так, при осаждении сульфата бария из водных растворов хлорида бария избытком сульфата натрия образуется осадок, легко отмываемый от примесей сульфат-ионов. При этом окклюзия ионов хлора осадком сульфата бария зависит от концентрации исходных растворов хлоридов. При pH 4–6 образуются кристаллы сульфата бария в виде дендритов типа снежинок, которые можно легко отфильтровать. Осадок сульфата бария в процессе промывки и при хранении также меняет свои свойства (зернистость, растворимость и т. д.).

Реакция между хлоридом бария и сульфатом натрия протекает быстро и практически заканчивается в течение 12 с (рис. 66).

1.6.4.2. Получение из сульфида бария

Одним из распространенных методов получения сульфата бария является способ, основанный на реакциях



Растворы, полученные выщелачиванием плава сульфида бария, фильтруют, концентрацию растворов поддерживают в пределах 140–170 г/л BaS. Растворы сульфата натрия очищают от

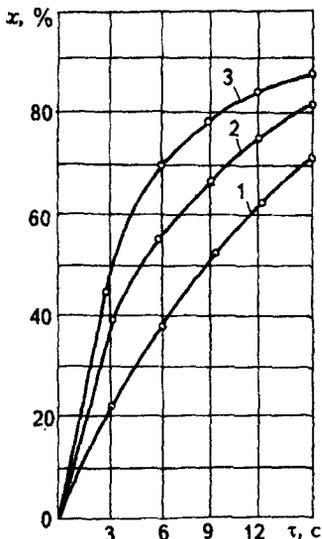
Рис. 67. Зависимость степени превращения сульфида бария x в сульфат бария от времени при различных температурах:

1 - 20; 2 - 30; 3 - 40 °С

примесей по методу, описанному выше. В процессе осаждения следует соблюдать те же правила, что и при работе по предыдущему способу.

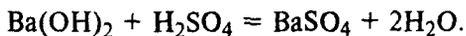
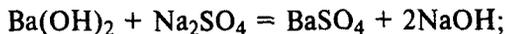
Реакция между сульфатом натрия и сульфидом бария с достаточной полнотой заканчивается за 14 с (рис. 67).

Способ получения сульфата бария из сульфида бария осложняется необходимостью применения дополнительных методов очистки образующегося продукта от сульфидных соединений и восстанавливающих перманганат веществ. С целью получения продукта высокого качества образующуюся пасту сульфата бария (после отделения от нее сульфида натрия) последовательно промывают водными растворами хлорида цинка и окислителей (гипохлорита натрия или бария) в присутствии соляной кислоты. При этом находящийся внутри кристаллов сульфата бария сульфид натрия реагирует с хлоридом цинка с образованием сульфида цинка, который как бы "расшатывает" кристаллическую структуру сульфата бария. В дальнейшем сульфид цинка разрушают, обрабатывая его соляной кислотой. Обрабатывающий хлорид цинка отмывают водой. Необходимо отметить также и то, что без введения хлорида цинка паста не отмывается от сульфидов даже соляной кислотой.



1.6.4.3. Получение из гидроксида бария

Наиболее перспективным в отношении промышленного применения является способ получения сульфата бария из гидроксида бария по уравнениям



В производственных условиях (рис. 68) растворы, содержащие 90–100 г/л гидроксида бария, очищают от серосодержащих соединений пероксидом бария. Процесс очистки ведут в вертикальных емкостях / объемом 4 м³ путем медленного добавления

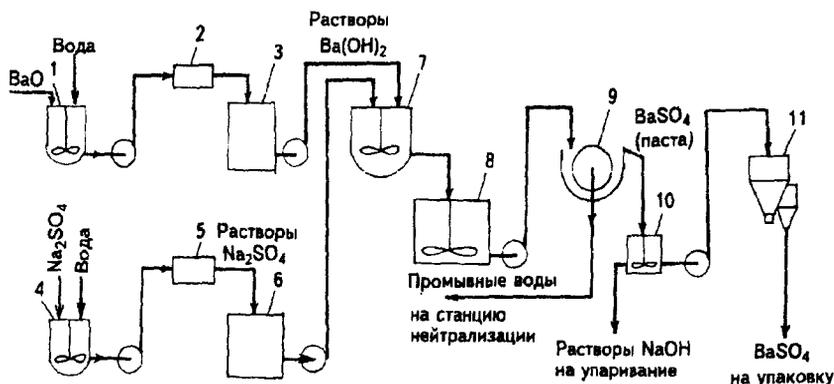
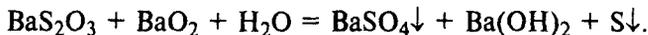
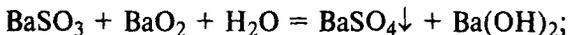
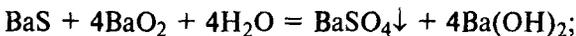


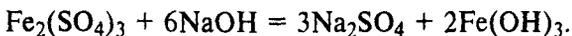
Рис. 68. Технологическая схема получения сульфата бария из гидроксида бария: 1 - растворитель оксида бария; 2 - фильтр; 3 - сборник растворов гидроксида бария; 4 - растворитель сульфата натрия; 5 - фильтр; 6 - сборник растворов сульфата натрия; 7 - реактор; 8, 10 - пульпомешалка; 9 - барабанный вакуум-фильтр; 11 - сушилка кипящего слоя

в растворы гидроксида бария пероксида бария до некоторого избытка в растворах окислителя. При этом протекают следующие реакции примесей с пероксидом бария:



Гидроксид растворяют в растворителях 1, фильтруют через ленточные фильтры типа ЛГ-40 2 и направляют в напорные емкости 3.

Растворы сульфата натрия в растворителях 4 обрабатывают каустической содой. При этом примеси - растворимые соли железа - реагируют по схеме:



С целью повышения эффективности процесса фильтрации 5 растворы в течение 15 мин продувают сжатым воздухом. При этом труднофильтрующийся гидроксид железа(II) переходит в его гидроксид железа(III). Отфильтрованные растворы, содержащие 200 г/л основного вещества, перекачивают в напорные емкости 6.

Процесс осаждения сульфата бария проводят в реакторах 7, снабженных мешалкой и паровой рубашкой, при непрерывном поступлении исходных растворов. Образующуюся суспензию сульфата бария переливают в отстойники 8, где тщательно пе-

Рис. 69. Зависимость степени превращения гидроксида бария x в сульфат бария от времени при различных температурах:

1 - 20; 2 - 30; 3 - 40 °C

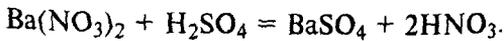
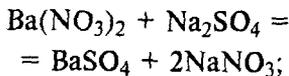
ремешивают. Суспензию отстаивают, при этом происходит рост кристаллов сульфата бария. Жидкость, представляющую собой разбавленные растворы гидроксида натрия, направляют на вакуум-выпарку, а осадок заливают горячей водой. После перемешивания суспензию передают в корыто первого барабанного вакуум-фильтра.

Пасту сульфата бария с первого вакуум-фильтра 9 направляют в репульпатор 10, где она смешивается с горячей водой, а затем перекачивается в корыто второго барабанного вакуум-фильтра. Пасту, снимаемую со второго фильтра, упаковывают в деревянные бочки, а при необходимости получения сухого продукта, суспензию из репульпатора 10 направляют на сушку в аппараты кипящего слоя 11. Промывные воды с первого и со второго барабанных вакуум-фильтров направляют на станцию нейтрализации.

Реакция между водными растворами хлорида бария и сульфата натрия практически заканчивается через 15 с (рис. 69).

1.6.4.4. Получение из нитрата бария

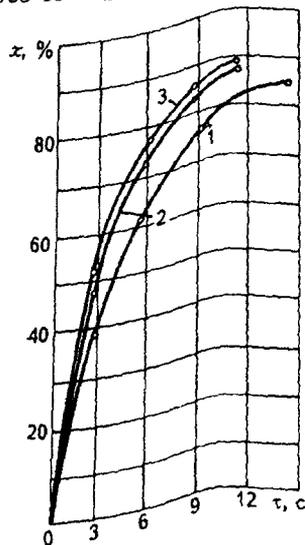
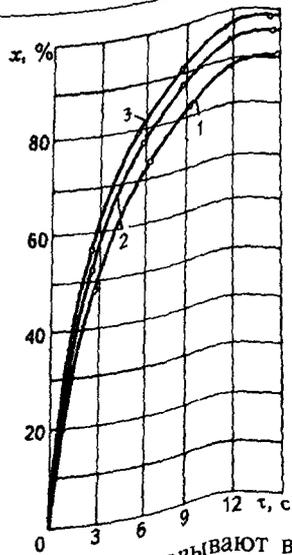
Этот способ получения основан на следующих реакциях обмена:



Он применяется в производственных условиях в малых масштабах в тех случаях, когда имеются маточные растворы нитрата бария. Реакция между

Рис. 70. Зависимость степени превращения нитрата бария x в сульфат бария от времени при различных температурах:

1 - 20; 2 - 30; 3 - 40 °C



нитратом бария и сульфатом натрия практически заканчивается через 15–20 с (рис. 70).

При смешении растворов нитрата бария и серной кислоты образуется осадок, содержащий большое количество нитрат-ионов.

1.6.4.5. Другие способы получения

Была изучена кинетика процесса осаждения сульфата бария с частицами размером 0,2–0,5 мкм из растворов хлорида бария и сульфата натрия. При этом были применены статистические методы планирования эксперимента.

В качестве параметра оптимизации была выбрана степень дисперсности сульфата бария, измеряемая в мкм. При этом предполагалось, что степень дисперсности зависит от следующих факторов: концентрации растворов хлорида бария (X_1); концентрации растворов сульфата натрия (X_2); температуры процесса (X_3); значения pH реакционной среды (X_4); температуры промывки пасты (X_5); продолжительности промывки пасты (X_6); температуры сушки (X_7); продолжительности измельчения (X_8). Значения факторов в центре плана (X_i)₀, интервалы варьирования X_i .

Ниже приведены натуральные значения факторов:

№ п/п	Фактор	(X_i) ₀	X_i	Единицы измерения
1	Концентрация BaCl ₂	250	100	г/л
2	Концентрация Na ₂ SO ₄	200	50	г/л
3	Температура процесса	25	10	°С
4	pH среды	4,5	2,5	единицы pH
5	Температура промывки	65	15	°С
6	Продолжительность промывки пасты	3	2	сутки
7	Температура сушки	100	20	°С
8	Продолжительность измельчения	35	25	мин

При построении плана эксперимента предполагали, что взаимодействие между факторами отсутствует. В этом случае функция имеет следующий вид:

$$y = \sum_{i=0}^{i=8} b_i X_i.$$

Поскольку число факторов довольно велико, для сокращения числа опытов была использована нерегулярная дробная типа $N = 3/4(2^{8-4}) = 12$. Матрица планирования такого эксперимента, в которой даны значения параметра оптимизации, полученные в соответствующих опытах, приведена ниже:

№ опыта	Факторы								Параметр оптимизации
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	
1	+	+	-	+	+	+	-	-	0,20
2	+	-	+	+	+	-	-	-	0,23

№ опыта	Факторы								Параметр оптимизации
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	
3	-	+	+	+	-	-	-	+	0,49
4	+	+	+	-	-	-	+	-	0,37
5	+	+	-	-	-	+	-	+	0,18
6	+	-	-	-	+	-	+	+	0,27
7	-	-	-	+	-	+	+	-	0,29
8	-	-	+	-	+	+	-	+	0,48
9	-	+	-	+	+	-	+	+	0,27
10	+	-	+	+	-	+	+	+	0,24
11	-	+	+	-	-	+	+	-	0,47
12	-	-	-	-	-	-	-	-	0,23

Во всех опытах поддерживались постоянными: параллельная подача растворов в реакторе; продолжительность осаждения (2 ч), сушки (3 ч) и отстоя осажженной пасты (15 ч); количество промывной воды на каждую промывку (3 л). Содержание хлоридов колебалось от 0,0017 до 0,03 г/л.

Обработка результатов дробного фактора эксперимента дала следующее уравнение регрессии:

$$y = 31 - 6,166X_1 + 2X_2 + 7X_3 - 2,333X_4 + X_5 + 0,83X_7 + 1,166X_8.$$

Проверка коэффициентов уравнения регрессии на значимость показала, что значимо отличимыми от нуля являются только коэффициенты b_1 , b_2 , b_3 , b_4 . Следовательно, при продвижении в оптимальную область можно варьировать значения только четырех факторов: концентрации $BaCl_2$ и Na_2SO_4 , температуры осаждения и pH реакционной среды.

В результате последовательной серии экспериментов была достигнута почти стационарная область, отвечающая оптимальным значениям параметров технологического режима. Совокупность этих значений приведена ниже:

X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	y
100	300	35	2	80	1	80	35	0,46

Ниже даны результаты математической обработки экспериментальных кинетических кривых, приведенных на рис. 66, 67, 69 и 70:

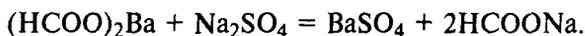
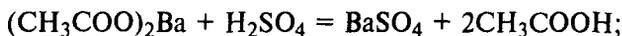
Уравнения реакции	T, °C	tg α	K	E, КДж/моль
$BaS + Na_2CO_3 = BaCO_4 + Na_2S$	20	-0,1472	0,3391	13,8
	30	-0,1675	0,3859	
	40	-0,2121	0,4880	
$Ba(OH)_2 + Na_2CO_4 = BaCO_4 + 2NaOH$	20	-0,0841	0,1931	15,5
	30	-0,1066	0,2456	
	40	-0,1256	0,2890	
$Ba(NO_3)_2 + Na_2CO_4 = BaCO_4 + 2NaNO_3$	10	-0,0602	0,1387	17,5
	20	-0,0925	0,2131	
	30	-0,1125	0,2592	
$BaCl_2 + Na_2CO_4 = BaCO_4 + 2NaCl$	10	-0,0394	0,0907	9,6
	20	-0,0457	0,1029	
	30	-0,0519	0,1195	

Разработан способ очистки природного барита путем его перекристаллизации в расплавленных хлоридах натрия и кальция. Кажущийся на первый взгляд простым, способ связан с большими затруднениями в производстве и не обеспечивает высокого качества продукта.

Предложен также способ получения сульфата бария обработкой природного барита тончайшего помола соляной кислотой. Продукт, содержащий 99% BaSO_4 и 1% SiO_2 , может применяться при рентгеноскопических исследованиях.

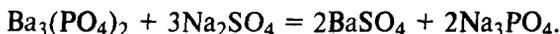
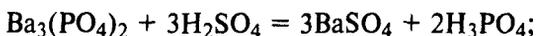
Разработан способ получения сульфата бария из отходов процесса очистки от сульфатов дистиллерной жидкости содового производства. Сульфат бария в этом случае образуется в результате обработки карбоната бария серной кислотой при 70°C в водной среде, содержащей окислитель, образующий с карбонатом бария растворимую бариевую соль. Окислительный потенциал среды достаточен для окисления бромида до брома. В качестве же окислителей применяют пероксиды, гипохлориты, гипобромиты, бром и хлор.

Сульфат бария высокого качества получается также при осаждении его из органических солей бария:



Для этих же целей можно использовать формиат и оксалат бария и др.

Сульфат бария получают также обработкой фосфата бария серной кислотой или сульфатом натрия:



Глава 1.7

ОКСИД БАРИЯ И ДРУГИЕ БАРИЕВЫЕ СОЛИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

1.7.1. Оксид бария

Оксид бария представляет собой белый аморфный порошок плотностью $4,73\text{--}5,46\text{ г/см}^3$. При определенных условиях могут быть получены кубические кристаллы плотностью $5,72\text{ г/см}^3$. Оксид бария плавится при 1923°C . Растворяется в воде с выделением тепла [$93,4\text{ кДж}$ ($22,3\text{ ккал}$)] и превращается в гидроксид бария. Хорошо растворяется в расплавленных хлоридах и суль-

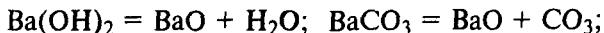
фатах щелочных металлов. Растворимость оксида бария при 1200 °С в хлориде натрия составляет 5,33, а в сульфате – 7,58% (мол.).

Большой теоретический и практический интерес представляют смеси оксида бария с другими оксидами. При изучении системы оксид бария – оксид железа установлено, что она обладает магнитными свойствами. Изучена зависимость свойств бариевых ферритов от содержания в шихте BaO и показано, что оптимальный состав для бариевых ферритов следующий $BaO \cdot (5,2-5,5)Fe_2O_3$. Оксид бария в зависимости от соотношения составляющих оксидов образует множество ферритов, имеющих гексагональную структуру.

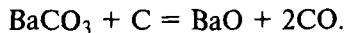
Требования к качеству оксида бария реактивной квалификации (ГОСТ 10203) приведены ниже (содержание компонентов в %):

Компонент	чда	ч
Оксид бария	98	96
Нерастворимый в HCl остаток	0,05	0,1
Вещества, не осаждаемые серной кислотой	0,5	1,0
Хлориды	0,005	0,01
Карбонат бария	1,0	1,7
Пероксид бария	1,5	2,0
Железо	0,002	0,005
Тяжелые металлы	0,001	0,002

Получение оксида бария может быть сведено к прокаливанию при высоких температурах гидроксида, карбоната или нитрата бария:



Прокаливание ведут в муфельных или тигельных печах. Разложение гидроксида бария протекает при температуре 800 °С, карбоната – 1400 °С, а нитрата – 671 °С. С целью снижения температуры диссоциации карбоната бария его прокалывают в смеси с углем, при этом протекает следующая реакция:

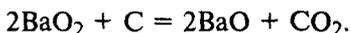


Выделение одного из продуктов реакции – оксида углерода – в виде газа обеспечивает более полное разложение карбоната бария.

Оксид бария вступает во взаимодействие с различными металлами и их оксидами. Поэтому для получения более чистого продукта рекомендуется прокалывание проводить в карборундовых тиглях. С целью интенсификации процесса предложено применение аппаратов с кипящим слоем.

1.7.2. Пероксид бария

Пероксид бария – белый порошок плотностью 4,96 г/см³. В поляризованном свете под микроскопом наблюдается свечение, которое обусловлено его анизотропией, что свидетельствует о кристаллической структуре пероксида бария. Пероксид бария обладает парамагнитными свойствами, при нагревании его с углем протекает следующая реакция:



При нагревании происходит термический распад пероксида бария. Кривая распада (рис. 71) показывает, что разложение пероксида происходит постепенно, а при температуре выше 500 °С начинается интенсивное разложение, которое заканчивается при 900 °С.

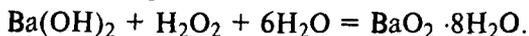
Пероксид бария является сильным окислителем. С водой образует кристаллогидрат $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который разрушается при продолжительном хранении с образованием $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2O . В тройной системе $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ имеются равновесные твердые фазы $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ (рис. 72). Пероксид бария, взаимодействуя с пероксидом водорода, образует моно- и дигидрат $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Пероксид бария очень бурно реагирует с некоторыми оксидами металлов. При этом образуются или оксиды металлов с более высокой степенью окисления, или же, если соответствующий оксид металла обладает кислотными свойствами, соли состава BaMeO_4 .

Требования к качеству реактивной квалификации пероксида бария (ГОСТ 6054) приведены ниже (содержание компонентов в %):

Компонент	хч	чда	ч
Пероксид бария	90	85	85
Нерастворимый в HCl остаток	0,005	0,02	0,05
Общий азот	0,003	0,005	–
Хлориды	0,005	0,005	0,01
Железо	0,01	0,01	0,03
Кальций и натрий (в сумме)	0,05	0,1	0,2
Кальций и стронций (в сумме)	0,5	1,0	1,5
Тяжелые металлы	0,001	0,002	0,004

Пероксид бария получают обработкой растворов гидроксида бария пероксидом водорода



Процесс ведут при 55 °С. Полученную суспензию пероксида бария отжимают и промывают водой в центрифуге, а затем сушат при 110–150 °С. Недостатком способа является получение продукта с низким содержанием основного вещества.

Рис. 71. Кривая распада пероксида бария (по убыли активного кислорода в открытых сосудах - Δq)

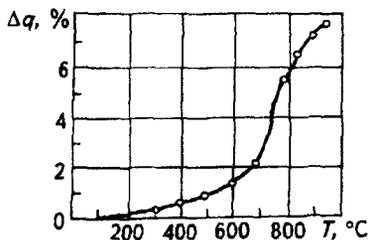
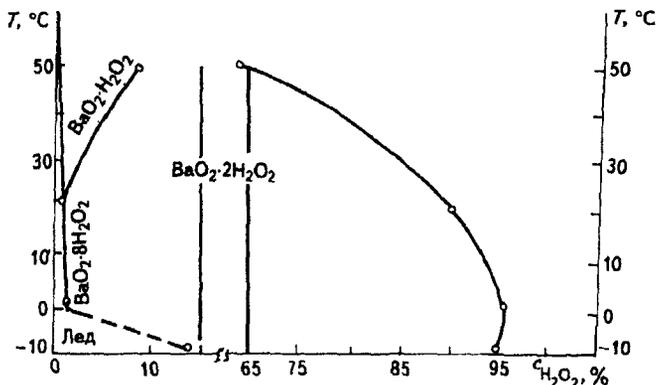


Рис. 72. Система $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ - содержание H_2O_2 в жидкой фазе)



Разработан способ получения пероксида бария из дигидрата пероксида бария, образующегося при обработке смеси хлорида бария пероксидом водорода в аммиачной среде. Недостатком способа является загрязнение продукта хлоридами. Предложен способ получения пероксида бария окислением гидроксида бария кислородом или воздухом при 400–600 °С.

Разработан оригинальный способ получения пероксида бария в производственных условиях, заключающийся в том, что кристаллы гидроксида бария промывают непосредственно в центрифуге пероксидом водорода. Полученный продукт после сушки содержит до 99% BaO_2 .

1.7.3. Нитрат бария

Нитрат бария представляет собой прозрачные или белые безводные кристаллы октаэдрической формы плотностью 3,21 г/см³. При нагревании нитрат бария по достижении температуры 595 °С превращается в нитрит по уравнению



При 671 °С нитрит бария переходит в оксид бария. С повышением температуры растворимость нитрата бария в воде уве-

личивается:

T, °C	0	10	15	20	30	40	60	80	100
c, г/100 г Н ₂ О	4,99	6,78	7,87	9,05	11,61	14,29	20,34	26,64	34,2

В присутствии нитрата и хлорида кальция растворимость нитрата в воде сильно снижается. В спирте и концентрированной азотной кислоте он практически нерастворим.

Нитрат бария определяют методом бумажной хроматографии по его коричнево-красному окрашиванию.

Установлено, что в системе нитратов и нитритов бария и цезия у нитратов менее выраженная тенденция к комплексообразованию. Двойная система Ва(NO₃)₂-ВаBr₂ образует эвтектику при 506 °С и 39% бромида бария. В системе нитрат бария - нитрит бария образуется эвтектика состава 6% Ва(NO₃)₂ и 94% Ва(NO₂)₂, а в системе нитрат бария - нитрат калия - эвтектика, имеющая состав 22,5% Ва(NO₃)₂ и 77,5% КNO₃. Такому составу соответствует температура плавления 287 °С. Получены численные значения удельной электропроводимости расплавов нитрит-нитратных смесей цезия и бария.

К качеству выпускаемого промышленностью нитрата бария технического (ГОСТ 1713) и реактивной квалификации (ГОСТ 3777) предъявляют следующие требования (содержание компонентов в %):

Компонент	Технический	хч	чда	ч
Основное вещество	99,0	99,5	99,0	99,0
Нерастворимые в воде вещества	0,25	0,005	0,01	0,02
Хлориды	0,1	0,0005	0,002	0,005
Железо	-	0,00025	0,0005	0,001
Калий и натрий (в сумме)	-	0,02	0,05	0,1
Кальций и стронций (в сумме)	0,05	0,25	0,5	-
Тяжелые металлы	-	0,0005	0,001	0,002
Влага	-	0,5	-	-
Реакция водного раствора	Нейтральн.	-	-	-

Нитрат бария применяют в производстве оксида и пероксида бария, в пиротехнике, в качестве реактива в аналитической химии.

Сырьем в производстве нитрата бария служат баритовый концентрат, карбонат и все другие водорастворимые соли бария, азотная кислота, оксиды азота и нитраты аммония, калия, магния и кальция.

Нитрат кальция образует несколько кристаллогидратов (тетра-, три- и дигидрат). Как безводная соль, так и кристаллогидраты нитрата кальция гигроскопичны и на воздухе расплываются. Тетрагидрат плавится при 57,5 °С, полностью обезвоживается при температуре 198 °С. Безводный нитрат кальция при 519 °С переходит в его нитрит, который при 601 °С полностью

превращается в оксид кальция. Хорошо растворяется в воде. С повышением температуры растворимость нитрата кальция увеличивается:

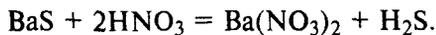
$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60	80
$s, \text{г}/100 \text{ г H}_2\text{O}$	102	114,6	128,8	138,1	149,4	189,0	280,0	359	359

Кальциевую селитру получают: 1) взаимодействием мела или известняка с азотной кислотой; 2) поглощением нитрозных газов известковым молоком с последующей инверсией полученных растворов азотной кислотой; 3) в качестве побочного продукта при азотнокислотной переработке фосфатов.

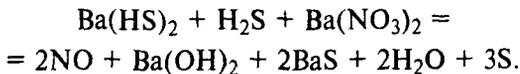
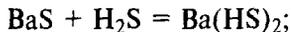
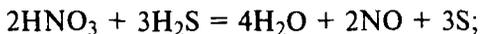
1.7.3.1. Способы получения нитрата бария

Наиболее важными промышленными способами получения нитрата бария являются: разложение сульфида бария азотной кислотой; реакция обмена гидроксида бария с нитратами и хлорида бария с нитратами.

Получение нитрата бария из сульфида бария. К растворам сульфида натрия, содержащим 130–145 г/л BaS , полученным выщелачиванием его плава в реакторах, футерованных диабазовой плиткой, осторожно приливают разбавленную азотную кислоту (20–25% HNO_3). При этом протекает следующая основная реакция:



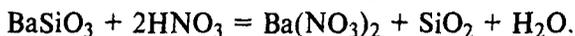
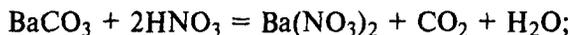
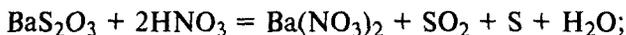
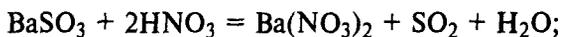
В зависимости от концентрации и соотношения исходных реагентов, а также от условий проведения процесса большее или меньшее значение имеют следующие побочные реакции:



Полученные растворы отстаивают в емкостях с коническим дном при 90–95 °С, фильтруют и направляют на упаривание в вакуум-выпарные аппараты. Выделяющуюся во втором корпусе аппарата суспензию нитрата бария отжимают в centrifуге. Кристаллы из centrifуги сушат в барабанных сушилках. На производство 1 т нитрата бария расходуют: 1,7–1,8 т баритового концентрата (в пересчете на 100% BaSO_4), 0,5 т азотной кислоты (100% HNO_3), 0,4 т условного топлива, $1,9 \cdot 10^{10}$ Дж (4,5 Гкал) пара, 23,5 кВт · ч электроэнергии.

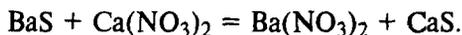
Получать нитрат бария из его сульфида экономически выгоднее на стадии выщелачивания плава в разбавленных раство-

рах азотной кислоты. При этом протекают следующие реакции:



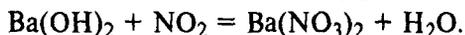
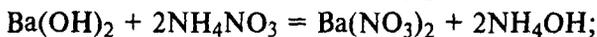
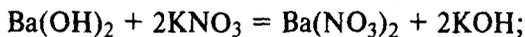
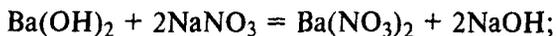
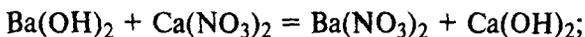
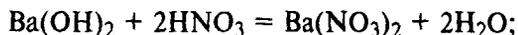
В результате все водо- и кислоторастворимые соли бария полностью переходят в нитрат.

В случае использования растворов водного выщелачивания плава сульфида бария с целью получения более качественного продукта реакцию обмена с нитратом кальция проводят по уравнению



Полученные растворы отфильтровывают от сульфида кальция и из них выделяют кристаллы.

Получение нитрата бария из гидроксида бария. Из гидроксида бария получается более чистый нитрат бария. В основу способа положены следующие реакции:



Полученные растворы фильтруют и упаривают. Из выпаренных растворов выделяют кристаллы.

Получение нитрата бария из хлорида бария. Растворы хлорида бария, содержащие 300–350 г/л основного вещества, при температуре 80–90 °С в реакторах обрабатывают нитратом калия, натрия или кальция. При этом протекают реакции обмена с образованием нитрата бария и соответствующих хлоридов. Растворы фильтруют, упаривают и при охлаждении из них выделяются кристаллы.

1.7.4. Нитрит бария

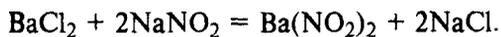
Нитрит бария $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ кристаллизуется из водных растворов с одной молекулой кристаллизационной воды в виде бесцветных или светло-желтых кристаллов, хорошо растворимых в воде.

Согласно существующим МРТУ 6-09-2205, к качеству нитрата бария предъявляются следующие требования (содержание компонентов в %):

Компонент	хч	чда	ч
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не менее	99,5	99,0	98,0
Нерастворимые в воде вещества, не более	0,005	0,01	0,02
Хлориды, не более	0,004	0,008	0,02
Железо, не более	0,00015	0,0003	0,0005
Тяжелые металлы сероводородной группы*, не более	0,0002	0,0002	0,0005

*Имеются в виду металлы, осаждаемые в виде PbS при обработке растворов специальным реактивом - плюмбитом.

Нитрит бария получают прокаливанием нитрата бария или реакцией обмена нитритов щелочных металлов и хлоридов бария:



1.7.5. Литопон

Литопон представляет собой эквимолекулярную смесь сульфата бария с сульфидом цинка $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$. Соединение это стойко к действию щелочей, сероводорода и света. Применяется в качестве минеральной белой краски. При нагревании литопон обезвоживается, при 790 °С сульфид цинка начинает гореть с выделением диоксида серы. При температуре около 991 °С литопон превращается в эквимолекулярную смесь сульфата бария с оксидом цинка.

Согласно действующему ГОСТ 907, литопон должен содержать не менее 28% ZnS, не более 1,75% растворимых в уксусной кислоте соединений цинка, не более 0,5% влаги.

Литопон применяют в лакокрасочной промышленности при изготовлении масляных, эмалевых и других красок для внутренних работ; для производства резиновых изделий, клеенки, линолеума и др.

Все способы получения литопона сводятся к осаждению раствора сульфида бария, содержащего 140–150 г/л BaS, раствором сульфата цинка при температуре 70–80 °С. При смешении исходных растворов в реакторах образуется белый осадок. Раствор декантируют, осадок заливают горячей водой. Полученную суспензию промывают и отжимают в барабанных вакуум-фильтрах и сушат в вакуум-сушилках. Высушенный материал прокаливают без доступа воздуха во вращающихся барабанных печах при 700–750 °С. Горячий продукт смешивают с водой и подвергают мокрому размолу в шаровых мельницах. Осадок отделяют от раствора, промывают и сушат.

1.7.6. Титанат бария

Титанат бария BaTiO_3 – порошок белого цвета с желтым оттенком. В воде нерастворим, растворяется в серной кислоте только при нагревании. Плохо растворим в расплавах большинства галогенидов щелочных металлов, кроме фторидов натрия и калия. Проявляет сегнетоэлектрические свойства в широком диапазоне температур.

Титанат бария образуется при нагревании смеси карбоната бария с диоксидом титана. Реакция с выделением диоксида углерода начинается при 571°C и полностью заканчивается при 1010°C . Теплота реакции образования метатитаната бария равна 112 кДж.

К качеству метатитаната бария, согласно действующим техническим условиям (МРТУ 6-09-495), предъявляются следующие требования (содержание компонентов в %):

Оксид бария, не менее	61,5
Диоксид титана, не менее	35,0
Молекулярное соотношение $\text{BaO}:\text{TiO}_2$	1,0:0,1
Потери при прокаливании, не более	5,0
Хлориды, не более	0,04
Тяжелые металлы сероводородной группы, не более	0,02

Получение титаната бария в промышленности сводится к просеиванию исходных компонентов шихты (карбоната бария и диоксида титана), их смешению в эквимолекулярном соотношении и прокаливанию в тигельных печах. Полученный сплав измельчают до получения зерен требуемых размеров. Существует также способ получения концентрата сплавлением титансодержащей руды с баритом. Монокристаллы титаната бария могут быть получены из расплавленных систем титаната бария и фторидов, хлоридов, сульфатов, силикатов, карбонатов и других соединений щелочных металлов.

Предложен способ получения пленок титаната бария толщиной несколько микронов и менее, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью. Пленки применяют при изготовлении конденсаторов большой емкости. Для получения пленок гранулы титаната бария, приготовленные прессованием порошкообразного материала с последующим отсевом частиц размером от 100 до 200 мкм, испаряют в иридиевой лодочке при 2200°C и остаточном давлении $(2,67-0,64) \cdot 10^{-3}$ Па $[(2-8) \times 10^{-5}$ мм рт. ст.]. Титанат бария в виде пленки осаждается на обогреваемой платиновой или танталовой подложке.

1.7.7. Силикаты бария

При обжиге смеси карбоната бария с диоксидом кремния в различных соотношениях (рис. 73) образуется значительное число силикатов бария. Для производства бариевых солей практиче-

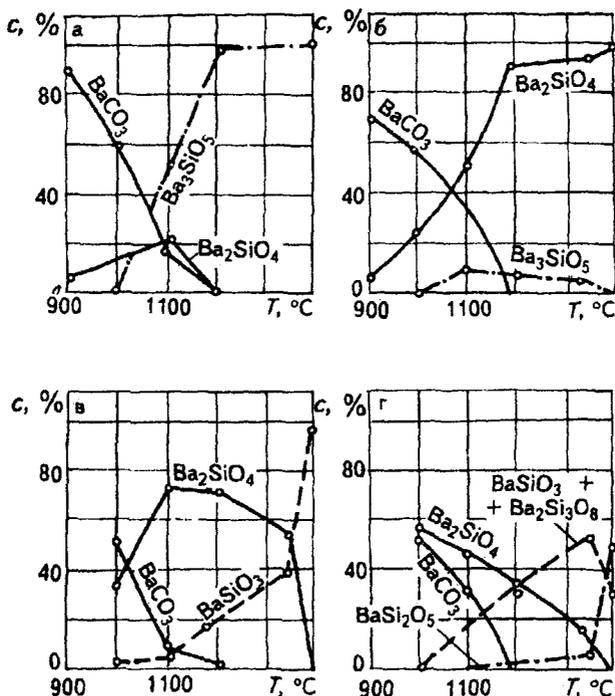


Рис. 73. Диаграмма фазовый состав - температура обжига для смесей с различным содержанием BaCO₃ и SiO₂:

а - 75% BaCO₃ + 25% SiO₂; б - 66,7% BaCO₃ + 33,3% SiO₂; в - 50% BaCO₃ + 50% SiO₂; г - 33,3% BaCO₃ + 66,7% SiO₂ [изменение массы (сплошная линия) и объема (пунктирная линия) образца в зависимости от температуры; штрихпунктирная линия - дифференциальная запись термоэффектов]

ский интерес представляют мета-, орто- и трехбариевые силикаты.

Были изучены термодинамические свойства системы BaO-SiO₂, а также условия образования силикатов бария из смеси пероксида бария с диоксидом кремния. Установлено, что при этом независимо от соотношения исходных компонентов сначала образуются метасиликат или силикаты BaSi₂O₅ и Ba₂Si₃O₈ и лишь при дальнейшем нагревании происходит образование ортосиликата. Изучение диаграммы тройной системы BaO-CaO-SiO₂ показало, что она состоит из двенадцати пален устойчивости различных фаз. Установлено, что с повышением содержания бария растет удельная электропроводимость системы FeO-SiO₂-BaO и увеличивается выделение тепла при затвердевании.

Метасиликат бария реактивной квалификации "чистый", выпускаемый промышленностью, должен отвечать следующим

требованиям МРТУ 6-09-2342 (содержание компонентов в %):

BaO, не менее	64
SiO ₂ , не менее	24
Молекулярное соотношение BaO:SiO ₂	1,0:0,1
Хлориды, не более	0,02
Железо, не более	0,01
Тяжелые металлы сероводородной группы, не более	0,01

1.7.8. Хлорат и перхлорат бария

Хлорат бария Ba(ClO₃)₂ · H₂O представляет собой бесцветные моноклинические кристаллы плотностью 3,18 г/см³, хорошо растворимые в воде, но нерастворимые в спирте. В смеси с горючим веществом легко взрывается при нагревании и ударе. Применяется в пиротехнике для получения огней зеленого цвета. Зависимость растворимости хлората бария от температуры приведена ниже:

T, °C	0	10	20	30	40	50	100	105,6
c, г/100 г H ₂ O	20,34	26,95	33,81	41,71	49,61	66,8	104,9	111,1

Хлорат бария получают действием хлора на горячий раствор гидроксида бария или на карбонат бария при нагревании, а также электролизом из насыщенного при 75 °C раствора хлорида бария. В некоторых странах эта соль широко применяется и выпускается в больших количествах. Так, в 1965 г. промышленностью Италии было произведено 82 тыс. т хлората бария.

Перхлорат бария Ba(ClO₄)₂ – белое кристаллическое вещество плотностью 3,8 г/см³, гигроскопическое, хорошо растворимое в воде и органических растворителях. Из водных растворов выделяется с тремя молекулами кристаллизационной воды, две из которых теряет при 80 °C, а последнюю – при 100 °C. Обладает полиморфизмом, имеет три кристаллические формы (α, β и γ), α-форма переходит в β-форму при 284 °C, β-форма переходит в γ-форму при 360 °C. Медленно разлагается при 400–410 °C. Плавится с бурным разложением при 470 °C. При разложении выделяет кислород (рис. 74). Процессу разложения предшествует индукционный период. Перхлорат бария с метанолом образует сольват с координационным числом, близким к 8.

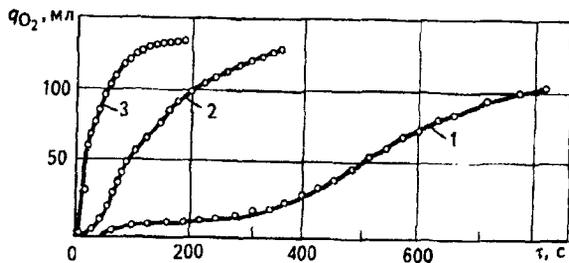


Рис. 74. Изотермы выделения кислорода V₀₂ при разложении перхлората бария:

1 – 440; 2 – 445; 3 – 465 °C

Получают перхлорат бария взаимодействием карбоната бария с хлорной кислотой. Образующиеся кристаллы промывают водой и обезвоживают при постепенном повышении температуры до 250–270 °С.

1.7.9. Фторид бария

Фторид бария BaF_2 – белый аморфный порошок плотностью 4,83 г/см³. В 100 мл воды при 30 °С растворяется лишь 0,162 г вещества. Растворяется в хлороводородной (соляной), фтороводородной и азотной кислотах. Растворяется в водных растворах фторида калия, при этом растворимость фторида бария возрастает с ростом температуры и с увеличением концентрации KF в растворе.

При 942 °С плавится и начинает разлагаться с потерей массы (рис. 75). Расплав фторида бария с фторидами кальция и магния имеет температуры ликвидуса от 1073 до 1173 °С, поэтому его применяют в солевой ванне для двухслойного процесса вакуумной дистилляции вторичных алюминиевых сплавов. Сплав $BaF_2-NaCl-LiF$ может использоваться в качестве флюса при сварке алюминиевых сплавов.

Система BaF_2-CaF_2 образует непрерывные твердые растворы с минимумом на кривой плавкости при 50% BaF_2 и 1022 °С. Поверхность кристаллизации тройной системы BaF_2-CaF_2-LiF состоит из четырех полей кристаллизации, сходящихся в двух тройных инвариантных точках. Четвертая система из фторидов и хлоридов калия, кальция и бария имеет температуру плавления 511 °С. В системе фторидов, хлоридов бария, калия и лития образуются следующие комплексы: $BaF_2 \cdot BaCl_2$; $KCl \cdot BaCl_2$ и инконгруэнтно плавящийся $LiF \cdot BaF_2$. В системе из фторидов лития, натрия, калия и бария существует зависимость способности к комплексообразованию между фторидами лития, натрия и калия с фторидом бария от поляризионных свойств катионов.

Фторид бария является обязательным компонентом фторфосфатных стекол для оптического приборостроения.

Доказана энергетическая выгодность процесса замещения калия на барий при изготовлении синтетических стекол.

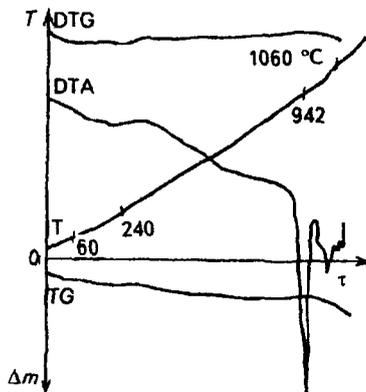


Рис. 75. Дериватограмма фторида бария

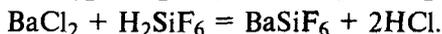
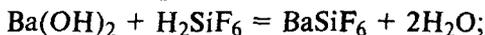
К качеству фторида бария реактивной квалификации, выпускаемого промышленностью, предъявляются требования (ГОСТ 7168-65), приведенные ниже (содержание компонентов в %):

Компонент	чда	ч
Основное вещество	99,5	99,0
Потери при прокаливании	0,2	0,4
Общий азот	0,01	0,02
Сульфаты	0,05	0,1
Хлориды	0,005	0,01
Железо	0,003	0,005
Тяжелые металлы сероводородной группы	0,005	0,01
Кремний	0,02	0,04

1.7.10. Кремнефторид бария

Кремнефторид бария $BaSiF_6$ – белый мелкокристаллический порошок плотностью $4,29 \text{ г/см}^3$. Труднорастворим в воде и разбавленных кислотах. Не растворяется в спирте. При прокаливании разлагается на фторид бария и газообразный фторид кремния. Кремнефторид бария – **сильный яд!**

Получают кремнефторид бария действием кремнефтороводородной кислоты на водные растворы сульфида, гидроксида или хлорида бария по следующим реакциям:



Образующийся осадок кремнефторида бария отжимают, промывают водой и сушат.

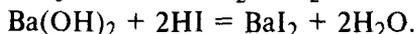
Согласно действующим МРТУ 6-09-1405, кремнефторид бария реактивной квалификации “чистый” должен содержать не менее 97,5% основного вещества и не более 0,01% хлоридов.

1.7.11. Иодид бария

Иодид бария $BaI_2 \cdot H_2O$ – белый кристаллический порошок плотностью $5,15 \text{ г/см}^3$. При нагревании обезвоживается, а при 740°C разлагается. Хорошо растворяется в воде, с повышением температуры растворимость увеличивается:

T, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	98,9
c, г/100 г H_2O	166,7	184,1	204,1	223,6	228,9	234,4	241,3	246,6	275,2

Иодид бария получают из его гидроксида или карбоната:



Выпавшие кристаллы иодида бария отжимают, промывают и сушат.

1.7.12. Бромид бария

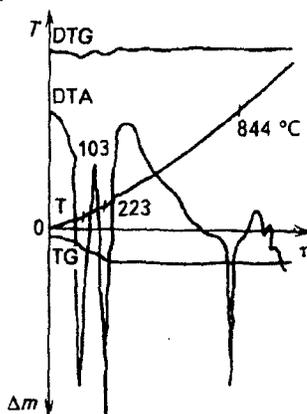
Бромид бария $BaBr_2$ – белый кристаллический порошок плотностью $4,78 \text{ г/см}^3$. Хорошо растворяется в воде, из водных растворов кристаллизуется с двумя молекулами кристаллизационной воды. Плотность дигидрата бромида бария $3,58 \text{ г/см}^3$. Зависимость растворимости бромида бария от температуры приведена ниже:

T, °C	0	10	20	25	30	40	50	75	100
c, г/100 г H_2O	90,5	94,2	98,0	100,0	102,5	106,2	110,5	120,7	132,0

При нагревании дигидрат бромида бария по достижении 103°C превращается в моногидрат, который при 223°C переходит в безводный бромид бария (рис. 76). Безводная соль плавится при 844°C , после чего начинает разлагаться. На диаграмме состояния системы Ba_3N_2 – $BaBr_2$ имеется максимум температуры плавления при 920°C и две эвтектики: при 19%(мол.) Ba_3N_2 и 610°C , а также при 87%(мол.) Ba_3N_2 и при 828°C .

Согласно существующим МРТУ 6–09–335, выпускаемый промышленностью дигидрат бромида бария должен содержать не менее 98% основного вещества, не более 0,02% нерастворимых в воде веществ, 0,0005% железа и 0,002% тяжелых металлов сероводородной группы. Получают бромид бария взаимодействием гидроксида бария и бромоводородной кислоты с последующим выделением кристаллов.

Рис. 76. Дериватограмма дигидрата бромида бария



1.7.13. Гидросульфид бария

Гидросульфид бария $Ba(SH)_2$ хорошо растворим в воде, но нерастворим в спирте. Разлагается кислотами с выделением сероводорода и образованием солей бария соответствующих кислот. Под действием кислорода воздуха легко переходит в тиосульфат, а диоксида углерода – в карбонат бария. Растворимость гидросульфида бария при различных температурах приведена ниже:

T, °C	15	0	20	40	60	80	100
c, г/100 г H_2O	47,1	48,4	48,8	52,7	56,7	63,9	77,6

Получают гидросульфид бария насыщением растворов сульфида бария сероводородом. Полученные растворы концентри-

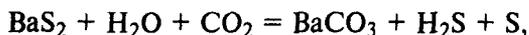
руют под вакуумом. Из концентрированных растворов кристаллы высаливают этиловым спиртом.

1.7.14. Дисульфид бария

Дисульфид бария кристаллизуется из водных растворов в виде октагидрата. Лучше растворим в воде, чем сульфид бария. При действии кислот образует соответствующие соли бария, при этом выделяются элементарная сера и сероводород:



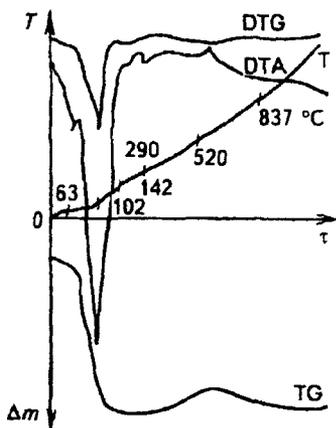
С диоксидом углерода воздуха в присутствии воды образует карбонат бария:



а кислородом воздуха окисляется в тиосульфат бария:



При 63 °С дисульфид бария плавится в своей кристаллизационной воде, около 102 °С теряет пять молекул кристаллизационной воды, а последнюю молекулу – лишь при 142 °С.



Начиная с 290 °С окисляется в тиосульфат, который по достижении 520 °С переходит в сульфат бария с выделением диоксида серы. Процесс полностью заканчивается при температуре около 955 °С (рис. 77).

Дисульфид бария получают кипячением эквимолекулярной смеси водных растворов сульфида бария с серой.

Рис. 77. Дериватограмма гексагидрата дисульфида бария

1.7.15. Три- и тетрасульфид бария

Три- и тетрасульфид бария получают при кипячении раствора сульфида бария с соответствующими количествами элементарной серы. При этом образуются кристаллы красного или оранжевого цвета.

Трисульфид бария кристаллизуется с двумя молекулами кристаллизационной воды. При нагревании до температуры около 70 °С теряет одну молекулу кристаллизационной воды, а по достижении 124 °С – вторую (рис. 78).

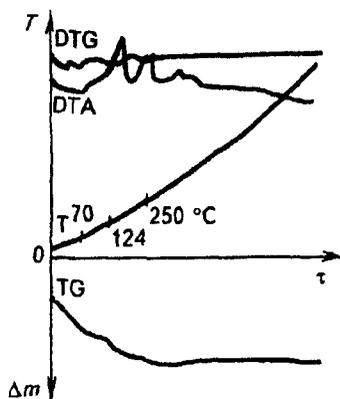


Рис. 78. Дериватограмма дигидрата трисульфида бария

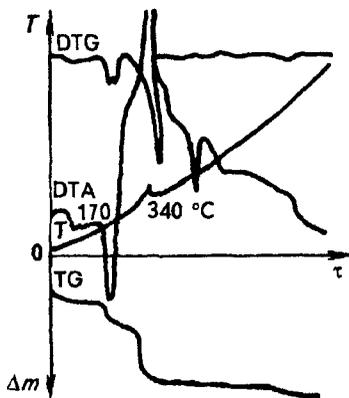
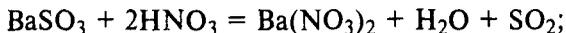


Рис. 79. Дериватограмма моногидрата тетрасульфида бария

Тетрасульфид бария кристаллизуется с одной молекулой кристаллизационной воды, которую теряет, плавясь при температуре около 170 °С. При 340 °С теряет один атом серы и превращается в трисульфид бария (рис. 79).

1.7.16. Сульфит бария

Сульфит бария – белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. При хранении на открытом воздухе окисляется до сульфата бария. Растворяется в минеральных кислотах, при этом протекают следующие реакции:



При нагревании по достижении температуры 493 °С начинает окисляться до сульфата бария. Процесс заканчивается полностью лишь при 1041 °С (рис. 80).

К качеству выпускаемого промышленностью сульфита бария реактивной квалификации “чистый”, согласно МРТУ 6-09-3147, предъявляются следующие требования (содержание компонентов в %):

Сульфит бария, не менее	94
Хлориды, не более	0,05
Железо, не более	0,002
Тяжелые металлы сероводородной группы, не более	0,005

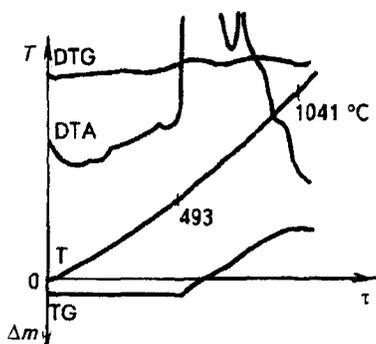
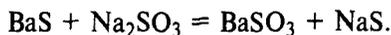
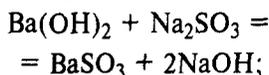
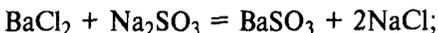


Рис. 80. Дериватограмма сульфита бария

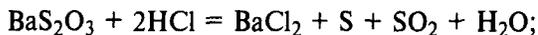
В промышленности сульфит бария получают взаимодействием водорастворимых соединений бария с сульфитом натрия:



Реакцию проводят при 70–85 °С. Полученный осадок сульфита бария отжимают на фильтрах, промывают от примесей водой и сушат в вакуум-сушилках.

1.7.17. Тиосульфат бария

Тиосульфат бария $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Не реагирует со щелочами. Вступая во взаимодействие с различными кислотами, разлагается с образованием элементной серы, диоксида серы и соответствующей соли бария:



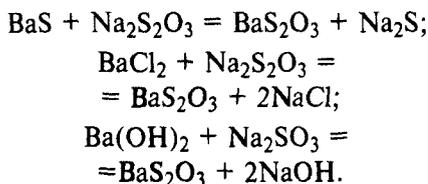
При 145 °С теряет кристаллизационную воду и медленно начинает разлагаться с выделением сернистого ангидрида (диоксида серы). Процесс превращения тиосульфата бария в его сульфит резко ускоряется при температуре 331 °С. Эндотермический пик при 432 °С (рис. 81) указывает на полное превращение исходного продукта в сульфит бария, который начинает окисляться до сульфата. Процесс заканчивается при 831 °С полным превращением исходного продукта в сульфат бария.

Выпускаемый промышленностью тиосульфат бария реактивной квалификации “чистый” должен отвечать требованиям МРТУ 6–09–1783, приведенным ниже (содержание компонентов в %):

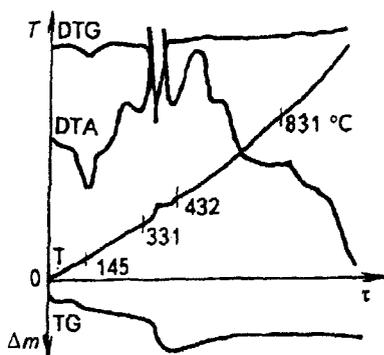
$\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не менее	98
Нерастворимые в воде вещества, не более	0,1
Хлориды, не более	0,05
Железо, не более	0,005
Тяжелые металлы сероводородной группы, не более	0,0005
Щелочные металлы (в виде сульфатов), не более	0,2

Получают тиосульфат бария реакцией обмена водорастворимых соединений бария с тиосульфатом натрия:

Рис. 81. Дериватограмма моногидрата тиосульфата бария



Реакцию проводят при 75–85 °С. Полученный осадок отмывают водой от примесей и сушат. Тиосульфат бария легко получается и при окислении его гидросульфида:



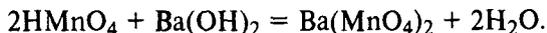
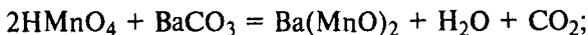
1.7.18. Перманганат и манганат бария

Перманганат бария $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ – красновато-лиловые кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Согласно действующим МРТУ 6–09–1782, перманганат бария реактивной квалификации “чистый” должен отвечать следующим требованиям (содержание компонентов в %):

$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$, не менее	95
Растворимые в соляной кислоте вещества, не более	0,1
Общий азот, не более	0,02
Хлориды, не более	0,04
Калий, не более	0,5

Перманганат бария получают нейтрализацией марганцовой(VII) кислоты карбонатом или гидроксидом бария по следующим реакциям:



Анодному окислению сплава – силикомарганца в процессе образования марганцовой кислоты сопутствует выпадение на диафрагме осадка – манганата бария. При обработке осадка углекислым газом также образуется перманганат бария:



Манганат бария BaMnO_4 – зеленые прочные кристаллы, растворимые в воде. При прокаливании до 1000 °С не претерпевает никаких изменений. Получается при прокаливании смеси нитрата бария с пероксидом марганца. Применяется в качестве зеленого пигмента (марганцовая зелень) для фресковой стеной живописи.

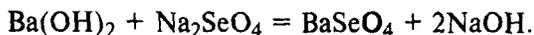
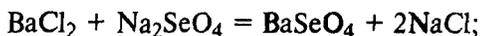
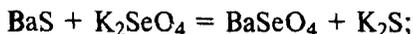
1.7.19. Селенат и селенит бария

Селенат бария $\text{BaSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Растворим в разбавленной соляной кислоте. При кипячении с соляной кислотой восстанавливается до селенистой кислоты. При нагревании (рис. 82) плавится в своей кристаллизационной воде при 96°C , освобождается полностью от нее при 118°C . Начиная с 392°C наблюдается убыль массы и переход селената бария в селенит бария. В интервале температур $520\text{--}554^\circ\text{C}$ селенат бария, плавясь, полностью переходит в селенит:



который вновь начинает окисляться до селената с 670°C . Процесс заканчивается при температуре около 1000°C .

Селенат бария получают взаимодействием водорастворимых солей бария с селенатами щелочных металлов по следующим реакциям:



Селенаты можно также получить окислением селенитов пероксидом водорода.

Селенит бария BaSeO_3 – белый аморфный порошок, нерастворимый в воде. Растворяется в селенистой, соляной и азотной кислотах. Получают реакцией обмена водорастворимых солей бария с селенитами щелочных металлов.

К качеству селената и селенита бария, согласно существующим техническим условиям, предъявляются следующие требования (сохранение компонентов в %):

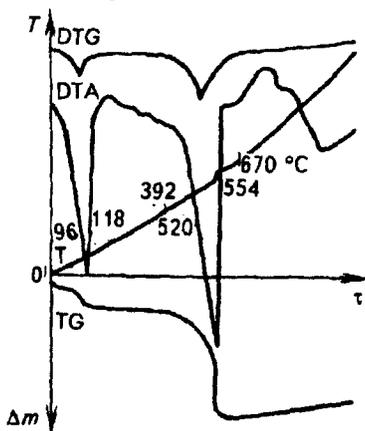


Рис. 82. Дериватограмма моногидрата селената бария

Компонент	Селенат бария (МРТУ 6-09-1406)	Селенит бария (МРТУ 6-09-1528)
Основное вещество	98,5	98
Нерастворимые в воде вещества	0,3	Не норм.
Нерастворимые в HCl вещества	—	0,05
Хлориды	0,005	0,01
Железо	0,02	0,005
Общий азот	0,2	Не норм.

Селенат и селенит бария применяются в производстве люминофоров и полупроводников.

1.7.20. Вольфрамат бария

Вольфрамат бария $BaWO_4$ – белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде. При температурах 790–945 °С претерпевает полиаморфные превращения.

Согласно существующим МРТУ 6-09-2206, к качеству бария реактивной квалификации “чистый” предъявляются следующие требования (содержание компонентов в %):

Внешний вид	Белые кристаллы
$BaWO_4$, не менее	96
Потери при прокаливании, не более	3
Нитраты, не более	0,01
Хлориды, не более	0,01

Вольфрамат бария получают воздействием водорастворимых солей бария на вольфраматы щелочных металлов. Полученный осадок промывают дистиллированной водой и сушат.

1.7.21. Гафниат бария

Гафниат бария $BaHfO_3$ – белый мелкокристаллический порошок, нерастворимый в воде. Получают путем прокалывания эквимолекулярной смеси карбоната бария с диоксидом гафния (рис. 83). Процесс образования соединения типа $BaO \cdot HfO_2$ полностью заканчивается при температуре около 1260 °С.

Изучена система гафниата бария с титанатом бария и установлено, что она представляет собой смесь, состоящую из двух твердых растворов.

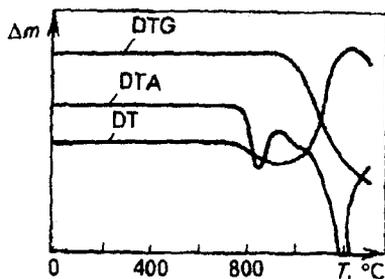


Рис. 83. Термограмма смеси 50% (мол.) HfO_2 с 50% (мол.) $BaCO_3$

Гафниат бария является хорошим диэлектриком и может быть применен в радиокерамической промышленности.

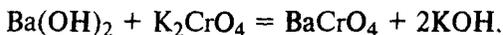
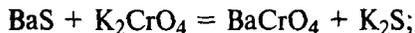
1.7.22. Ванадаты бария

Ортованадат бария $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ – кристаллический порошок белого цвета, нерастворимый в воде и щелочах. Растворяется в соляной кислоте. Получают прокаливанием смеси стехиометрических количеств оксида ванадия(V) и нитрата бария.

Ванадиевая бариевая бронза $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ – представляет собой кристаллы коричневого цвета, нерастворимые в воде, но растворимые при нагревании в минеральных кислотах. Получают сплавлением смеси стехиометрических количеств оксида ванадия(V) и гидроксида бария с последующей кристаллизацией полученного расплава в токе инертного газа – аргона. Продукт применяется в полупроводниковой технике.

1.7.23. Хромат бария

Хромат бария BaCrO_4 – желтый кристаллический порошок, нерастворимый в воде. При нагревании до 1000°C никаких аллотропических изменений не претерпевает. Получают осаждением неводных растворов хроматами щелочных металлов:



Полученный продукт промывают дистиллированной водой от примесей и сушат. Хромат бария получают также прокаливанием смеси стехиометрических количеств карбоната бария и оксида хрома(VI). Реакция вытеснения углекислого газа начинается при 451°C и заканчивается при 842°C .

Хромат бария должен отвечать требованиям, предъявляемым ГОСТ 4211 (содержание компонентов в %):

Компоненты	чда	ч
BaCrO_4 , не менее	99	98
Растворимые в воде вещества, не более	0,05	0,05
Нерастворимые в HCl вещества, не более	0,1	0,2
Карбонаты, не более	0,05	–
Хлориды, не более	0,005	0,1

1.7.24. Молибдаты бария

Молибдат бария BaMoO_4 – белый мелкокристаллический порошок, нерастворимый в воде. Получается при реакциях обмена растворимых солей бария с молибдатами щелочных металлов

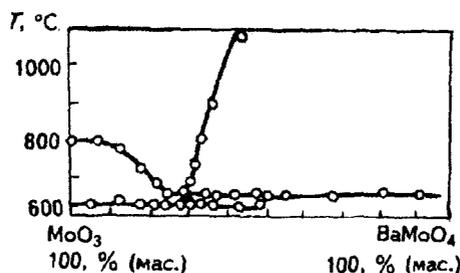
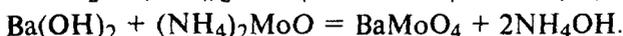
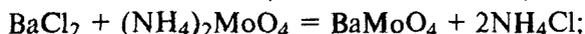
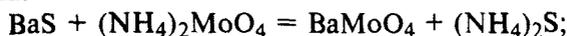
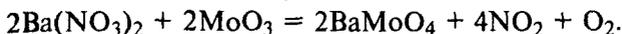
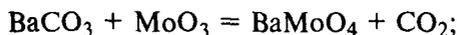


Рис. 84. Диаграмма состояния системы MoO₃-BaMoO₄

или аммония:



Может быть получен также плавлением смеси карбоната или нитрата бария с оксидом молибдена:



При этом в зависимости от соотношения исходных составляющих смеси – карбоната бария и оксида молибдена – может быть получен продукт, содержащий большее количество оксида молибдена. Одним из таких соединений является BaMo₂O₇, плавящийся инконгруэнтно при 653 °С. Положение перитектической точки (рис. 84) отвечает содержанию 30,0%(мол.) BaMoO₄. Эвтектическая смесь MoO₃ и BaMo₂O₇ содержит 25,0%(мол.) BaMoO₄ и плавится при 623 °С. Температура 1090 °С соответствует расплавлению смеси, содержащей 42,8%(мол.) BaMoO₄.

Молибдат бария применяется в качестве основы кристаллов оптических квантовых генераторов, люминофоров и в радиоэлектронике.

1.7.25. Метаборат бария

Метаборат бария Ba(BO₂)₂ – белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде, кристаллизуется с двумя молекулами воды. При нагревании плавится (160 °С) в своей кристаллизационной воде. Постепенно отдает обе молекулы воды лишь по достижении 408 °С (рис. 85). При 628 °С слегка плавится и начинает разлагаться, однако процесс разложения не заканчивается и при 1000 °С.

Получают борат бария воздействием водорастворимых солей бария на бораты щелочных металлов.

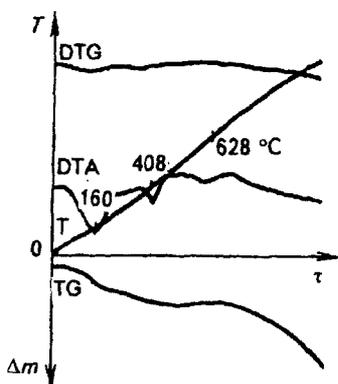


Рис. 85. Дериватограмма дигидрата метабората бария

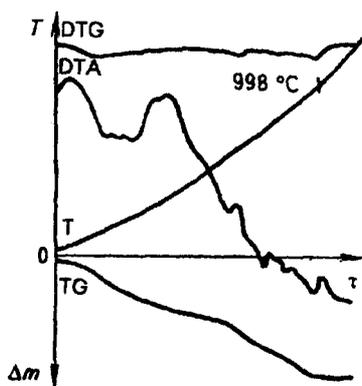
Выпускаемый промышленностью метаборат бария реактивной квалификации "чистый" должен отвечать требованиям, предъявляемым МРТУ 6-09-1356 (содержание компонентов в %):

Внешний вид

$Ba(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$, не менее
 Нерастворимые в HCl вещества, не более
 Хлориды, не более
 Железо, не более
 Тяжелые металлы сероводородной группы, не более
 Щелочные металлы (в виде сульфатов), не более

Белый кристаллический порошок

98
 0,02
 0,01
 0,003
 0,005
 0,2



1.7.26. Сурьманат бария

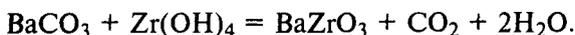
Сурьманат бария – белый с сероватым оттенком порошок, почти нерастворимый в воде. Получается при прокаливании стехиометрических количеств карбоната бария с оксидом сурьмы. Процесс полностью заканчивается при температуре около 991 °C (рис. 86).

Рис. 86. Дериватограмма смеси стехиометрических количеств карбоната бария и оксида сурьмы

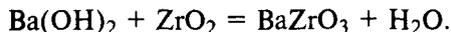
1.7.27. Метацирконат бария

Метацирконат бария $BaZrO_3$ – белый с сероватым оттенком порошок, нерастворимый в воде и неорганических кислотах. При нагревании с серной кислотой в присутствии сульфата аммония разлагается. Получают прокаливанием эквимолекулярной

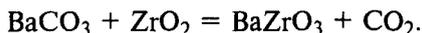
смеси карбоната бария с $Zr(OH)_4$ при $1100\text{ }^\circ\text{C}$:



С целью снижения температуры образования цирконата вместо карбоната используют гидроксид бария:



Цирконат бария получается также при прокаливании эквимолекулярной смеси карбоната бария с диоксидом циркония:



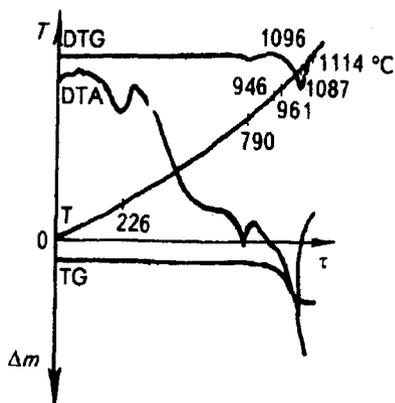
Образование цирконата бария начинается при $600\text{ }^\circ\text{C}$, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ содержание его составляет $15,8\%$, при $150\text{ }^\circ\text{C}$ – $63,9\%$ и лишь при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ процесс протекает до конца. Изучены условия образования цирконата бария из совместно осажденных $BaCO_3$ и $ZrO(OH)_2$.

Согласно техническим требованиям (МРТУ 6–0928), цирконат бария реактивной квалификации “чистый” должен содержать $49\text{--}56\%$ оксида бария и не более $0,015\%$ железа. Молекулярное соотношение $BaO:ZrO_2$ должно быть в пределах $1,0 \pm 0,2\%$.

1.7.28. Церат бария

Церат бария $BaCeO_3$ представляет собой серый порошок, почти нерастворимый в воде. Получается при прокаливании эквимолекулярных количеств карбоната бария и оксида церия. Реакция полностью заканчивается лишь при температуре около $1114\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 87).

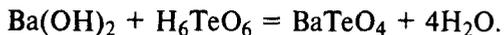
Рис. 87. Дериватограмма смеси эквимолекулярных количеств карбоната бария и оксида церия



1.7.29. Метателлулат бария

Метателлулат бария $BaTeO_4$ – аморфный порошок. При нагревании до $180\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ он отдает две молекулы воды и превращается в метателлулат бария, который при $535\text{--}560\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллизуется, а при $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$, теряя кислород, переходит в теллурид бария.

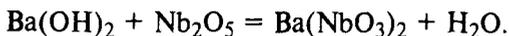
Получают взаимодействием гидроксида бария с теллуровой кислотой:



1.7.30. Метаниобат бария

Метаниобат бария $\text{Ba}(\text{NbO}_3)_2$ – белый аморфный порошок плотностью $4,55 \text{ г/см}^3$. При нагревании до высоких температур, особенно в вакууме, разлагается с выделением металлического ниобия.

Метаниобат бария получают сплавлением оксида ниобия(V) с гидроксидом бария по реакции



Установлено наличие пяти бинарных соединений с различным соотношением $\text{BaO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$, равным 5:2, 1:1, 6:7, 3:5, 1:3. Показано, что при взаимодействии BaCO_3 и Nb_2O_5 с ростом температуры резко увеличивается скорость реакции, а за счет выделения CO_2 снижается масса исходных компонентов (рис. 88). Ниобаты бария применяются в электрокерамической промышленности.

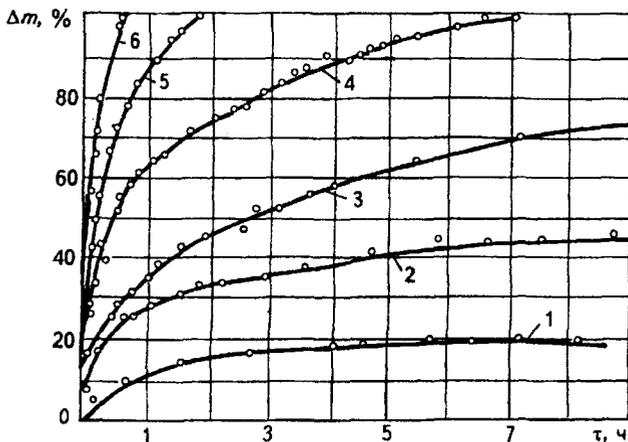


Рис. 88. Изменение массы образцов состава $6\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ в процессе изотермического нагревания при различных температурах:

1 – 500; 2 – 600; 3 – 700; 4 – 900; 5 – 1000; 6 – 1200 °C

1.7.31. Германат бария

Германат бария BaGeO_3 представляет собой аморфный порошок белого или светло-желтого цвета, нерастворимый в воде. Получают германат бария прокаливанием эквимолекулярной смеси карбоната бария с оксидом германия при температуре выше 1000°C по реакции



Рентгенографическими исследованиями установлено, что при спекании исходной смеси образуются германаты бария следующих составов: Ba_2GeO_3 , BaGeO_4 и BaGeO_5 .

1.7.32. Гексацианоферраты бария

Гексацианоферрат(II) бария (железистосинеродистый барий) $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой светло-желтые кристаллы, малорастворимые в воде. Из водных растворов кристаллизуется с шестью молекулами кристаллизационной воды. При 121°C теряет три, при 142°C две последующие молекулы воды. Последнюю молекулу кристаллизационной воды начинает терять при 182°C , а при температуре около 220°C полностью обезвоживается (рис. 89). Нагревание безводного продукта сопровождается сложными экзо- и эндотермическими процессами.

Выпускаемый промышленностью продукт (МРТУ 6-09-2229) должен содержать не менее 92-95% основного вещества и не более 0,01-0,02% хлоридов. Продукт не должен быть щелочным.

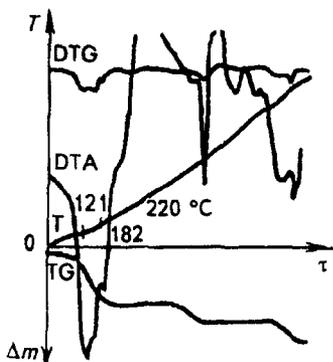


Рис. 89. Дериватограмма гексагидрата гексацианоферрата бария

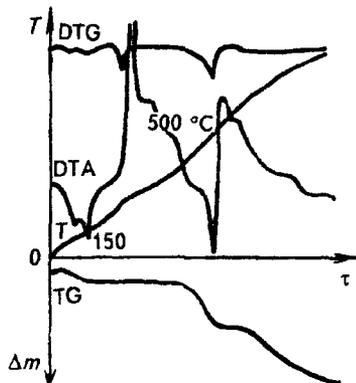
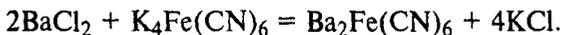


Рис. 90. Дериватограмма гексацианоферрата(III) бария

Получают гексацианоферрат(III) бария реакцией обмена хлорида бария с соответствующими солями щелочноземельных металлов:



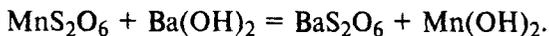
Осаждающиеся кристаллы промывают водой от хлоридов и сушат.

Гексацианоферрат(III) бария (железосинеродистый барий) $\text{BaFe}(\text{CN})_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ представляет собой красно-коричневые кристаллы с двадцатью молекулами кристаллизационной воды. При потере части кристаллизационной воды приобретает желтый цвет. Хорошо растворяется в воде, не растворяется в этиловом спирте. На воздухе продукт выветривается. Водные растворы имеют желто-зеленый цвет.

При нагревании до 150°C теряет все молекулы кристаллизационной воды. При температуре около 500°C начинает разлагаться (рис. 90).

1.7.33. Дитионат бария

Дитионат бария кристаллизуется из собственных водных растворов с двумя молекулами кристаллизационной воды. Кристаллы устойчивы на воздухе. Получают реакцией обмена дитионата марганца с гидроксидом бария в водной среде:



Полученные растворы отфильтровывают от гидроксида марганца, после чего для погашения избыточной щелочности через фильтрат барботируют углекислый газ. Растворы фильтруют повторно и выделяют из них кристаллы дигидрата дитионата бария.

Согласно МРТУ 6-09-2563, дитионат бария классификации "чистый", применяющийся для получения монокристаллов, должен отвечать следующим требованиям (содержание компонентов в %):

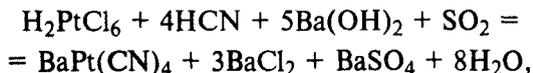
$\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не менее	95
Железо, не более	0,005
Магний, не более	0,005
Марганец, не более	0,005
Медь, не более	0,001

1.7.34. Тетрациано платинат бария

Тетрациано платинат бария (платинистосинеродистый барий) представляет собой лимонно-желтые кристаллы плотностью $2,99 \text{ г/см}^3$, растворимость которых в воде увеличивается с по-

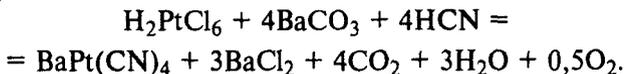
вышением температуры. Кристаллизуется из водных растворов с четырьмя молекулами кристаллизационной воды. При хранении над серной кислотой или при нагревании до 100 °С теряет две молекулы кристаллизационной воды. Обезвоживается полностью при 150 °С. Под действием рентгеновских лучей флуоресцирует желто-зеленым светом.

Получают из платинохлористоводородной кислоты, гидроксида бария, синильной кислоты и диоксида серы по реакции



для чего через водный раствор H_2PtCl_6 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HCN пропускают диоксид серы до полного обесцвечивания смеси. Выпавший в осадок сульфат бария отфильтровывают, а фильтрат упаривают. При его охлаждении выделяется платинистосинеродистый барий, труднорастворимый в присутствии хлорида бария.

По другому способу для производства платинистосинеродистого бария применяют карбонат бария. Готовят суспензию карбоната бария в платинохлористоводородной кислоте и вносят ее в горячую синильную кислоту. При этом протекает следующая реакция:



1.7.35. Фосфовольфрамат бария

Фосфовольфрамат бария $3\text{BaO} \cdot 24\text{WO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде.

Получают продукт прокаливанием смеси, содержащей в определенных соотношениях карбонат бария, вольфрамовую и фосфорную кислоты, или же смешением гидроксида бария с фосфорной и вольфрамовой кислотами.

Согласно МРТУ 6-09-2157, продукт должен содержать 89,2-91,2% оксида вольфрама, 6,5-8,5% оксида бария и 1,8-2,8% оксида фосфора(V). Потери при прокаливании продукта на должны превышать 11%.

1.7.36. Роданид бария

Роданид бария $\text{Ba}(\text{CNS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из собственных водных растворов в виде белых кристаллов, расплывающихся в воздухе. В промышленности продукт получают реакцией обмена

роданидов щелочных металлов или аммония с хлоридом бария по схеме



Согласно МРТУ 6-09-1992, к качеству роданида бария реактивной квалификации предъявляются следующие требования (содержание компонентов в %):

Компонент	цда	ч
Основное вещество, не менее	95	93
Нерастворимые в воде вещества, не более	0,015	0,02
Хлориды	0,01	0,02
Соли аммония	0,003	0,005
Железо	0,0003	0,0005
Тяжелые металлы сероводородной группы	0,00025	0,0005

1.7.37. Фосфаты бария

Наиболее распространенными в промышленности фосфатов бария являются дигидро-, гидрофосфаты бария и фосфат бария.

Дигидрофосфат бария $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ представляет собой белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде. Растворяется в кислотах. Получается при нейтрализации ортофосфорной кислоты гидроксидом бария. При нагревании до температуры около 70 °С превращается в гидрофосфат бария, а при 390 °С переходит в мета-форму (рис. 91).

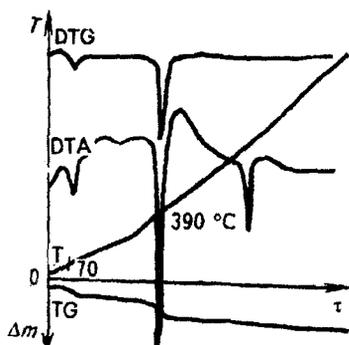
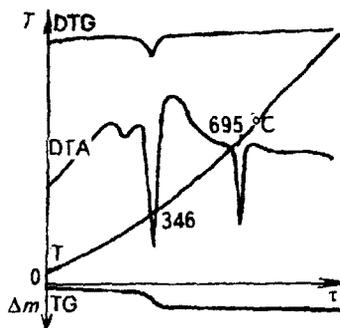
Согласно МРТУ 6-09-1407, продукт реактивной квалификации "чистый" должен отвечать следующим требованиям (содержание компонентов в %):

$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, не менее	98
Нерастворимые в HCl вещества, не более	0,05
Потери при прокаливании, не более	11,5
Хлориды, не более	0,001
Железо, не более	0,001
Тяжелые металлы сероводородной группы, не более	0,005

Гидрофосфат бария $\text{BaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде. Растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах. При нагревании до 346 °С переходит в метафосфат бария (рис. 92).

Выпускаемый промышленностью продукт реактивной квалификации "чистый", согласно МРТУ 6-09-1408, должен отвечать следующим требованиям (содержание компонентов в %):

$\text{BaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, не менее	98,5
Нерастворимые в HCl вещества, не более	0,02
Общий азот, не более	0,02
Хлориды, не более	0,01
Железо, не более	0,003
Мышьяк, не более	0,005
Тяжелые металлы сероводородной группы, не более	0,002

Рис. 91. Дериватограмма гидрофосфата бария BaHPO_4 Рис. 92. Дериватограмма моногидрата гидрофосфата бария $\text{BaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Метафосфат бария $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ – белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде и кислотах. При нагревании с концентрированной серной кислотой образует сульфат бария. Согласно МРТУ 6–09–1657, продукт реактивной квалификации “чистый” должен содержать не менее 99% основного вещества, не более 0,001% железа и 0,005% тяжелых металлов сероводородной группы. Применяется в лабораторной практике в качестве реактива.

Глава 1.8

БАРИЕВЫЕ СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

1.8.1. Формиат бария

Формиат бария – бариевая соль муравьиной кислоты $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ представляет собой белое с голубым оттенком кристаллическое вещество, растворимое в воде:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	80	100
$s, \text{ г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$	26,2	28	29,9	31,9	34	36,3	38,6	44,2	51,3

При нагревании до температуры примерно 300 °С вещество плавится и начинает разлагаться с выделением тепла и образованием оксида бария (рис. 93). Согласно МРТУ 6–09–1271, выпускаемый промышленностью продукт должен содержать не менее 99% основного вещества, не более 0,05% нерастворимых в воде веществ, 0,02% хлоридов, 0,004% железа, 0,001% тяжелых металлов сероводородной группы.

Получают формиат бария обработкой водорастворимых солей бария муравьиной кислотой или солями щелочноземельных ме-

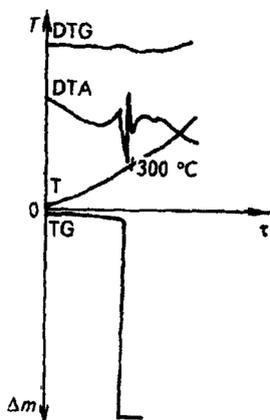
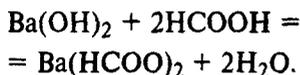
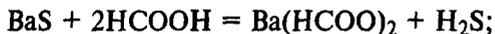


Рис. 93. Дериватограмма формиата бария

таллов, при этом протекают следующие реакции:



Образующийся продукт кристаллизуют из растворов. Кристаллы отмывают от примесей. Применяется в производстве оксида бария особо чистых сортов.

1.8.2. Оксалат бария

Оксалат бария – бариевая соль щавелевой кислоты $\text{Ba}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из водных растворов в виде мелких кристаллов белого цвета с одной молекулой кристаллизационной воды. Хорошо растворим в соляной и азотной кислотах и кипящей уксусной кислоте.

Растворимость оксалата бария характеризуется следующими данными:

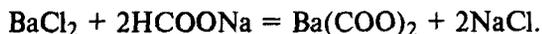
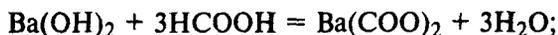
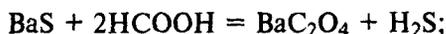
$T, ^\circ\text{C}$	0	18	30	40	50	60	75	90	100
$c, \text{г}/100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$	5,3	8,9	12,1	15,1	16,4	17,5	18,8	20,0	21,1

При нагревании до температуры около 180°C $\text{Ba}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ плавится и теряет кристаллизационную воду, а при 383°C , поглощая тепло, начинает разлагаться. Процесс разложения оксалата идет в две стадии и при температуре около 630°C завершается полным превращением в карбонат бария. Теплота образования безводного оксалата бария $1,37 \text{ МДж/моль}$ ($327,6 \text{ ккал/моль}$). Оксалат и нитрат бария при выделении их из водного раствора в определенных условиях образуют двойную соль $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Выпускаемый промышленностью оксалат бария реактивной квалификации, согласно МРТУ 6–09–1326, должен содержать не менее 94% основного вещества, не более 0,05% нерастворимого в соляной кислоте остатка, 0,01% хлоридов, 0,005% железа и 0,005% тяжелых металлов сероводородной группы.

Получают оксалат бария обработкой водорастворимых соединений бария щавелевой кислотой или оксалатами щелочных ме-

таллов по схеме



Применяется в промышленности для получения особо чистых сортов карбоната бария.

1.8.3. Ацетат бария

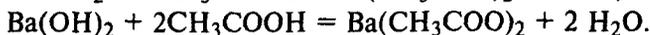
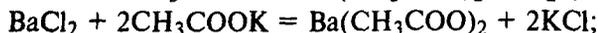
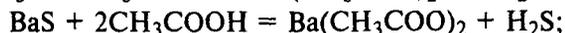
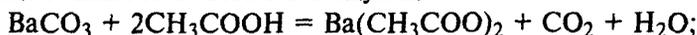
Ацетат бария – бариевая соль уксусной кислоты $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. При нагревании примерно до 100°C теряет кристаллизационную воду. При температуре около 490°C плавится и разлагается с образованием карбоната бария. Зависимость растворимости ацетата бария от температуры приведена ниже:

T, °C	0	17,5	30	41	50	60	70	80	90
c, г/100 г H ₂ O	58,6	69,2	75,0	79,0	77,1	75,0	72,2	73,8	74,8

Ацетат бария реактивной квалификации, согласно ГОСТ 5861, должен отвечать следующим требованиям (содержание компонентов в %):

Компонент	хч	чда	ч
Ацетат бария	98	98	98
Нерастворимые в воде вещества	0,01	0,02	0,05
Общий азот	0,001	0,002	0,005
Хлориды	0,002	0,005	0,01
Железо	0,00025	0,0005	0,001
Кальций и стронций (в виде сульфатов)	0,02	0,1	0,2
Тяжелые металлы сероводородной группы	0,0005	0,001	0,002
Щелочные металлы (в виде сульфатов)	0,02	0,05	0,1

Ацетат бария получают реакцией обмена водо- и кислото-растворимых соединений бария с уксусной кислотой или ацетатами щелочных металлов по следующей схеме:



Применяется в промышленности для получения особо чистых сортов карбоната бария.

1.8.4. Бензоат бария

Бензоат бария $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белые кристаллы в виде чешуек, плохо растворимых в воде. Хорошо растворяется в уксусной кислоте. Кристаллизуется обычно с дву-

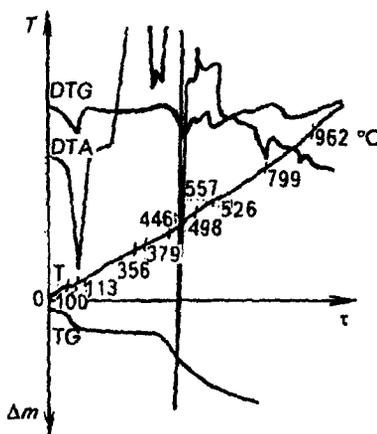


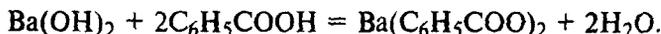
Рис. 94. Дериватограмма дигидрата бензоата бария

мя молекулами кристаллизационной воды, а при определенных условиях – с одной или с шестью молекулами воды.

При нагревании до температуры около 100 °С обезвоживается, а начиная с 446 °С разлагается с выделением тепла. При более высоких температурах процесс разложения протекает с поглощением тепла (ступенчато) и не заканчивается даже при 1000 °С (рис. 94).

Согласно МРТУ 6-09-3378, бензоат бария реактивной квалификации "чистый" должен содержать не менее 98% основного вещества и не более 0,05% нерастворимых в уксусной кислоте веществ.

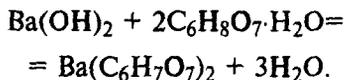
Получают бензоат бария реакцией обмена бензойной кислоты с гидроксидом бария:



Применяется в качестве реактива.

1.8.5. Цитрат бария

Цитрат бария – бариевая соль лимонной кислоты $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$ представляет собой белые мелкие кристаллы, получающиеся при обработке гидроксида бария лимонной кислотой:



При нагревании ступенчато разлагается с образованием карбоната бария. Процесс полностью заканчивается при 790 °С (рис. 95). Труднорастворим в воде.

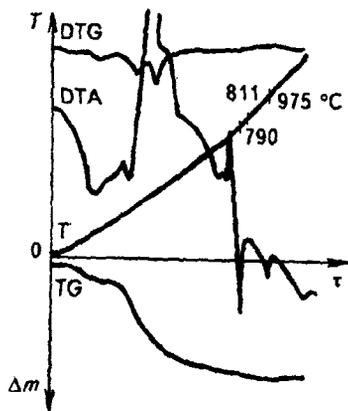


Рис. 95. Дериватограмма цитрата бария

1.8.6. Карбамат бария

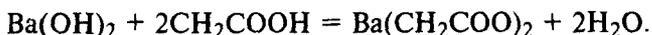
Карбамат бария $\text{Ba}[\text{O}(\text{CO})\text{NH}_2]_2$ представляет собой белый с желтоватым оттенком кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Получают путем двойного разложения растворов солей бария в жидком аммиаке. При нагревании до температуры около 740°C разлагается с образованием карбоната бария.

1.8.7. Сукцинат бария

Сукцинат бария – бариевая соль янтарной кислоты $\text{Ba}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ – белые безводные кристаллы, плохо растворимые в воде, при нагревании примерно до 540°C начинают разлагаться с выделением тепла, что связано с горением выделяющегося оксида углерода. Начиная с 600°C процесс разложения протекает постепенно с выделением диоксида углерода. Зависимость растворимости сукцината бария от температуры приведена ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	70	80
$s, \text{г}/100 \text{ г H}_2\text{O}$	0,421	0,432	0,418	0,393	0,366	0,337	0,273	0,237

Сукцинат бария получают обработкой гидроксида бария янтарной кислотой:



1.8.8. Тартрат бария

Тартрат бария – бариевая соль винной кислоты $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ – белые кристаллы, плохо растворимые в воде (при $37,5^\circ\text{C}$ растворяется 0,034 г соли в 100 мл воды). При нагревании примерно до 270°C начинается бурное разложение с выделением некоторого количества оксида углерода. Процесс разложения проходит в три стадии и заканчивается полностью при 670°C . Получается $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при реакции гидроксида бария с винной кислотой.

Гидротартрат бария $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2$ – белый мелкокристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Получается при смешении раствора гидроксида бария с винной кислотой. При нагревании до температуры около 250°C начинает разлагаться (ступенчато). Процесс заканчивается при 838°C полным переходом исходного продукта в карбонат бария.

1.8.9. Лактат бария

Лактат бария – бариевая соль молочной кислоты $\text{BaC}_4\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – представляет собой белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде. Получается при смешении

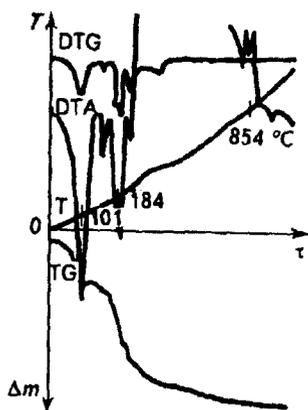
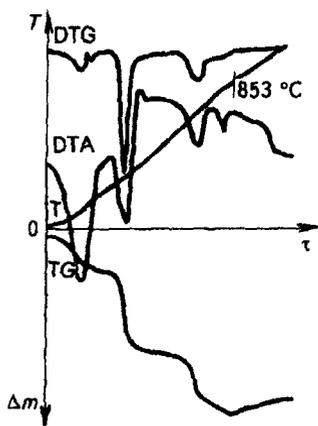


Рис. 99. Дериватограмма дигидрата салицилата бария

нает разлагаться ступенчато. Процесс заканчивается полностью примерно при 854 °С образованием оксида бария (рис. 99).

Согласно МРТУ 6-09-14, продукт марки "чистый" должен содержать не менее 98,5% основного вещества (дигидрата), не более 0,02% нерастворимых в воде веществ, 0,005% тяжелых металлов сероводородной группы при кислотности 0,1% (в пересчете на салициловую кислоту).



1.8.15. Сульфанилат бария

Бариевая соль сульфаниловой кислоты $Ba(NH_2C_6H_4SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ представляет собой белый кристаллический порошок, растворимый в воде. При нагревании разлагается ступенчато до сульфита бария. Процесс образования сульфита бария заканчивается примерно при 853 °С, после чего начинается его окисление до сульфата (рис. 100).

Рис. 100. Дериватограмма дигидрата сульфанилата бария

Глава 1.9

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ

Водо- и кислоторастворимые соединения бария являются достаточно сильными ядами. Так, 0,2–0,5 г хлорида бария при приеме внутрь вызывает отравление, смертельная доза составляет всего 0,8–0,9 г. Кроме того, в производстве соединений бария получают некоторые другие сильнодействующие вещества, их обезвреживание и правильное использование является перво-

очередной задачей, которую необходимо решить с учетом требований экологии и охраны труда.

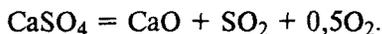
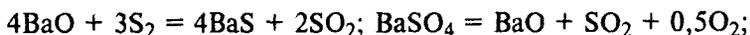
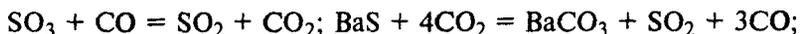
1.9.1. Производство хлорида бария

Отходами в производстве хлорида бария (солянокислотным и хлоркальциевым методами) являются: дымовые газы, шлам от выщелачивания пластов сульфида и хлорида бария, маточные растворы и сульфид водорода.

1.9.1.1. Отходящие газы

В отходящих газах производства хлорида бария содержится 5–17% кислорода, 4–11% диоксида углерода, 0,01–0,03% водорода, 0,43–3,2% паров воды, 0,008–0,25% диоксида серы, до 1,8% механических примесей (в основном сажа), а иногда и незначительное количество сероводорода и хлора (при ведении процесса по хлоркальциевому способу).

Диоксид серы образуется в результате протекающих в печах следующих побочных реакций:



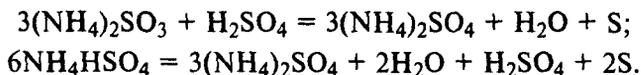
Диоксид серы образуется также при окислении серы, содержащейся в каменном угле (коксе) и топливе (нефти, газе). Изменение концентрации диоксида серы и других составляющих дымовых газов зависит от ряда причин, в том числе от соотношения компонентов исходного сырья (баритового концентрата, угля и хлорида кальция), его влажности, температурного режима и стабильности работы печи.

Извлечение диоксида серы из отходящих газов имеет как экономическое, так и санитарное значение, так как его предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе населенных мест составляет всего 0,05 мг/м³.

Наиболее распространен аммиачный метод очистки отходящих газов от диоксида серы. Абсорбирующим раствором является смесь сульфита, гидросульфита и сульфата аммония, которая циркулирует в замкнутом цикле. Выводимый из цикла раствор разлагается либо при нагревании острым паром, причем освобождающийся диоксид серы высушивается и конденсируется (циклический способ), либо серной (сульфатный способ) или азотной (нитратный способ) кислотой. Как и в первом случае, выделяющийся диоксид серы передают потребителям. Образовавшийся сульфатный раствор упаривают до образования из

него кристаллов сульфата аммония. Нитратный раствор после упаривания до содержания в нем 80% основного вещества может быть применен в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

По автоклавному способу, более сложному с химической точки зрения, в абсорбционном растворе при окислении его серной кислотой одновременно протекает несколько реакций. Весь аммиак из раствора переходит в сульфат аммония, а оставшаяся сера выделяется в свободном виде. Основные реакции этого процесса приведены ниже:



Количество серной кислоты, необходимой для окисления раствора, зависит от относительного содержания сульфита и гидросульфита в обрабатываемом растворе. Этот раствор после прибавления кислоты перекачивают в проточный автоклав, в котором при температуре до 150 °С и под давлением $5 \cdot 10^5$ – $6 \cdot 10^5$ Па сера переходит в раствор.

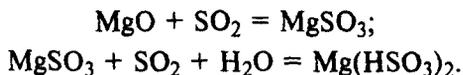
Аммиачно-циклический способ очистки усовершенствован за счет применения более интенсивного абсорбера и кристаллизатора сульфата аммония.

Не менее важным является кальциевый метод улавливания диоксида серы из дымовых газов, основанный на поглощении SO_2 суспензиями оксида или карбоната кальция. Абсорбент циркулирует в замкнутом цикле. Часть его отбирают, суспензию обезвоживают на барабанном вакуум-филт্রে, а фильтрат возвращают в цикл. При абсорбции протекают следующие реакции:



Степень очистки газа составляет 80–95%.

Особое место занимает магниальный метод очистки. Очистку газа в этом случае производят раствором сульфит-гидросульфит-сульфата магния по схеме



Степень очистки газа составляет 95–98%.

Растворы гидросульфита нейтрализуют жженой магнезией (оксидом магния) в циркуляционном сборнике, в результате чего образуются труднорастворимые кристаллы гексагидрата сульфита магния:



Часть суспензии из гидрозатвора в количестве, эквивалентном количеству поступающего на установку диоксида серы, вы-

входят из системы и подают в гидроциклон, где происходит сгущение суспензии.

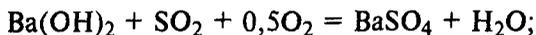
Далее сгущенная пульпа самотеком поступает на ленточный вакуум-фильтр для выделения кристаллов, которые подают в печь кипящего слоя, где при 800–900 °С сульфит магния сушат и подвергают термической диссоциации:



Магнезию возвращают через охладитель и дозатор в цикл сорбции, концентрированный диоксид серы направляют потребителям.

Следует отметить, что как в кальциевом, так и в магниевом способах очистки газа при малых содержаниях в нем диоксида серы (до 0,25%) сульфиты магния и кальция окисляются до сульфатов. Поэтому при применении магниевом способе очистки отходящих газов производства хлорида бария становится практически реальной возможность организовать производство сульфата магния, используемого в качестве удобрения.

При соответствующей очистке отходящих газов от механических примесей на их основе можно организовать и производство сульфата бария. В этом случае в качестве абсорбента используют растворы гидроксида бария или суспензию карбоната бария:



1.9.1.2. Сероводород

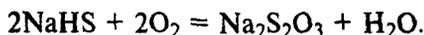
В производстве хлорида бария солянокислотным методом при взаимодействии плава сульфида бария с соляной кислотой выделяется сероводород. Сероводород образуется также при мокром размоле и горячем выщелачивании плава сульфида бария, при хранении, отстаивании и перекачивании растворов и суспензий сульфида бария.

В настоящее время сероводород перерабатывают в гидросульфид натрия. Абсорбентом является гидроксид натрия. Метод обеспечивает достаточно высокую степень абсорбции сероводорода (до остаточного его содержания 2–5 мг/м³); прост по технологическому оформлению. При абсорбции протекает следующая реакция:



Образующиеся растворы гидросульфида натрия отгружают потребителям в качестве готового продукта. Следует отметить, что с целью заметного улучшения экономических показателей

производства хлорида бария возможно (на базе гидросульфида натрия) организовать выпуск более дорогостоящего продукта – тиосульфата натрия. Как известно, гидросульфид натрия легко окисляется:



Однако в данном случае потребуются предварительная очистка исходного воздуха от углекислого газа. Тиосульфат натрия из сероводорода возможно получить и абсорбцией его сульфит-гидросульфитными растворами по схеме

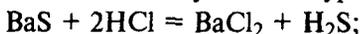


1.9.1.3. Шлам от выщелачивания плава сульфида бария

Сухой шлам от водного выщелачивания плава сульфида бария содержит (в %): BaS – 2,4; BaSiO₃ – 12,84; BaCO₃ – 46,5; BaSO₃ – 0,44; BaSO₄ – 7,9; CaO – 11,4; C – 2,68, другие нерастворимые в воде примеси – 19,24%.

Разработан способ извлечения бария в виде хлорида бария обработкой водной суспензии шлама соляной кислотой в присутствии диоксида марганца. После тщательного перемешивания суспензии в течение 15 мин образующийся осадок отделяют на фильтре.

Процесс можно описать совокупностью уравнений:



или суммарно



Образующийся вторичный сухой шлам содержит до 27% BaSO₄ и 11,5% SiO₂, растворы – до 220 г/л BaCl₂, 48 г/л CaCl₂ и 0,1 г/л MnCl₂. Путем упаривания и кристаллизации получают стандартный хлорид бария.

При недостатке диоксида марганца выделяется сероводород, а его избыток обуславливает увеличение расхода соляной кислоты:



поэтому в производственных условиях поддерживают примерно 5%-й избыток диоксида марганца.

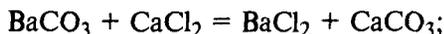
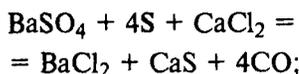
Разработаны также способы производства плава хлорида бария из смеси шлама и растворов хлорида кальция. По этому

Рис. 101. Зависимость степени превращения соединений бария x в хлорид бария от времени при различных температурах:

1 - 700; 2 - 800 и 900 °С

способу процесс термообработки исходной смеси протекает при 800–900 °С в течение 1 ч. Степень перехода исходных барийсодержащих соединений в хлорид бария составляет примерно 93% (рис. 101).

Процесс образования хлорида бария включает следующие основные реакции:



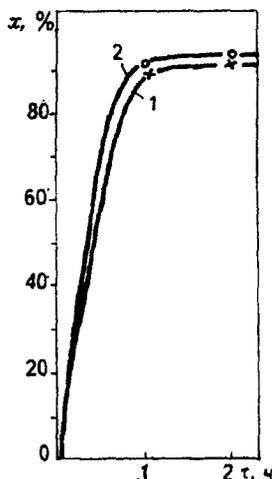
Разработан способ обезвреживания шлама производства бариевых солей путем обработки его водной суспензией сульфатом железа. При этом, с целью повышения степени обезвреживания шлама и упрощения его утилизации, сульфат железа вводят в твердом виде и полученную смесь подвергают термообработке при 150–450 °С до достижения остаточной влажности 7–17%. Обработанный шлам направляют в шламонакопитель.

Применяется также способ получения утяжелителя буровых растворов из шламов путем снижения содержания в них водорастворимых солей с 5–6 до 0,3–0,4%, в том числе солей кальция с 2–3 до 0,05%.

Для этого в процессе обезвреживания шлама применяют сульфат марганца и фторид натрия, взятые в количествах, стехиометрически необходимых по отношению к содержанию сульфида бария и сульфида кальция в шламе. Обработка шлама сульфатом марганца способствует переводу ионов Ba^{2+} и S^{2-} в практически нерастворимые соли (сульфат бария и сульфид марганца); причем сульфид марганца и в дальнейшем не дает водорастворимых соединений.

Обезвреживание шлама фторидом натрия позволяет перевести сульфат кальция во фторид кальция, который практически не растворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах.

Описанный способ обезвреживания шлама обеспечивает снижение содержания водорастворимых примесей в 8–10 раз по сравнению с существующими способами, что позволяет исполь-



зовать идущий в отбросы шлам в качестве утяжелителя буровых растворов; при этом его стоимость ниже стоимости утяжелителя, получаемого из природного барита.

1.9.1.4. Шлам от выщелачивания плава хлорида бария

Этот шлам содержит до 25% сульфида кальция, некоторое количество диоксида кремния, сульфата бария (до 4%), полуторных оксидов, оксида и хлорида кальция, хлорида бария (1–2%) и других примесей. На действующих заводах шлам выбрасывают в шламонакопитель.

Разработан способ использования шлама для получения тиосульфата натрия. Шлам подвергают окислению кислородом воздуха в присутствии серы и при повышенной температуре, при этом сульфид кальция превращается в его тиосульфат по схеме



Образующийся тиосульфат кальция взаимодействует с карбонатом натрия:

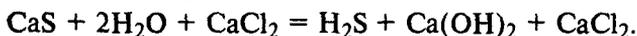


Растворы тиосульфата натрия фильтруют, упаривают и выделяют из них кристаллы. Промытый осадок применяют в строительстве.

По другому способу содержащийся в шламе сульфид кальция разлагают соляной кислотой:

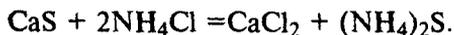


или при кипячении с растворами хлорида кальция:



Выделяющийся сероводород перерабатывают одним из рассмотренных выше способов, а хлорид кальция после упаривания используют в производстве.

Разработан способ регенерации серы из шламов. По этому способу водную суспензию шлама, образовавшуюся при производстве хлорида бария хлоркальциевым методом, обрабатывают водными растворами хлорида аммония в реакторах, снабженных рубашкой и мешалкой, в течение 1 ч при температуре 90–95 °С:



Содержащийся в шламе оксид кальция (до 7–8%) также реагирует с хлоридом аммония:



Образующиеся в результате двух реакций растворы хлорида кальция (≈20%) далее упаривают в аппаратах погружного горения и используют для получения плава хлорида бария.

Сульфид аммония, образующийся по первой реакции, при высоких температурах разлагается на аммиак и сероводород, которые переходят в газовую фазу. Выделяющийся аммиак и сероводород перерабатывают известными способами.

1.9.2. Производство гидроксида бария

Основным отходом в производстве гидроксида бария из сульфида бария и оксида цинка является сульфид цинка, который можно затем использовать в качестве цинковых белил. Для этого его отмывают горячей водой от растворимых примесей, сушат и прокаливают при 550–600 °С. Можно также прокалывать сульфид цинка в печах кипящего слоя. При этом получают диоксид серы и оксид цинка. Диоксид серы (7–10%-й) применяют в производстве серной кислоты или сульфитных солей (гидросульфита, сульфита, тиосульфата или пиросульфита натрия), а оксид цинка возвращают в производство гидроксида бария.

1.9.3. Производство карбоната и сульфата бария

В сточных водах производства карбоната бария содержатся хлорид натрия (до 150 г/л), гидроксид натрия (27–39 г/л) и карбонат натрия (1–4 г/л), а в стоках производства сульфата бария – хлорид натрия (50–110 г/л) и сульфат натрия (до 3 г/л). Получаемые сточные растворы раньше сливали в канализацию, что вызывало загрязнение прицеповых территорий и водоемов.

Разработана и освоена на одном из заводов схема утилизации содержащихся в стоках веществ. Исходные растворы очищают от примесей (сульфатов, карбонатов) хлоридом бария или известковым молоком и фильтруют через плотную ткань в ленточных фильтрах ЛГ-40. Осадок направляют на производство хлорида бария в виде сырья.

Отфильтрованные растворы упаривают в прямооточной вакуум-выпарной установке, состоящей из выпарных аппаратов типа "Зейдак" (первые два корпуса) и аппарата с принудительной циркуляцией (третий корпус). Растворы, нагретые в первом подогревателе конденсатом свежего пара (первый корпус выпарной установки), поступают во второй подогреватель, где нагреваются соковым паром, поступающим из первого корпуса. В третьем подогревателе растворы нагревают свежим паром (давление $6 \cdot 10^5$ Па) до 137 °С.

Режим работы вакуум-выпарной установки по корпусам. I–III

приведен ниже:

Показатель	I	II	III
Содержание в растворе, %:			
хлорида натрия	9,4	17,9	2
гидроксида натрия	2,26	4,3	42
Температура пара, °С:			
греющего	158	132	101
вторичного	133	102	60
Давление (абс.) пара, 10 ⁵ Па:			
греющего	6	2,9	1,0
вторичного	3	1,1	0,2
Температура кипения раствора, °С	136	110	83

Упаренные растворы из второго корпуса разбавляют маточным раствором, образующимся в автоматических центрифугах АГ-800. Разбавление необходимо для создания текучести растворов в третьем корпусе выпаривания. Упаренные растворы (пульпа) из третьего корпуса после отстаивания и охлаждения поступают в центрифугу. Часть растворов натрия (из третьего корпуса), отфильтрованных на центрифуге, направляют на склад готовой продукции, остальное их количество – во второй корпус выпарного аппарата на разбавление упариваемых растворов.

Поваренная соль (97% хлорида натрия и 0,5% гидроксида натрия), отжатая и промытая в центрифугах исходным маточным раствором, является сырьем для производства соляной кислоты. Растворы гидроксида натрия используют в производстве гидроксида бария.

Температура растворов на входе в первый корпус выпарной установки, количество растворов, отводимых из выпарных аппаратов, уровень жидкости в корпусах, а также температура воды после барометрических конденсаторов регулируются автоматически.

В производстве сульфата и карбоната бария из сульфида бария отходами являются шлам от выщелачивания плава сульфида бария и растворы сульфида натрия после реакции обмена. Шлам перерабатывают в строительные материалы, а растворы сульфида натрия (после очистки их от сульфатов и карбонатов хлоридом бария и фильтрации) направляют на упаривание в вакуум-выпарные аппараты, а затем передают на доупаривание в каскадно установленные котлы.

Глава 1.10

ТЕХНИЧЕСКИЙ ПРОГРЕСС В ПРОИЗВОДСТВЕ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ

1.10.1. Производство сульфида и хлорида бария

Говоря о техническом прогрессе, мы имеем в виду в первую очередь усовершенствование технологии, применение высокоэффективного оборудования, механизацию и автоматизацию производства.

Одной из важных задач в производствах сульфида и хлорида бария является замена каменного угля, применяющегося до настоящего времени в качестве восстановителя. Практика работы действующих производств показывает, что применение каменного угля приводит к ненужному повышению температуры процесса восстановления (в печах) и снижению качества плава как хлорида, так и сульфида бария. В качестве восстановителя должен быть применен газ или кокс (нефтяной или коксовая мелочь). Кокс содержит основного вещества (углерода) на 30–35% больше, чем каменный уголь. Поскольку при работе на каменном угле в состав шихты вводится до 10–12% балласта, это приводит к необходимости повышения температуры процесса примерно на 100–150 °С, т. е. к непроизводительному повышению расхода топлива. Соответственно увеличивается и количество образующегося шлама.

Наилучшим способом производства сульфида бария является получение его в печах кипящего слоя с применением газообразного восстановителя. Проведенные в лабораторных условиях эксперименты показывают, что в данном случае восстановление сульфата бария протекает при более низких температурах (950–980 °С).

При таком температурном режиме работы печи можно избежать побочных процессов – взаимодействия основных компонентов с вредными примесями, содержащимися в баритовом концентрате: диоксидом кремния, полуторными оксидами и др. Соответственно повышается степень использования исходного барийсодержащего сырья.

Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод о том, что основное внимание следует уделить усовершенствованию одной из основных стадий получения сульфида и хлорида бария – выщелачиванию. В первую очередь следует стремиться к осуществлению непрерывного процесса.

Разработан и испытан в промышленных условиях выщелачиватель плава хлорида бария (рис. 102), представляющий собой

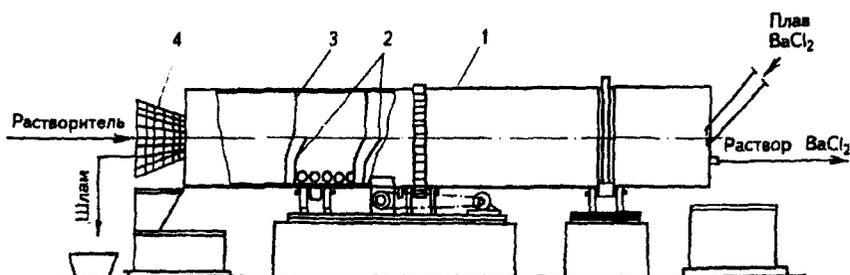


Рис. 102. Выщелачиватель плава хлорида бария:

1 - корпус; 2 - перевалочные карманы; 3 - перегородка; 4 - сортировочная сетка

вращающийся горизонтальный барабан, разделенный внутри секторными перегородками, на которых установлены перевалочные карманы для передвижения и дозирования плава. Кроме того, на перегородках под углом 90° по отношению к центру перевалочных карманов расположены отверстия, обеспечивающие равномерное распределение растворителя. В конце барабанного выщелачивателя установлена сортировочная сетка, дающая возможность достаточно эффективно отделять крупные частицы шлама от растворов и мелких частиц.

Выщелачивание плава хлорида бария можно проводить и в тонком слое. Горячий плав непосредственно с печей непрерывного действия подают через желоб на вращающиеся барабаны (рис. 103), установленные внутри камеры. Нижняя половина барабана омывается водой. Плав распределяется по поверхности барабана в виде пленки, которая, застывая, образует корку.

Толщину слоя плава регулируют вторым (прижимным) барабаном. При вращении основного барабана застывший плав вступает во взаимодействие с водой, протекающей через камеру; в этой камере происходит выщелачивание плава. Образующуюся пульпу с помощью шнека подают в смеситель, а оттуда - на барабанные вакуум-фильтры для промывки и осушки.

Хорошие результаты были получены при использовании для водного выщелачивания хлорида бария из его плава шаровых мельниц.

Одним из современных направлений в производстве соединений бария является широкое применение барабанных вакуум-фильтров и специальных сеток из органических материалов. Применение вакуум-фильтров позволяет резко повысить технико-экономические показатели производства. В последние годы при выпуске хлорида бария в виде товарного продукта для упаривания растворов стали применять аппараты погружного горения конструкции ЛенНИИгипрохима. Они зарекомендовали се-

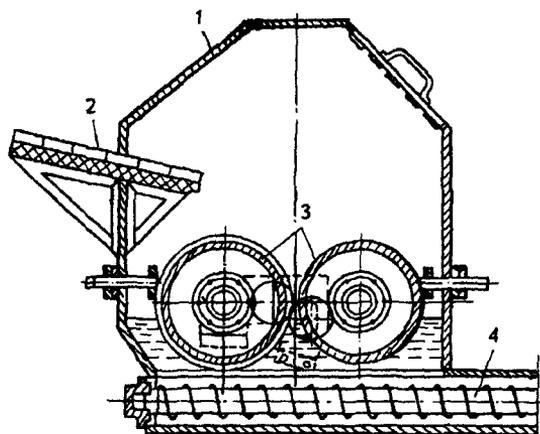


Рис. 103. Выщелачиватель в тонком слое:

1 – корпус; 2 – загрузочное устройство; 3 – барабаны (валцы); 4 – шнек

бя как эффективные и экономичные аппараты. Весьма перспективным представляется аппарат конструкции НИОХима, в котором совмещаются упаривание растворов и кристаллизация.

Разработаны способы использования отходов от выщелачивания плава сульфида бария для производства строительных материалов.

Строительные материалы могут быть получены различными способами: предварительной обработкой шлама гидросульфитом натрия до рН 4,5 с дальнейшим смещением с цементом и пропариванием в автоклаве; предварительной обработкой соляной кислотой, термообработкой и смещением с цементом; смещением плава с цементом, мелом, песком, щебнем и колчеданным огарком; смещением прокаленного при 1200 °С шлама с портландцементом.

Технологическая схема переработки шлама сульфида бария на строительные изделия включает в себя следующие операции.

Шлам в виде суспензии перекачивают в напорный сборник. Затем после обработки растворами гидросульфита в реакторах она поступает в корыто барабанного вакуум-фильтра, в котором шлам промывают и отжимают от водорастворимых примесей. Промытый шлам смешивают с цементом в горизонтальном смесителе. Смесь подают на пресс. Прессованные изделия после тепловой обработки при 180–190 °С в автоклавах выпускаются в виде готовых изделий.

Некоторые характеристики (продолжительность твердения – t , плотность – ρ , прочность на сжатие – $P_{сж}$) исходной шихты и готовых строительных изделий, полученных на основе отходов

производства сульфида бария, приведены ниже:

Шихта	Готовое изделие		
	t , сут	ρ , кг/м ³	$R_{сж}$, МПа
Шлам : цемент = 4 : 1	58	1570	6,5
Шлам не размолотый : цемент = 4 : 1	49	2260	25,0
Шлам : мел прокаленный = 2 : 1	43	2100	5,5
Шлам прокаленный и размолотый : цемент = 4 : 1	38	2200	25,0
Песок : (цемент + шлам прокаленный) = 3 : (0,7 + 0,3)	36	1870	3,5
Песок : (цемент + шлам прокаленный) = 3 : (0,8 + 0,2)	34	1970	8,0
Песок : (цемент + шлам прокаленный) = 3 : (0,6 + 0,4)	32	1940	3,5
Песок : (цемент + шлам) = 3 : (0,9 + 0,1)	31	1850	6,5
Песок : цемент = 3 : 1	30	1930	9,0
Цемент : шлам : монолит шлама с колчеданным огарком = 1 : 4 : 5	24	3000	25,0

Образцы изделий, полученных термообработкой шлама и смешением его с портландцементом, испытывались на прочность при сжатии и изгибе.

Физико-механические свойства (предел прочности при изгибе – $R_{и}$, предел прочности при сжатии – $R_{сж}$, плотность – ρ) образцов строительных изделий, полученных из отходов производства сульфида бария, приведены ниже:

Состав шлама, %	Соотношение цемент : шлам	ρ , кг/м ³	$R_{и}$, МПа	$R_{сж}$, МПа
BaSO ₄ – 15,0				
BaSiO ₃ – 56,1	1 : 2	2450	7,64	32,0
BaCO ₃ – 1,5				
BaO·Fe ₂ O ₃ – 6,9	1 : 3	2520	6,95	28,0
BaO·Al ₂ O ₃ – 10,9				
CaO·SiO ₂ – 8,9	1 : 4	2580	5,22	26,5
BaSO ₄ – 18,5				
BaO – 2,3	1 : 2	2190	4,68	24,2
BaCO ₃ – 3,9				
BaO·SiO ₃ – 59,8	1 : 3	2240	4,50	24,0
CaO – 5,8				
Fe ₂ O ₃ – 3,5	1 : 4	2320	4,08	21,6
Al ₂ O ₃ – 4,4				
Потери при прокаливании – 0,6				

Образцы первой партии соответствуют бетону марки "200" по пределу прочности при сжатии, при этом их предел прочности при изгибе соответствует бетону марки "400". Образцы второй партии относятся по всем показателям к марке "200".

1.10.2. Производство гидроксида бария

Неотложной задачей в производстве гидроксида бария является организация непрерывного процесса. Исследования показывают, что реакции обмена хлорида бария с гидроксидом натрия

и сульфида бария с оксидом цинка идут с высокой скоростью. Это облегчает решение поставленной задачи и обуславливает возможность полной автоматизации процесса.

Крупным успехом является внедрение непрерывно действующей системы вакуум-кристаллизации, разработанной в ЛенНИИгипрохиме.

Перспективным является создание производства безводного гидроксида бария путем термообработки кристаллического продукта с получением безводных кристаллов. Это дало бы возможность получить более устойчивый при хранении продукт и вдвое снизить транспортные расходы.

1.10.3. Производство карбоната и сульфата бария

Применение в производстве карбоната и сульфата бария барабанных вакуум-фильтров отечественного производства дало возможность механизировать и автоматизировать процесс. Однако недостатком применения вакуум-фильтров является то, что они могут обеспечить лишь 30–35%-ю влажность получаемой пасты карбоната или сульфата бария. Применение центрифуг на данном участке производства смогло бы обеспечить выпуск продукта с минимальным содержанием влаги.

Целесообразно применение в производстве карбоната бария сушилки кипящего слоя. Это обеспечивает выход однородного по гранулометрическому составу карбоната бария, что является определяющим требованием для потребителей.

1.10.4. Общая схема производства соединений бария

Технико-экономическое сравнение показывает, что наиболее экономичными являются способы производства соединений бария из сульфида бария. Принципиальная схема этого способа приведена на рис. 104. Именно эти способы обеспечивают воз-

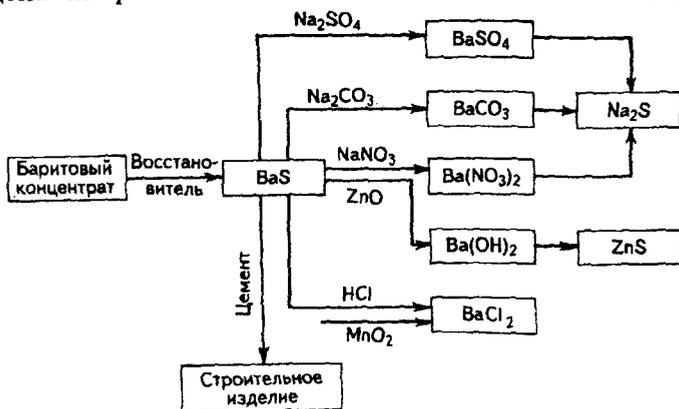


Рис. 104. Принципиальная схема производства соединений бария из сульфида бария

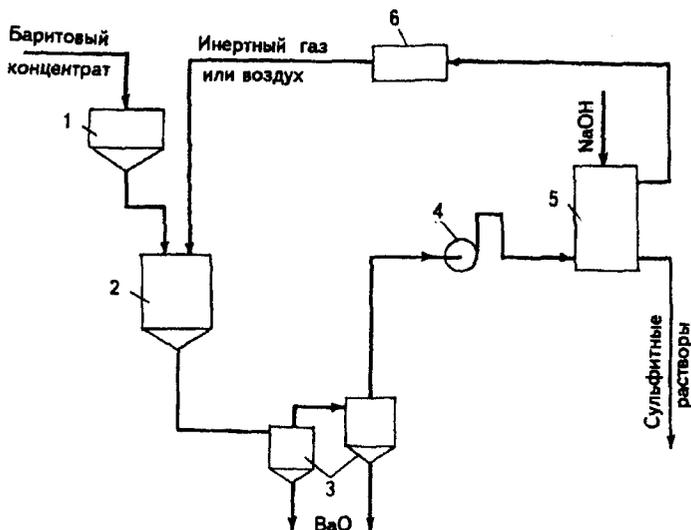


Рис. 105. Технологическая схема получения оксида бария в низкотемпературной плазме:

1 – бункер баритового концентрата; 2 – аппарат низкотемпературной плазмы; 3 – циклон; 4 – дымосос; 5 – абсорбер; 6 – сушилка инертного газа

возможность получения качественных продуктов, высокую культуру производства, лучшие санитарно-гигиенические условия и комплексное использование исходного сырья.

Перспективен способ получения оксида бария из баритового концентрата (рис. 105) в низкотемпературной плазме. Баритовый концентрат при прокаливании его в среде инертного газа (гелия, аргона, азота) или воздуха при температуре около 3500–5500 °С разлагается с образованием оксида бария и диоксида серы. Оксид бария в этом случае мог бы стать сырьем для получения всех других соединений бария, а диоксид серы – для производства сульфитов.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИТНОГО РЯДА

К сульфитным солям относятся гидросульфит, сульфит, дитионит, тиосульфат, пиросульфит, дитионат и политионаты. В народном хозяйстве применяются указанные соли аммония, щелочных и щелочноземельных металлов (натрия, калия, магния, кальция, бария, цинка и др.).

Указанные соли обычно выступают как сильные восстановители, с чем и связано их широкое применение. Объемы производства указанных солей как у нас в стране, так и за рубежом составляют в зависимости от их номенклатуры десятки и сотни тысяч тонн. Крупные предприятия по производству смеси сульфитов и гидросульфитов натрия и кальция сосредоточены в целлюлозно-бумажной промышленности.

Основным видом сырья для производства сульфитов является диоксид серы и водные растворы или суспензии соответствующих оксидов и карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммиак или гидроксид аммония.

Глава 2.1

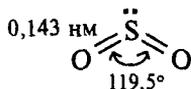
ДИОКСИД СЕРЫ

2.1.1. Свойства диоксида серы

Диоксид серы – бесцветный газ с удушливым запахом, с температурой плавления -73°C , кипения -10°C . Плотность жидкого SO_2 при -8°C равна $1,46\text{ г/см}^3$, а при 0°C и 760 мм рт. ст. – $2,93\text{ г/л}$. Теплота испарения (Дж/кг) составляет: при -10°C – $389,65$; при 0°C – $380,08$; при 20°C – $362,54$; при 30°C – $353,08$. Давление паров над жидким SO_2 при 20°C – $330,26$, а при 50°C – $841,13\text{ кПа}$. Средняя теплоемкость газообразного SO_2 в интервале $0-100^{\circ}\text{C}$ равняется $0,6615\text{ Дж/кг}$. Молекула диоксида серы имеет форму треугольника, в котором расстояние $\text{S}-\text{O}$ равно $1,43\text{ нм}$, а угол $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ составляет 119° .

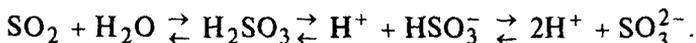
В молекуле SO_2 между атомом серы и каждым атомом кислорода имеется одна σ -связь и делокализованная π -связь. Молеку-

ла диоксида серы имеет форму:



Термодинамические характеристики SO_2 : $\Delta H_{298}^\circ = -297$ кДж/кмоль; $\Delta S_{298}^\circ = 248,2$ Дж/(моль · К); $\Delta G_{298}^\circ = -300$ кДж/моль.

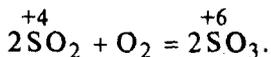
При обычных условиях SO_2 легко растворяется в воде: в 1 объеме воды растворяется 40 объемов диоксида серы с выделением тепла в количестве 34,4 кДж/моль. При 10 °С и атмосферном давлении насыщенный раствор содержит примерно 15%, а при 20 °С – 10% SO_2 . В таких растворах находится гидрат $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При нагревании водных растворов выделяется весь растворенный диоксид серы. Спектральные исследования растворов показали, что значительная часть SO_2 растворена в воде и лишь небольшое количество его содержится в виде сернистой кислоты H_2SO_3 , которая образуется при взаимодействии SO_2 с водой по схеме



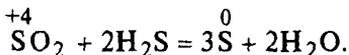
Молекула SO_2 имеет форму пирамиды с треугольным основанием и атомом серы в вершине.

Диоксид серы может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

В присутствии катализатора он окисляется до триоксида кислородом воздуха:



В присутствии же сильных восстановителей, например сероводорода, восстанавливается до элементарной серы:



Потенциал ионизации диоксида серы составляет 12,34 эВ.

Частоты колебаний диоксида серы в различных его состояниях приведены в табл. 3.

Жидкий диоксид серы является сильным ионизирующим растворителем. Соединения ковалентной природы растворяются в жидком SO_2 лучше, чем соединения ионного типа.

Таблица 3. Частоты колебаний диоксида серы в различных состояниях

Изотопный состав	Состояние SO ₂	Частота колебаний, см ⁻¹		
		ν_1	ν_2	ν_3
S ¹⁶ O ₂	Газообразное	1151	518	1362
	Твердое (-180 °С)	1147	521	1330
	Водный раствор	1157	-	1332
S ¹⁶ O ¹⁸ O	Газообразное	1122	507	1341
S ¹⁸ O ₂	Газообразное	-	-	1316

Давление паров SO₂, рассчитанное по уравнению

$$\lg P = -1867,52/T - 0,015865T + 0,000015574T^2 + 13,07540,$$

при различных температурах составляет:

<i>T</i> , К	243	253	273	283	293
<i>P</i> , мм рт. ст.	284,8	530,6	1159,6	1714	2456

Жидкий SO₂ широко применяется в качестве растворителя, обладающего значительным температурным интервалом жидкого состояния. Он является хорошим растворителем органических веществ, особенно ароматических углеводородов и олефинов. Жидкий SO₂ с водой смешивается не полностью. По данным К. Викарта, существует соединение SO₂·H₂O, а растворимость воды в жидком диоксиде серы при 22 °С составляет 2,3 г/100 г SO₂.

Диоксид серы образует устойчивые сольваты со многими галогенидами щелочных металлов. В литературе известно существование таких соединений, как SbCl₂·SO₂, SrBr₄·SO₂, (TiCl₄)₂·SO₂, AlCl₃·SO₂. Спектроскопическими исследованиями установлено, что аммиак в жидком диоксиде серы образует соединение (NH₃)₂SO₂⁺SO₃²⁻. Однако авторы допускают возможность образования и таких соединений, как NH₄⁺HSO₃⁻ (в присутствии влаги в SO₂), и образование кислоты HSO₂NH₂.

Жидкий диоксид серы – растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью.

2.1.2. Способы получения диоксида серы

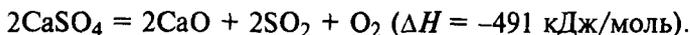
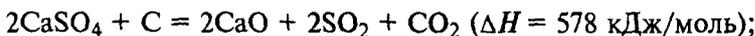
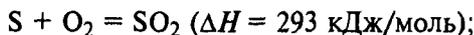
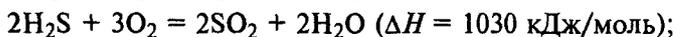
Сырьем для получения диоксида серы являются: сера, колчеданный концентрат, сероводород, сульфаты железа, гипс, ангидрит, фосфогипс, алуниг и др. (см.: Васильев В.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. С. 43).

Технологические схемы получения диоксида серы основны-

Таблица 4. Парциальное давление газов при разложении CaSO_4 и $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$

CaSO_4		$\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$		CaSO_4		$\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$	
$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2},$ ГПа	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{SO}_2 + \text{O}_2},$ ГПа	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2},$ ГПа	$T, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{SO}_2 + \text{O}_2},$ ГПа
1180	3,2	1000	61,3	1340	41,6	1180	826,6
1240	9,6	1060	184,0	1370	63,3	1200	1013,2
1280	17,9	1100	310,6				

ваются на следующих реакциях:



Значения парциального давления газов, образующихся при разложении CaSO_4 и $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$, приводятся в табл. 4.

2.1.2.1. Получение из колчеданов

В качестве сырья для получения диоксида серы используются серный колчедан порошковый, серный колчедан флотационный (КСФ-1, КСФ-2 и КСФ-3) и пиритный концентрат. Содержание серы в них колеблется в пределах 35–50,5%.

Для обжига колчеданов применяются следующие виды печей: 1) механические; 2) аэрофонтанные; 3) с кипящим слоем; 4) комбинированные.

Обжиг колчеданов – довольно сложный процесс. Сложность обусловлена содержанием в исходном сырье большого количества примесей. К ним относятся: оксиды кремния и алюминия, сульфиды мышьяка, селена, теллура и других рассеянных элементов (индия, рения, таллия, сурьмы, висмута и др.), флюорит, карбонаты и сульфаты магния, кальция, сульфиды цветных металлов (меди, цинка и свинца). Количество примесей в колчедане зависит от его месторождения и технологии предварительной обработки на предприятиях цветной металлургии.

Из приведенной на рис. 106 дериватограммы флотационного колчедана видно, что при 340 °С начинается процесс выделения

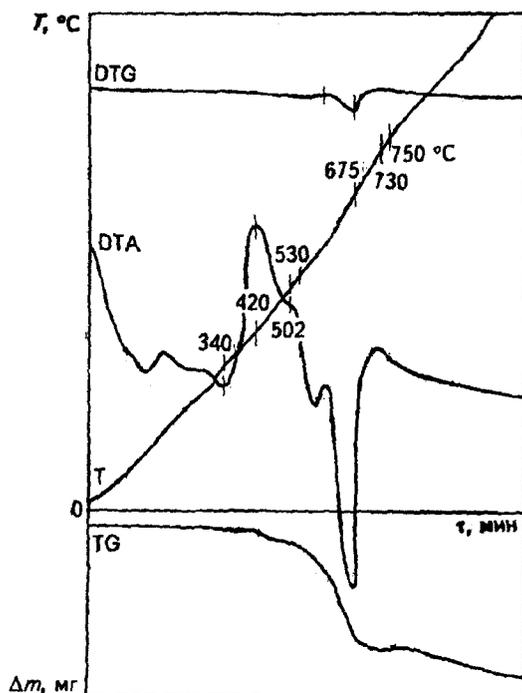
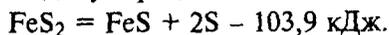
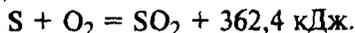


Рис. 106. Дериватограмма флотационного колчедана

элементарной серы из дисульфида железа по схеме:



Появление после указанной температуры экзотермического пика показывает, что выделяющаяся в виде паров сера начинает гореть (окисляться):



Процесс выделения серы в виде паров и нарастание интенсивности горения продолжается до 420 °С, после чего интенсивность реакции уменьшается до 502 °С.

Не слишком быстрое замедление экзотермического процесса при 502–530 °С, по-видимому, объясняется выделением серы из содержащихся в исходном сырье арсенопирита и антимонита:



Небольшой экзотермический пик при 590 °С, очевидно, соответствует началу процесса разложения полупродукта сульфида железа:



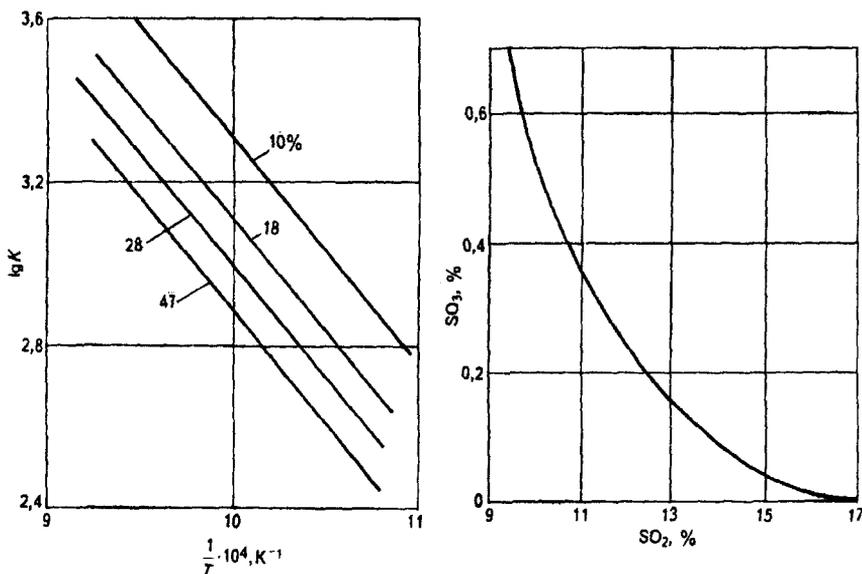
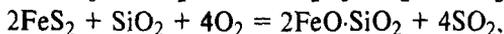
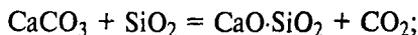


Рис. 107. Зависимость относительной константы скорости диссоциации дисульфида железа от температуры при различной степени выделения серы (числа у кривых)

Рис. 108. Зависимость между содержанием диоксида и триоксида серы в обжиговом газе из печи КС

Процесс разложения сульфида железа сопровождается плавлением его при $675^\circ C$. При этом происходит перестройка кристаллической решетки сульфида железа. Далее процесс продолжается до $750^\circ C$ с меньшей убылью массы сульфида железа в единицу времени. Имеющийся небольшой пик при $730^\circ C$, по-видимому, объясняется выделением элементарной серы из образующихся в ходе основного процесса сульфидов, а возможно, и дисульфидов. После $750^\circ C$ процесс продолжается с уменьшением массы образца в более замедленном режиме, что объясняется реакциями примесей исходного сырья, протекающими по следующим уравнениям:



Ряд подобных реакций с примесями сырья можно продолжить.

Из дериватограммы (см. рис. 106) видно, что образование $FeSO_4$ в процессе обжига колчедана по реакции $FeS_2 + 3O_2 =$

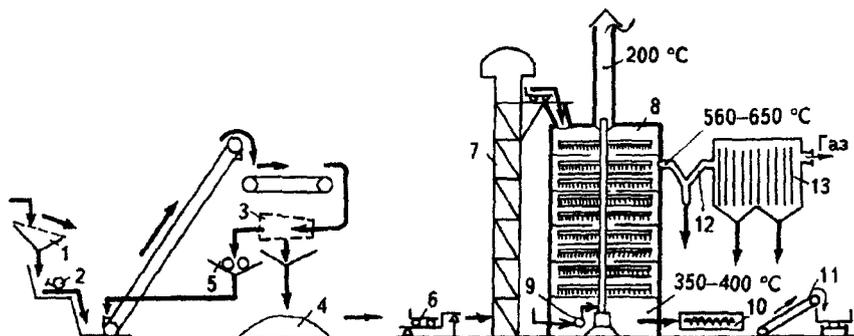
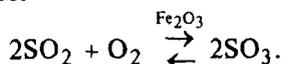


Рис. 109. Технологическая схема процесса обжига флотационного колчедана в механических печах:

1 - бункер; 2 - шнековая дробилка; 3 - сито; 4 - колчедан; 5 - валковая дробилка; 6 - весы; 7 - элеватор; 8 - печь механическая; 9 - вентилятор; 10, 11 - транспортеры; 12 - батарея циклонов; 13 - электрофильтр

$=\text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$ при $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ исключается. Приведенная на рис. 107 зависимость подтверждает данные дериватограммы.

В получаемом из дисульфида железа газе содержится и некоторое количество триоксида серы, образующегося при $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях каталитического воздействия образующегося оксида железа по схеме



Содержание триоксида в условиях обжига исходного сырья находится в пределах $0,3\text{--}0,5\%$ (рис. 108). С целью снижения содержания триоксида серы в обжиговом газе рекомендуют проведение процесса при $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ с дальнейшим быстрым снижением температуры до $400\text{--}425\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 109 приведена технологическая схема обжига колчедана в механических печах с получением диоксида серы. Согласно схеме, флотационный колчедан из бункера 1 поступает в шнековую дробилку 2, откуда ковшевым элеватором подается в сито 3. Мелкие частицы колчедана через автоматические весы 6 ковшевыми элеваторами 7 передаются в механическую печь 8. Крупные частицы колчедана возвращаются на дополнительное измельчение в валковую дробилку и направляются в начало процесса. Образующийся в печах огарок охлаждается в шнековом транспортере 10 и транспортером 11 загружается в тележку для вывозки в специальное хранилище. Обжиговый газ после печи проходит через батарею циклонов 12, где подвергается грубой очистке от пыли, и направляется на электрофильтр 13. После электроочистки газ очищается от селена, мышьяка и

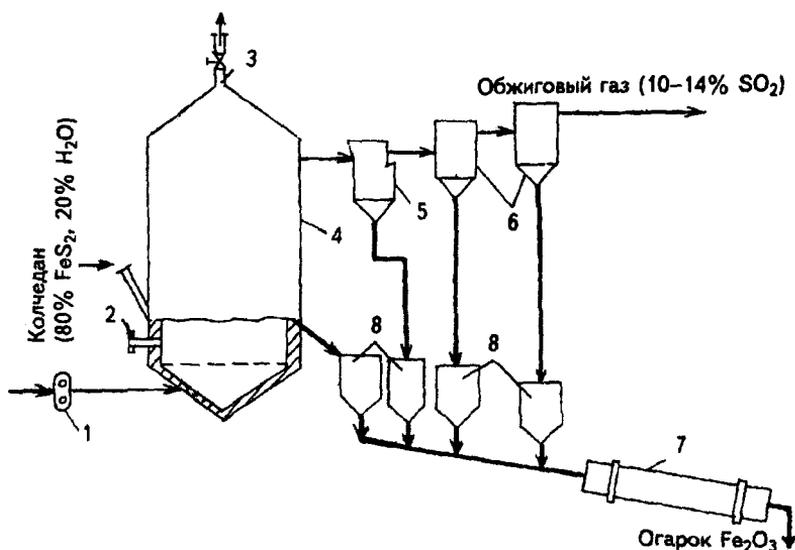


Рис. 110. Технологическая схема обжига флотационного колчедана в печах КС: 1 - воздуходувка; 2 - горелка; 3 - вывод топочных газов; 4 - печь КС; 5 - котел-утилизатор; 6 - циклоны; 7 - барабанный холодильник; 8 - бункеры для огарка

других примесей и после осушки серной кислотой направляется на производство сульфитных солей.

В настоящее время для обжига колчедана в основном применяются печи с кипящим слоем (КС), интенсивность работы которых в 8–10 раз выше, чем у механических печей. При обжиге в печах КС на 1 т обжигаемого концентрата получается 0,8 т пара, а концентрация обжигового газа составляет 8–15% SO_2 вместо 4,0–4,5% в механических печах.

Согласно приведенной на рис. 110 технологической схеме, исходный флотационный концентрат поступает в печь КС 4. Необходимое количество воздуха для создания кипящего слоя и горения колчедана подается воздуходувкой 1 через дутьевую решетку. Образующийся в печи обжиговый газ проходит через котел-утилизатор 5, в котором не только охлаждается, но и очищается от крупных частиц выносимого из печи огарка. После котла-утилизатора через систему циклонов 6 обжиговые газы (10–14% диоксида серы) направляются на тонкую очистку в электрофильтрах. Огарок, образующийся в печи КС, постоянно выгружается в бункер 8. Оседающая в котле-утилизаторе и в циклонах пыль огарка также собирается в бункерах, откуда направляется во вращающийся барабанный холодильник 7. Охлажденный огарок вывозится в огаркохранилище.

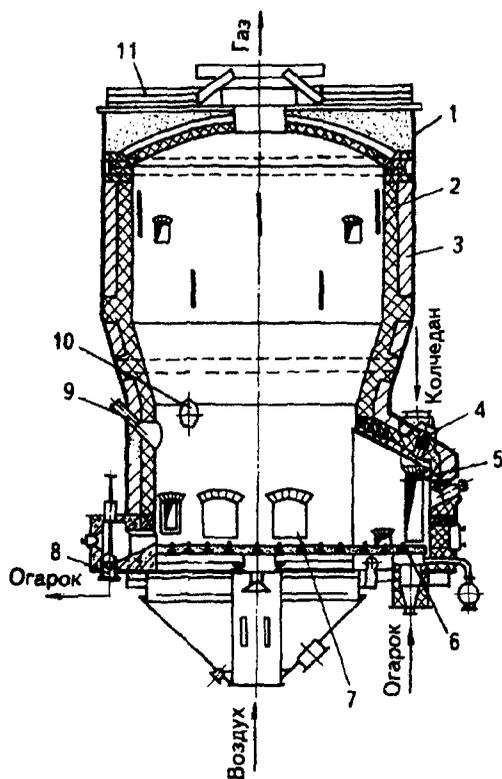


Рис. 111. Печь КС:

1 – корпус; 2 – шамотная футеровка; 3 – диатомовая футеровка; 4 – загрузочное устройство; 5 – форкамера; 6 – колосниковая решетка; 7 – камера; 8 – люк для выгрузки огарка; 9 – смотровое окно; 10 – отверстие для горелки; 11 – газоход

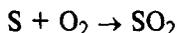
На рис. 111 приводится устройство печи КС конструкции ГИПРОХИМа. Печь КС для обжига флотационного колчедана состоит из металлического корпуса 1, футерованного изнутри шамотным 2 и диатомовым 3 кирпичом. Печь имеет в нижней части загрузочное устройство 4 для непрерывной загрузки колчедана. В нижней части имеется люк 8 для выгрузки огарка. В верхней части печи имеется газоход 11 для выхода сернистых газов. Печь имеет форкамеру 5, решетку провальной форкамеры для колосников 6, смотровое окно 9, окно для горелки или форсунки 10. Печь снабжена также камерой для подачи воздуха к решетке форкамеры 5.

Для обжига флотационного колчедана применяются также печи других конструкций. К ним относятся: печь КСЦВ (с кипящим слоем и с циклоном возврата), разработанная в

НИУИФе и ГИПРОХИМЕ; печь ДКСМ (с двумя кипящими слоями Малеча), которая совмещает процесс обжига с охлаждением образующегося диоксида серы; трубчатые печи и т. д.

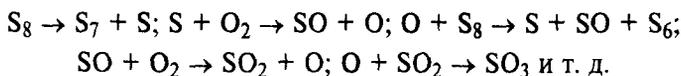
2.1.2.2. Получение из элементной серы

Простой на первый взгляд процесс получения диоксида из элементной серы по реакции



имеет свои тонкости, связанные с физико-химическими свойствами исходной элементной серы.

Процесс горения серы может служить примером цепной разветвленной реакции:



Элементную серу как в отечественной, так и в зарубежной промышленности сжигают в жидком состоянии. Наиболее распространенными и совершенными являются циклонные и камерные печи.

Как показано на рис. 112, сера поступает в плавильник 1, где она расплавляется. Из плавильника сера погружным насосом 2 направляется в фильтр 5, после которого отфильтрованная сера поступает в промежуточную емкость 3. Из емкости 3 другим погружным насосом 2 сера перекачивается в форсунку 6. Погружные насосы снабжены электродвигателями 4. Форсунка 6

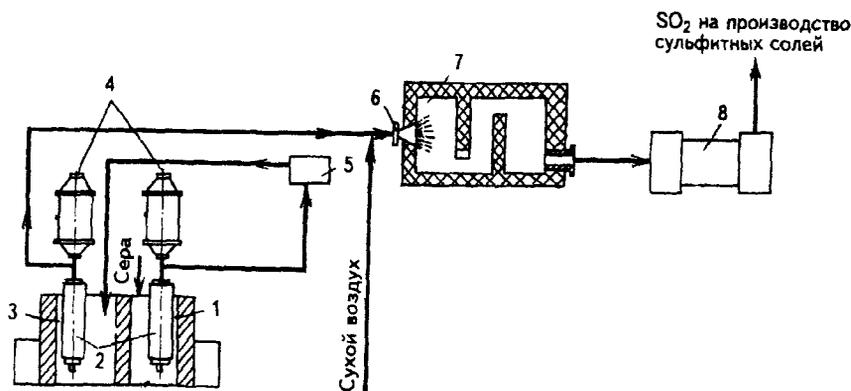


Рис. 112. Технологическая схема сжигания технической серы в расплавленном состоянии:

1 - плавильник серы; 2 - погружные насосы; 3 - промежуточная емкость; 4 - электродвигатели; 5 - фильтр; 6 - форсунка для расплавленной серы; 7 - печь; 8 - котел-утилизатор

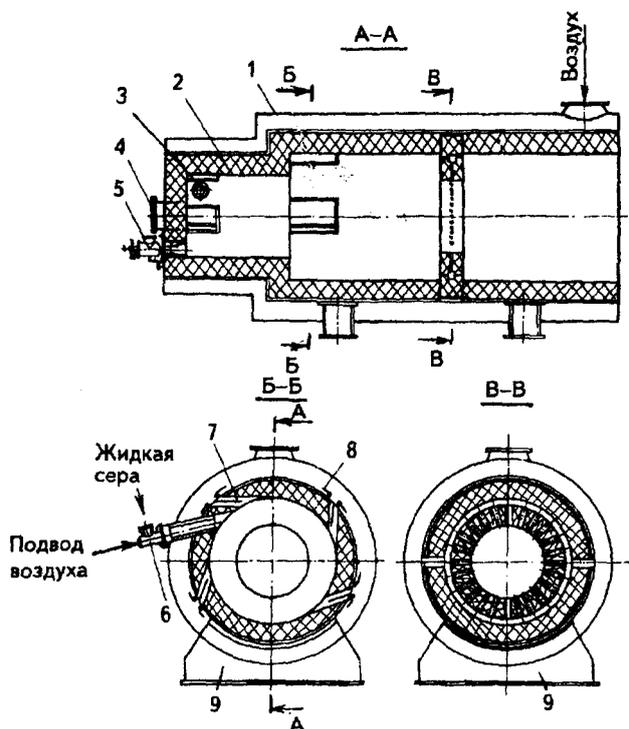


Рис. 113. Циклонная печь для сжигания серы:

1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – боковое смотровое окно; 4 – переднее смотровое окно; 5 – форсунка жидкого топлива; 6 – форсунка для распыления серы; 7 – подвод воздуха; 8 – заслонка; 9 – опоры

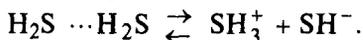
смонтирована в переднем конце циклонной печи 7. Процесс распыления осуществляется путем подачи в серную линию сухого воздуха. Образующийся в печи газ SO_2 с другого конца печи по газоходу передается в котел-утилизатор 8, после чего направляется на производство сульфитных солей.

На рис. 113 приводится конструкция двухкамерной печи ЦКТИ-НХЗ для сжигания серы. Циклонная печь для сжигания серы имеет горизонтальный цилиндрический корпус 1, изготовленный из стали и футерованный огнеупорным кирпичом 2. Печь снабжена форсункой жидкого топлива 5 для пуска печи, передним смотровым окном 4, форсункой для распыления серы 6, боковым смотровым окном 3, заслонкой для регулирования подачи воздуха 8 и каналами для подачи воздуха 7. Печь установлена на опорах 9.

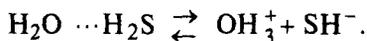
2.1.2.3. Получение из сероводорода

Сероводород – бесцветный газ с характерным запахом. Интересно, что с повышением концентрации H_2S в атмосфере запах его ослабевает и наоборот. Способность образовывать водородные связи у сероводорода выражена слабее, чем у воды, в результате чего сероводород в обычных условиях существует в виде газа. Температура плавления равна -83°C , а температура кипения составляет $-60,2^\circ\text{C}$. Плотность жидкого H_2S при 60°C равна $0,96\text{ г/см}^3$, а газа H_2S при 0°C и 760 мм рт. ст. – $1,5392\text{ г/л.}$ В 1 л воды при 20°C и 760 мм рт. ст. растворяется $2,67\text{ л H}_2\text{S}$ ($3,85\text{ г}$). С повышением температуры растворимость сероводорода падает и при 100°C составляет лишь $0,81\text{ л}$.

В жидком состоянии H_2S ионизируется:



В воде H_2S ионизируется значительно лучше:



Частоты колебаний (см^{-1}) H_2S имеют следующие значения:

	ν_1	ν_2	ν_3
Газообразный H_2S	2615	1183	2627
Твердый H_2S	2532	1186	2544

Самым перспективным источником диоксида серы является сероводород. Это связано не только с увеличением добычи нефти и газа, но и с более сильной загрязненностью их сероводородом в более глубоких слоях Земли. Как известно, в Земле глубже 15 км под природным газом и нефтью находится 100% -й сероводород. В настоящее время природные газы некоторых месторождений России (например, в Оренбурге) содержат значительное количество сероводорода. В некоторых газовых месторождениях за рубежом содержание сероводорода достигает 40% .

Для получения диоксида серы сероводород сжигают в печах. Процесс сжигания протекает по реакции



Печь представляет собой стальной цилиндрический котел, футерованный огнеупорным кирпичом. Сероводород поступает через горелку в верхнюю часть печи, где смешивается с воздухом; горит факелом. Ввиду взрывоопасности и токсичности исходных и образующихся газов печь оборудуется мембранным клапаном, который при нарушениях поступления исходного сероводорода, воздуха, при изменениях их соотношения, а также при угасании пламени автоматически останавливает процесс

горения. Температуру в печи поддерживают в пределах 900–1000 °С. Для более полного горения сероводорода в печи поддерживают избыток воздуха. Обжиговые газы охлаждаются в котлах-утилизаторах до 450 °С, после чего направляются на дальнейшую переработку.

В последние годы для сжигания сульфида водорода пользуются комбинированным агрегатом типа ПКС-10/40 (печь-котел для сжигания сероводорода). ПКС представляет собой вертикальный водотрубный котел, оборудованный двумя форсунками для подачи исходного сероводорода. Котел имеет форсунку для пуска агрегата, двойной кожух, внутри которого проходит поступающий в печь воздух. Обжиговой газ в зависимости от концентрации исходного сероводорода содержит от 4 до 12,5% SO₂.

Интенсивность горения сероводорода определяют по уравнению

$$I = Q/V,$$

где I – напряжение топочного пространства, кДж/(моль·ч); Q – количество выделяющегося в топке тепла, кДж/ч; V – объем топки, м³.

При расчетах печей для сжигания сероводорода значение I принимается равным 600–800 мДж/(м³·ч).

2.1.2.4. Другие способы получения

Значительный интерес как с экономической, так и с экологической точек зрения представляет применение выхлопных газов, содержащих 1–1,5% диоксида серы. К ним относятся отходящие газы теплоэлектроцентралей, химических и металлургических производств, котельных установок и агломерационных цехов. В настоящее время ежегодный выброс диоксида серы в мире в пересчете на 100%-й SO₂ составляет около 100 млн. т/год, в том числе лишь в США в 1990 г. выбросы составили около 55 млн. т.

Разработано большое число способов улавливания диоксида серы из выхлопных газов. К ним относятся: 1) контактное окисление SO₂ на катализаторах до SO₃ с дальнейшим использованием последнего в производстве серной кислоты; 2) методы с применением различных катализаторов и сорбентов; 3) методы очистки выхлопных газов оксидом алюминия, силикагелем; 4) способы с применением суспензий оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов; 5) озонно-каталитический метод и др.

К первой группе методов очистки отходящих газов относится метод Панелека (США), согласно которому дымовые газы очищаются от пыли в электрофильтрах при температуре газа 485 °С с коэффициентом улавливания 99,9% SO₂. Очищенные газы, проходя контактный аппарат (ванадиевая контактная масса),

окисляются до триоксида. Степень окисления диоксида составляет 90%.

Подобный же способ разработан в Токийском институте технологии; согласно этому способу газы до контактных аппаратов подвергаются тонкой очистке от пыли в пылеуловителях.

Разработана схема очистки выхлопных газов ТЭЦ, предусматривающая дополнительный подогрев газов, поступающих в контактный аппарат.

Предложен метод, в основе которого лежит каталитическое окисление диоксида серы до триоксида серы на оксиде или триоксиде железа при температуре дымовых газов 500–600 °С. При этом оксид железа играет не только роль катализатора, но и вступает в реакцию с образующимся триоксидом серы по схеме



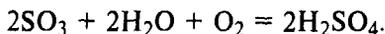
Образующийся сульфат железа при температуре 700 °С разлагается по реакции



При этом триоксид серы направляется на производство серной кислоты, а оксид железа – в начало процесса для повторного использования в качестве катализатора.

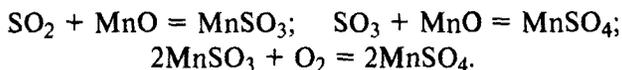
Разработан способ, по которому очищенные от пыли отходящие газы при повышенной температуре пропускаются через слой активного угля. Одновременно слой угля постоянно или периодически орошается водой. При правильно выбранных значениях времени контакта между газом и углем, а также температуры реакции значительная часть (до 90%) диоксида серы переходит в триоксид.

В Германии и Голландии применяется способ “сульфацид” (Лурги), основанный на улавливании SO_2 из отходящих газов сернокислотных цехов, производства диоксида титана и дымовых газов ТЭС. Согласно этому способу, запыленный выхлопной газ поступает в скруббер Вентури, орошаемый 20%-й серной кислотой. Газы с температурой 60–70 °С поступают в реактор, в котором в насыщенной водяным паром атмосфере на углеродсодержащих катализаторах протекает процесс взаимодействия диоксида серы с кислородом и водой:

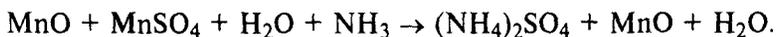


Адсорбированную серную кислоту вымывают водой до 10–20%-й концентрации и передают в сборник циркуляционной кислоты скруббера Вентури. Способ обеспечивает 95%-е улавливание диоксида серы, содержащегося в исходных дымовых газах.

По способу фирмы "Мицубиси" (Япония) в выхлопные газы, содержащие 0,13% диоксида серы, 0,001% SO_3 и 150 мг/м^3 пыли, в адсорберах распыляется порошкообразный оксид марганца. Диоксид и триоксид серы реагируют с оксидом марганца по схеме



Затем газ, пройдя через циклонные электрофильтры, выбрасывается в атмосферу. Выбрасываемый газ содержит не более 0,013% SO_2 и менее 60 мг/м^3 пыли. Осаждаемая в циклонах и электрофильтрах пыль состоит из непрореагировавшего оксида марганца и образующегося сульфата марганца. Из этой смеси путем перемешивания ее водой готовят суспензию. При этом сульфат марганца образует водные растворы, а оксид марганца в воде не растворяется. Образующуюся суспензию обрабатывают аммиаком по схеме

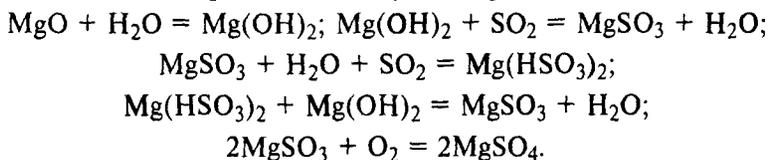


Оксид марганца на фильтрах отделяют от водных растворов сульфата аммония и после сушки направляют на повторное использование в адсорберах. Из растворов кристаллизуют сульфат аммония, который после сушки выпускается в виде товарного продукта. Маточные растворы сульфата марганца используют повторно для растворения образующегося в адсорберах сульфата марганца.

Предложен ряд способов сухой очистки газов от диоксида серы непосредственно в адсорберах с применением для этой цели сухого тонкоизмельченного хлорида натрия, карбоната лития, доломитовой пыли, силикагеля, аммиака, адсорбентов, насыщенных иодом и содержащих углерод.

Методы очистки отходящих газов от диоксида серы с применением суспензий различных веществ предусматривают использование в качестве последних аммиака, оксидов магния, кальция, цинка и ароматических аминов (ксилидина, диметиланилина и др.).

При магниевом способе улавливания диоксида серы из выхлопных газов протекают следующие реакции:



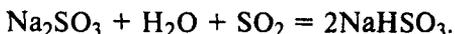
Образующиеся кристаллы $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ путем фильтрации выделяют из суспензии, сушат и подвергают термообработке

при температуре 850–900 °С по схеме

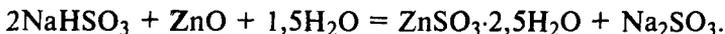


При этом целевой продукт – диоксид серы направляется на использование по назначению, а оксид магния возвращается в виде $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на орошение абсорбера. Степень очистки выхлопных газов от диоксида серы находится в пределах 90–95%.

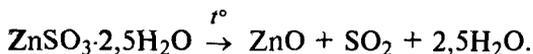
Технологический процесс очистки газов от диоксида серы с применением оксида цинка протекает в две стадии. На первой стадии диоксид серы улавливается водными растворами сульфита натрия по схеме



На второй стадии образующийся гидросульфит натрия реагирует с суспензией оксида цинка:



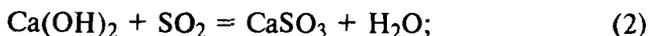
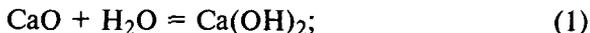
Образующиеся водные растворы сульфита натрия направляются в начало процесса – на орошение в абсорбер. Осадок подвзвешивается и термообработке при 300–500 °С по схеме



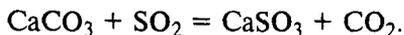
Образующийся оксид цинка возвращается в абсорбер.

В процессе абсорбции диоксида серы образуются сульфат-ионы в системе. Их периодически удаляют из системы в виде солей кальция (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) путем обработки раствора оксидом или гидроксидом кальция.

Известковый метод очистки выхлопных газов от диоксида серы предусматривает проведение следующих химических реакций:



Для этих целей возможно и применение известняка по схеме

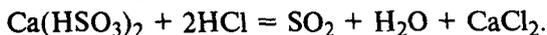


Из приведенных выше уравнений видно, что лишь уравнение (2) описывает процесс поглощения диоксида серы. Оксид и гидроксид принимают лишь одну молекулу SO_2 . Однако в присутствии молекул воды процесс идет полнее и быстрее, так как в присутствии воды протекают следующие реакции:



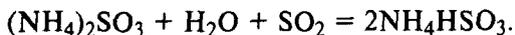


При этом образуется водорастворимая соль $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, которая в жидком виде выводится из системы абсорбции и разлагается соляной кислотой:



Приведенный метод позволяет очистить дымовые газы от диоксида серы на 95% и от пыли на 99%.

Аммиачно-циклический способ основан на поглощении диоксида серы из отходящих газов путем введения в систему аммиака. Процесс ведется в водной среде по схеме



Образующиеся в абсорберах водные растворы сульфита и гидросульфита аммония разлагаются кислотами по схеме



При этом в зависимости от температуры процесса возможно образование $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Образующиеся по приведенным уравнениям реакции сульфат, нитрат и фосфаты аммония являются хорошими компонентами жидких комплексных удобрений. Из этих растворов путем их фильтрации и кристаллизации можно получить соответствующие чистые соли.

Анализ приведенных способов получения диоксида серы показывает, насколько большими потенциальными возможностями они обладают. Способы позволяют на их основе организовать производство всевозможных сульфитных солей, производство сжиженного диоксида серы и всевозможных серосодержащих соединений.

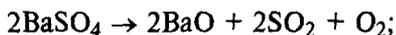
Большое применение в производстве диоксида серы имеют сульфаты щелочноземельных металлов, таких, как сульфаты кальция, магния и бария, запасы которых значительны в природе. К ним же можно отнести и фосфогипс, образующийся в производстве фосфорной кислоты экстракционным методом.

Значение их применения в технологии сульфитных солей возрастает особенно в тех производствах, где организована их комплексная переработка.

Процесс разложения сульфатов указанных металлов обычно проводят в барабанных печах непрерывного действия или в пе-

чах с кипящим слоем. Если эти соли находятся в виде мелкого порошка, то используют и печи с фонтанирующим слоем.

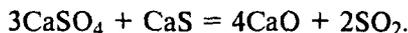
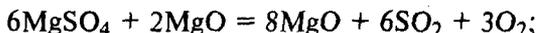
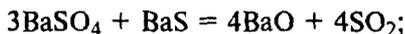
При этом протекают следующие реакции их разложения:



С целью снижения температуры процесса и его ускорения в исходную шихту вводят кокс:



Такую же цель преследует введение в состав шихты оксидов железа, кремния, а также оксидов и сульфидов щелочноземельных металлов:



Приведенные схемы в технологическом аспекте вполне реальны. Имеются теоретические сведения о них в литературе; некоторые из них уже применяются в производственных условиях – как у нас в стране, так и за рубежом. Экономичность их использования в производстве предопределяется следующими факторами: 1) наличие местного сырья; 2) местное потребление образующихся целевых продуктов и полуфабрикатов; 3) комплексное использование сырья и образующихся материалов.

Глава 2.2

СУЛЬФИТЫ

Сульфиты щелочных, щелочноземельных металлов и аммония широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

Исторически сложилось так, что в основном широко применяются сульфит натрия и сульфит и гидросульфит кальция. В настоящее время все шире применяется сульфит аммония и магнезия. Это связано в основном с развитием науки и появлением новых сырьевых возможностей.

Сульфит натрия является полупродуктом в органическом синтезе, в производстве органических красителей, вязкого шелка, пестицидов и синтетических душистых веществ. Широко применяется в фотографии, используется в текстильной промышленности.

Самым объемным из всех производств солей сульфитного ряда является производство смеси сульфита и гидросульфита кальция, широко применяемого в целлюлозно-бумажной промышленности. В последние годы в больших объемах в качестве полупродукта производится сульфит кальция.

Анализ показывает, что в перспективе будет расширяться производство сульфитов аммония и щелочноземельных металлов, в частности магния и кальция.

2.2.1. Сульфит натрия

2.2.1.1. Свойства сульфита натрия

Сульфит(триоксосульфат)-ион $[\text{SO}_3]^{2-}$ – тригональный пирамидальный ион с атомом серы в вершине. Неподделенная электронная пара атома серы определяет его донорные свойства.

Ион $[\text{SO}_3]^{2-}$ имеет следующие частоты колебаний (см^{-1}):

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Раствор (КР-спектр)	967	620	933	469
Твердое (ИК-спектр)	1010	633	961	496

В обычных условиях сульфит натрия кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов моноклинной формы с семью молекулами кристаллизационной воды плотностью $1,561 \text{ г/см}^3$. Из приведенных на рис. 114 данных по растворимости сульфита натрия в воде видно, что выше $33,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 114, а) образуется безводная соль Na_2SO_3 , которая кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных кристаллов плотностью $2,633 \text{ г/см}^3$. Обе формы кристаллов плохо растворимы в спирте. Температура кипения насыщенного раствора сульфита натрия $105 \text{ }^\circ\text{C}$. При температуре $33,4 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворах находится смесь $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3$, а при температуре $-3,51 \text{ }^\circ\text{C}$ – смесь льда с $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с содержанием основного вещества (Na_2SO_3) в первом случае 28%, а во втором – 11%. Из рис. 114, б видно, что при нагревании в замкнутом объеме до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ растворимость сульфита натрия падает.

Из приведенной на рис. 115 дериватограммы видно, что безводный сульфит натрия начинает окисляться лишь при $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Процесс окисления протекает до $995 \text{ }^\circ\text{C}$. Эндотермические пики при 748 , 753 и $789 \text{ }^\circ\text{C}$ показывают процессы плавления смеси сульфита и сульфата натрия. Дериватограмма смеси сульфита

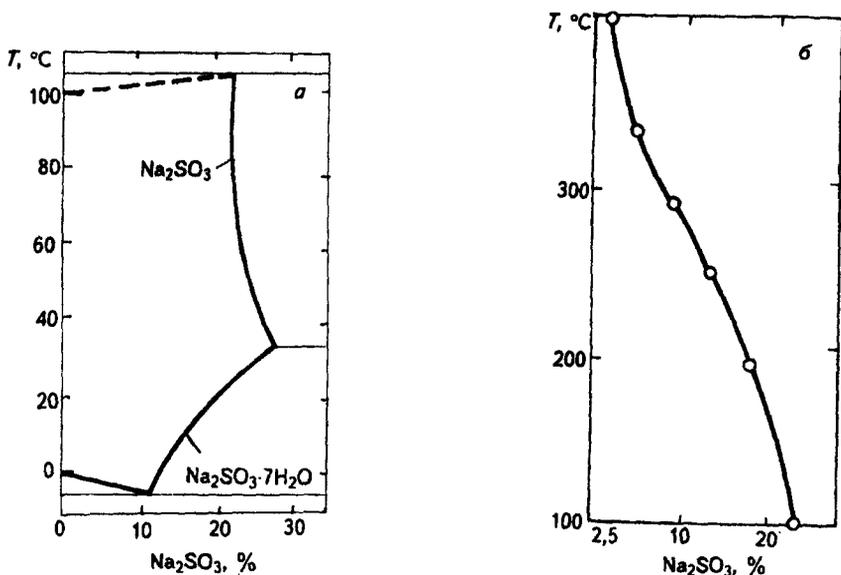
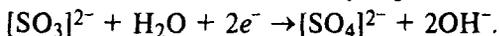


Рис. 114. Растворимость сульфита натрия в воде при различных температурах (а и б)

натрия с коксом (рис. 116) показывает, что сульфит натрия начинает окисляться при 399 °С. Процесс окисления продолжается до 670 °С. Экзотермический пик при 670 °С показывает начало окисления углерода с одновременным восстановлением сульфита натрия до сульфида натрия. Процесс продолжается до 780 °С, после чего восстановленная часть образца в виде сульфида и сульфита окисляется до сульфата. Процесс окисления заканчивается при 972 °С с полным переходом сульфида и сульфита в сульфат натрия. Эндотермические пики при 886 и 894 °С указывают на процесс плавления смеси сульфида, сульфида и сульфата натрия.

Сульфит натрия является восстановителем. Примером этого свойства может служить окисление до сульфата:



Процесс окисления сульфитов изучен многими исследователями, установлены факторы, влияющие на него. К этим факторам относятся:

- 1) влажность продукта;
- 2) влажность атмосферы, в которой хранится продукт;
- 3) размеры кристаллов;
- 4) ускоряющее процесс окисления действие света;
- 5) присутствие ионов металлов в производственных растворах;

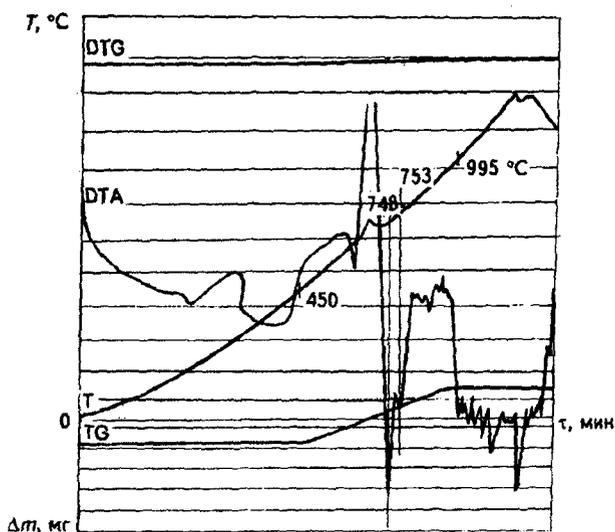


Рис. 115. Дериватограмма безводного сульфита натрия (Δm – убыль массы)

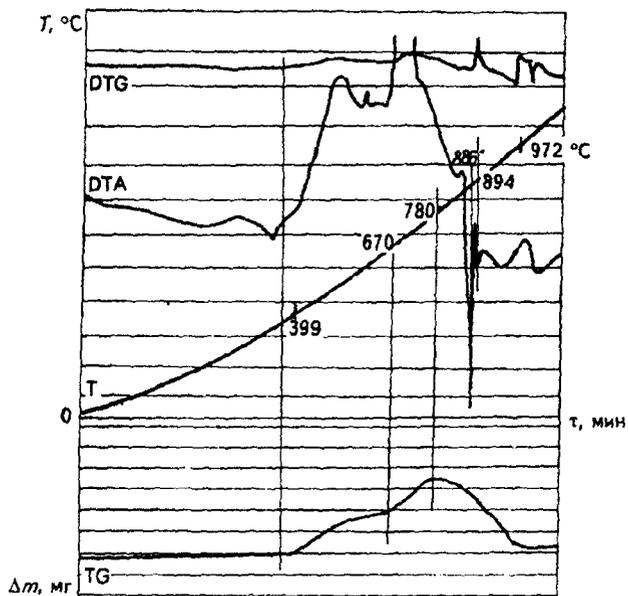


Рис. 116. Дериватограмма эквимольной смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}$

- 6) продолжительность технологического процесса;
- 7) температура проведения процесса;
- 8) рН среды (показано, что процесс окисления при рН5–8 протекает как реакция второго порядка, а при меньших и больших значениях рН – как реакция первого порядка);
- 9) присутствие диоксида марганца (в присутствии диоксида марганца процесс окисления сульфита значительно ускоряется);
- 10) аппаратное оформление стадии абсорбции диоксида серы. Экспериментально установлено, что в пенном аппарате скорость поглощения диоксида серы в 10–15 раз интенсивнее, чем в насадочном абсорбере, а скорость поглощения кислорода – в 2–3 раза. В результате интенсивность процесса окисления в пенном аппарате в 5 раз меньше, чем в насадочном абсорбере. Обобщив результаты сравнительных экспериментальных данных, получили следующее эмпирическое уравнение для расчета скорости процесса окисления водных растворов сульфитов в насадочных абсорберах:

$$G_{O_2} = A Q^{0,7} (T/50) (S/C)^6 / (\gamma \mu),$$

где G_{O_2} – скорость поглощения кислорода, отнесенная к 1 м² поверхности насадки, г/(м² · ч); T – температура, °С; μ – вязкость раствора, кгс · с/м²; S/C – среднее мольное отношение содержания диоксида серы в жидкой фазе к содержанию связанной с ним щелочи; Q – плотность орошения, м³/(м² · ч); γ – плотность раствора, кг/м³; A – коэффициент пропорциональности, равный 0,8.

Приведенное уравнение применимо к растворам сульфит-гидросульфитов натрия, калия, аммония, кальция и магния в следующих пределах изменения условий проведения процессов абсорбции диоксида серы в абсорберах с насадкой: $Q = 5 \div 52$ м³/(м² · ч); $T = 25 \div 50$ °С; $\gamma = 1,3 \div 2,0$ кг/м³; $\mu = 11 \div 30$ Па · с; $S/C = 0,7 \div 0,9$; скорость газа в полном сечении абсорбера – 0,3–3,0 м/с; начальная концентрация диоксида серы в газе – 0,06–0,35% (об.); содержание кислорода в газе – 8–19% (об.); общее содержание растворенного диоксида серы (в виде сульфит-гидросульфитных солей) – 0,016–7 моль/л; рН раствора – 4,0–6,0;

11) наличие в растворах тиосульфат-ионов. Экспериментально установлено каталитическое ускорение процесса окисления сульфит-ионов до сульфатов. С целью снижения скорости процесса окисления сульфитных растворов предложено вносить в них ингибиторы. Механизм процесса ингибирования объясняется образованием в растворах комплексов между ингибиторами и диоксидом серы. В качестве ингибиторов предложено применять фенолы, экспериментально показана эффективность их действия при 40–60 °С и установлен следующий ряд их активности:

гидрохинон > пирогалол > β -нафтол > α -нафтол > пирокатехин > резорцин > фенол > флороглюцин.

Ингибиторами могут также служить парафенилендиамин и диметилпарафенилендиамин. Для стабилизации сульфита натрия можно вводить аскорбиновую кислоту. Для этих целей предложено использовать более эффективное соединение – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), которая эффективнее ранее известных ингибиторов в 7–9 раз.

2.2.1.2. Получение сульфита натрия

Основным видом сырья при получении сульфита натрия являются карбонат натрия и диоксид серы. Получение растворов сульфита натрия базируется на следующих реакциях:

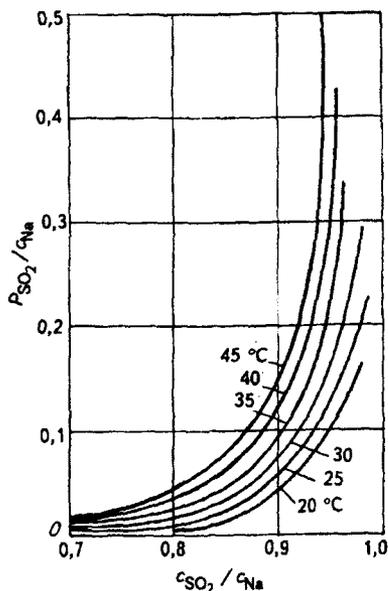
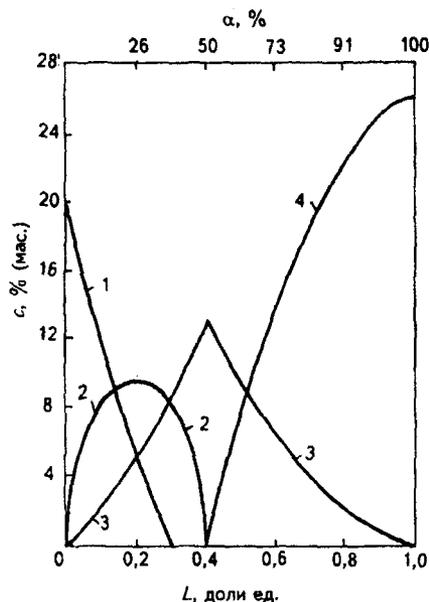
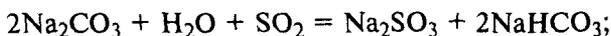
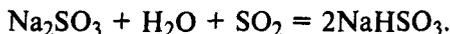


Рис. 117. Изменение состава раствора карбоната натрия в процессе реакции с диоксидом серы:

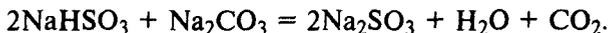
1 — Na_2CO_3 ; 2 — NaHCO_3 ; 3 — SO_2 сульфитный; 4 — SO_2 гидросульфитный; c — концентрация раствора; α — степень нейтрализации; L — длина (высота) аппарата в направлении движения жидкости

Рис. 118. Давление диоксида серы над растворами сульфита и гидросульфита натрия, отнесенное к единице концентрации Na в растворе

Однако с целью предотвращения получения низкоконцентрированных растворов сульфита натрия, что влечет за собой необходимость их упаривания, обычно получают растворы гидросульфита натрия по схеме



Образующиеся растворы гидросульфита натрия нейтрализуют сухим карбонатом натрия:

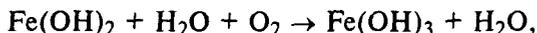
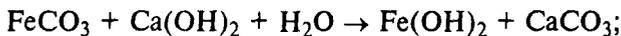
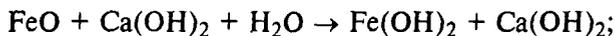


На рис. 117 показано изменение состава исходного раствора карбоната натрия в процессе поглощения диоксида серы, а на рис. 118 – давление диоксида серы над растворами сульфита и гидросульфита натрия, отнесенное к единице концентрации натрия в растворе.

Получение безводного сульфита натрия

Технологический процесс получения безводного сульфита натрия (рис. 119) состоит из следующих стадий: 1) приготовление растворов карбоната натрия; 2) получение диоксида серы; 3) абсорбция диоксида серы растворами карбоната натрия с получением гидросульфитных растворов; 4) получение растворов сульфита натрия; 5) кристаллизация гектагидрата сульфита натрия; 6) обезвоживание сульфита натрия; 7) сушка продукта и упаковка.

Исходные растворы карбоната натрия готовят путем его растворения маточными растворами в реакторах-растворителях 1, загружая сухую соду пневмотранспортом 2 из силосных башен 3. Растворы с концентрацией 22–23% в растворителях 1 обрабатывают известью или известковым молоком, при необходимости через растворы пропускают воздух и фильтруют на фильтрах ФПАКМ-10. Растворы, очищенные от железа по схеме



фильтруют и перекачивают в сборник 5 отделения абсорбции.

Диоксид серы, выходящий из печного отделения или серно-кислотного цеха, до поступления в абсорберы 6 должен быть охлажден, очищен от примесей (пыль, железо и т. д.).

В абсорбционном отделении устанавливаются два абсорбера 6 с плавающей насадкой конструкции УНИХИМа. Первый абсорбер по ходу газа (диоксида серы) работает на производство гидросульфитных растворов и орошается растворами сульфита и час-

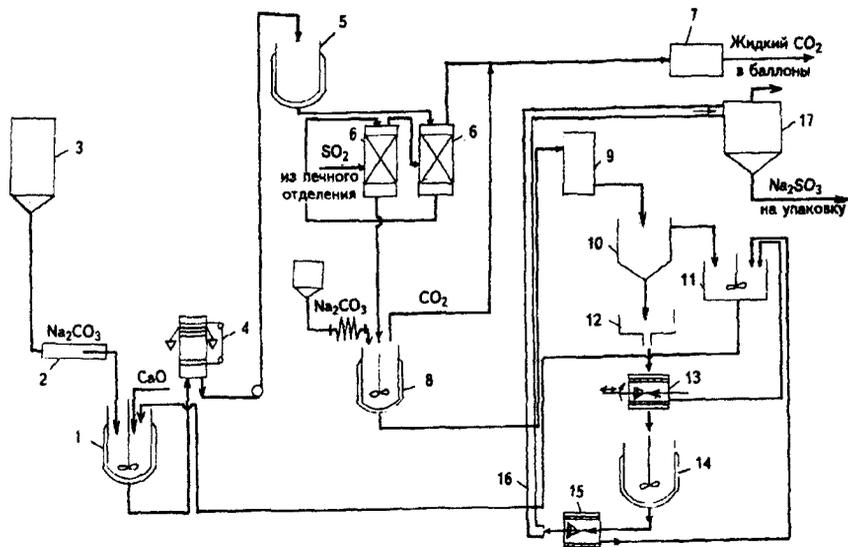


Рис. 119. Технологическая схема получения безводного сульфита натрия:

1 - реактор-растворитель кальцинированной соды; 2 - пневмотранспортная труба; 3 - силосная башня для хранения кальцинированной соды; 4 - фильтр ФПАКМ; 5 - сборник растворов кальцинированной соды; 6 - абсорберы с подвижной насадкой; 7 - установка производства жидкого диоксида углерода; 8 - реактор-нейтрализатор; 9 - вакуум-кристаллизатор; 10 - отстойник Дорра; 11 - сборник маточных растворов; 12 - емкость-дозатор суспензии; 13 - центрифуга типа ФГП; 14 - реактор-плавилка; 15 - центрифуга типа ОГШ (НОГШ); 16 - труба-сушилка; 17 - циклон-сборник готового продукта

точно карбоната натрия. Выходящий из первого абсорбера газ, содержащий в своем составе воздух, диоксид углерода, капли паров и остаточное количество диоксида серы, поступает во второй абсорбер, являющийся в основном санитарным, где орошается исходными растворами карбоната натрия из сборника 5. Образующиеся во втором абсорбере сульфитные растворы с незначительным содержанием карбоната и гидрокарбоната натрия направляют на орошение первого абсорбера. Газы, содержащие в основном диоксид углерода, после второго абсорбера направляют на установку 7 производства жидкого CO_2 .

Полученные в первом абсорбере растворы гидросульфита натрия перекачивают в сборник-реактор 8 для нейтрализации их сухим карбонатом натрия до сульфита натрия. Образующийся в реакторе 8 диоксид углерода вентилятором перекачивается также на переработку его в жидкий CO_2 .

Растворы сульфита натрия направляют на вакуум-кристаллизацию. Суспензия сульфита натрия кристаллического из вакуум-кристаллизатора 9 поступает в аппараты Дорра 10, откуда маточные растворы направляют в сборник 11, а кристаллы с

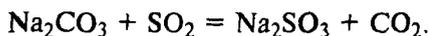
соотношением Т:Ж не более 1:4 через дозаторы 12 – в центрифуги типа ФГП 13. Маточные растворы из центрифуги 13 направляют в сборник маточных растворов 11, а кристаллы пентагидрата сульфита натрия – в реакторы-плавилки 14 для получения из них кристаллов безводного продукта. В реакторах-плавилках пентагидрат сульфита натрия при 80 °С растворяется в своей кристаллизационной воде.

Образующаяся суспензия сульфита натрия направляется в центрифуги типа ОГШ 15. Маточные растворы из центрифуги 15 перекачивают в сборник маточных растворов 11, а кристаллы в трубу-сушилку 16 конструкции УНИХИМа. После трубы-сушилки сухой сульфит натрия собирается в циклоне 17, откуда направляется на упаковку.

В случае потребности в пентагидрате сульфита натрия его выгружают из центрифуги ФГП 13, сушат в трубе-сушилке 16 и выпускают в виде товарного продукта.

“Сухой” способ получения безводного сульфита натрия

В УНИХИМе разработан “сухой” способ получения сульфита натрия по реакции

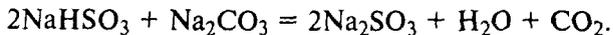
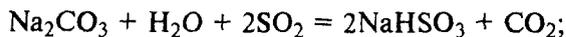
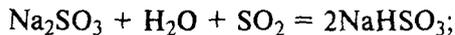
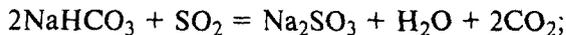
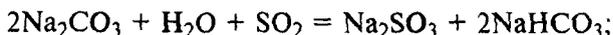


Одновременно имеет место образование в аппарате и пиросульфита натрия:

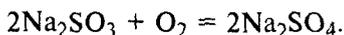


Приведенные уравнения реакции являются суммарными, состоящими из промежуточных процессов, протекание которых осложняет получение продукта. Приведенная на рис. 120 характеристика изменения состава образующегося продукта свидетельствует об участии в системе карбоната, гидрокарбоната, сульфита и пиросульфита натрия.

Это объясняется протеканием промежуточных реакций:



Возможен и окислительный процесс:



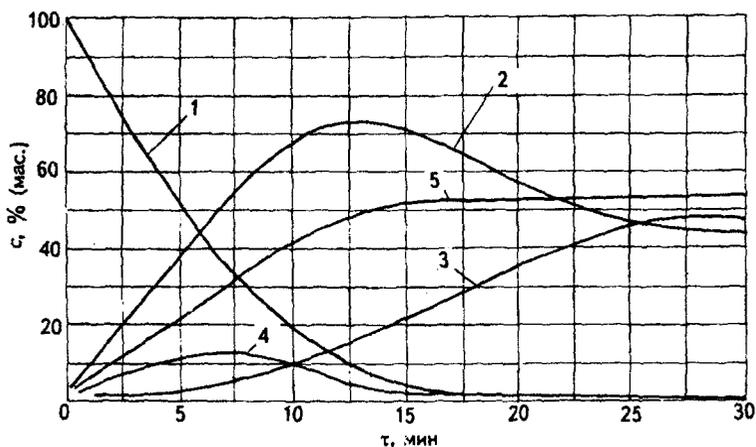


Рис. 120. Изменение состава продукта при взаимодействии диоксида серы с карбонатом натрия в псевдооживленном слое при 50 °C:

1 - Na₂CO₃ (общий); 2 - Na₂SO₃; 3 - Na₂S₂O₅; 4 - NaHCO₃; 5 - SO₂ (общ.)

Анализ работы системы показывает, что исходный диоксид серы используется лишь на 90–92%. Получаемый продукт при этом состоит из 75% Na₂SO₃, 18% Na₂S₂O₅ и 10% Na₂CO₃.

Качество целевого продукта зависит от температурного режима процесса. В случае ведения процесса при 150–170 °C происходит разложение пиросульфита натрия по схеме



Технологический процесс получения сульфита натрия “сухим” способом (рис. 121) состоит из следующих стадий: 1) взаимодействие исходного увлажненного гидросульфитными растворами карбоната натрия с диоксидом серы при температуре 50–60 °C в аппарате с псевдооживленным слоем 1, в результате которого получается смесь, состоящая из 18–20% пиросульфита натрия, 75% сульфита натрия и до 10% карбоната натрия; 2) перемешивание полученного полуфабриката в двухшнековом смесителе 9 с получением смеси, содержащей до 10% Na₂S₂O₅ и не более 0,5% Na₂CO₃; 3) термическое разложение при 150–170 °C оставшегося в полуфабрикате пиросульфита натрия в аппарате КС 7 в токе нагретого диоксида серы или воздуха. После этого целевой продукт содержит 93–95% Na₂SO₃, 0,3–0,7% Na₂CO₃ и до 5% Na₂SO₄; 4) очистка выхлопных газов из аппаратов КС от пыли (сырья, продуктов и полуфабрикатов) и диоксида серы с получением гидросульфитных растворов, используемых для увлажнения исходного сырья.

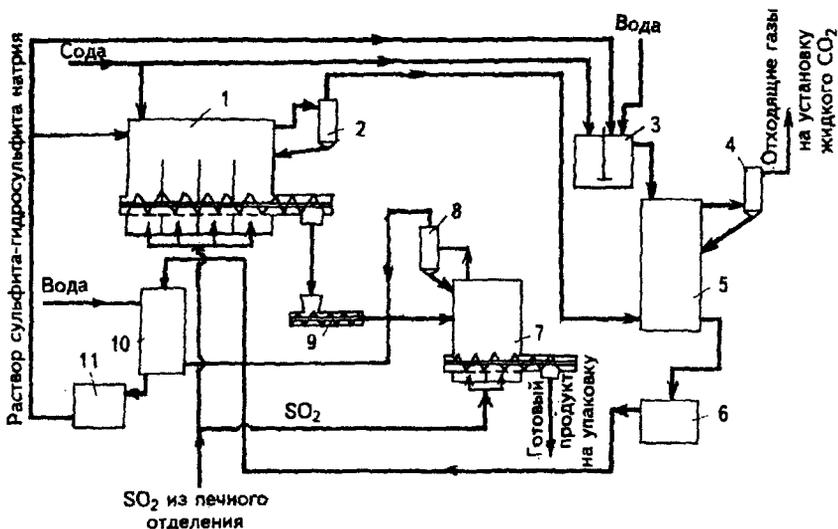


Рис. 121. Технологическая схема получения сульфита натрия "сухим" способом:
1, 7 – аппараты КС; 2, 8 – циклоны; 3 – растворитель соды; 4 – брызгоуловитель; 5 – абсорбер; 6, 11 – емкости; 9 – двухшнековый смеситель; 10 – увлажнитель

Основные параметры работы приведенного на рис. 122 реактора КС:

Производительность, кг/ч	180–200
Скорость газа в свободном сечении реактора, м/с	0,25–0,35
Сопротивление 1 см кипящего слоя, кПа	0,8–1,2
Продолжительность пребывания материала в зоне реакции, мин	60–70

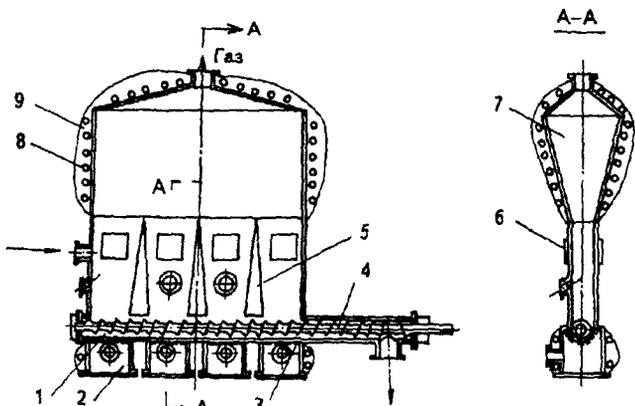


Рис. 122. Конструкция реактора КС:

1 – газораспределительное устройство; 2 – газовая камера; 3 – металлическая сетка; 4 – шнек; 5 – перегородка; 6 – смотровое окно; 7 – корпус реактора; 8 – паровой змеевик; 9 – теплоизоляция

2.2.2. Сульфит аммония

Сульфит аммония кристаллизуется из водных растворов в виде бесцветных моноклинных кристаллов с одной молекулой кристаллизационной воды – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В температурном интервале 160–180 °С сульфит аммония диссоциирует полностью. Плотность 1,41 г/см², слабо растворим в спирте, нерастворим в ацетоне.

Растворимость сульфита аммония в воде приведена на рис. 123. При –13 °С концентрация основного вещества составляет 28,9% и система состоит из смеси льда и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а при 80,8 °С она содержит 60% основного вещества и состоит из смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

Как и все сульфиты, являющиеся сильными восстановителями, сульфит аммония подвергается окислению. Процесс окисления как сульфитных, так и сульфитно-гидросульфитных растворов зависит от температуры, концентрации растворов, контакта с воздухом, парциального давления кислорода, плотности орошения при абсорбции, плотности и вязкости орошаемых растворов, а также присутствия различных примесей (в частности, тиосульфат-ионов) в системе.

На рис. 124 приведены данные растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{--NH}_4\text{HSO}_3\text{--H}_2\text{O}$, а на рис. 125 приведена изотерма растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3\text{--NH}_4\text{HSO}_3\text{--NH}_4\text{HSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 30 °С. При этом значения концентрации даны в % (мас.), а цифры на изогидрических линиях – содержание воды в насыщенном растворе в % от массы сухих солей.

Скорость поглощения кислорода G_{O_2} водными растворами сульфит-гидросульфита аммония вычисляются по уравнению

$$\lg G_{\text{O}_2} = 6 \lg S/C + 0,325,$$

где S – содержание диоксида серы в смеси сульфита и гидросульфита аммония, г-моль/л; C – содержание аммиака в смеси сульфита и гидросульфита (в пределах 3–7,5 г-моль/л).

Для $C < 3$ г-моль/л

$$\lg G_{\text{O}_2} = 6 \lg S/C + 0,118.$$

Приведенные уравнения справедливы для поверхностной абсорбции

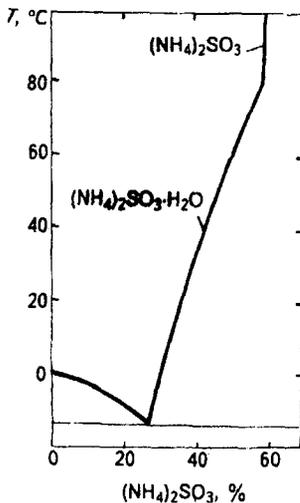


Рис. 123. Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ в воде при различных температурах

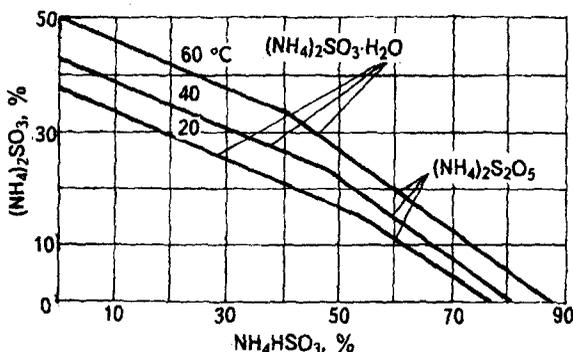
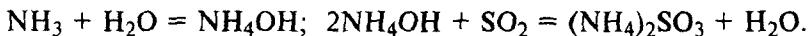


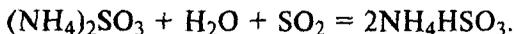
Рис. 124. Растворимость в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ — NH_4HSO_3 — H_2O при различных температурах

кислорода относительно концентрированными растворами.

Сульфит аммония получают поглощением диоксида серы водными растворами аммиака по схеме



С целью получения более концентрированных растворов сульфита аммония абсорбции подвергают образующиеся сульфитные соли:



После получения гидросульфита аммония растворы нейтрализуют аммиаком:

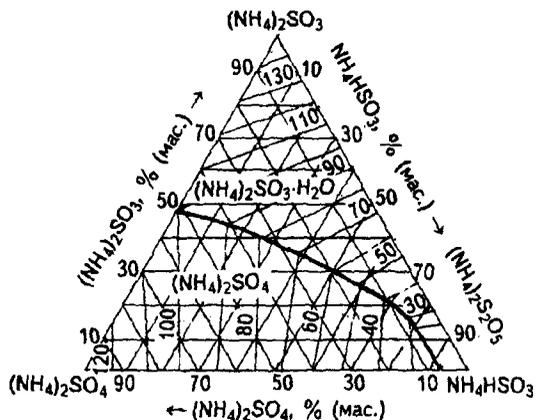


Рис. 125. Изотерма растворимости в системе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ — NH_4HSO_3 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O при 30 °С

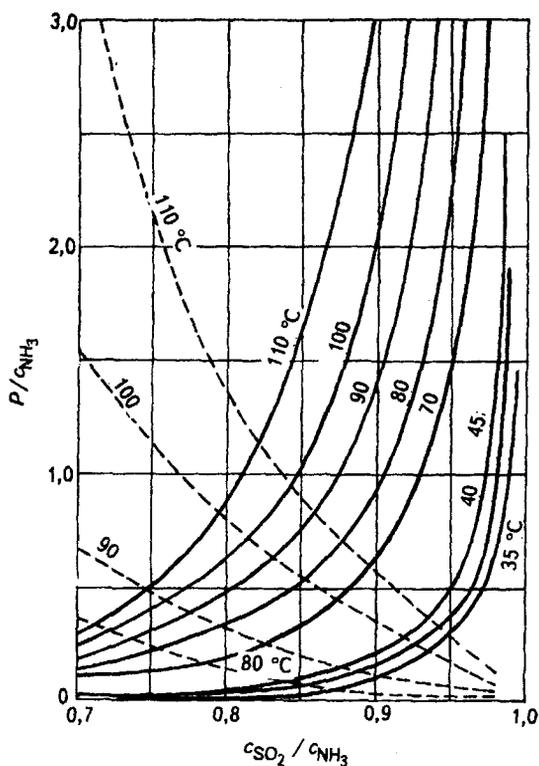


Рис. 126. Давление SO_2 и NH_3 (в мм рт. ст.) над растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и NH_4HSO_3 , отнесенное к единице концентрации NH_3 в растворе (сплошные линии – P_{SO_2} , пунктирные – P_{NH_3})

Повторяя эту операцию, можно добиться получения высококонцентрированных растворов сульфита аммония, из которых затем можно выделить кристаллы моногидрата сульфита аммония.

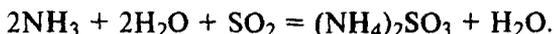
Существует способ высаливания моногидрата сульфита аммония из менее концентрированных растворов аммиаком.

При всех вариантах технологии абсорбцию диоксида серы аммиачной водой проводят в двух последовательных абсорберах распылительного типа или с плавающей насадкой. При этом второй (хвостовой) абсорбер является санитарным и орошается смесью аммиачной воды с сульфитом аммония. Образующиеся во втором абсорбере растворы используются для орошения первого (производственного) абсорбера.

Образующиеся кристаллы сульфита аммония на фильтрах отделяют от маточных растворов, промывают водой и направляют

на сушку. Маточные растворы смешивают с промывными водами, обогащают аммиаком и направляют на орошение второго абсорбера. На рис. 126 приводятся значения давления SO_2 и NH_3 над растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и NH_4HSO_3 , отнесенные к единице концентрации NH_3 в растворе.

Разработан способ получения моногидрата сульфита аммония путем улавливания в абсорберах SO_2 из выхлопных газов аммиаком и парами воды при 20–70 °С по схеме



При этом степень улавливания диоксида серы составляет 98%. Продукт содержит до 91% основного вещества и около 9% сульфита аммония.

2.2.3. Сульфит и гидросульфит кальция

В ряду сульфитных солей самым масштабным является производство смеси сульфита и гидросульфита кальция. Это связано с ее применением в крупнотоннажных целлюлозно-бумажных производствах.

Сульфит кальция осаждается из водных растворов в виде бесцветных кристаллов гексагональной формы с двумя молекулами кристаллизационной воды – $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

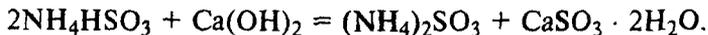
Растворимость сульфита кальция в воде при 18 °С составляет 0,0043, а при 100 °С – 0,0011 г на 100 г воды. При нагревании до 100 °С кристаллы теряют обе молекулы кристаллизационной воды и переходят в безводное состояние.

Сульфит кальция растворяется в водных растворах диоксида серы, образуя гидросульфитные растворы по реакции



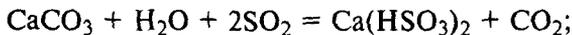
На рис. 127 приводятся значения давления серы над растворами $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, насыщенными CaSO_3 .

Сульфит кальция получают путем нейтрализации растворов гидросульфита натрия или аммония гидроксидом кальция по реакции



Осадок $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяют на фильтрах, промывают водой и сушат.

Гидросульфит кальция получают также путем поглощения диоксида серы водной суспензией карбоната или оксида кальция по схеме



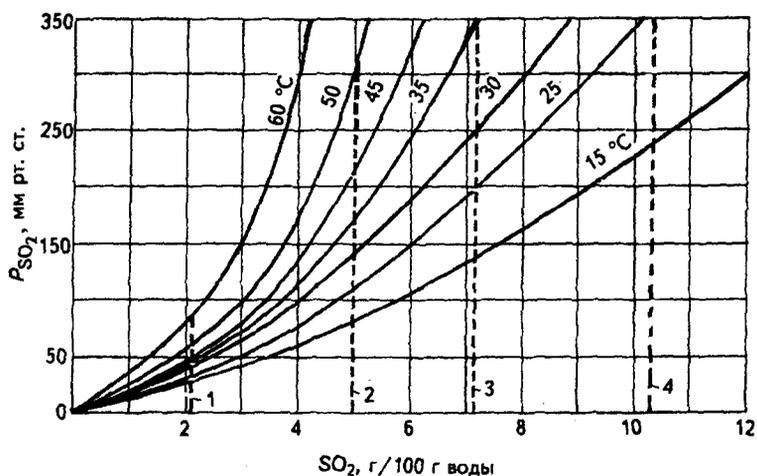
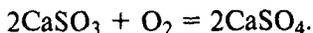
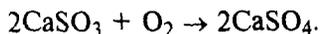
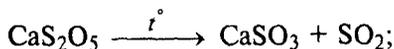
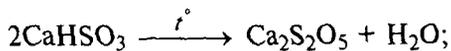


Рис. 127. Давление SO_2 над растворами $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, насыщенными CaSO_3 , при различных температурах. Линии одинакового содержания Ca в растворе: 1 - 0,62; 2 - 1,24; 3 - 1,86; 4 - 2,48 г/100 г воды

Концентрированные растворы гидросульфита кальция с рН 1,5-2,8 при нагревании претерпевают сложные химические превращения. При нагревании до 100°C образуется $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который затем теряет две молекулы кристаллизационной воды, превращаясь в безводную соль. При более высоких температурах сульфит переходит в сульфат кальция по схеме



Однако параллельно с описанным процессом при определенных условиях могут протекать и следующие химические реакции:



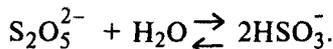
Растворы гидросульфита кальция применяются в целлюлозно-бумажном производстве при очистке древесины от лигнина. Получают растворы непосредственно в производстве. В последние годы появилась тенденция замены гидросульфита кальция на гидросульфит аммония.

Глава 2.3

ПИРОСУЛЬФИТЫ

В настоящее время широко применяются в народном хозяйстве пиросульфиты натрия, калия, аммония и некоторых щелочно-земельных металлов.

При растворении в воде пиросульфиты образуют соответствующие гидросульфиты по схеме



Как видно из приведенного уравнения, пиросульфит, как и гидросульфит, является сильным восстановителем, поэтому применяется для тех же целей. Разница лишь в том, что пиросульфит в отличие от гидросульфита является более концентрированным (примерно 3 раза), легче транспортируется и меньше окисляется при хранении. Применяется он в текстильной промышленности при отбеливании тканей, в кожевенном деле при дублении кож, в органическом синтезе и в качестве консервантов в сельском хозяйстве.

2.3.1. Пиросульфит натрия

2.3.1.1. Свойства пиросульфита натрия

В результате исследования раман-спектров гидросульфитных ионов в водных растворах получена следующая схема образования пиросульфит-иона:

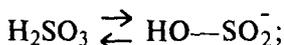
гидратация



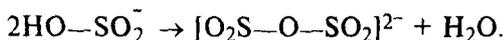
нейтрализация



изомеризация



конденсация



Полученные результаты подтвердили справедливость имеющих в литературе данных о строении пиросульфит-иона в виде $[O_2S-O-SO_2]^{2-}$, установленного рентгеноструктурным методом. Позже спектрофотометрическими исследованиями водных

Рис. 128. Диаграмма растворимости $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в воде

гидросульфитных растворов обнаружено присутствие в них и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ -ионов.

Пиросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в обычных условиях кристаллизуется в безводной кристаллической форме в виде игольчатых призматических кристаллов. Диаграмма растворимости пиросульфита натрия приведена на рис. 128. В системе от -10 до 100 °C кроме безводной соли образуются два гидрата – метастабильный гексагидрат и стабильный гептагидрат в следующих концентрациях:

Лед + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 Лед + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \%$
9,1	23,5
5,5	38
-9,7	24,2

Пиросульфит натрия растворим также в метаноле, глицерине, слабо растворим в этаноле, нерастворим в ацетоне и пиридине.

При медленном охлаждении растворов до температуры не ниже 25 °C образуются кристаллы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в форме призм, а при охлаждении ниже 25 °C – игольчатые кристаллы. Плотность кристаллов равна $2,52$ г/см³.

Плотность растворов пиросульфита натрия при 15 °C составляет:

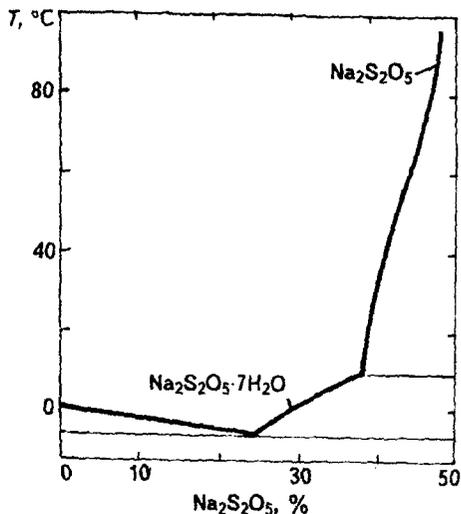
$\text{NaHSO}_3, \%$	8	12	16	20	24	28	32	36	38
Плотность, г/л	1084	1124	1165	1202	1235	1268	1300	1330	1345

Давление насыщенных паров сухого пиросульфита натрия (в Па) можно рассчитать по формуле

$$\lg P = 1,533 \cdot 10^3 - 5,33 \cdot 10^5 / T.$$

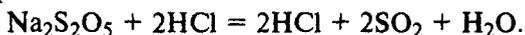
Ниже приводятся значения парциального давления SO_2 над $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (в кПа) при различных температурах:

	$T, ^\circ\text{C}$								
	65	100	110	120	130	140	150	160	170
В сухом N_2	0,06	0,75	1,13	3,01	5,67	10,82	18,13	26,44	42,80
В N_2 с 2,5% H_2O	–	1,80	3,00	4,56	6,67	11,15	17,89	27,33	42,40



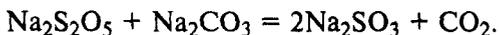
Пиросульфит натрия является сильным восстановителем. Однако при хранении в сухом виде он довольно устойчив к окислению кислородом воздуха. Окисляемость его определяется содержанием в нем влаги. Влажный пиросульфит натрия при хранении окисляется до сульфата натрия с одновременным выделением диоксида серы. Процесс окисления также ускоряется с повышением температуры.

Пиросульфит натрия реагирует с кислотами с выделением диоксида серы:

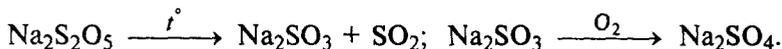


Поэтому пиросульфит и его водные растворы – гидросульфиты – являются основным источником получения 100%-го диоксида серы.

С щелочами пиросульфит натрия образует сульфит по схеме



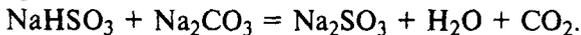
Процесс термообработки пиросульфита натрия сопровождается следующими химическими превращениями:



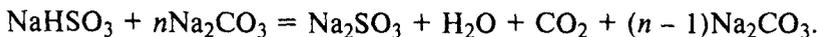
2.3.1.2. Получение пиросульфита натрия

Получение пиросульфита натрия осуществляется “мокрым” и “сухим” способами. “Мокрый” способ основывается на выделении кристаллов из водных растворов гидросульфита натрия, а “сухой” способ позволяет получить целевой продукт практически за одну технологическую операцию и базируется на реакции диоксида серы с исходной увлажненной содой.

Исходным сырьем для получения пиросульфита натрия являются диоксид серы и водные растворы карбоната натрия. Технологическая схема получения пиросульфита натрия приведена на рис. 129. Исходный карбонат натрия со склада пневмотранспортом подается в реактор-растворитель 1. Процесс растворения осуществляется путем смешения маточных растворов гидросульфита натрия с карбонатом натрия. При этом происходит следующая реакция:



При избытке в системе карбоната натрия происходит взаимодействие:



Избыточный карбонат натрия гидролизует по схеме



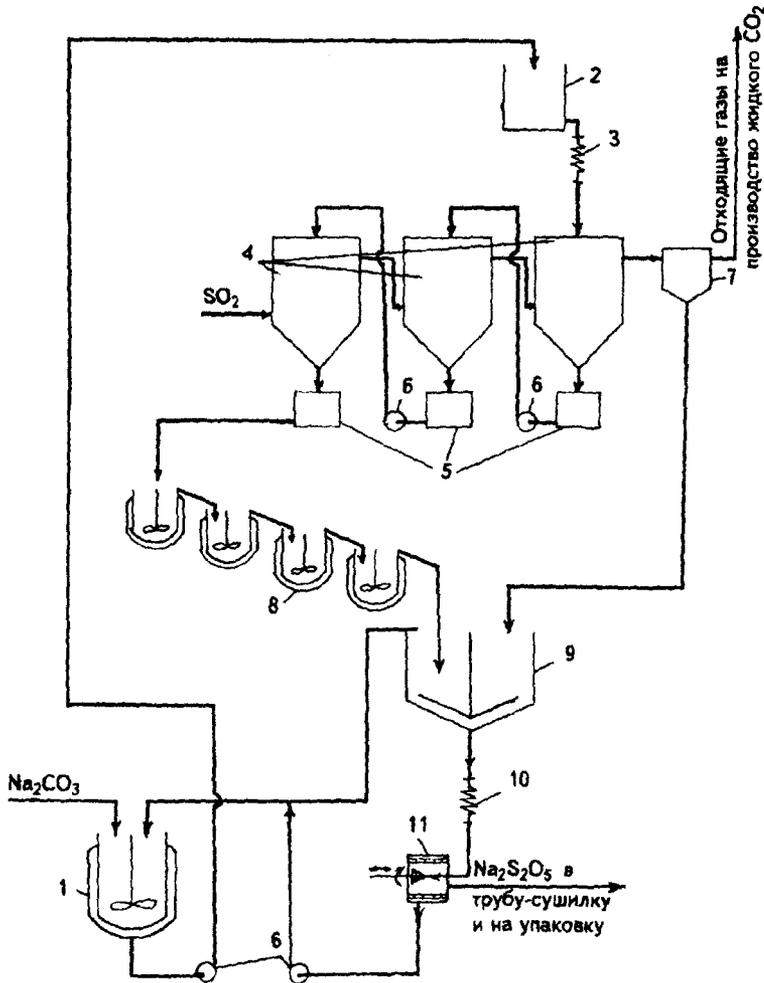
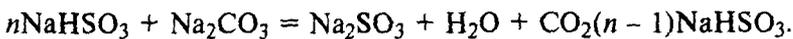


Рис. 129. Технологическая схема получения пиросульфита натрия:

1 – реактор-растворитель; 2 – напорный сборник; 3, 10 – дозаторы; 4 – абсорберы; 5 – сборники гидросульфитных солей; 6 – насосы; 7 – каплеуловитель; 8 – механические кристаллизаторы (каскадные); 9 – аппарат Дорра; 11 – центрифуга

При избытке в системе гидросульфита натрия реакция протекает так:



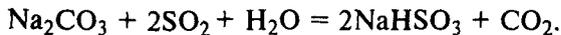
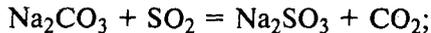
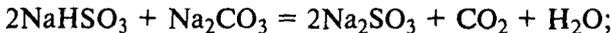
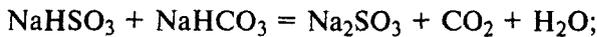
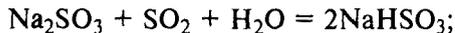
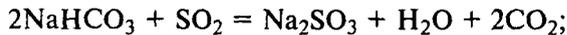
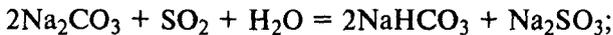
Как видно из приведенных уравнений, молярное соотношение карбоната и гидросульфита натрия определяет состав исходных растворов, которые будут содержать $\text{NaHSO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_3\text{--H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

Полученные растворы с температурой 50–60 °С перекачиваются в расходную емкость 2 и через дозатор 3 поступают в последний по ходу газа SO₂ абсорбер 4.

Абсорберов всего в этом варианте три. Третий абсорбер является санитарным, после которого выхлопной газ не содержит диоксида серы и, пройдя каплеуловитель 7, направляется на производство жидкого диоксида углерода.

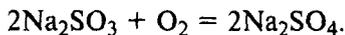
Исходные растворы, пройдя через третий абсорбер 4, с помощью промежуточного сборника 5 насосом 6 направляются на орошение второго абсорбера 4, а из второго таким же способом передаются на орошение первого абсорбера 4.

В абсорберах протекают следующие основные реакции:

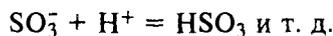
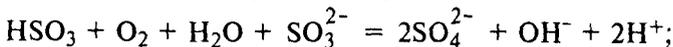


Процессы, протекающие в каждом абсорбере, зависят от его конструкции, концентрации подаваемых на орошение растворов и исходного диоксида серы, плотности орошения, скорости движения потоков и др. Обычно эти зависимости определяют расчетным путем в каждом проектируемом производстве.

В процессе абсорбции протекают и окислительные процессы с образованием сульфата натрия по схеме



Предполагают, что в абсорбционных растворах возможна цепная реакция. Согласно теории, начальными центрами цепи являются однозамещенные ионы SO_3^- , которые в свою очередь образуются из ионов SO_3^{2-} в результате потери ими одного заряда под действием ультрафиолетовых лучей. Ионы SO_3^- с ионами H^+ образуют гипотетическую моноионовую кислоту HSO_3 , после чего цепная реакция протекает по схеме



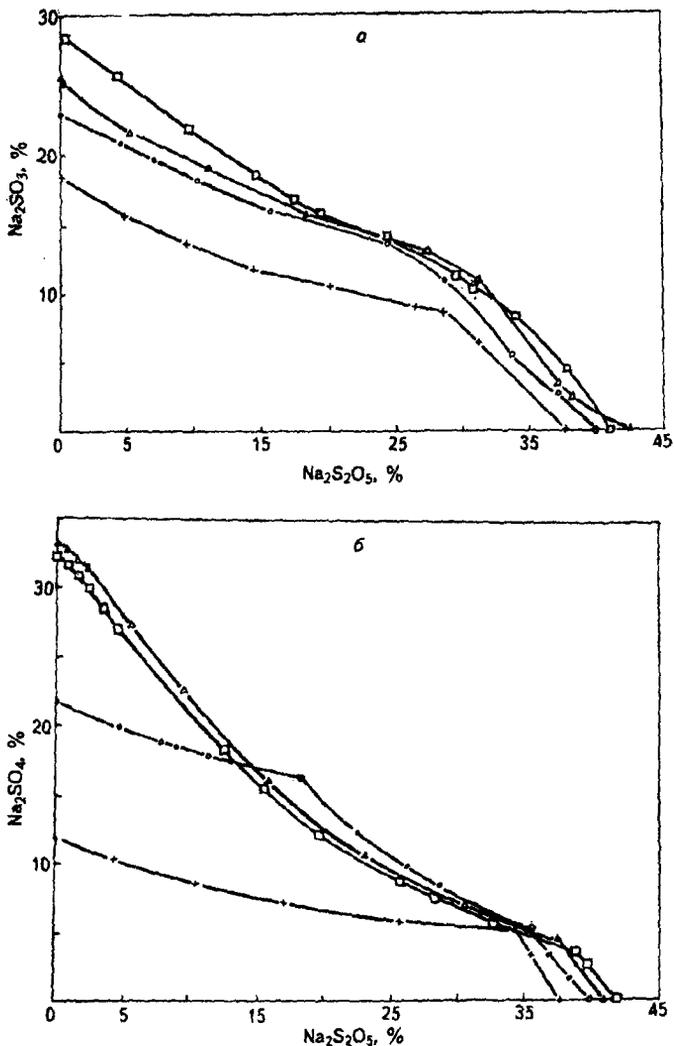


Рис. 130. Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{—Na}_2\text{SO}_3\text{—H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{—Na}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ (б):
 + - 15 °С; o - 25 °С; Δ - 35 °С и □ - 45 °С

Обрыв цепи в отсутствие кислорода происходит в результате димеризации иона SO_3^- с образованием дитионовой кислоты. Экспериментально установлено, что на процесс окисления сульфитов влияют: 1) концентрация исходного диоксида серы; 2) рН растворов; 3) содержание оксидов металлов, являющихся

катализаторами процесса окисления; 4) концентрация сульфитно-гидросульфитных растворов; 5) величина поверхности соприкосновения растворов с воздухом.

В производимых растворах гидросульфита натрия содержится определенное количество сульфата натрия. Содержание его в целевом продукте составляет примерно от 1 до 10%.

Таким образом, растворы, содержащие гидросульфит и некоторое количество сульфата натрия, поступившие из первого по ходу диоксида серы абсорбера в сборник 5, направляются в каскадно расположенные механические кристаллизаторы 8. Для кристаллизации имеет важное значение температура процесса. Это связано с растворимостью в воде солей, находящихся в системе. Приведенные на рис. 130 данные о растворимости в системах $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ показывают, что для получения более чистого пиросульфита натрия необходимо процесс кристаллизации проводить при температуре не выше 18 °С.

Суспензия кристаллов пиросульфита натрия передается в аппараты Дорра, где соотношение Т:Ж доводят до 1:(2÷4). Кристаллы отжимают в центрифугах типа ФГП или ОГШ и направляют их в трубу-сушилку или вакуум-сушилки. Сухой продукт упаковывают в четырехслойные битуминированные бумажные мешки с полиэтиленовым вкладышем. Образующиеся в центрифугах и отстойниках Дорра маточные растворы направляют в реакторы-растворители соды.

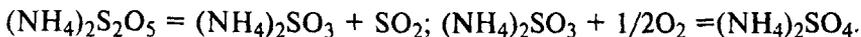
Перспективным является технологический процесс получения пиросульфита натрия "сухим" способом. Технология и аппаратное оформление идентичны таковым при получении сульфита натрия "сухим" способом.

2.3.2. Пиросульфит аммония

2.3.2.1. Свойства пиросульфита аммония

Пиросульфит аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ кристаллизуется в виде блестящих ромбических призм плотностью 2,03 г/см³. На рис. 131 приведена диаграмма растворимости пиросульфита аммония в воде. Эвтектике отвечают температура -31 °С и содержание $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ 55%.

При нагревании начиная с 60 °С пиросульфит аммония плавится и теряет массу (рис. 132), а при 250 °С он переходит в сульфат аммония по схеме



При температуре 480 °С образовавшийся сульфат аммония разлагается:



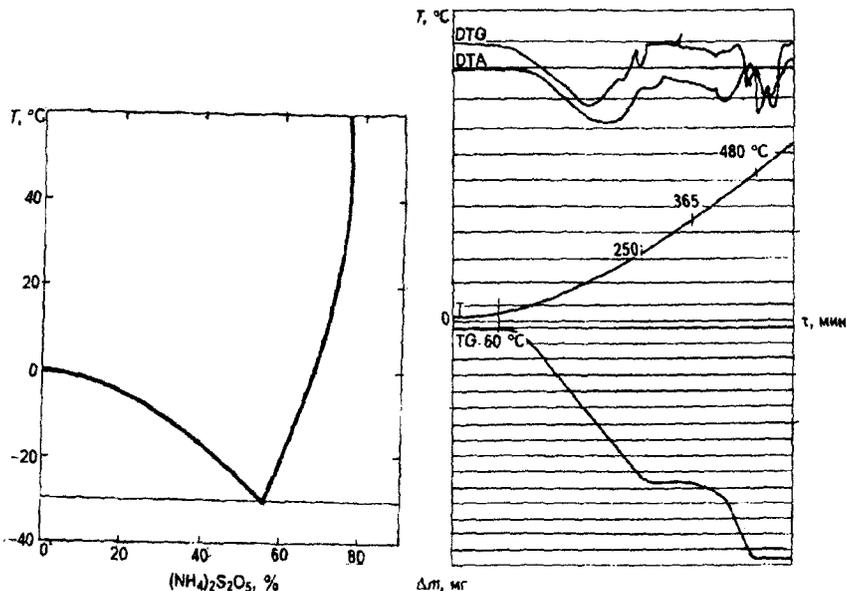


Рис. 131. Диаграмма растворимости пиросульфита аммония в воде

Рис. 132. Дериватограмма пиросульфита аммония

Значения давления насыщенных паров при диссоциации пиросульфита аммония приведены ниже:

T, °C	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	147
P, кПа	0	0,23	0,40	0,84	2,30	3,24	4,93	9,73	13,77	22,17	36,08	101,33

Изучение четырехкомпонентной системы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – H_2O при 30 °C показало, что эвтектическая точка совместной растворимости (кристаллизации) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ соответствует раствору с составом: 74,2% NH_4HSO_3 , 6,45% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 19,35% H_2O . Растворы, насыщенные тремя твердыми фазами, имеют состав: 64,5% NH_4HSO_3 , 11,3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, 4,85% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 19,3% H_2O .

Изучена система SO_2 – NH_3 – H_2O в интервале 30–95 °C и выведены полуэмпирические уравнения для расчета значений парциальных давлений NH_3 , SO_2 и H_2O . Так, давление диоксида серы над растворами сульфита – гидросульфита аммония вычисляется по уравнению

$$\lg P_{\text{SO}_2} = 20,541 \lg \frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{NH}_3}} - \frac{2697}{T} + 9,997.$$

Уравнение применимо при $c_{\text{SO}_2}/c_{\text{NH}_3} = 0,87$ – $1,00$.

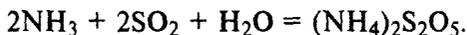
2.3.2.2. Получение пиросульфита аммония

Пиросульфит аммония получают “мокрым” и “сухим” способами.

“Мокрый” способ получения сводится к процессу кристаллизации соли из насыщенных водных растворов гидросульфита аммония. С целью более полного выделения кристаллов в системе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5\text{--NaHSO}_3\text{--H}_2\text{O}$ поддерживают возможный избыток SO_2 . Из образующихся растворов путем охлаждения выделяют кристаллы пиросульфита аммония. Процесс кристаллизации проводят в вакуум-кристаллизаторах; после получения соотношения Т:Ж не более 1:4 кристаллы отжимают в центрифугах и промывают водой.

В УНИХИМе разработан “сухой” способ получения пиросульфита аммония из аммиака и диоксида серы.

Согласно технологической схеме (рис. 133), исходный диоксид серы увлажняется водой в увлажнителе 1 и, пройдя брызгоуловитель 2, поступает в реактор 3, куда на уровне кипящего слоя поступает газообразный аммиак. В реакторе с живым сечением 4,6% при размере отверстий 2 мм происходит основная реакция получения пиросульфита аммония:



Образующийся в реакторе 3 пиросульфит аммония выгружается непрерывно в бункер 5, а мелкие частицы после основного аппарата улавливаются в циклоне 4. Проходящие через циклон 4 частицы, а также NH_3 или SO_2 при их избытке после циклона 4 улавливаются в мокром скруббере (абсорбере 6), а отходящие газы проходят через брызгоуловители 7.

В КГТУ разработан “сухой” способ получения пиросульфита аммония путем проведения основной реакции образования $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ в полых охлаждаемых аппаратах высотой 2,5 м и диаметром 2 м. В центральной части крышки реактора установлена форсунка, представляющая собой трубу в трубе. По внутренней трубе поступает газообразный аммиак, а по наружной – увлажненный водой диоксид серы. Вследствие значительной разности плотностей поступающих газов процесс их смешения протекает в оптимальных условиях. Часть образующегося пиросульфита аммония оседает в аппарате, а часть улавливается в циклоне.

“Сухой” способ получения пиросульфита аммония является экономичным и перспективным при наличии концентрированного диоксида серы непосредственно в данном производстве.

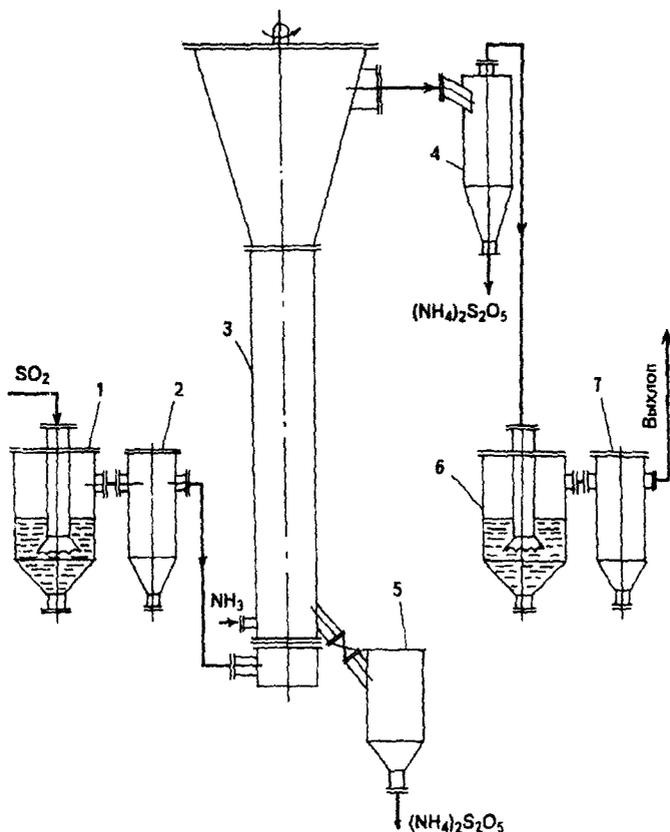


Рис. 133. Технологическая схема получения пиросульфита аммония "сухим" способом:

1 - увлажнитель SO_2 ; 2, 7 - брызгоуловители; 3 - реактор КС; 4 - циклон; 5 - накопитель продукта; 6 - абсорбер

2.3.3. Пиросульфит калия

Пиросульфит калия кристаллизуется из водных растворов в виде безводных бесцветных пластинчатых кристаллов моноклинной формы плотностью $2,34 \text{ г/см}^3$.

Диаграмма растворимости пиросульфита калия при различных температурах (рис. 134) показывает, что при $-5,5 \text{ }^\circ\text{C}$ образец находится в виде смеси лед + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ с содержанием основного вещества 19,2%, при $5 \text{ }^\circ\text{C}$ - в виде смеси $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, а при $5,6 \text{ }^\circ\text{C}$ - в виде смеси лед + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Тиосульфат калия слабо растворим в спирте, нерастворим в эфире.

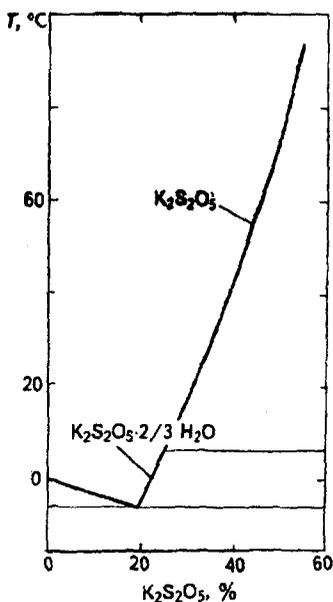
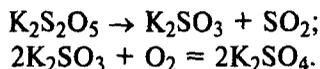


Рис. 134. Диаграмма растворимости $K_2S_2O_5$ в воде при различных температурах

Процесс термического разложения пиросульфита калия начинается при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ и протекает по схеме



Процесс разложения без доступа воздуха в вакууме при $120\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ протекает так:



Химические свойства и способы получения пиросульфита калия аналогичны таковым для пиросульфита натрия.

В производстве пиросульфит калия получают с содержанием $92\text{--}93\%$ основного вещества. Для целей консервации винограда пиросульфит калия выпускают в виде таблеток.

Глава 2.4

ТИОСУЛЬФАТЫ

Тиосульфаты – соли тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$. Существуют тиосульфаты аммония, щелочных, щелочноземельных и других металлов. К широко применяемым в народном хозяйстве солям относятся такие, как тиосульфаты аммония, натрия и калия. Они применяются в качестве консервантов в сельском хозяйстве при силосовании зеленой массы, в фотографии в качестве закрепителя, в медицине, в качестве восстановителя хромовой кислоты при обработке мехов. Тиосульфат аммония в фотоделе в $3,0\text{--}3,5$ раза эффективнее, чем тиосульфат натрия.

2.4.1. Тиосульфат натрия

2.4.1.1. Свойства тиосульфата натрия

Тиосульфат натрия в обычных условиях существует в виде кристаллов с пятью молекулами кристаллизационной воды $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Кристаллы бесцветны, имеют форму призмы или

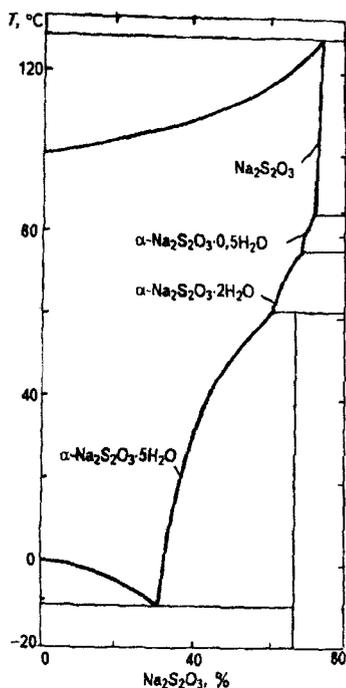
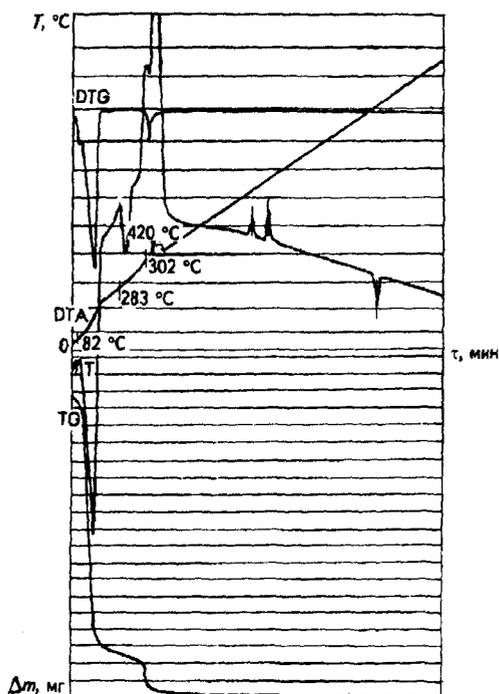


Рис. 135. Дериватограмма пентагидрата тиосульфата натрия

Рис. 136. Растворимость тиосульфата натрия и его кристаллогидратов при различных температурах

пластины. Плотность – $1,667 \text{ г/см}^3$ (пентагидрата – $1,730 \text{ г/см}^3$). Теплота плавления равна $148,1 \text{ кДж/моль}$, теплота дегидратации – $60,7 \text{ кДж/кг}$, а теплота образования – минус $(267 + 71n) \cdot 4,1868 \text{ кДж/моль}$, где n – количество молекул кристаллизационной воды. Мольная теплоемкость составляет $(35 + 10,99n) \cdot 4,1868 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Тиосульфат натрия фармакопейной квалификации при нагревании около $48 \text{ }^\circ\text{C}$ плавится и теряет три молекулы кристаллизационной воды (рис. 135), при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – еще одну молекулу воды, а при $118 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в безводную соль. Экзотермический эффект при $283 \text{ }^\circ\text{C}$ указывает на начало медленного отрыва от соли некоторого количества элементарной серы. Процесс продолжается при постоянной потере массы образца до $302 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего наблюдается новый тройной экзотермический пик. От 302 до $343 \text{ }^\circ\text{C}$ процесс выделения серы и ее горения протекает медленно, при достижении температуры $382 \text{ }^\circ\text{C}$ процесс за-

Таблица 5. Концентрация тиосульфата натрия и состав его кристаллогидратов при различных температурах

T, °C	Состав кристаллогидратов	c, %
-10,6	Лед + Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	30,3
48,2	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · 2H ₂ O	61,5
65,5	Na ₂ S ₂ O ₃ · 2H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · 0,5H ₂ O	67,8
74	Na ₂ S ₂ O ₃ · 0,5H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃	69,0
48,5	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	63,7
45	Na ₂ S ₂ O ₃ · H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · 0,5H ₂ O	65,4
57,5	Na ₂ S ₂ O ₃ · H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃	68,1
30,2	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · 4H ₂ O	57,1
39,5	Na ₂ S ₂ O ₃ · 4H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · H ₂ O	62,8
41,7	Na ₂ S ₂ O ₃ · 4H ₂ O	68,7
14,3	Na ₂ S ₂ O ₃ · 6H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · H ₂ O	59
14,4	Na ₂ S ₂ O ₃ · 6H ₂ O	59,3
29,0	Na ₂ S ₂ O ₃ · 2H ₂ O + Na ₂ S ₂ O ₃ · H ₂ O	63,2

метно ускоряется, а при 420 °C он уже носит взрывной характер. В указанных температурных интервалах имеющаяся в тиосульфате сера сгорает.

Приведенные на рис. 136 данные свидетельствуют о различных формах существования тиосульфата натрия в зависимости от температуры.

В табл. 5 даны значения концентрации тиосульфата натрия и состав его кристаллогидратов при различных температурах.

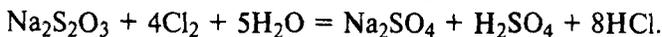
Растворимость тиосульфата натрия в воде характеризуется следующими данными:

T, °C	0	10	20	25	35	45	50	60	70	80	100	130
c, г/100 г H ₂ O	50,2	59,7	70,1	75,9	91,2	123,9	165,1	191,3	223,3	229	245	268

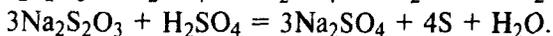
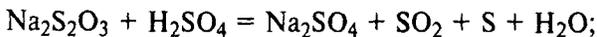
Плотность растворов тиосульфата натрия при 20 °C приведена ниже:

c, %(мас.)	2	6	10	18	24	30	40
ρ, кг/м ³	1014,8	1048,3	1082,7	1155,1	1212,8	1273,9	1382,7

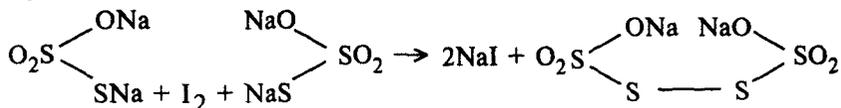
Тиосульфат натрия является сильным восстановителем. Это объясняется наличием в его молекуле атома серы со степенью окисления -2. Применение тиосульфата натрия как антихлорного средства позволило назвать его "антихлором". Основанием для этого послужила реакция окисления тиосульфата натрия до сульфата натрия и серной кислоты по уравнению:



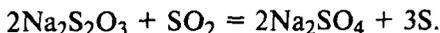
При действии на водные растворы тиосульфата натрия серной кислоты различной концентрации происходят следующие реакции:



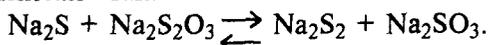
Тиосульфат натрия легко окисляется также иодом. При этом образуется тетраионат натрия:



Тиосульфат натрия восстанавливает диоксид серы до элементной серы, окисляясь одновременно до сульфата натрия:



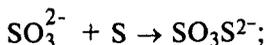
Тиосульфат натрия устойчив в щелочном растворе. Однако если щелочной раствор тиосульфата натрия, содержащий сульфид натрия, кипятить в отсутствие воздуха, он становится темно-желтым из-за образования полисульфида. Добавочное количество серы для образования полисульфида получается из тиосульфата. Равновесие между сульфидом и тиосульфатом натрия может быть записано так:



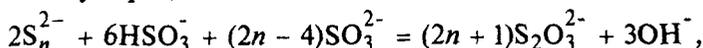
2.4.1.2. Способы получения тиосульфата натрия

В настоящее время разработано значительное количество способов получения тиосульфатов. К ним относятся:

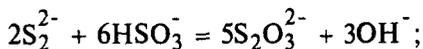
1) сульфитный способ



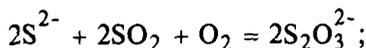
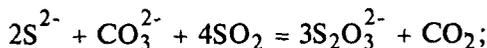
2) полисульфидный способ



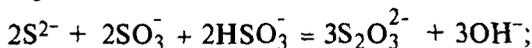
например



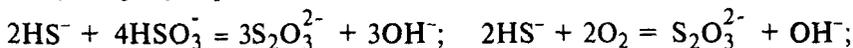
3) сульфидные способы



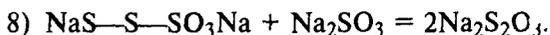
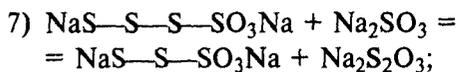
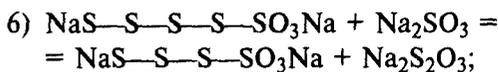
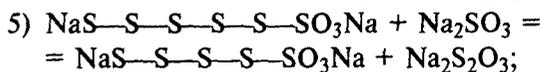
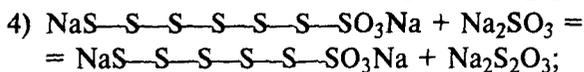
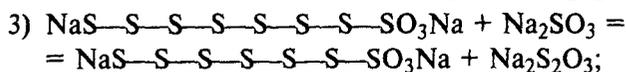
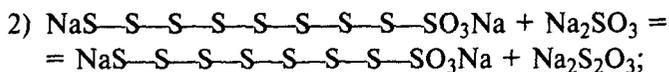
4) сероводородный способ



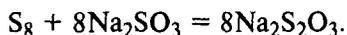
5) гидросульфидные способы



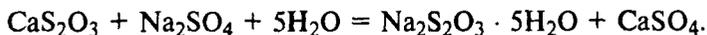
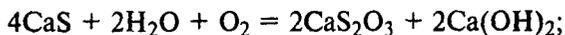
6) способы получения тиосульфата из отходов других производств (мышьяково-содовой очистки газов, отходов производства соединений хрома, углекислого сырья и др.).



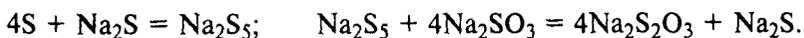
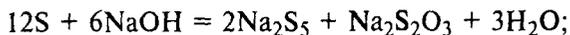
Суммарное уравнение:



Л. Н. Вокелен в 1817 г. в лабораторных условиях кипячением водных растворов сульфита натрия с элементарной серой получил соединение, которое назвал *sulfites sulfures*; Гершель же, следуя Гей-Люссаку, назвал его солью — тиосульфатом натрия — и получил окислением водного раствора сульфата кальция воздухом с последующим двойным разложением сульфатом натрия по схеме



Реакция между растворами сульфита натрия и серой является гетерогенной и представляет собой более сложный процесс, чем это кажется на первый взгляд. Исследователями замечено, что при введении нескольких пузырьков сероводорода в смесь водных растворов сульфита натрия с серой резко возрастает скорость реакции между ними. Показано также каталитическое действие сульфида натрия. В состоянии тонкой дисперсности сера быстро растворяется в сульфите натрия. Достаточно ввести в раствор 0,5% (мас.) гидроксида или сульфида натрия для повышения скорости процесса. При этом введенные в смесь щелочи дают промежуточные соединения с серой, легко отдающие ее сульфиту по следующим уравнениям:



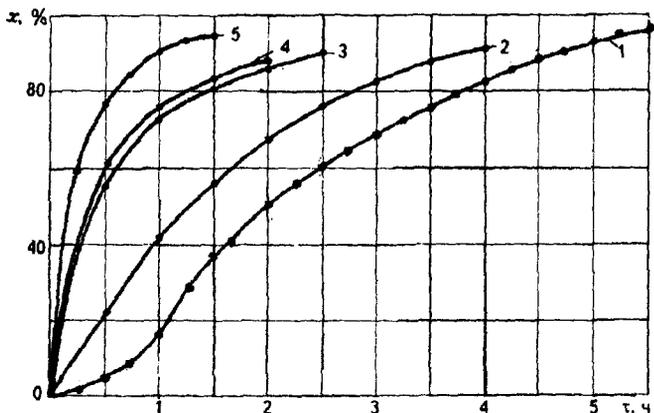


Рис. 137. Зависимость степени превращения x сульфита натрия в его тиосульфат от времени при предварительном измельчении серы в смеси с водными растворами:

1 - сульфита натрия; 2 - тиосульфата натрия; 3 - натриевой соли диэтилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты; 4 - октаглицерида алкиленянтарных кислот; 5 - смеси октаглицерида алкиленянтарных кислот с сульфидом натрия

С целью ускорения реакции предложено также вводить в раствор катионоактивные вещества - бромиды амил-, октил-, децил-, додецил-, тетрадецил-, бензил- и ацетилпиридина.

Установлено, что процесс взаимодействия серы с водными растворами сульфита натрия состоит из двух периодов (рис. 137, кривая 1). Первый период процесса характеризуется постепенным смачиванием исходной серы и сопровождается постоянным нарастанием скорости процесса. Продолжительность первого периода зависит от температуры ведения процесса и составляет: при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 1,1 ч, при $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 0,9; при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 0,8, при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 0,6 и при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 0,4 ч. Каталитическое действие процесса предварительного измельчения серы в смеси с водными растворами тиосульфата натрия (рис. 137, кривая 2), натриевой соли диэтилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты (кривая 3), октаглицерида алкиленянтарных кислот (кривая 4), смеси октаглицерида алкиленянтарных кислот с сульфидом натрия (кривая 5) объясняется тем, что содержащиеся в исходной сере органические соединения (гидрофобные вещества) выщелачиваются растворами указанных катализаторов. Эти примеси являются в сильной степени окисленными веществами, способными к восстановлению сильными восстановителями - такими, как тиосульфат натрия и перечисленные реагенты.

Экспериментально установлено также, что оптимальными условиями для взаимодействия элементарной серы с исходными растворами сульфита натрия являются 15%-й избыток исходной

Таблица 6. Кинетические характеристики реакции между серой и водными растворами сульфита натрия

Характеристика эксперимента	K , см/мин*	E , ккал/моль
Использование природной серы с размерами частиц от 0,5 до 1,0 мм без катализатора	$\frac{0,000576}{0,009194}$	34,3
То же, с применением октаглицерида алкиленантарных кислот	$\frac{0,008369}{0,048660}$	21,7
Использование черенковой серы с размерами частиц 0,07 мм без катализатора	$\frac{0,000261}{0,002303}$	26,9
То же, с применением октаглицерида алкиленантарных кислот	$\frac{0,007349}{0,019840}$	12,3
Использование осажденной серы после шестимесячного хранения без катализатора	$\frac{0,000966}{0,004792}$	19,8
То же, с применением октаглицерида алкиленантарных кислот	$\frac{0,020030}{0,040814}$	10,7

*Числитель - при 70 °С, знаменатель - при 90 °С.

серы по сравнению со стехиометрическим соотношением и температура 90–95 °С. При этом выяснилось, что концентрация исходных растворов сульфита натрия в пределах от 100 до 500 г/л не влияет на скорость процесса.

Реакция элементарной серы с водными растворами сульфита натрия является гетерогенным процессом и подчиняется уравнению:

$$K = \frac{V}{St} \ln \frac{c_0}{c},$$

где K - константа скорости; V - объем, см³; S - поверхность контактирования фаз, см²; t - время, мин; c_0 и c - концентрации сульфита натрия в моменты времени 0 и t соответственно.

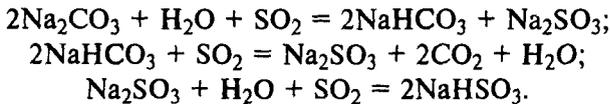
Сравнительные данные по кинетике процесса взаимодействия сульфитных растворов с серой в присутствии катализаторов при температуре 70 и 90 °С приведены в табл. 6.

Экспериментально показано, что каталитические свойства рассмотренных соединений проявляются сильнее при 70–75 °С, чем при 90 °С и выше. Показано также, что при использовании этих материалов отпадает необходимость в избытке исходной реакционной серы.

Применение катализаторов дает возможность организовать производство растворов тиосульфата натрия по принципиально новой схеме. При этом исходный сульфит натрия растворяется в маточных растворах тиосульфата натрия до требуемой концентрации. Элементарная сера, молотая в смеси с содержащими в своем составе катализаторы маточными растворами, подается в реактор. Процесс между серой и растворами сульфита натрия

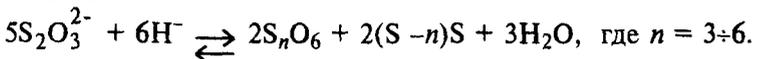
проводят при 70–75 °С. Количество серы берется по стехиометрическому соотношению. Полученные растворы фильтруются и направляются на кристаллизацию.

Исследован процесс окисления исходных растворов сульфита натрия по стадиям технологического процесса получения тиосульфата натрия. В технологическом процессе, в котором в качестве сырья применяют карбонат натрия и элементарную серу, начальной стадией является получение водных растворов сульфита натрия по схеме

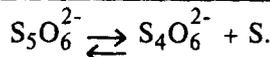
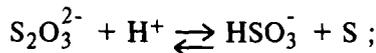
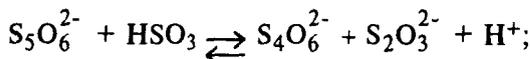


Качество целевого продукта – тиосульфата натрия – зависит от содержания в исходных сульфитных растворах гидрокарбоната и гидросульфита натрия. Их влияние на качество целевого продукта осуществляется во всех основных технологических операциях – в процессе образования тиосульфата натрия в реакторах, при упаривании и кристаллизации готового продукта.

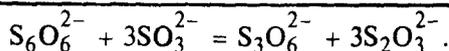
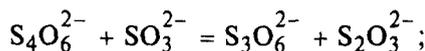
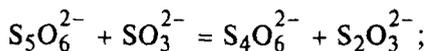
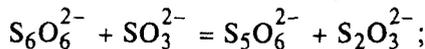
В процессе получения тиосульфата натрия в реакторах и упаривания этих растворов в упарочных аппаратах содержащийся в растворах гидросульфит натрия, реагируя с тиосульфатом натрия, образует политионаты:



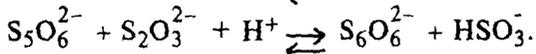
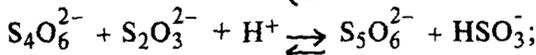
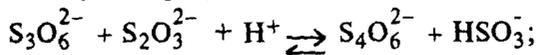
Образующиеся при этом высшие политионаты натрия неустойчивы и под действием HSO_3^- разрушаются по следующей схеме:



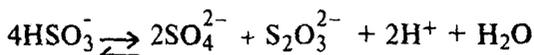
Кроме того, содержащийся в системе сульфит натрия переводит высшие политионаты в устойчивый тритионат по схеме:



Образующийся тритионат в присутствии в растворах H^+ с тиосульфатом натрия образует высшие политионаты:



Накапливающийся в системе гидросульфит-анион распадается по уравнению



Ниже приведены данные о процессе окисления сульфита натрия за период реакции с элементарной серой:

Концентрация исходного раствора Na_2SO_3 , г/л	112	154	203	304	400	500
Содержание Na_2SO_4 в растворах через 5,5 ч после начала реакции, г/л	8,5	10,8	13,5	16,6	21,2	24,7
Степень окисления сульфита натрия, %	6,7	6,2	5,8	4,8	4,6	4,3

Таким образом, при осуществлении процесса получения тиосульфата натрия в присутствии в системе гидросульфита натрия в технологической схеме накапливаются политионаты натрия, содержание которых в целевом продукте доходит до 4,3%, причем в товарном продукте содержится лишь тритионат, так как технологический процесс проводится с избытком сульфита натрия в тиосульфатных растворах.

На рис. 138 приводится изотерма растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Na_2SO_3 – Na_2SO_4 – H_2O при 25 °С.

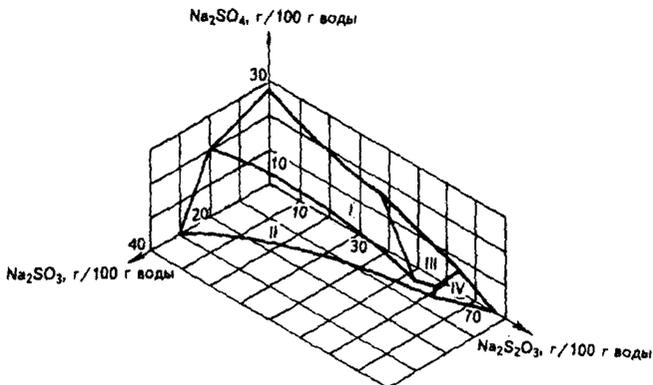


Рис. 138. Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – Na_2SO_3 – Na_2SO_4 – H_2O . Поля кристаллизации:

I – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; II – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; III – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; IV – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

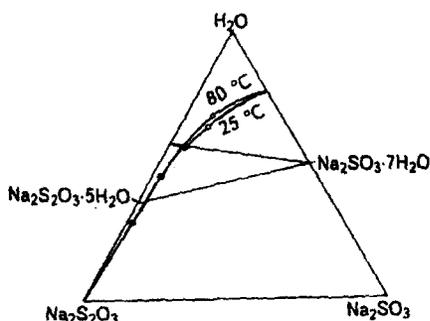
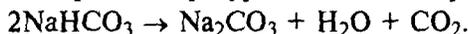


Рис. 139. Изотерма растворимости системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — Na_2SO_3 — H_2O при двух температурах — 25°C и 80°C

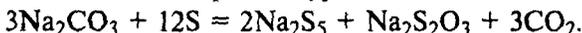
На рис. 139 приведены данные о растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — Na_2SO_3 — H_2O при 25°C и 80°C .

В случае присутствия в исходных сульфитных растворах гидрокарбоната натрия в процессе производства протекают следующие побочные реакции.

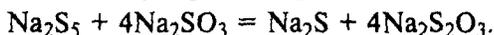
Гидрокарбонат при температурах выше 80°C разлагается:



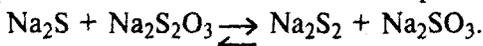
Образующийся карбонат натрия в реакторах взаимодействует с исходной элементарной серой по уравнению



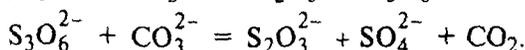
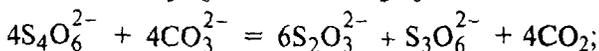
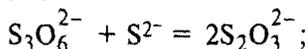
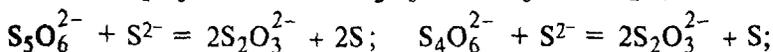
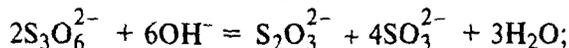
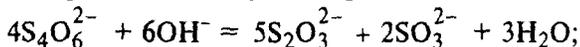
Пентасульфид натрия моментально отдает серу имеющемуся в большом количестве сульфиту натрия:



Однако в зависимости от соотношения количеств сульфата и сульфида натрия в системе возможно и такое равновесие:

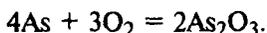


При содержании в растворах тиосульфата натрия полиитионаты отсутствуют, так как в технологической системе в слабощелочной среде протекают следующие реакции:

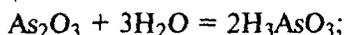


В производстве тиосульфата натрия и других тиосульфатов значительную роль играет качество исходной серы. Содержание мышьяка в исходной сере свыше 0,1% приводит к загрязнению получаемого целевого продукта по следующей схеме.

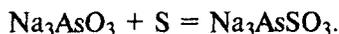
В печи для сжигания серы наряду с диоксидом серы образуется триоксид мышьяка:



В процессе абсорбции газов исходными содовыми растворами протекают реакции:



В реакторах получения тиосульфатных растворов происходит взаимодействие:



Образующаяся при этом водорастворимая окситиосолевая мышьяка накапливается в технологической системе и при определенной концентрации тиосульфатных растворов кристаллизуется вместе с целевым продуктом.

Очистка маточных растворов тиосульфата натрия от окситиосолей осуществляется путем их обработки сульфидом натрия по схеме



Тиосолевая мышьяка при дальнейшем подкислении растворов гидросульфитом натрия переходит в нерастворимый сульфид мышьяка:



Образующийся нерастворимый в воде сульфид мышьяка выпадает в осадок и при фильтрации растворов остается на фильтре.

Производство тиосульфата натрия сульфитным способом, технологическая схема которого приведена на рис. 140, состоит из нескольких операций: 1) подготовка водных растворов карбоната натрия и серной суспензии; 2) сжигание серы; 3) абсорбция; 4) получение растворов тиосульфата натрия, их фильтрация, упаривание, кристаллизация, центрифугирование и сушка целевого продукта.

Растворы карбоната натрия получают в вертикально расположенных реакторах с мешалками 9 при температуре 35 °С, куда Na_2CO_3 подается пневмотранспортом из силосных башен. Подача необходимого количества воды и карбоната натрия регулируется дозаторами. Полученные растворы направляются в расходные емкости в отделение абсорбции.

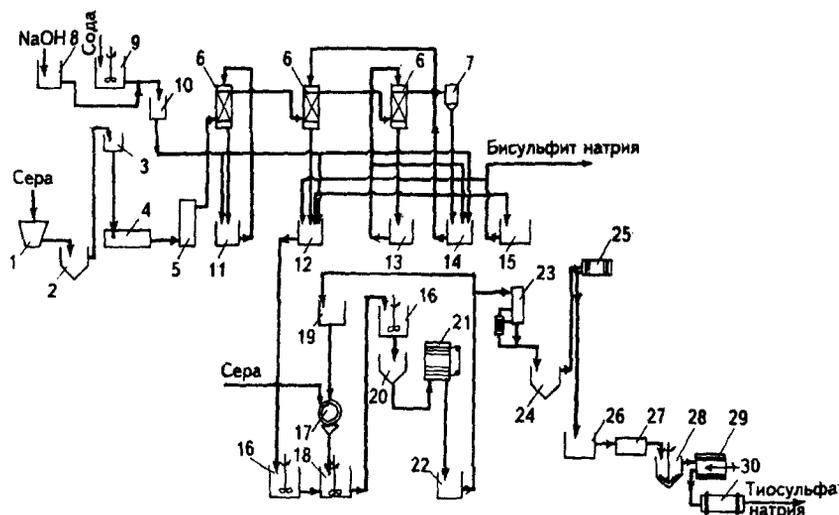


Рис. 140. Технологическая схема получения тиосульфата натрия сульфитным способом:

1 - плавилка серы; 2, 20, 24 - отстойники; 3, 10 - напорные баки; 4 - циклонная печь; 5 - котел-утилизатор; 6 - абсорберы; 7 - брызгоуловитель; 8 - сборник каустика; 9 - растворитель соды; 11-14 - циркуляционные сборники; 15 - сборник гидросульфита; 16 - реакторы; 17 - шаровая мельница; 18, 19, 22, 26 - сборники; 21 - фильтр типа ФПАКМ; 23 - испаритель; 25 - фильтр-пресс; 27 - кристаллизатор; 28 - отстойник с мешалкой; 29 - центрифуга; 30 - сушилка

Для сжигания серы применяются циклонные печи 4. Газ из печи, содержащий 14–15% диоксида серы, проходя котел-утилизатор 5, подвергается дополнительному охлаждению в графитовых холодильниках до 45–50 °С и направляется в абсорберы с плавающей насадкой 6, изготовленные из органического стекла или винилпласта.

Абсорбер 6 сверху орошается растворами карбоната натрия из второго абсорбера. Выхлопные газы из первого абсорбера для контрольной их очистки поступают в санитарно-контрольный абсорбер, где они также орошаются растворами карбоната натрия. Выхлопные газы после второго абсорбера направляются в санитарно-контрольное отделение для получения из них товарного жидкого диоксида углерода. Образующиеся водные растворы сульфита натрия перекачиваются в реактор.

Элементарная сера в смеси с маточными растворами, содержащими катализаторы, измельчается в шаровых мельницах 17 для создания суспензии.

В каскад реакторов 16 дозируются суспензия серы и растворы сульфита натрия. По мере заполнения реакторов 16 и перемешивания исходных реактивов из последнего (третьего или чет-

вертого) реактора растворы непрерывно передаются на фильтрацию через фильтр ФПАКМ 21. Отфильтрованные растворы упариваются в вакуум-выпарных аппаратах 23 и передаются на "горячий" отстой. Отстойник 24 представляет собой вертикальную емкость с паровой рубашкой с наружным теплоизолирующим слоем. В период отстоя растворов при 95–98 °С содержащиеся в тиосульфатных растворах сульфит и сульфат натрия высаливаются тиосульфатом натрия из системы и осаждаются на дне отстойника. Отстоенные растворы тиосульфата натрия сифонируются из отстойников во вращающиеся барабанные кристаллизаторы 25. Остающаяся в виде осадка суспензия, содержащая значительные количества сульфита и сульфата натрия, смешивается со свежими тиосульфатными растворами и направляется на производство технического тиосульфата натрия.

Суспензия кристаллов из барабанного кристаллизатора 27 направляется в отстойники Дорра 28, после чего с соотношением Т:Ж не более 1:2 направляется для отжима в центрифуги ФГП 29 (в зависимости от производительности цехов – центрифуги ФГП-400, -600 или -800).

Кристаллы сушатся при температуре не выше 47 °С в барабанных, ленточных сушилках или в трубе-сушилке. Маточные растворы после отстойников Дорра и центрифуг направляются в начало процесса – на размол серы в шаровой мельнице или в реактор.

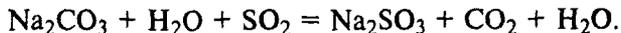
Сульфидный способ

Сульфидный способ получения тиосульфата натрия основан на уравнении

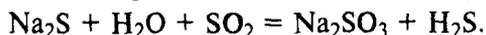


По литературным данным, приведенный суммарный процесс происходит в несколько этапов.

В начале процесса водные растворы карбоната натрия с диоксидом серы образуют сульфит натрия:



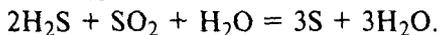
Растворы сульфида натрия с диоксидом серы также образуют сульфит натрия с одновременным выделением сероводорода:



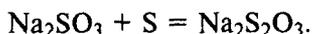
Образующийся сероводород, вступая в реакцию с исходным сульфитом натрия, превращается в гидросульфид натрия:



Сероводород также реагирует с растворенным в воде диоксидом серы по уравнению



Тиосульфат натрия образуется по реакции



Согласно приведенной на рис. 141 технологической схеме, растворы карбоната натрия поступают в расходную емкость 1, снабженную дозатором 5. Плав сульфида натрия и отходы его производства растворяют в воде в растворителях 2 и фильтруют в листовых фильтрах ЛГ-40 или ЛГ-50 (в зависимости от мощности производства). Отфильтрованные растворы центробежным насосом 19 передают в расходную емкость 4. Растворы сульфида натрия и карбоната натрия через дозаторы 5 и 6 поступают в емкость-смеситель 7, снабженный рубашкой для регулирования и поддержания постоянной температуры смешанных растворов, откуда насосом 20 их перекачивают в расходную емкость 8 с дозатором 17 для последующей подачи в абсорбер с плавающей насадкой 9. В нижнюю часть абсорбера поступает из печного отделения диоксид серы. После первого абсорбера 9 отработанные газы с остаточным содержанием диоксида серы поступают в санитарный абсорбер с плавающей насадкой 10; выходящие из него газы направляют на переработку в жидкий диоксид углерода.

Образующиеся в первом абсорбере 9 растворы тиосульфата натрия упаривают в вакуум-выпарном аппарате 12 и направляют в барабанные кристаллизаторы Цана 13.

Суспензия после кристаллизаторов поступает в аппарат Дорра 14, откуда суспензия кристаллов с соотношением Т:Ж = 1:2 через сборник 15 направляется в центрифугу 16, после которой кристаллы отправляют на сушку и упаковку.

Образующиеся во втором (санитарном) абсорбере 10 слабые растворы сульфита – карбоната натрия направляют на орошение в первый абсорбер 9, а маточные растворы тиосульфата натрия, образующиеся в отстойниках Дорра, после центрифуг направляют на смешение со свежими растворами тиосульфата натрия перед выпаркой или перед абсорбцией. Возможно также частичное их возвращение в растворитель сульфида натрия. Во всех вариантах решение в производстве принимают с учетом регулирования водного баланса в системе и экономии энергетических затрат (пар и электроэнергия) в производстве.

Другие способы получения

Рассмотрим здесь способы, базирующиеся на получении тиосульфата натрия из отходов других производств.

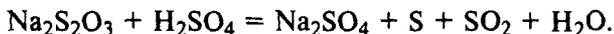
Отходы производства оксида хрома содержат в 1 л 100–150 г тиосульфата натрия и значительные количества сульфида и по-

лисульфида натрия. В существующем в России производстве указанные растворы подкисляют серной кислотой до pH 5÷6.

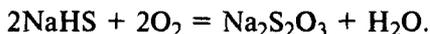
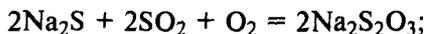
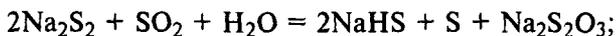
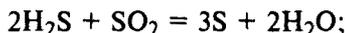
При этом протекают следующие реакции:



Серной кислотой разлагается часть содержащегося в растворах тиосульфата натрия:



Выделяющийся при этом диоксид серы частично реагирует с сероводородом, сульфидом, дисульфидом и гидросульфидом натрия по схеме



После этого раствор нейтрализуют карбонатом натрия до значения pH 8,5÷9,0. Растворы фильтруют, а осадок с фильтра передают в производство оксида хрома.

Отфильтрованные растворы упаривают до содержания в них 850–860 г/л тиосульфата натрия и 250–300 г/л сульфата натрия и направляют на кристаллизацию. Охлажденные до 60 °С растворы фильтруют на барабанных вакуум-фильтрах и отделяют их от кристаллов сульфата натрия.

Отфильтрованные растворы тиосульфата натрия подвергают кристаллизации до температуры 25–30 °С. Далее суспензия проходит отстойник Дорра и полученные после центрифуги кристаллы тиосульфата натрия сушат и упаковывают. Маточные растворы из центрифуги направляют на упаривание.

Источником получения тиосульфата натрия в промышленном масштабе служат растворы, выводимые из цикла мышьяковосодовой очистки коксового газа от сероводорода. Они обычно содержат около 250 г/л тиосульфата натрия, 15–25 г/л сульфита натрия и до 0,3 г/л мышьяка. Растворы нейтрализуют карбонатом натрия, затем упаривают до плотности 1,48–1,52 г/см³ и направляют на кристаллизацию до температуры 30 °С. Кристаллы тиосульфата натрия отжимают на центрифугах и сушат. Образующиеся маточные растворы направляют в цикл мышьяковосодовой очистки газов.

Описана возможность получения тиосульфата натрия путем абсорбции сероводорода – отхода многих производств – раство-

рами сульфита – гидросульфита натрия:



Образующиеся растворы тиосульфата натрия фильтруют, упаривают. Выделенные из них кристаллы пентагидрата подвергают сушке.

Существует сульфатный метод получения тиосульфата натрия:

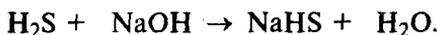


Образующуюся суспензию отделяют от гипса путем фильтрации, а из растворов получают тиосульфат натрия.

Тиосульфат натрия получают также из отходов производства хлорида бария солянокислотным способом:



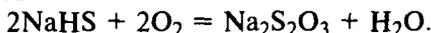
Выделяющийся сероводород улавливают растворами гидроксида натрия:



Гидросульфид натрия устойчив лишь в растворах. Кислород окисляет растворы по схеме

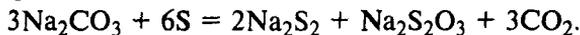


т. е. по общему уравнению



Из растворов получают тиосульфат натрия уже описанными технологическими приемами.

Тиосульфат натрия получают также по способу Т. Г. Ахметова путем термообработки при 250–300 °С смеси карбоната натрия с серой:



Смесь растворяют в водных растворах гидросульфита натрия, где происходит реакция



Образующиеся концентрированные водные растворы тиосульфата натрия фильтруют и путем кристаллизации выделяют из них пятиводные кристаллы тиосульфата натрия.

2.4.2. Тиосульфат аммония

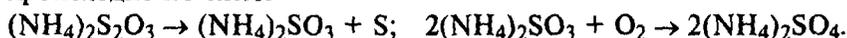
2.4.2.1. Свойства тиосульфата аммония

Тиосульфат аммония существует в виде бесцветных блестящих пластин или призм моноклинной системы в безводной форме. Плотность равна 1,641 г/см³, гигроскопичность 64%. При нагре-

Таблица 7. Растворимость в воде и плотность тиосульфата аммония

Показатель	T, °C				
	-10	0	20	40	60
Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$:					
г/л	798	821	861	905	938
% (мас.)	60,3	61,6	64,5	67,2	69,4
Плотность, г/см ³	1,322	1,332	1,342	1,347	1,351

вании безводной соли выше 150 °C она начинает разлагаться; в концентрированных водных растворах выше 50 °C разложение происходит по схеме



Растворимость в воде и плотность тиосульфата аммония характеризуется значениями, приведенными в табл. 7.

Растворимость тиосульфата аммония в жидком аммиаке составляет 0,17 г/100 г жидкого аммиака. В целом растворимость тиосульфата аммония в присутствии аммиака в системе NH_3 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ – H_2O значительно снижается (рис. 142).

Растворимость тиосульфата аммония в воде при различных температурах показана на рис. 143.

На рис. 144 приведены данные о совместной растворимости тиосульфата и сульфата аммония в воде при 20 и 70 °C.

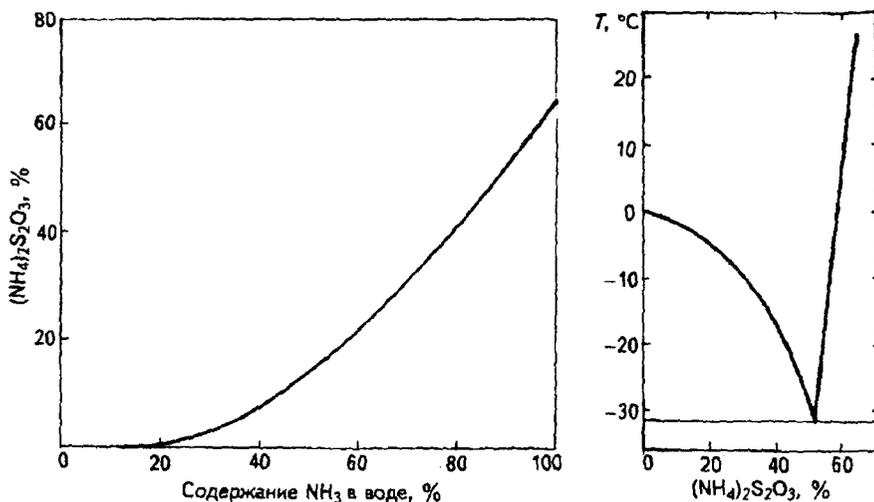


Рис. 142. Растворимость тиосульфата аммония в водных растворах аммиака при 25 °C

Рис. 143. Растворимость тиосульфата аммония в воде при различных температурах

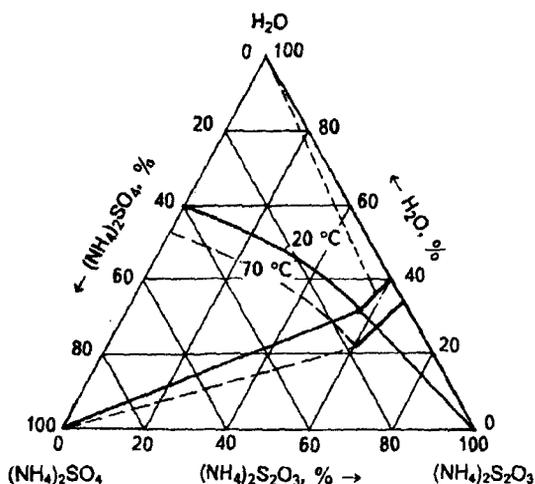


Рис. 144. Система $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O при 20 и 70 °C

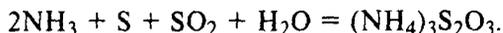
Тиосульфат аммония применяется в качестве закрепителя в кинофотопромышленности, в любительской фотографии и для использования фотоблоков и больших интегральных схем. Исследованиями, проведенными в УНИХИМе, установлено, что по сравнению с тиосульфатом натрия тиосульфат аммония является быстрodeйствующим закрепителем с меньшей истощаемостью (в два раза), сокращает продолжительность процесса промывки; процесс фиксирования получается более качественным и может производиться в сухой форме; резко облегчается процесс регенерации серебра из отработанных растворов.

2.4.2.2. Способы получения тиосульфата аммония

К основным способам получения тиосульфата аммония можно отнести следующие: 1) сульфитный; 2) сероводородно-сульфитно-гидросульфитный; 3) гидросульфидный; 4) способ обменных реакций; 5) жидкофазное окисление смеси сероводорода и аммиака.

Сульфитный способ

В УНИХИМе разработаны два варианта сульфитного способа получения тиосульфата аммония. В основу первого варианта положена следующая суммарная реакция:



Согласно схеме (рис. 145), измельченная и очищенная от би-туминозных веществ элементарная сера и вода вводятся в реактор I.

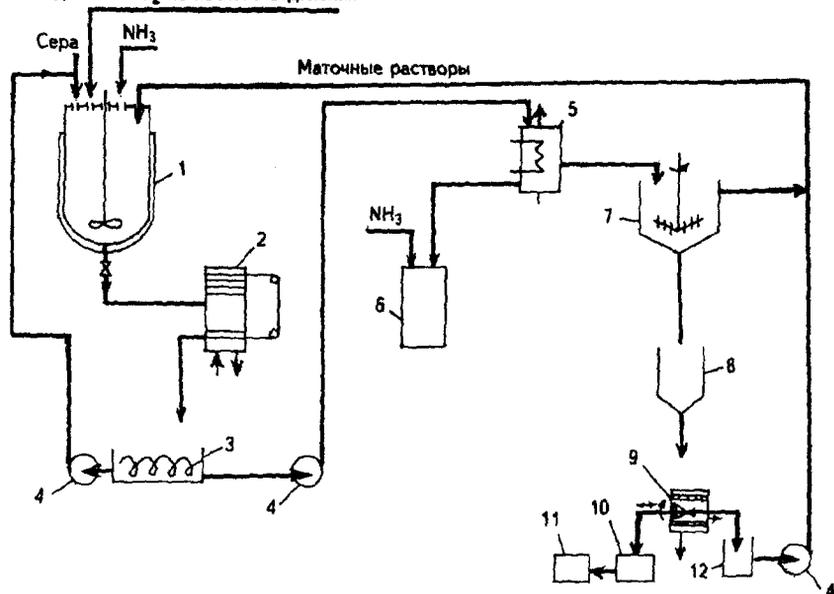
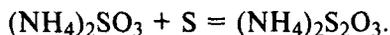
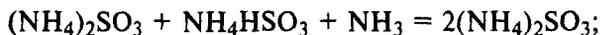
Охлажденный SO_2 из печного отделения

Рис. 145. Технологическая схема получения тиосульфата аммония:

1 - реактор-автоклав; 2 - фильтр типа ФПАКМ; 3 - смеситель; 4 - насосы; 5 - вакуум-выпарной аппарат; 6 - кристаллизатор; 7 - отстойник Дорра; 8 - расходная емкость; 9 - центрифуга ФГП; 10 - машина для таблетирования; 11 - упаковочный автомат; 12 - сборник маточных растворов

После небольшого перемешивания смеси серы с водой начинают вводить в реактор аммиак и диоксид серы. В зависимости от типа реактора и поставленных задач температуру в реакторе поддерживают от 80 до 120 °С. Значение рН растворов при избытке аммиака поддерживают в пределах 7,1–7,5. По окончании реакции растворы перекачивают на фильтры типа ФПАКМ 2, из которых сера возвращается в реактор, а отфильтрованные растворы, содержащие 65–70% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, направляются в аппараты вакуум-выпаривания 5. Упаренные при 50–60 °С растворы направляют в кристаллизаторы 6, затем подвергают отстаиванию в отстойниках Дорра 7. В них готовится суспензия с соотношением Т:Ж не более 1:2. Через расходную емкость 8 ее загружают в центрифуги ФГП-600 9. Кристаллы целевого продукта подвергают таблетированию на специальных машинах 10 и упаковывают в упаковочной машине 11. Образующиеся в отстойниках и после центрифуг маточные растворы, содержащие до 40% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 18% растворенного аммиака, направляют в реактор 1.

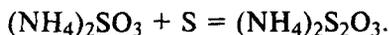
Второй вариант сульфитного способа получения тиосульфата аммония сводится к реакции между элементарной серой и смесью сульфитно-гидросульфитных растворов с предварительной нейтрализацией гидросульфита аммония аммиаком до сульфита аммония и дальнейшей реакцией сульфита аммония с элементарной серой:



Процесс образования тиосульфата аммония практически состоит из двух стадий. В первой стадии образуется сульфит аммония:



Во второй стадии сульфит аммония реагирует с элементарной серой, образуя тиосульфат аммония по реакции



Для ускорения процесса и полноты реакции исходят из двух- и более -кратного избытка элементарной серы по сравнению со стехиометрическим количеством. Процесс проводится в автоклавах при температуре 80–120 °С и интенсивном перемешивании. Для ускорения процесса исходную элементарную серу очищают от минеральных и органических примесей и в реакционную смесь вводят сульфид или гидросульфид аммония. С целью предотвращения разложения тиосульфата аммония в реакционной смеси постоянно поддерживают избыток растворенного аммиака в пределах рН 7,1÷7,5.

Образующиеся в реакторах-автоклавах растворы тиосульфата аммония фильтруют от излишней серы и других возможных механических примесей. Элементарную серу, остающуюся в фильтре, возвращают в реактор, а растворы направляют на дальнейшую переработку до получения товарного продукта.

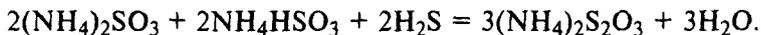
Раствор, содержащий до 22% сульфита и 15% гидросульфита аммония, смешивают с маточным раствором тиосульфата аммония, который содержит до 40% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 18% NH_3 . К полученной смеси растворов добавляют расчетное количество измельченной элементарной серы. Процесс смешения в системе осуществляют при температуре не более 25 °С. Процесс в реакторе проводят при температуре 80–100 °С под давлением, создаваемым избыточным аммиаком. Продолжительность процесса – 1 ч. Дальнейшее проведение технологического процесса аналогично описанному выше.

По всей технологической линии аппараты должны быть герметичны. Аммиак из всех аппаратов поступает в санитарный

абсорбер, где, смешиваясь с водой, образует аммиачную воду, которая используется для получения сульфитных или сульфитно-гидросульфитных растворов.

Сероводородно-сульфитно-гидросульфитный способ

Способ основан на реакции



Процесс абсорбции концентрированного сероводорода сульфит-гидросульфитными растворами проводят в абсорберах с плавающей насадкой при температуре не выше 30–40 °С. Образующиеся растворы тиосульфата аммония перерабатывают до целевого продукта, применяя технологические процессы, описанные выше.

Разработан новый процесс получения тиосульфата аммония, основанный на приведенной выше реакции. Способ предназначен для очистки отходящих газов из печей Клауса от диоксида серы. Он позволяет получать 60%-е водные растворы тиосульфата аммония. Промышленная установка для очистки отходящих газов эксплуатируется на заводе “Колорадо Интерстейг Газ” в Вайоминге. Технологическая схема (рис. 146) включает две стадии: абсорбцию диоксида серы водным раствором аммиака с получением сульфит-гидросульфитных растворов и реакцию их с сероводородом с образованием тиосульфата аммония.

Образующийся при этом диоксид серы охлаждается в котле-утилизаторе, а затем в колонке до 43 °С и поступает в четырехсекционный абсорбер, орошаемый аммиачной водой. В абсорбере происходит поглощение диоксида серы аммиаком с образованием сульфит-гидросульфитных растворов, концентрация которых увеличивается сверху вниз по высоте абсорбера до 38% (мас.). При этом основной процесс абсорбции происходит в двух нижних секциях, а верхние две секции служат для предотвращения уноса аммиака и капель раствора. Поддержание нужного значения рН растворов регулируется добавлением в систему воды или аммиака.

Для правильного проведения основной реакции большое значение имеет рН раствора [соотношение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ и NH_4HSO_3] и температура. При отклонении значения рН от оптимального усиливаются побочные процессы образования серы, а также политионатов и сульфата аммония. Превышение оптимальной температуры приводит к усилению образования серы. Реактор для проведения основного химического процесса снабжен мешалкой, гомогенизирующей газожидкостную смесь для лучшей абсорбции сероводорода. Избыток сероводорода и инерт-

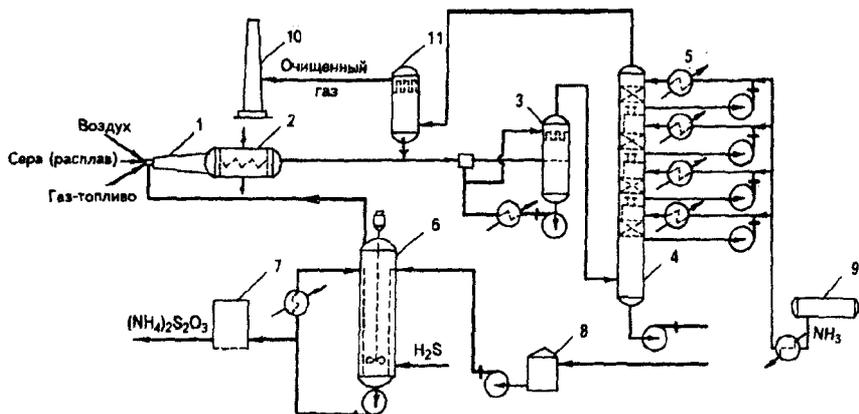


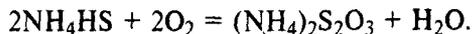
Рис. 146. Технологическая схема получения тиосульфата аммония сероводородно-сульфитно-гидросульфитным способом:

1 - печь; 2 - котел-утилизатор; 3 - колонна Квенча; 4 - абсорбер; 5 - циркуляционные водяные холодильники; 6 - реактор; 7 - вакуум-выпарной аппарат; 8 - емкость для смеси сульфита и гидросульфита аммония; 9 - хранилище аммиака; 10 - дымовая труба; 11 - фильтр

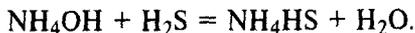
ные примеси из верхней части реактора 6 направляют в печь дожига. Теплоту реакции отводят за счет циркуляции части раствора через водяной холодильник. Полученный раствор тиосульфата аммония перекачивают в вакуум-выпарной аппарат 7 типа «падающей пленки», где концентрацию растворов доводят до 60% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Растворы перерабатывают в твердый продукт, как было описано выше.

Гидросульфидный способ

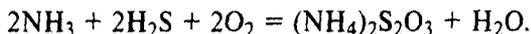
Этот способ заключается в получении тиосульфата аммония путем окисления водных растворов гидросульфида аммония кислородом воздуха по схеме



При этом растворы гидросульфида аммония получают, пропуская сероводород через водные растворы аммиака:



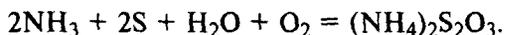
На коксохимических заводах этот способ осуществляется в одну технологическую операцию по общему уравнению



Процесс ведут при температуре 15–160 °С и под давлением 2–3 МПа. Процесс ускоряется в присутствии катализаторов – пе-

реносчиков кислорода. В качестве последних применяют соли меди, кобальта, никеля и активный уголь, а также тиосульфат фталоциана кобальта с сульфидом никеля, нанесенные на активный уголь. В зависимости от значения рН среды, температуры и применяемого катализатора процесс может протекать с образованием как тиосульфата аммония, так и смеси сульфата аммония с элементарной серой. При всех вариантах проведения процесса целевой продукт получается в сухом виде.

Разработан также окислительный способ получения сухого тиосульфата аммония при взаимодействии аммиака, элементарной серы, воды и кислорода воздуха по схеме



Процесс проводится в среде жидкого аммиака или полярного водорастворимого органического растворителя, в котором тиосульфат аммония нерастворим и легко отделяется фильтрованием. При этом в качестве полярного апротонного растворителя применяются диметилформамид, диметилацетамид, ацетонитрил, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфортриамид или тетраметилкарбамид. При этом количество воды, вводимой в реакционную среду, должно быть не менее, чем по стехиометрии приведенной выше реакции. С другой стороны, превышение количества воды, равного 5 молей на один моль элементарной серы, снижает скорость реакции. Соотношение же аммиака и серы может быть 1:1, однако желателен избыток аммиака для предотвращения процесса разложения целевого продукта. Образующийся твердый тиосульфат аммония отделяют путем фильтрации от исходных катализаторов. Получаемый продукт промывают сероуглеродом для извлечения из целевого продукта непрореагировавшей части исходной серы. Выход тиосульфата аммония составляет 88,5–92,0%. Степень чистоты получаемого продукта – 94–98% основного вещества.

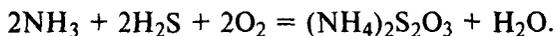
Основным преимуществом рассмотренного способа является возможность получения непосредственно за одну стадию тиосульфата аммония в твердом виде, что исключает энергоемкие и сложные стадии фильтрации и кристаллизации продукта из его водных растворов.

Наряду с рассмотренными достоинствами способ имеет и недостатки: необходимость промывки целевого продукта сероуглеродом для удаления серы, применение дефицитной серы, трудность поддержания правильной дозировки составляющих исходного сырья – аммиака, серы и воды.

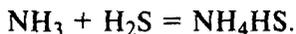
Получение тиосульфата аммония
жидкофазным окислением смеси
сероводорода и аммиака

В ВНИИУСе разработан способ получения тиосульфата аммония в процессе очистки газов, содержащих сероводород, путем жидкофазного окисления смеси сероводорода и аммиака (в форме гидросульфида аммония) в среде диметилформамида или диметилацетамида в присутствии добавок аминов и элементарной серы.

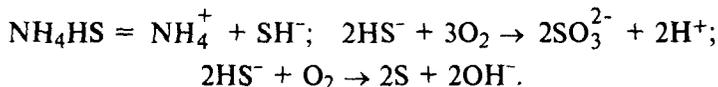
Процесс проводится в среде указанных выше катализаторов согласно следующей суммарной реакции:



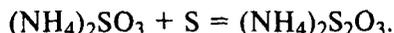
Реакция проходит в несколько стадий. Сначала образуется гидросульфид аммония:



Образующийся гидросульфид легко гидролизуется и, окисляясь кислородом, дает как элементарную серу, так и сульфат аммония по схеме



Образующаяся элементарная сера и сульфит-ион взаимодействуют с получением тиосульфат-иона по реакции



Изучена кинетика процесса окисления гидросульфида аммония до его тиосульфата в рабочем растворе диметилформамида и диметилацетамида при различных температурах (рис. 147, а) и при разных концентрациях кислорода в исходном воздухе (рис. 147, б). Вычисленная по углу наклона полученной прямолинейной зависимости (рис. 148) методом наименьших квадратов наблюдаемая энергия активации равна $E_n = 88798 \pm 2131$ Дж/моль, предэкспоненциальный множитель $A = 3,7 \cdot 10^{15}$ л/(моль · с). Расчетное уравнение для вычисления скорости реакции r будет иметь вид:

$$r = 3,7 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{88798}{RT}\right) [\text{NH}_4\text{SH}] \cdot [\text{O}_2], \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Наибольшее значение селективности в случае применения диметилформамида наблюдается в пределах температурных интервалов от 20 до 30 °С.

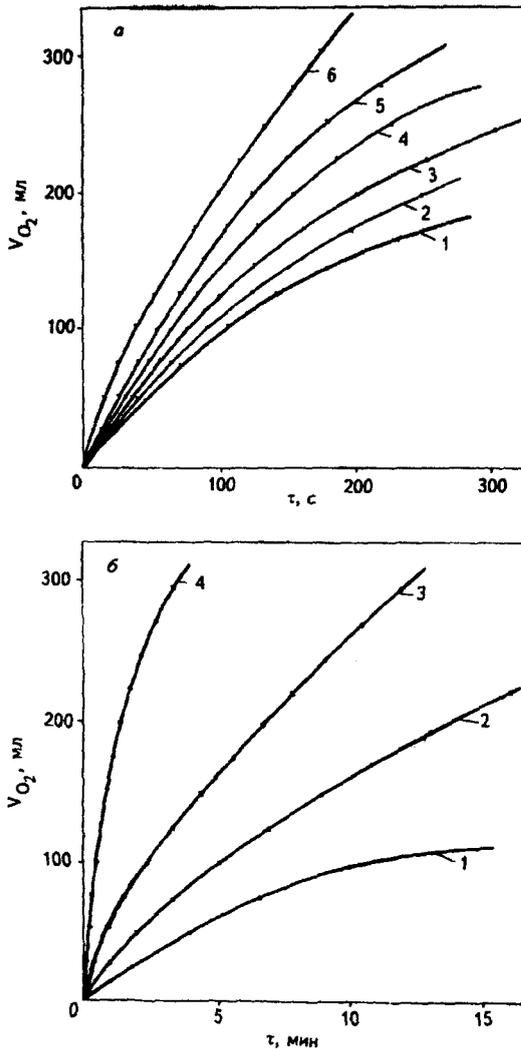


Рис. 147. Кинетические кривые процесса окисления гидросульфида аммония: а - при различных температурах (1 - 0 °С; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15; 5 - 20 и 6 - 25 °С); б - при различных значениях концентрации кислорода в газе-окислителе [1 - 23% (мас.); 2 - 45; 3 - 68; 4 - 100% (мас.)]

Технологическая схема получения тиосульфата аммония при жидкофазном окислительном процессе очистки сероводород- и аммиаксодержащих газов приведена на рис. 149. Согласно приведенной схеме, сероводородный газ с содержанием сероводорода 30-90% (мас.) и температурой 30-40 °С под давлением 0,15-

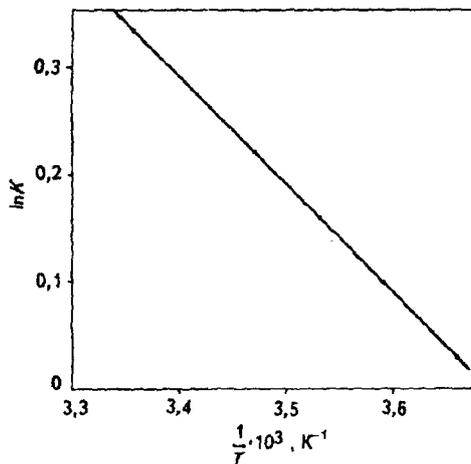


Рис. 148. Зависимость приведенной константы скорости реакции окисления гидросульфида аммония K от температуры в координатах Арениуса

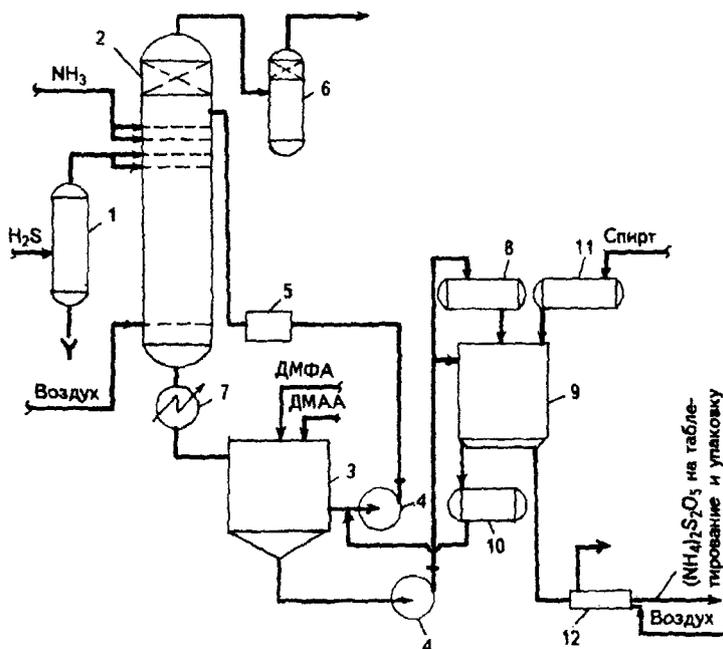
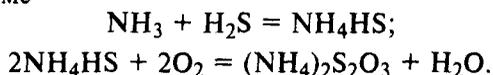


Рис. 149. Технологическая схема получения тиосульфата аммония при жидкофазном окислительном процессе гидросульфида аммония воздухом:

1 - сепаратор сероводорода; 2 - реактор; 3 - отстойник; 4 - насос; 5 - дозатор-холодильник; 6 - аппарат-каплеотбойник; 7 - холодильник; 8 - сборник суспензии; 9 - центрифуга; 10 - сборник маточных растворов; 11 - емкость-расходомер спирта; 12 - барабанная сушилка

0,17 МПа поступает в сепаратор 1 для очистки от капельной влаги, а оттуда – в среднюю часть реактора 2. Сюда же подают аммиак в количестве 1,00–1,05 моль на моль сероводорода, а в кубовую часть реактора – расчетное количество воздуха. Реактор представляет собой полу барабанную колонку, снабженную распределительными устройствами для равномерного распределения по сечению всех видов исходного сырья. Устройства представляют собой трубчатые коллекторы с отверстиями 10–12 мм. С целью предотвращения уноса жидкости в верхней части реактора имеется каплеотбойное устройство. В реактор 2 непрерывно из расходной емкости отстойника 3 насосами через дозатор 5 подают рабочий раствор – диметилформамид или диметилацетамид. В реакторе 2 при температуре 20–40 °С и избыточном давлении 0,05–0,07 МПа происходит реакция между сероводородом и аммиаком с одновременным каталитическим окислением образующегося гидросульфида до тиосульфата аммония по схеме



Выхлопные газы из реактора поступают в аппарат-каплеотбойник 6, а оттуда – в печь их дожигания.

Рабочий раствор с образовавшимся в реакторе 2 твердым тиосульфатом аммония выводится из нижней части реактора и, проходя через холодильник 7, направляется в отстойник 3, в котором тиосульфат отстаивается. Образующуюся в нижней части отстойника 3 суспензию тиосульфата аммония насосом 4 перекачивают в сборник 8, откуда она поступает в центрифугу 9. Осветленный в отстойнике 3 рабочий раствор через дозатор подают в реактор 2. Маточные растворы из центрифуг собираются в емкости 10, откуда также передаются в реактор 2. На центрифуге 9 производят отделение тиосульфата аммония от рабочего раствора и промывку кристаллов этиловым спиртом, поступающим из расходной емкости 10, откуда рабочий раствор насосом 4 перекачивают в реактор 2. По мере наполнения спирта в рабочем растворе последний периодически передают в ректификационную колонну, в которой производится отгонка части воды.

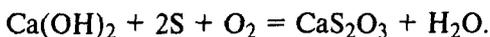
Промытые спиртом кристаллы тиосульфата аммония с содержанием до 1% спирта из центрифуги 9 передают в барабанную сушилку 12, после чего они поступают на таблетирование и упаковку. Пары спирта из барабанной сушилки конденсируются в конденсаторах.

Получение тиосульфата аммония путем обменных реакций

Способ основан на обменных реакциях между тиосульфатами металлов (обычно щелочноземельных металлов) и солями аммония. Один из примеров – получение чистого тиосульфата аммония путем обменной реакции между тиосульфатом кальция и карбонатом аммония:

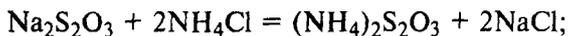


Тиосульфат кальция, в свою очередь, получают путем окисления смеси гашеной извести с элементарной серой:



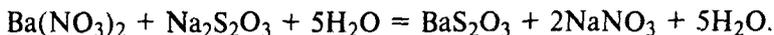
Образующиеся растворы тиосульфата аммония, содержащие до 38% основного вещества, путем фильтрации отделяют от карбоната кальция, упаривают под вакуумом и выделяют из них кристаллы. Кристаллы отделяют от маточных растворов на центрифугах и сушат их в вакуум-сушилках.

Существует также способ, основанный на обменных реакциях:

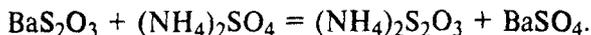


Однако целевой продукт не удается очистить полностью от примесей хлорида или сульфата аммония. При обменной реакции между расплавленным тиосульфатом натрия и хлоридом аммония при температуре 95–100 °С удается выделить кристаллический продукт, содержащий 65% хлорида аммония. Эксперименты с использованием методов упаривания, высаливания и кристаллизации также не дали положительных результатов.

Разработан способ получения тиосульфата аммония в две стадии. На первой стадии протекает реакция



Образующийся тиосульфат бария путем фильтрации отделяют от раствора, промывают чистой водой от остатков нитрата натрия и на второй стадии подвергают воздействию водных растворов сульфата аммония:



Осадок сульфата бария отделяют на фильтре, а из образующихся растворов описанными технологическими приемами получают безводный тиосульфат аммония.

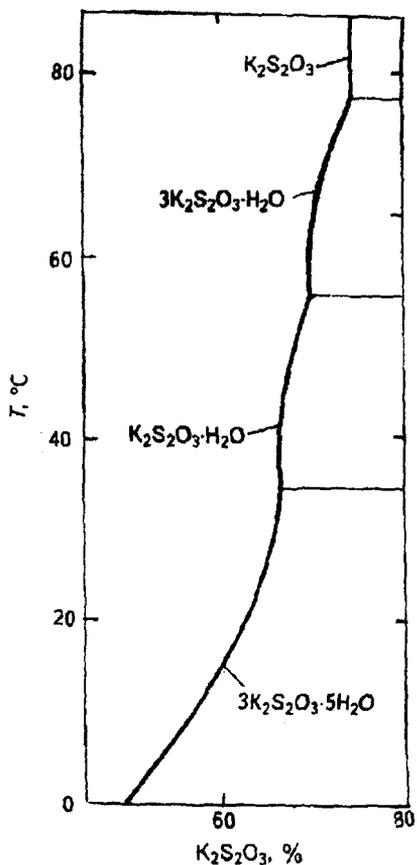


Рис. 150. Растворимость тиосульфата калия в воде при различных температурах

2.4.3. Тиосульфаты некоторых металлов

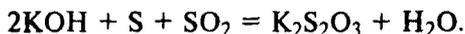
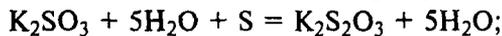
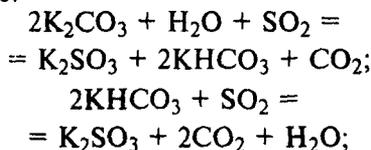
Из других тиосульфатов в промышленности в различных целях применяются тиосульфат калия, бария, кальция, магния и стронция.

2.4.3.1. Тиосульфат калия

Тиосульфат калия существует в виде кристаллов с молекулами воды $K_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Растворимость тиосульфата калия в воде приведена на рис. 150.

Способы получения тиосульфата калия идентичны способам получения тиосульфата натрия. Исходными соединениями являются KOH , K_2CO_3 , SO_2 и S .

Процесс протекает по схеме:



2.4.3.2. Тиосульфат бария

Тиосульфат бария существует в виде бесцветных кристаллов ромбической формы с одной молекулой кристаллизационной воды плотностью $3,5 \text{ г/см}^3$. Растворимость в воде в пределах $0-60^\circ\text{C}$ описывается уравнением

$$c = 0,16 + 0,004T,$$

где T — температура.

Кристаллический тиосульфат при нагревании до 91°C плавится и переходит в безводное состояние (рис. 151). В интервале

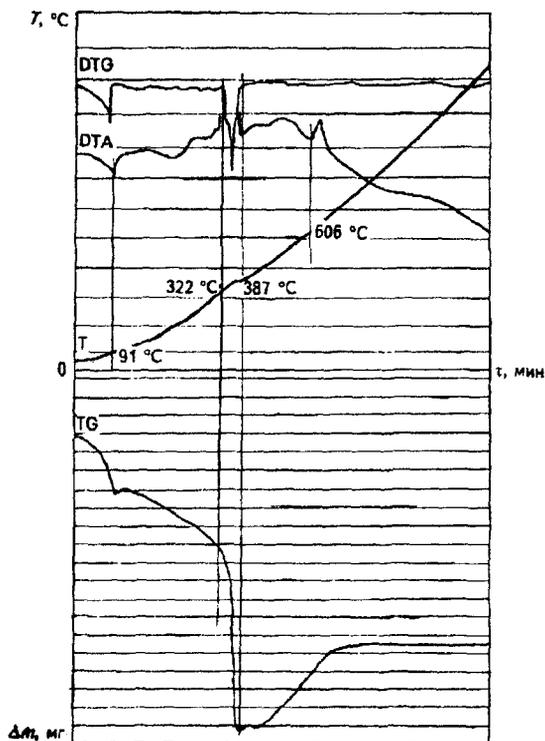
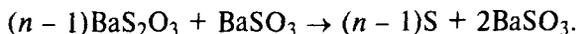


Рис. 151. Дериватограмма $\text{Ba}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

91–322 °C тиосульфат бария частично разлагается с **выделением** диоксида серы:



Экзотермический эффект в температурном интервале 322–387 °C соответствует взрывному выделению оставшегося количества элементарной серы из состава BaS_2O_3 :



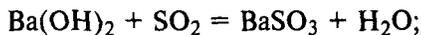
Выделяющаяся при этом элементарная сера сгорает, а при достижении температуры 387 °C оставшийся сульфит бария начинает окисляться кислородом воздуха. Процесс окисления протекает по формуле



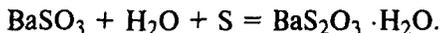
и заканчивается при 638 °C. Имеющийся экзотермический пик показывает на существование и разложение комплексного соединения типа $x\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot y\text{BaSO}_3 \cdot z\text{BaSO}_4$ при указанной темпе-

ратуре и полный переход подобного соединения в сульфат бария.

Тиосульфат бария получают непосредственно из барийсодержащего сырья – карбоната или гидроксида бария – по схеме

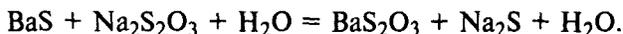
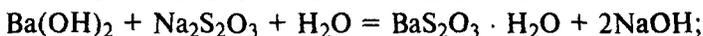
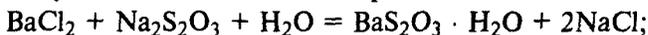


образующаяся водная суспензия сульфита бария взаимодействует с серой:



Затем $\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сушат.

Существуют способы обменного разложения:



Затем BaS_2O_3 отделяют от NaCl , NaOH и Na_2S путем фильтрации, промывают водой, фильтруют и сушат.

2.4.3.3. Тиосульфат магния

Растворимость тиосульфата магния в воде в зависимости от температуры приведена на рис. 152.

Тиосульфат магния получают по схеме

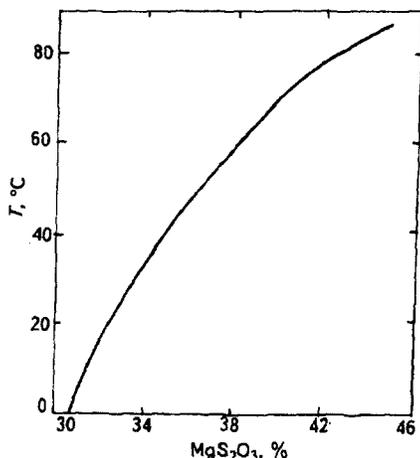
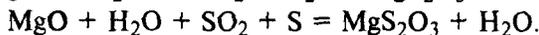
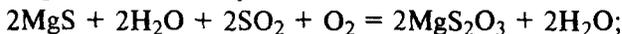


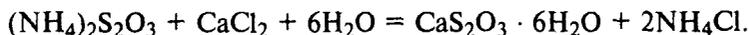
Рис. 152. Растворимость тиосульфата магния в воде при различных температурах

2.4.3.4. Тиосульфат кальция

Тиосульфат кальция из водных растворов кристаллизуется в бесцветные триклинные кристаллы с шестью молекулами кристаллизационной воды — $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Плотность — $1,872 \text{ г/см}^3$. Растворимость в воде при различных температурах показана на рис. 153.

Способы получения тиосульфата кальция идентичны способам получения тиосульфатов бария и магния.

Более чистая продукция получается путем обменного разложения в водной среде по схеме



Осаждаемые кристаллы тиосульфата кальция отделяют от маточных растворов (NH_4Cl) путем фильтрации, отмывают конденсатом или дистиллированной водой и сушат.

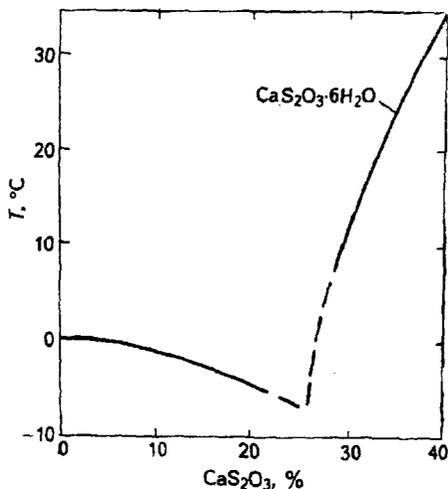


Рис. 153. Растворимость тиосульфата кальция в воде при различных температурах

2.4.3.5. Тиосульфат стронция

Тиосульфат стронция кристаллизуется из водных растворов в виде бесцветных моноклинных игольчатых кристаллов с пятью молекулами кристаллизационной воды плотностью $2,17 \text{ г/см}^3$. Нерастворим в спирте. При нагревании до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ теряет четыре молекулы кристаллизационной воды и переходит в моногидрат тиосульфата стронция $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ плотностью $2,916 \text{ г/см}^3$.

Растворимость в воде при различных температурах приведена на рис. 154.

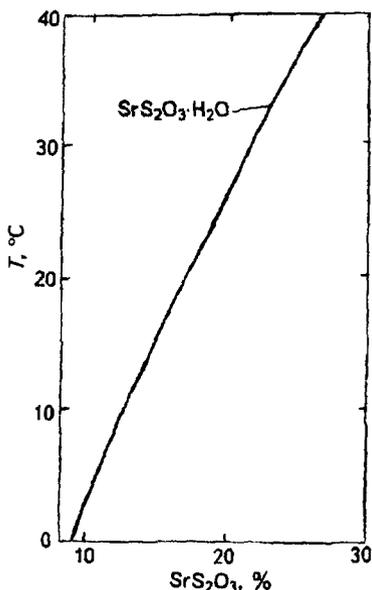


Рис. 154. Растворимость тиосульфата стронция в воде при различных температурах

Способы получения идентичны способам получения тиосульфата кальция и бария.

Глава 2.5

ДИТИОНИТ НАТРИЯ

2.5.1. Свойства дитионита натрия

Дитионит натрия – соль дитионистой кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ существует в виде кристаллов двух типов – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дитионит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ кристаллизуется из водных растворов при температуре 52°C в виде моноклинных кристаллов белого цвета плотностью $2,3\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$. При температурах выше 52°C образуются бесцветные кристаллы игольчатой формы.

Диаграмма растворимости дитионита натрия приведена на рис. 155. При температуре $4,6^\circ\text{C}$ образуется смесь $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + лед, содержащая 16% основного вещества, а при 52°C – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (21,8% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

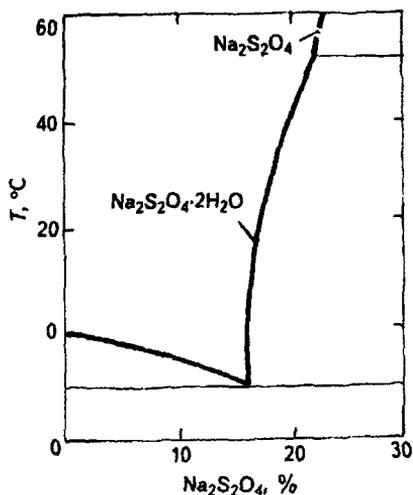


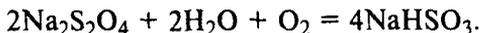
Рис. 155. Растворимость дитионита натрия в воде при различных температурах

Дитионит натрия нерастворим в этаноле, но растворим в его водных растворах (табл. 8).

Дитионит натрия растворяется также и в щелочах. Данные о растворимости при 20 °С приведены ниже:

c_{NaOH} , % (мас.)	0	1	2,5	5	10	20	30	40
$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}$, г/л	274,0	194,8	166,3	133,1	87,4	31,1	5,2	1,5

Дитионит натрия сохраняется лишь в тщательно высушенном состоянии. В присутствии воды он бурно реагирует с кислородом воздуха, образуя гидросульфит натрия:



При нагревании с водой происходит диспропорционирование (один дитионит-ион восстанавливается до тиосульфата, а вто-

Таблица 8. Растворимость $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в растворах $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ трех различных концентраций

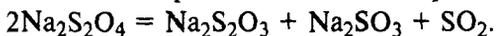
20% (об.)		40% (об.)		50% (об.)	
T , °С	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, г/100 мл	T , °С	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, г/100 мл	T , °С	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, г/100 мл
0,5	4,71	0,5	1,82	—	—
11,0	6,07	11,0	2,56	—	—
21,0	7,83	20,0	3,41	—	—
31,2	9,87	30,4	3,74*	31,0	1,03
40,5	11,66	41,0	4,60	40,0	1,22*

* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ разлагается с образованием NaHSO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, количество которых возрастает с ростом температуры.

рой – окисляется до гидросульфита):

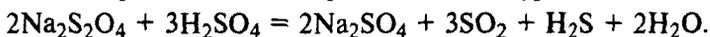


Выше 190 °С дитионит разлагается даже в среде азота:

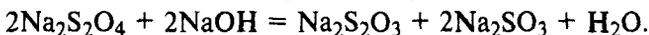


Разложение на воздухе происходит по достижении температуры 135 °С.

В кислых средах дитионит разлагается по уравнению



С щелочами дитионит натрия реагирует по схеме



При большом избытке щелочи процесс протекает так:



Водные растворы дитионита натрия с повышением температуры нестабильны. Разложение идет с образованием сульфита и тиосульфата натрия. Для увеличения стабильности применяют ингибиторы – Na_3PO_4 , Na_2SiO_3 , пирагаллол и др.

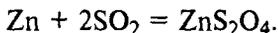
2.5.2. Способы получения дитионита натрия

Существующие способы получения дитионита натрия основаны на восстановлении диоксида серы в водных растворах. Восстановителями обычно служат цинк, алюминий, железо, амальгамы металлов, муравьиная кислота и формиат натрия и др.

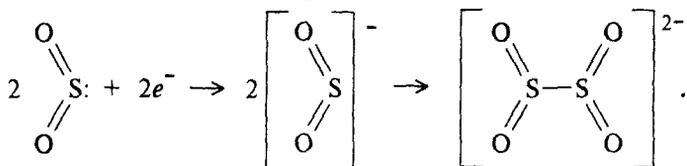
В мировой практике в настоящее время применяются три способа: цинковый, формиатный и электрохимический.

2.5.2.1. Цинковый способ

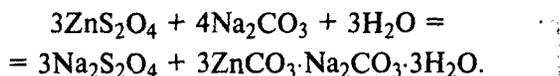
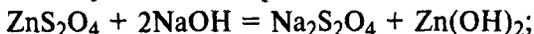
Первой стадией цинкового способа является получение цинковой соли дитионистой кислоты восстановлением диоксида серы металлическим цинком в водных растворах:



В данной реакции каждая молекула диоксида серы приобретает один электрон, полученный от цинка, который превращается в ион Zn^{2+} . Полагают, что образуется промежуточный ион SO_2^- с неспаренным электроном, который становится устойчивым в процессе димеризации:



Образующийся дитионит цинка вступает в реакцию обмена с гидроксидом или карбонатом натрия по схеме



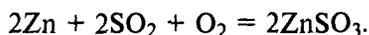
Как видно из приведенных реакций, использование для обычного процесса карбоната натрия приводит к образованию двойной соли $3\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, приводящему к повышенным расходам исходного сырья.

Для проведения обменной реакции применяют суспензии исходной цинковой пыли с водой, соблюдая соотношение $\text{Zn}:\text{H}_2\text{O} = 1:(5+6)$. Это обеспечивает получение водных растворов дитионита натрия с оптимальной концентрацией 220–280 г/л.

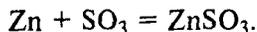
Обменная реакция протекает с выделением значительного количества тепла (около 4186 кДж/кг).

Параллельно с основными протекают побочные реакции.

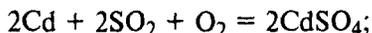
В присутствии кислорода цинк взаимодействует с диоксидом серы с образованием сульфита цинка:



Присутствие триоксида серы в исходном газе также приводит к образованию сульфита цинка:



Диоксид серы реагирует также с содержащимися в исходном цинке металлами и их оксидами, в частности с кадмием, свинцом и др., по схеме



Поэтому исходный цинк должен содержать не менее 95% активного цинка, не более 5% оксида цинка и 0,05% тяжелых металлов. В производстве контролируется и дисперсность исходного цинка.

Согласно приведенной на рис. 156 технологической схеме, цинковая пыль из бункера 1 через дозатор 2 поступает в первый каскадный реактор 3, в который дозируется необходимое для реакции количество воды. При постоянном перемешивании цинковой суспензии в реактор постоянно подают диоксид серы. Процесс проводят в температурном интервале 30–40 °С, так как выше 40 °С возможен процесс разложения образующегося дитионита цинка:



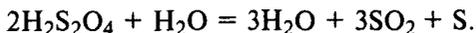
Для регулирования температурного режима реактор снабжен водяной рубашкой.

Во втором реакторе каскада поддерживают температуру реакционной массы 25–30 °С.

Избыток диоксида серы в реакторах не допускается, так как возможно протекание следующей реакции:

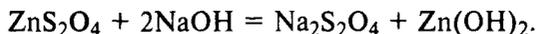


Образующаяся дитионистая кислота в кислой среде очень быстро разлагается с выделением диоксида серы и элементарной серы:



Элементарная сера окрашивает растворы в желто-оранжевый цвет, а сернистая кислота ($\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$) повышает кислотность растворов и приводит к процессу разложения дитионита цинка. Поэтому в конце процесса, а именно во втором реакторе каскада, подачу в систему SO_2 уменьшают. Во избежание побочных процессов образования в системе сульфита, тиосульфата, гидросульфитов цинка процесс обменной реакции проводят при избытке щелочи в пределах 15–20 г/л NaOH .

Реакционную смесь, состоящую из ZnS_2O_4 , избыточного количества NaOH и H_2O , а также примесей, образованных побочными реакциями, из второго каскадного реактора перекачивают в другой каскад реакторов, в котором происходит обменная реакция дитионита цинка с гидроксидом натрия:



Обменную реакцию проводят при температуре не выше 45–50 °С с непрерывным перемешиванием реакционной массы, так как выше 52 °С образуется дигидрат дитионита натрия. Поскольку указанная реакция экзотермична, реактор охлаждают холодной водой. Образующаяся смесь поступает во второй реактор каскада. Продолжительность реакции – 10–15 мин.

Процесс проводят при непрерывной подаче дитионита цинка и гидроксида натрия. Это уменьшает процесс разложения образующегося дитионита натрия и позволяет получать быстро фильтрующийся осадок гидроксида цинка.

Суспензия из последнего реактора каскада непрерывно поступает на фильтрацию в фильтрах типа ФПАКМ. При образовании хорошо фильтруемого осадка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ процесс фильтрации можно проводить и на барабанных вакуум-фильтрах типа БОК. Осадок промывают второй промывочной водой от предыдущей операции (эта вода содержит до 5 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), а затем – свежей водой с температурой до 40 °С. Полученную пер-

Таблица 9. Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

Жидкая фаза, % (мас.)								Твердая фаза
40 °C		46 °C		58 °C		65 °C		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	NaCl	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	NaCl	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	NaCl	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	NaCl	
0	25,40	0	25,89	0	26,65	0	27,03	NaCl
0,85	23,31	0,78	23,61	0,83	23,72	1,47	24,56	То же
1,97	22,54	2,32	22,89	2,66	22,98	1,85	23,75	"
2,47	22,45	2,68	22,35	2,97	22,34	3,30	22,31	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$
2,25	21,17	4,15	17,79	3,76	19,70	3,95	19,67	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
3,14	19,47	5,74	16,66	5,43	16,28	6,29	16,22	То же
4,17	18,18	7,38	13,39	7,89	12,70	10,43	11,00	"
4,82	17,37	8,74	12,37	10,80	9,40	13,36	8,15	"
5,51	16,16	-	-	16,85	3,83	18,84	2,99	"
5,84	15,66	8,44	11,67	18,51	2,57	-	-	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5,73	13,83	10,87	7,83	18,50	1,98	-	-	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7,02	11,63	12,73	6,06	19,12	1,65	-	-	То же
9,96	7,95	14,85	3,85	19,47	1,22	-	-	"
13,39	3,87	16,42	1,98	-	-	-	-	"
-	-	17,83	1,06	-	-	-	-	"
-	-	18,59	0,61	-	-	-	-	"
20,0	0	21,23	0	23,38	0	24,19	0	"

вую промывную воду с содержанием 10–40 г/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в смеси с фильтратом передают на процесс высаливания дитионита натрия. В промывочных растворах поддерживают $\text{pH} = 9 \div 9,5$.

Отфильтрованные растворы дитионита натрия направляют в реактор высаливания кристаллов 9 хлоридом натрия, поступающим в реактор из бункера 8 через дозаторы 2. Одновременно в реактор поступают маточные растворы из центрифуги 13, а также (при необходимости) растворы гидроксида натрия. Реактор 9 снабжен мешалкой. В реактор 9 кроме свежих отфильтрованных растворов дитионита натрия подают растворы гидроксида натрия до избыточного его содержания 50–55 г/л, все маточные растворы из центрифуги 13 и хлорид натрия в расчете 28–30 кг NaCl на 100 л раствора дитионита натрия. В табл. 9 приводятся данные о растворимости в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$.

Процесс проводят при температуре 40–45 °C. В этом интервале температур NaCl хорошо растворяется, а кристаллы дитионита натрия получают требуемого размера. Процесс проводят в течение 15–20 мин, а затем реакционную массу охлаждают до 10–15 °C.

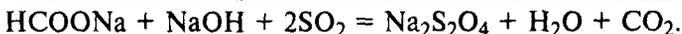
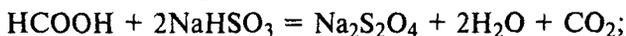
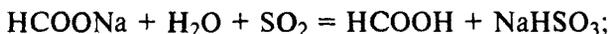
Образующиеся кристаллы дигидрата дитионита натрия отделяют от раствора путем отстаивания в течение 1 ч. Осветленные растворы NaCl, содержащие некоторое количество серосодер-

жащих примесей (Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 и др.) декантируют и направляют на переработку. Кристаллы целевого продукта обезвреживают в щелочной среде при $54\text{--}60^\circ\text{C}$. По окончании удаления кристаллизационной воды суспензию направляют в центрифугу 15. После отжима кристаллов их с целью удаления остаточной влаги промывают этанолом в две стадии: на первой стадии – 80%-м, на второй – 96%-м этанолом. Промытые спиртом кристаллы безводного дитионита натрия направляются в вакуум-сушилку 14 или в трубу-сушилку. Сушка производится в атмосфере азота. Образующиеся в процессе центрифугирования маточные растворы поступают в сборник, откуда по мере необходимости – в реактор 9 высаливания дитионита натрия. Водные растворы этанола направляются в отделение ректификации.

Сухой целевой продукт из печи собирается в бункер-сборнике 15, после чего подвергается просеиванию на грохоте 16 и поступает в аппарат стабилизации и стандартизации 17, в котором к продукту добавляют расчетное количество карбоната и хлорида натрия. После смесителя стандартный целевой продукт фасуется в металлические барабаны, которые вкладывают в фанерные барабаны.

2.5.2.2. *Формиатный способ*

Способ основан на взаимодействии диоксида серы, гидроксида натрия и формиата натрия в среде спирта по следующей схеме:



В качестве спиртов можно применять метанол, этанол и пропанол. Вместо гидроксида натрия можно использовать и карбонат натрия или же вести процесс по уравнению



При всех вариантах процесс проводится в среде спирта. Согласно используемой в промышленности технологической схеме (рис. 157), в реакторе 1 получают 100%-й диоксид серы, который поступает в реактор 2 с мешалкой, заполненный в определенных соотношениях метанолом, водными растворами гидроксида натрия и формиата натрия. Процесс поглощения проводят при перемешивании реакционной массы, поддерживая рН растворов равным 4–5 и температуру $60\text{--}90^\circ\text{C}$. Выделяющийся в

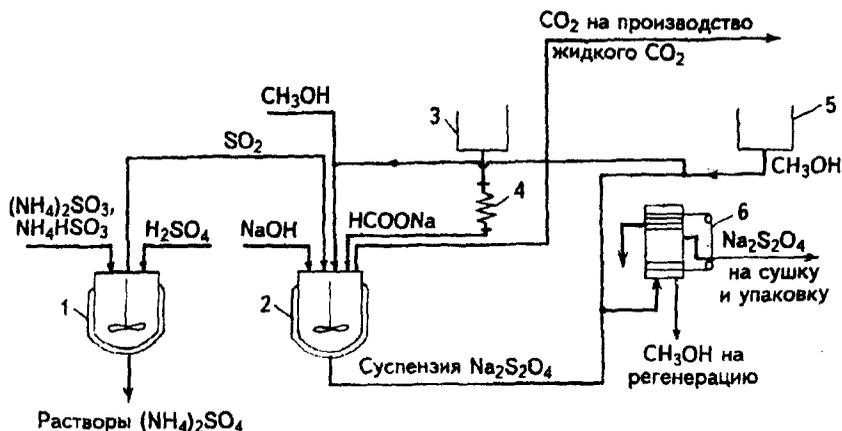


Рис. 157. Технологическая схема получения дитионита натрия формиатным способом:

1 - аппарат для получения 100%-го диоксида серы; 2 - реактор; 3 - аппарат для приготовления водно-спиртового раствора формиата натрия; 4 - дозатор; 5 - сборник метанола; 6 - фильтр

процессе реакции диоксид углерода передается на производство жидкого продукта, а образующаяся суспензия дитионита натрия - на фильтрацию в фильтр-прессы типа ФПАКМ. После отжима продукта от воды его промывают метанолом. Выгружаемый из фильтра не содержащий влаги продукт направляют на сушку в атмосфере азота, классификацию и упаковку, как это было показано на рис. 156.

2.5.2.3. Электрохимический способ

Способ сводится к восстановлению диоксида серы ионами натрия на катоде при электролизе растворов хлорида натрия. Дитионит натрия в виде растворов или суспензии образуется в катодном пространстве. В качестве электролита можно использовать и 20%-й водный раствор гидроксида натрия.

В процессе применяется диафрагменный электролизер с графитовым анодом; в качестве материала для катода используется титановая губка. Электролиз насыщенного раствора хлорида натрия проводят при температуре 5-10 °С. Через поры катода пропускают 100%-й диоксид серы. Образующийся дитионит натрия в виде дигидрата выпадает в осадок и выводится из системы. Кристаллы фильтруют, промывают спиртом, дегидратируют и сушат, как описано выше.

Фильтрат после отделения кристаллов, содержащий хлорид натрия с примесями сульфитных солей, обрабатывают соляной

кислотой. Выделяющийся при этом диоксид серы возвращают в начало процесса.

Растворы хлорида натрия подвергают упариванию, фильтруют, донасыщают твердым хлоридом натрия до необходимой концентрации и также возвращают в процесс электролиза.

Попутный продукт – хлор – направляют на внутризаводское потребление или им в качестве товарного продукта заполняют баллоны.

Глава 2.6

РОНГАЛИТ

2.6.1. Свойства ронгалита

Формальдегидсульфоксилат натрия $\text{HOCH}_2\text{OSONa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является формальдегидным производным гипотетической сульфокислоты $\text{S}(\text{OH})_2$. Из водных растворов кристаллизуется с двумя молекулами кристаллизационной воды. В 1 л холодной воды растворяется 500 г ронгалита. Нерастворим в органических растворителях. Нейтральный водный раствор устойчив даже при нагревании, но чрезвычайно чувствителен к кислотам.

Ронгалит плавится при 63 °С, теряет свою кристаллизационную воду при 120 °С, а выше этой температуры разлагается с выделением SO_2 и CH_2O . В разбавленных водных растворах ронгалит разлагается быстрее, чем в концентрированных.

Давление водяного пара над двуводным ронгалитом рассчитывают по приближенной формуле:

$$\lg P = (8,26 - 2125/T) \cdot 133,3 \text{ (Па)}.$$

Ронгалит как сильный восстановитель применяется для отделки шерстяных тканей, обработки сахара, жиров, мыла и т. д. В текстильной промышленности применяется для получения узоров на тканях путем восстановительных вытравок, так как он обесцвечивает почти все красители, не разрушая при этом волокна. Это особенно ценно для хранения хлопчатобумажных тканей. Применяется также для получения неосальварсана.

Под ронгалитом в производстве часто подразумевают не только чистый ронгалит, но и различные восстановительные смеси на его основе.

2.6.2. Получение ронгалита

Сырьем для получения ронгалита является формальдегид, дитионит цинка, цинковая пыль и гидроксид натрия.

Согласно технологической схеме, приведенной на рис. 158, в реакторе 1 приготавливают 30%-й раствор формальдегида и вно-

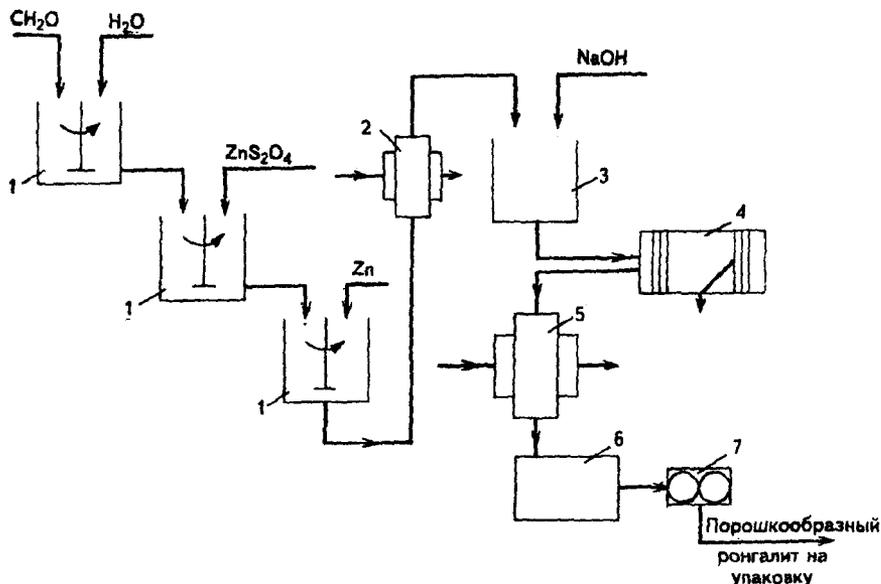
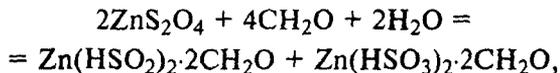


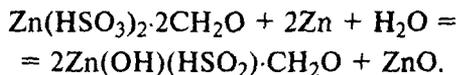
Рис. 158. Технологическая схема получения ронгалита:

1 - реакторы; 2 - холодильник; 3 - нейтрализатор; 4 - фильтр; 5 - выпарной аппарат; 6 - формовочная емкость; 7 - мельница

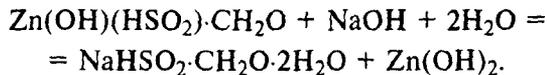
сят 33%-й раствор дитионита цинка. После смешения исходных реагентов, в процессе которого протекает реакция между ними по схеме



в смесь вводят расчетное количество цинковой пыли. При этом повышается температура смеси до 80 °С и протекает реакция



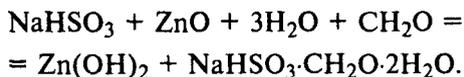
После перемешивания смеси в течение 1–2 ч и повышения температуры до 95 °С ее охлаждают до 50 °С и добавляют 25%-й раствор гидроксида натрия. При этом происходит следующая реакция:



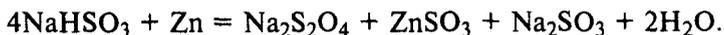
Раствор ронгалита освобождают от гидроксида цинка путем фильтрации. Чистые растворы упаривают, а полученный рас-

плавленый ронгалит разливают в формы. После остывания твердый продукт размалывают до порошкообразного состояния. Степень чистоты полученного ронгалита достигает 90%.

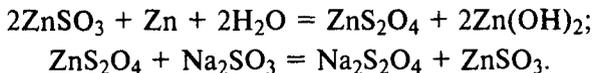
Разработан и применяется в производстве другой способ получения ронгалита. Способ основан на реакции гидросульфита натрия с оксидом цинка в присутствии формалина по схеме



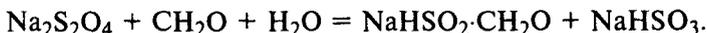
На первой стадии процесса между гидросульфитом натрия и цинковой пылью протекает следующая реакция:



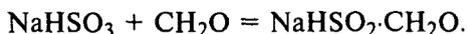
Одновременно с этой реакцией частично происходят следующие:



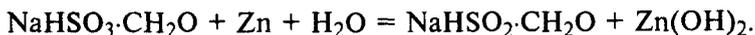
Дитионит натрия взаимодействует с формалином с образованием ронгалита:



Образующийся гидросульфит натрия взаимодействует с цинком, но часть его соединяется с формалином:



После внесения формалина реакционную массу нагревают в течение 40–60 мин при температуре 90–100 °С в присутствии поверхностно-активных веществ (ОП-7 или ОП-10). При этом гидросульфит – формальдегид восстанавливается до ронгалита по реакции



По окончании реакции массу охлаждают до 50–60 °С.

В разбавленных растворах ронгалит неустойчив, поэтому их подщелачивают до избыточного содержания NaOH 0,2–0,5%.

Разделение образующейся суспензии производят на барабанных вакуум-фильтрах. Образующуюся при этом пасту направляют в репульпатор, а оттуда – на второй барабанный вакуум-фильтр.

Полученные с барабанных вакуум-фильтров растворы перемешивают и направляют в отстойники Дорра для дополнительного осаждения гидроксида цинка. Отстойные растворы через 3–4 ч фильтруют на фильтрах типа ФПАКМ.

Гидроксид цинка из второго вакуум-фильтра направляют на переработку.

Растворы ронгалита после фильтрации упаривают при температуре не выше 75 °С. Процесс ведут в вакууме до концентрации растворов 40–45% основного вещества. Упаренные растворы ронгалита направляют во вращающийся барабанный кристаллизатор, охлаждаемый изнутри водой. Охлажденный и прилипший к поверхности барабана целевой продукт срезается ножом. Чешуйчатый продукт подвергается дополнительному охлаждению воздухом на ленточном транспортере. Целевой продукт упаковывают в четырехслойные битуминированные бумажные мешки, снабженные изнутри полиэтиленовым вкладышем.

На производство 1 т ронгалита расходуется: 770,6 кг цинкового порошка, 2065,2 кг 22,5%-го NaHSO_3 , 589,2 кг 37%-го формалина и 9 кг 100%-го NaOH .

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИДНОГО РЯДА

К солям сульфидного ряда относятся производные сульфида и полисульфида водорода – гидросульфиды, сульфиды и полисульфиды. Они широко распространены в природе, являются ценным сырьем для производства серной кислоты и цветных металлов. Область применения их очень широка: в кожевенной, целлюлозной промышленности, в производстве красителей, люминофоров, огнеупоров и радиотехнике, а также в сельском хозяйстве и медицине.

В данном разделе описываются сульфиды, гидросульфиды и полисульфиды различных металлов и неметаллов, рассматривается производство сульфида натрия, а также элементной серы как одного из видов сырья в производстве полисульфидов.

Глава 3.1

ЭЛЕМЕНТНАЯ СЕРА

3.1.1. Свойства и применение серы

Сера – элемент VI группы Периодической системы, атомный номер 16, атомная масса 32,066. Конфигурация внешней электронной оболочки атома $3s^23p^4$. Наиболее характерные степени окисления -2 , $+4$, $+6$. Энергии ионизации при последовательном переходе от S^0 к S^{6+} равны соответственно 10,3601; 23,35; 34,8; 47,29; 72,5 и 88,0 эВ. Атомный радиус 0,104 нм.

Основной характеристикой атома серы, существенно определяющей особенности процессов образования, типы химической связи и физико-химические свойства сульфидных фаз, является его акцепторная способность, вызванная стремлением к достройке оболочки до конфигурации s^2p^6 , присущей инертным газам и отвечающей минимальной энергии. Эта особенность атома серы обуславливает значительную долю ионной связи $Me-S$ во многих сульфидах, а также образование атомами серы ковалентносвязанных групп S_n , что, в частности, определяет склонность к образованию полисульфидных фаз.

Сера – довольно распространенный элемент, среднее содержание ее в земной коре 0,05% по массе, в воде морей и океанов – 0,09%. Она встречается в виде самородной серы, пирита FeS_2 , антимонита Sb_2S_3 , галенита PbS , киновари HgS , сфалерита и вюрцита ZnS , ковелина CuS , аринтита Ag_2S , барита BaSO_4 , ангидрита CaSO_4 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, сера присутствует в виде соединений в углях, сланцах, нефти, природных газах. В природе сера встречается в виде четырех изотопов: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S .

Серу добывают более чем в 50 странах мира. Чаще ее производят в элементарном виде. Около половины элементарной серы производят из самородных руд, остальную часть – из газов переработки нефти, сульфитных руд и природных серосодержащих газов. Основными производителями серы являются США, Канада, Польша, Мексика, Ирак и Франция. Серу вырабатывают на Ченур-Кояшском серном руднике в Крыму, на Каракумских серных заводах, на руднике Шор-Су, на Куйбышевском и Гаурдакском серных предприятиях. Огромные залежи серы открыты в Предкарпатском сероносном бассейне. Намечается развитие сероносного района Курильских островов и Камчатки.

Элементарная сера обладает способностью образовывать большое число различных аллотропных модификаций. Это объясняется высокой способностью атомов серы соединяться друг с другом с образованием кольцевых или цепных молекул. Наиболее стабильной до температуры $95,39^\circ\text{C}$ является ромбическая α -S. Элементарная ячейка ее кристаллов состоит из 16 молекул циклооктосеры S_8 . Природная сера практически полностью состоит из α -серы. Выше $95,39^\circ\text{C}$ ромбическая α -сера переходит в моноклинную β -модификацию S. Элементарная ячейка кристаллов β -серы состоит из шести молекул S_8 . Как и все кристаллы моноклинной сингонии, кристаллы β -серы растут преимущественно в одном направлении и имеют игольчатую форму. Третьей кристаллической модификацией циклооктасеры является моноклинная γ -сера. Ее элементарная ячейка состоит из четырех молекул S_8 .

На рис. 159 изображены различные структурные модификации серы S_7 , S_8 , S_{10} и S_{12} . Известно, что кристаллическая структура α - и β -S построена из неплоских восьмичленных циклических молекул в виде короны и отличается взаимной ориентацией этих молекул в кристаллической решетке. Длина связи в молекуле составляет 0,25 нм, валентный угол – 108° .

Сера легко образует циклические молекулы с разным числом атомов n . Для циклических молекул найдены следующие значе-

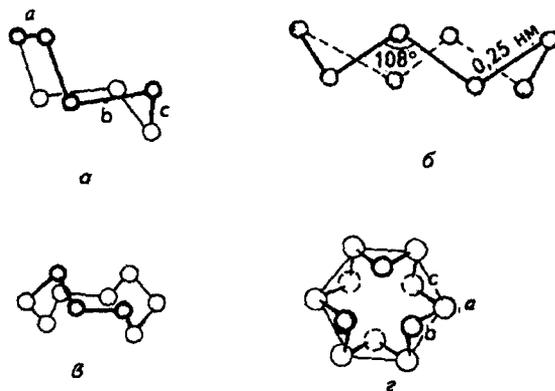


Рис. 159. Различные структурные модификации серы:
 а - S₇; б - ромбическая S₈; в - S₁₀; г - S₁₂

ния энергии связи S—S:

n	4	5	6	7	8	9	10	11
E, кДж/моль	207,9	238,2	257,3	255,9	262,0	259,5	256,7	259

В настоящее время получены метастабильные модификации от S₆ до S₂₀. Свойства различных аллотропных форм серы приведены в табл. 10.

При быстром охлаждении бензольного раствора серы получается так называемая “перламутровая сера”, содержащаяся в струк-

Таблица 10. Свойства различных аллотропных форм серы

Показатель	S ₆	S ₇	α-S ₈	β-S ₈	γ-S ₈	S ₁₂	S ₁₈	S ₂₀	S _∞
Сингония	Ромбич.	—	Ромбич.	Моноклин.	—	Ромбич.	—	Ромбич.	—
Цвет	Оранжево-красн.	Желт.	Желт.	Желт.	Светло-желт.	Бледно-желт.	Желт.	Бледно-желт.	Желт.
Плотность, г/см ³	2,209	2,090	2,069	1,940	2,036	2,190	2,090	2,016	2,010
T _{пл} , °C	50–60	39	112,8	119,3	106–120	148	128	124	104
ΔH [°] _{обр} , кДж/моль	6,3	—	0	0,0708	—	—	—	—	—
S [°] ₂₉₈ , Дж/(моль × К)	29,3	—	31,91	32,58	—	—	—	—	—

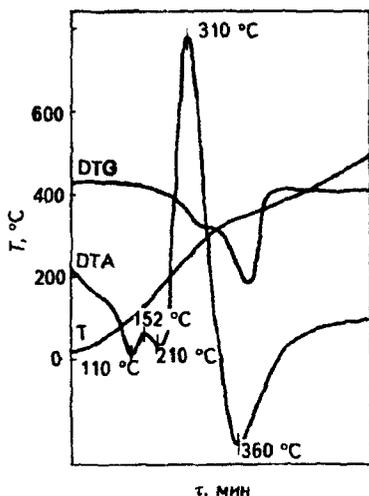


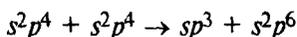
Рис. 160. Дериватограмма элементарной серы

туре цикла S_8 , отличающаяся по конфигурации от молекул α - и β -серы S_8 . Известна ромбоэдрическая сера, образованная молекулами S_6 (конфигурация в виде кресла) с расстоянием $S-S$, равным $2,06 \text{ \AA}$, и валентным углом 102° .

В высокосимметричной молекуле S_{12} (длина связи $S-S$ $2,05 \text{ \AA}$, валентный угол $106,5^\circ$) шесть атомов кольца (a) компланарны, три атома (b) лежат выше, а три (c) —

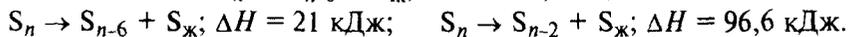
ниже плоскости шестиугольника.

Все промежуточные формы S_n ($n = 3 \div 20$) переходят в ромбическую модификацию циклооктасеры через стадию полимерной серы. Образование полимерных групп S_n возможно в результате приобретения одним атомом серы конфигурации s^2p^6 , а другим — sp^3 :



с непрерывным обменом конфигурациями между атомами и осуществлением связи между ними парой переходящих от атома к атому электронов.

При нагревании выше 120°C (рис. 160) сера переходит в жидкое состояние. При $159,4^\circ \text{C}$ она имеет наименьшую вязкость. При $159,4^\circ \text{C}$ скачкообразно происходит полимеризация и циклические молекулы превращаются в полимерные цепи. Вязкость резко увеличивается от $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$ (при 155°C) до $93,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (при 187°C). Длина цепочки полимера доходит до 10^6 атомов серы. Повышение вязкости происходит из-за возрастания длины цепи полимера. При 187°C расплав темно-коричневого цвета практически нетекуч. При нагревании выше 187°C цепи разрываются, укорачиваются, и жидкость вновь становится подвижной. Полимер серы разлагается с соответствующим изменением энтальпии:



Поскольку расплав содержит преимущественно молекулы S_8 , можно говорить о выделении большого количества тепла при

Рис. 161. Диаграмма состояния элементной серы в координатах давление – температура

разложению полимера, которое приводит к “взрыву” внутри капли серы и выбросу горячих паров серы, что отмечается на дериватограмме нагревания серы значительным экзотермическим эффектом. Расплавы элементной серы содержат практически все аллотропные формы. Ниже приведен усредненный состав серы (в %) при различных температурах:

$T, ^\circ\text{C}$	$\mu\text{-S}$	$\pi\text{-S}$	$\lambda\text{-S (S}_8\text{)}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\mu\text{-S}$	$\pi\text{-S}$	$\lambda\text{-S (S}_8\text{)}$
120	0,1	3,6	96,3	190	28,6	6,3	65,1
140	1,3	5,0	93,7	220	32,2	5,3	62,7
170	13,3	5,8	80,9	445	36,9	4,0	59,1



Диаграмма состояния серы представлена на рис. 161.

Расплав серы вблизи тройной точки H состоит в основном из восьмиатомных циклических коронобразных молекул $\lambda\text{-S}$, природа которой окончательно не установлена. Согласно Кребсу $\pi\text{-S}$ – смесь циклических молекул с числом атомов от 6 до 12.

В расплаве серы протекает обратимая реакция взаимоперехода аллотропных форм серы $\lambda\text{-S} \rightleftharpoons \pi\text{-S}$, а в твердой фазе – необратимая реакция $\pi\text{-S} \rightarrow \lambda\text{-S}$. Выливанием расплава серы в холодную воду получают аморфную пластическую серу. Эти формы состоят из длинных, нерегулярно расположенных зигзагообразных цепей. При 20–95 °С аморфная сера превращается в α -серу, при 96–110 °С – в β -серу. Кроме описанных модификаций серы известны также $\omega\text{-S}$ – гексагональная, $\rho\text{-S}$ – ромбоэдрическая, $\delta\text{-S}$ – моноклинная и другие формы серы. Однако все они термодинамически неустойчивы.

Серу способна возгоняться. Уже при температуре 7 °С создается заметное давление ее паров над твердой серой. При температуре 350 °С наблюдается резкое увеличение давления паров серы, а при 444,6 °С сера закипает; $\Delta H_{\text{исп}} = 9,2$ кДж/моль.

Пар содержит молекулы S_n , где $n = 2 \div 12$. При 150 °С в паре наблюдают молекулы S_8, S_6 и S_7 ; при 444,6 °С – S_8, S_7, S_2 ; при 700 °С – S_8, S_6, S_7, S_2, S_3 ; выше 730 °С преобладают молекулы S_2 , выше 1500 °С – одноатомная сера. Масс-спектрометрическое исследование показывает, что сера в ромбоэдрической модифи-

кации испаряется в виде S_6 , а при температуре выше точки кипения – в виде S_8 .

Ромбическая сера нерастворима в воде, но может растворяться во многих органических растворителях – сероуглероде, толуоле, слабых растворах спиртов, бензоле, эфирах; моноклинная сера растворяется лишь в сероуглероде (при $70\text{ }^\circ\text{C}$), спиртах и бензоле. Аморфная сера не растворяется даже в сероуглероде.

Основным потребителем серы является сернокислотная промышленность. Элементная сера практически вытеснила пирит и другие виды сырья. Широко используется сера в целлюлозно-бумажной промышленности, для производства искусственных волокон, сероуглерода, красителей. В сельском хозяйстве сера применяется в качестве фунгицида для борьбы с вредителями хлопчатника, картофеля, винограда. Сера является сырьем для производства полисульфидов. В последнее время она находит широкое применение для получения композиционных материалов, придавая им износостойчивость, коррозионностойкость, механическую прочность и термостойкость.

3.1.2. Способы получения элементной серы

Методы извлечения серы из руд делятся на две группы: геотехнологические и наземные (рис. 162).

Выбор метода получения природной серы зависит от химического состава сырья, условий его залегания в земной коре и экономичности методов.

Сущность геотехнологических методов заключается в переводе серы в расплав (или раствор) с последующим подъемом его на поверхность сжатым воздухом. Впервые метод подземной выплавки серы был предложен в 1891 г. Г. Фрашем. Серу плавят при $113\text{--}119\text{ }^\circ\text{C}$ нагнетанием в серный пласт перегретой воды и с помощью сжатого воздуха поднимают наверх, где она собирается в емкости и подается на фильтры для очистки от минеральных примесей. В настоящее время разработаны новые технологии выплавки серы: высокочастотная (сера плавится от тепла, выделяемого переменным электрическим полем высокой частоты в пласте), подземная газификация серы (при использовании тепла, выделяющегося от сжигания серы непосредственно в пласте). Геотехнологические методы достаточно экономичны ввиду отсутствия стадии добычи руды, хотя применимы лишь при определенных условиях залегания серы в земной толще (водонепроницаемость пород кровли и подошвы, достаточная мощность рудного пласта, определенные структурные особенности серы и др.).

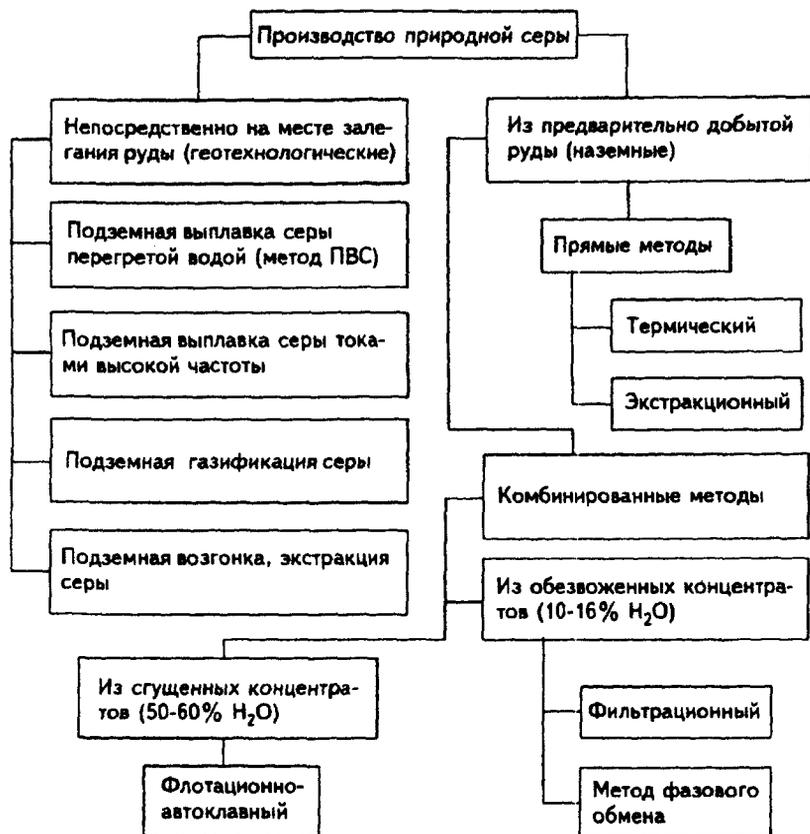


Рис. 162. Методы извлечения серы из руд

Наземные методы предполагают карьерную добычу серной руды с последующей ее переработкой. Наземные методы делятся на прямые (непосредственно из руды) и комбинированные (с предварительным обогащением исходного сырья). Из всех промышленных методов переработки серных руд комбинированные методы наиболее эффективны.

Наиболее старым методом является термический, заключающийся в выплавке серной руды и возгонке серы в печах или автоклавах. Но ввиду значительной коррозии и аппаратурных трудностей в настоящее время этот метод не применяется.

3.1.2.1. Экстракционный способ

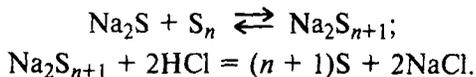
Экстракционные способы основаны на высокой растворимости серы в различных растворителях. Измельченную руду обрабаты-

вают растворителем и затем из раствора выделяют серу различными способами. В качестве растворителей используют сероуглерод, нефтепродукты, ароматические углеводороды, хлорпроизводные алифатических углеводородов и др.

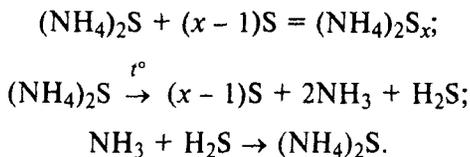
Высокая растворимость серы в сероуглероде предполагает высокое качество извлекаемой серы, однако ввиду взрыво-, пожароопасности и токсичности метод не находит широкого распространения. Использование нефтепродуктов (например, керосина) в качестве растворителя определяется высоким извлечением серы из руды и дешевизной растворителя, однако огне- и взрывоопасность производства также ограничивает использование таких растворителей.

Из ароматических органических соединений для экстракции серы чаще всего используют бензол и его хлорпроизводные, толуол, ксилол, нафталин, но и они также не нашли широкого применения по причине пожароопасности и дороговизны. Экстракция серы хлорпроизводными алифатических углеводородов в последнее время привлекает внимание как отечественных, так и зарубежных специалистов ввиду пожаро- и взрывобезопасности процесса. Известны и широко применяются методы извлечения серы из руды экстракцией ее тетрахлорэтиленом, тетрахлорметаном, трихлорметаном и др. Указанные растворители позволяют извлекать серу высокой чистоты даже из серных руд с низким ее содержанием (8–15,6%).

Известен способ получения серы экстракцией водными растворами сульфидов. Переход серы в раствор при этом происходит не за счет физического растворения, а в результате химической реакции образования полисульфидов, которые при нагревании разлагаются, выделяя серу:



В основе процесса экстракции серы водным раствором сульфида аммония лежат реакции



Несмотря на высокую степень извлечения серы, доступность и дешевизну экстрагента метод не нашел повсеместного применения ввиду своих недостатков – токсичности сероводорода и аммиака, низкой скорости и периодичности процесса.

3.1.2.2. Комбинированные методы

Широкое применение нашли комбинированные методы, включающие флотационное обогащение серной руды и последующее извлечение серы из полученного концентрата.

При флотационно-автоклавном методе (рис. 163) нагревание сгущенного концентрата острым паром производится в автоклавах (рис. 164). Серный концентрат, содержащий до 40% серы, насосами подается в сгуститель 2, где происходит сгущение пульпы, и далее в виде пульпы (43–45% твердого) поступает в автоклав 7. Туда же через дозировочные бачки 19, 20 и емкость 21 поступают реагенты: растворы полифосфата натрия и кальцинированной соды и керосин. Нагревание острым паром под давлением 0,5–0,66 мПа (температура 210–220 °С) производится в течение 1–1,5 ч до избыточного давления в автоклаве 0,28–0,32 мПа и температуры 140 °С. При этом происходит нагрев массы, расплавление серы, ее коалесценция, отделение серы от минералов пустой породы, всплывание частиц пустой породы в верхнюю часть автоклава, оседание серы плотностью 1,78 г/см³ в нижней части. Процесс разделения серы и пустой породы определяется введением реагентов ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, керосин), назначение которых сводится к изменению избирательной смачиваемости минералов пустой породы и повышению критического влагосодержания. Серу отстаивают 2–5 мин и выпускают через серные иглы в отстойник. В автоклав вновь подается пар для перемешивания “хвостов”, которые поступают в сгуститель 11 и после сгущения отправляются на перефлотацию. Продолжительность процесса 2,7 ч. Степень извлечения серы составляет 70–80%. Несмотря на недостатки (периодичность процесса, большой расход дорогостоящих реагентов и др.) флотационно-автоклавный метод в настоящее время является основным промышленным методом производства серы.

В методах фильтрации и фазового обмена осуществляется переработка обезвоженного серного концентрата (10–16% H_2O), что позволяет существенно снизить энергозатраты и повысить степень отделения серы от породы.

Метод фильтрации включает плавление обезвоженного серного концентрата в открытых плавильниках при 130–150 °С и отделение жидкой серы на фильтрах или центрифугах.

Метод фазового обмена заключается в плавлении обезвоженного серного концентрата в плавильниках при 125–135 °С с последующей обработкой последнего 30%-м водным раствором хлоридов магния или кальция. Пустая порода флокулируется в гранулы размером 3–6 мм и отделяется на центрифуге.

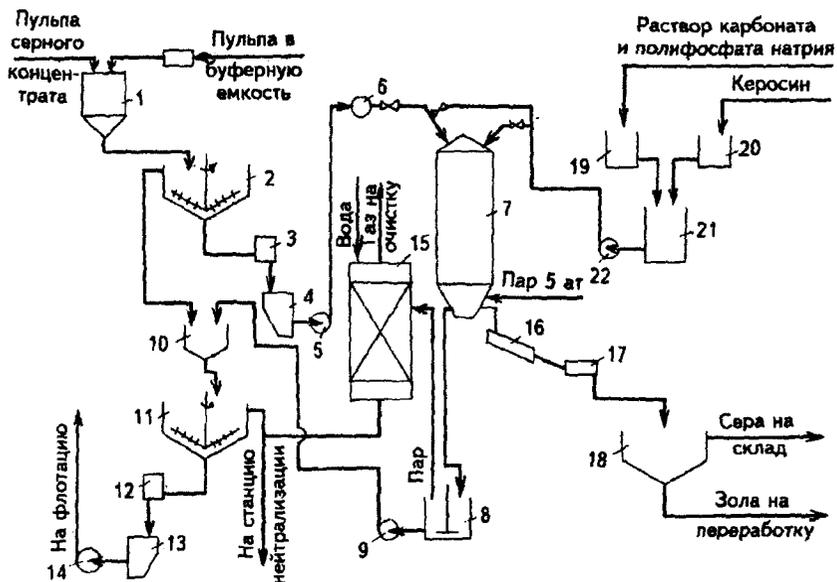


Рис. 163. Технологическая схема переработки флотационного концентрата автоклавным способом:

1, 10 - пульподелительные коробки; 2, 11 - аппараты Дорра; 3, 12 - коробки для отбора проб; 4, 13 - сборники стуженного концентрата; 5, 9, 14, 22 - насосы; 6 - коллектор; 7 - автоклав; 8 - смеситель для "хвостов" плавок; 15 - скруббер; 16 - обогреваемый лоток; 17 - щелевой расходомер; 18 - отстойник жидкой серы; 19 - дозатор растворов кальцинированной соды и полифосфата натрия; 20 - дозатор керосина; 21 - емкость для реагентов

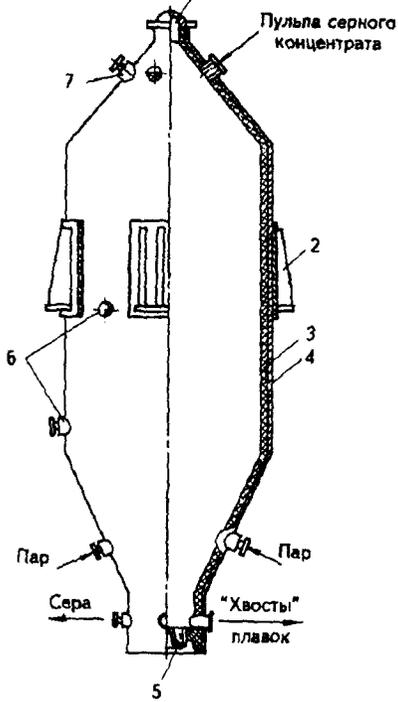


Рис. 164. Автоклав:

1 - верхний люк; 2 - опорная лапа; 3 - корпус; 4 - футеровка; 5 - нижний люк; 6 - люки для контрольно-измерительных приборов; 7 - предохранительный клапан

Комбинированные методы обеспечивают высокое качество серы (99,9%), хотя имеется существенный недостаток – высокое содержание серы (30–40%) в отходах производства.

3.1.2.3. Получение серы из газов

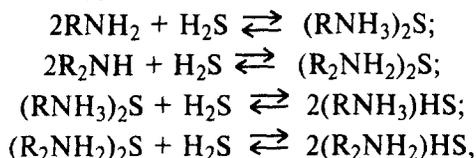
Кроме перечисленных методов извлечения серы из серных руд возможно получать так называемую “попутную” серу. Все природные серосодержащие вещества в земной коре и морской воде в зависимости от степени окисления серы можно разделить на соединения сульфидной (сульфиды металлов, в основном железа, природные газы, нефть) и сульфатной природы (гипс, ангидрит, мирабилит и др.).

Технологический процесс производства серы из сероводородсодержащих газов включает две стадии: очистка газов от вредных примесей (извлечение сероводорода) и переработка очищенного газа в серу. Для извлечения сероводорода из газов используют сорбенты – активный уголь, силикагель, цеолиты (сухие методы) или абсорбенты – растворы этаноламинов, карбонатов и фосфатов натрия и калия, аммиака (мокрые методы). Все методы подразделяются на физические, физико-химические и химические, или окислительные. Сухие физические методы позволяют достигать высокой степени очистки, однако они громоздки, требуют большого количества сорбента и применяются для очистки газов с низким содержанием сероводорода (до 0,5%). В промышленности применяют в основном физико-химические и окислительные методы.

Физико-химические методы основаны на обратимости процессов хемосорбции сероводорода из газов различными химическими веществами (или их растворами) и включают физическое поглощение H_2S из газа.

Промышленные схемы очистки газов от сероводорода водными растворами этаноламинов могут быть одно- и двухступенчатыми.

По одноступенчатой схеме газ подается в абсорбер, орошаемый 15%-м водным раствором моноэтаноламина. Взаимодействие абсорбентов с сероводородсодержащими газами описывается следующими уравнениями:



где $R = -CH_2-CH_2-OH$.

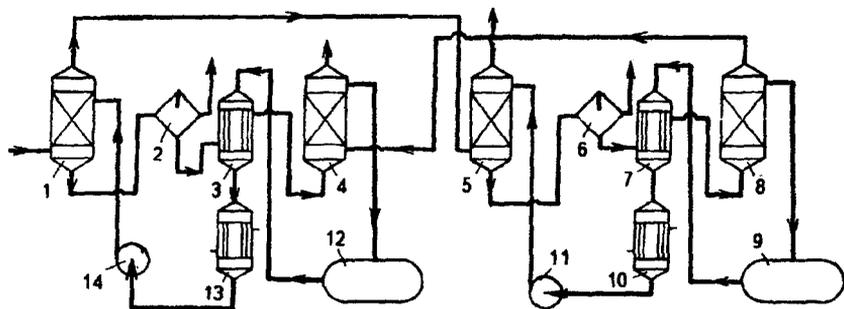


Рис. 165. Технологическая схема двухступенчатой газовой очистки природных газов от сероводорода моноэтаноламиновым методом:

1, 5 – абсорберы; 2, 6 – экспандеры; 3, 7 – теплообменники; 4, 8 – отгонные колонны; 9, 12 – сборники; 10, 13 – холодильники; 11, 14 – насосы

Отработанный раствор, содержащий сероводород, направляется в теплообменник, где подогревается до 100°C , и далее – в регенератор. Регенерированный раствор охлаждается до $25\text{--}40^{\circ}\text{C}$ и вновь направляется на поглощение сероводорода, а выделившийся сероводород – на получение серы.

На рис. 165 приведена технологическая схема двухступенчатой очистки природных газов от сероводорода моноэтаноламиновым методом. Природный газ, очищаемый от сероводорода и CO_2 , поступает в абсорбер 1 первой ступени, где промывается $18\text{--}25\%$ -м раствором моноэтаноламина. Насыщенный сероводородом раствор направляется в экспандер 2, где при снижении давления из раствора выделяются углеводородные газы. После теплообменника 3 нагретый до $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ раствор подается в отгонную колонну 4 первой ступени, где осуществляется его регенерация глухим паром. Регенерированный раствор, охлажденный до $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$, возвращается в абсорбер 1.

Газ из абсорбера 1 поступает в абсорбер 5, в котором осуществляется вторая ступень очистки $7\text{--}10\%$ -м раствором моноэтаноламина. Регенерация использованного раствора происходит аналогично регенерации в первой ступени при температуре $120\text{--}125^{\circ}\text{C}$, что позволяет провести более глубокую регенерацию.

К достоинствам этого метода можно отнести доступность, высокую реакционную способность, стабильность и дешевизну этаноламинов; к недостаткам – энергоемкость процесса, необходимость дальнейшей переработки сероводорода в серу и коррозию оборудования.

Для получения серы из газов используется также вакуум-карбонатный метод, когда в качестве абсорбента приме-

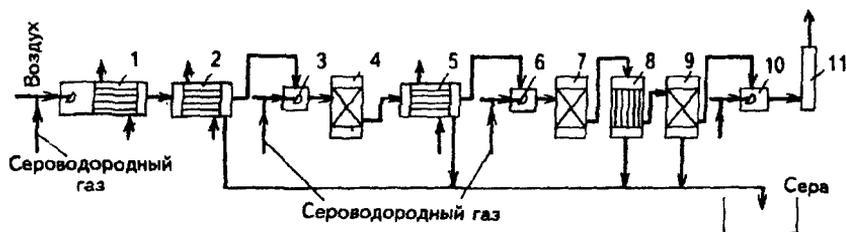
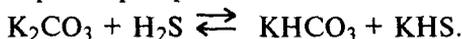


Рис. 166. Технологическая схема получения элементарной серы методом Клауса:

1 - реактор-генератор; 2, 5 - конденсаторы-генераторы; 3, 6 - подогреватели; 4, 7 - конвертеры; 8 - конденсатор-экономайзер; 9 - сероуловитель; 10 - печь дожига; 11 - дымовая труба

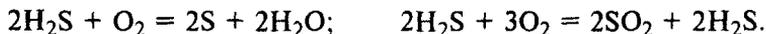
няется 12–15%-й раствор карбонатов калия или натрия:



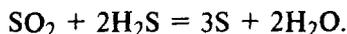
Но ввиду невысокой степени очистки этот метод применяется лишь для грубой очистки небольших объемов газа.

Для дальнейшей переработки полученного сероводорода в элементарную серу применяется процесс Клауса, технологическая схема которого приведена на рис. 166.

Сероводородный газ из установки сероочистки разделяется на два потока. Большая его часть (82%) поступает в топку реактора-генератора 1, где окисляется при 900–1300 °С кислородом воздуха:



В котловой части реактора 1 продукты горения охлаждаются до 300 °С, при этом образуется водяной пар с $P = 1,3$ мПа. Далее в конденсаторе-генераторе 2 первой ступени газы охлаждаются до 155–160 °С, и пары серы полностью конденсируются. Образующаяся сера стекает в хранилище, а газовая фаза направляется в камеру смешения подогревателя 3 первой ступени. В топку подогревателя 3 подается вторая часть газа (10%) и воздух. Газовая смесь нагревается до 280 °С и поступает в конвертер 4 первой ступени, заполненный бокситовым катализатором, где протекает следующая реакция:



Образующиеся пары серы в виде молекул S_8 и S_6 конденсируются в конденсаторе-генераторе 5 второй ступени при температуре 155–165 °С, и жидкая сера стекает в хранилище, а газовая фаза подается в конвертер 7 второй ступени.

В топку подогревателя 6 подают оставшееся количество газа (8%). В конденсаторе-экономайзере 8 газы из конвертера 7 охлаждаются до 140 °С, сера конденсируется и стекает в храни-

лище, а газовая смесь поступает в печь дожига 10, где при 600 °С полностью окисляется до диоксида серы. Из печи дожига 10 через трубу 11 газы выбрасывают в атмосферу.

Получение серы из газов методом Клауса применяется лишь при высоком содержании H_2S в газе (более 30%). При низком содержании H_2S количества выделяемого тепла недостаточно для ведения автотермичного сжигания сероводорода.

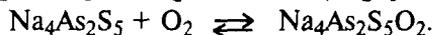
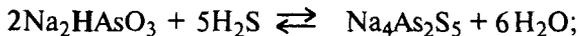
Недостатками метода являются многостадийность процесса, энергоемкость и наличие выхлопных газов, содержащих до 1% сернистых соединений.

Исследован процесс прямого неполного каталитического окисления сероводорода кислородом с использованием в качестве катализатора синтетических цеолитов и боксита. Установлено, что для газов, содержащих менее 5% H_2S , необходимо лишь одноступенчатое окисление. Газы, содержащие более 5% H_2S , целесообразно подвергать двухступенчатому окислению. Газы смешиваются со стехиометрическим количеством воздуха X_1 и подаются в реактор с катализатором. При этом образуется сера, сернистый ангидрит и вода. На выходе из реактора газ разделяется на два потока. Первый поток поступает во второй контактный аппарат, а второй поток – на конденсацию серы в холодильник-конденсатор, после чего также поступает в реактор второй ступени, где происходит доокисление оставшегося сероводорода при температуре 350 °С. Во второй реактор дополнительно подается воздух в количестве X_2 . Степень превращения сероводорода в серу достигает 99%, если соотношение $X_2/X_1 = 0,3 \div 0,35$.

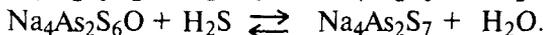
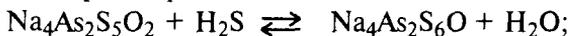
Известен мышьяково-содовый процесс получения серы из газов, в котором в качестве абсорбента применяется раствор оксидно-мышьяковонатриевой соли $Na_4As_2S_5O_2$. Свежий поглотительный раствор получают при взаимодействии оксида мышьяка с раствором кальцинированной соды:



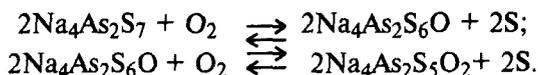
Затем раствор обрабатывается сероводородом и кислородом:



Очищаемый от сероводорода газ промывается в скрубберах поглотительным раствором:



В регенераторах раствор продувается сжатым воздухом, в результате чего тиоарсенат натрия окисляется с выделением серы:



Степень извлечения серы этим способом составляет 90–98%. Полученная сера содержит в качестве примеси мышьяк, и ее можно применять как фунгицид.

Предварительной обработкой растворов мышьяково-содовой очистки сернистым газом до содержания свободного диоксида серы в нем 1–2 г/л можно получить чистую серу без примесей мышьяка. На процесс поглощения H_2S и регенерацию раствора сильно влияет величина рН, которую поддерживают в пределах 7,8–7,9.

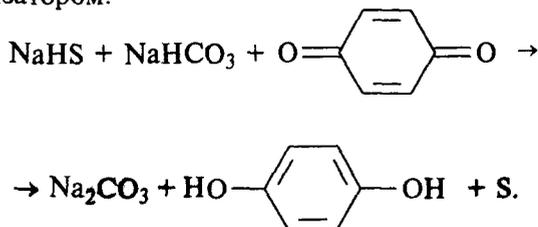
К недостаткам метода относятся высокий расход соды (400–500 кг на 1 т серы), наличие токсичных веществ в растворе, чувствительность процесса к ряду примесей.

Указанные недостатки отсутствуют в щелочно-гидрохиновом методе очистки газов от сероводорода, в котором окислителями сероводорода являются хинон и его производные. Метод применяется при очистке газов с большим содержанием кислорода (до 21%).

Метод включает три основные стадии. На первой стадии происходит хемосорбция H_2S из газа:

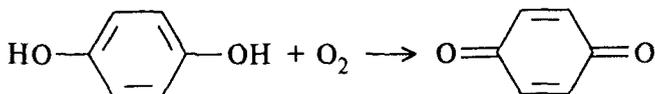


На второй стадии гидросульфид натрия вступает в реакцию с катализатором:



В процессе регенерируется сода, восстанавливается катализатор и выделяется элементарная сера.

Третья стадия – регенерация поглотительного раствора:



и отделение полученной серы. Происходит флотация серы, которая в виде пены собирается в верхнем слое раствора и после фильтрации направляется на дальнейшую переработку. Часть

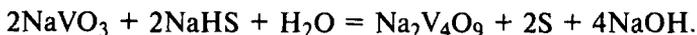
полученного на первой стадии гидросульфида натрия окисляет до тиосульфата натрия:



Для устранения ухудшения качества поглотительного раствора ввиду загрязнения его тиосульфатом натрия часть раствора сбрасывается в стоки и заменяется новым.

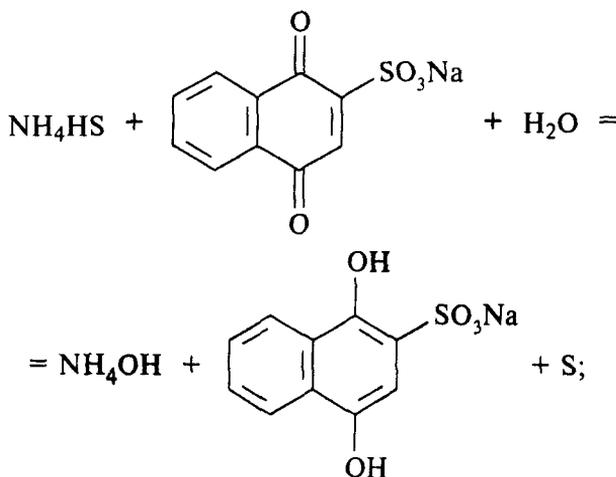
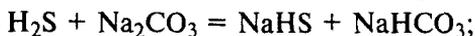
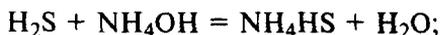
Одним из первых процессов, в котором был использован гидрохинон, является метод "Перокс", где в качестве абсорбента используется водный раствор аммиака с 0,3% гидрохинона.

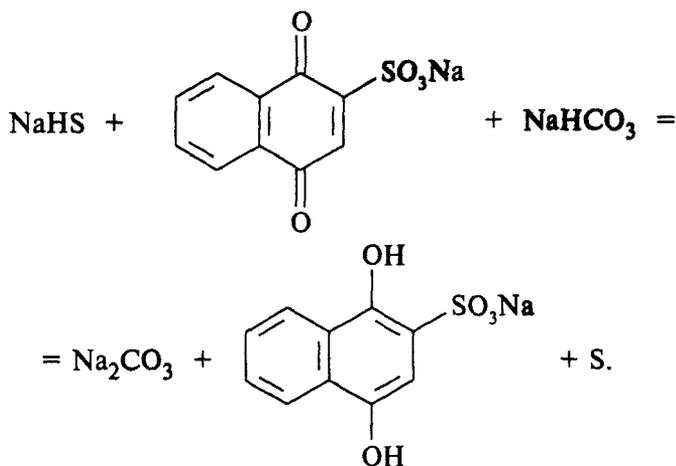
Дальнейшим развитием процесса "Перокс" явился процесс "Стредфорд", где промышленные газы промываются водным щелочным раствором натриевой соли антрахинон-2,6-дисульфокислоты (АДК) с добавлением соединений металлов в переменных валентных состояниях, например ванадата натрия:



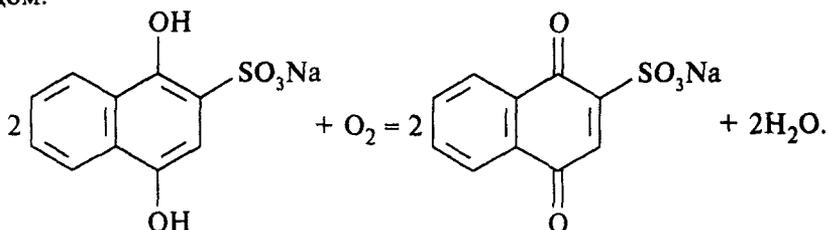
Совместное применение АДК с ванадатом натрия позволяет в 40–50 раз ускорить реакцию окисления адсорбированного H_2S , снижает скорость образования тиосульфата натрия.

В Японии разработан метод "Такахакс", заключающийся в использовании в качестве поглотительного раствора натриевой соли 1,4-нафтахинон-2-сульфокислоты. При этом происходят следующие реакции:





Регенерацию катализатора осуществляют продувкой кислородом:



Известен так называемый “горячий поташный метод”, основанный на поглощении сульфида водорода 25–35%-м раствором поташа при температуре 107–116 °С.

Методы извлечения серы из серосодержащих газов нашли широкое применение как в нашей стране, так и за рубежом. Технология извлечения серы из богатых серосодержащих газов [$>7\%$ (об.) SO_2] основана на восстановлении серы различными восстановителями (C , CO , CH_4 , H_2 , H_2S и др.). Процесс проводят либо при высокой температуре (1100–1300 °С), либо в присутствии катализаторов (сульфиды или оксиды железа, активированный глинозем, силикагель и др.).

На рис. 167 приведена технологическая схема процесса получения элементарной серы из богатых серосодержащих газов, где в качестве восстановителя используется бензин (фирма “Оутокумпу”, Финляндия). Печной агрегат для взвешенной плавки 2 имеет три отделения: плавильную шахту, отстойник и выходную шахту – аптейк. Сухой пиритный концентрат плавит-

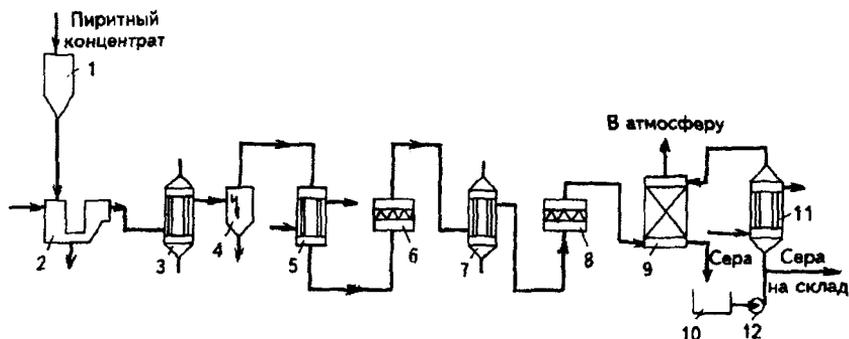
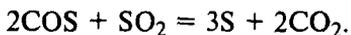


Рис. 167. Технологическая схема получения элементарной серы из концентрированных сернистых газов:

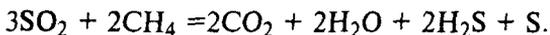
1 - дозатор; 2 - печной агрегат; 3 - котел-утилизатор; 4 - электрофильтр; 5, 11 - теплообменники; 6, 8 - контактные аппараты; 7 - котел низкого давления; 9 - скруббер; 10 - сборник; 12 - насос

ся при температуре 1250 °С при сжигании мазута. Воздух для сжигания мазута подается в строго дозированных количествах. Твердый остаток мазута после горения (штейн) накапливается в отстойнике печи. Газы проходят над штейном и содержат 1,4–12,8% (об.) SO₂ перед входом в аптейк.

В аптейке поддерживается температура 1350 °С и за счет впрыскивания бензина - восстановительная атмосфера. Происходит восстановление сернистого ангидрида до серы. Газовая фаза охлаждается в утилизаторе 3 и электрофильтре 4. Далее в контактном аппарате 6 (узел Клауса), заполненном катализатором на основе глинозема, при температуре 450 °С протекают следующие реакции:



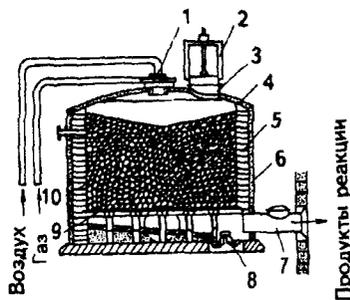
После охлаждения в котле 7 газ направляют во второй контактный аппарат 8, где при 200–250 °С диоксид серы взаимодействует с сероводородом с образованием серы и воды. Выхлопные газы после обезвреживания выпускают в атмосферу. В качестве восстановителя в последнее время широко используется природный газ. Восстановление диоксида серы идет по уравнению



После конденсации образующихся паров серы сернистые соединения газовой фазы перерабатываются в серу на установке Клауса, изображенной на рис. 168. Использование в качестве катализаторов дунита, мучайского боксита, гипса, активного гли-

Рис. 168. Окислительная печь Клауса для регенерации элементной серы:

1 - горелка; 2 - скоба; 3 - люк; 4 - крышка; 5 - футеровка; 6 - кожух; 7 - газоход; 8 - сифон для слива элементной серы; 9 - колосниковая решетка; 10 - катализатор



нозема позволяет снизить температуру восстановления SO_2 метаном с $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ до 900°C (низкотемпературный каталитический процесс). Степень превращения SO_2 достигает $96\text{--}98\%$.

В двухстадийном комбинированном процессе получения серы из кислородсодержащего (до $10\% \text{O}_2$) газа металлургического производства частично восстановленный при 1250°C сернистый газ подвергается каталитическому восстановлению конвертированным газом на алюмокобальтовом концентрате при $250\text{--}500^\circ\text{C}$, что позволяет значительно сократить расход восстановителей и повысить степень извлечения серы до $94\text{--}95\%$.

Для улавливания диоксида серы из отходных газов предложено пропускать их через скруббер, орошаемый плавом состава: LiCO_3 - 32% , Na_2CO_3 - 33% , K_2CO_3 - 35% при температуре 427°C .

Уловленный в виде сульфитов и сульфатов газ подается на восстановление CO и H_2 при 600°C . Полученный H_2S перерабатывается до серы.

Производство серы из сернистых газов технически затруднено, поэтому вначале очищают газы от SO_2 его поглощением различными растворами с последующей переработкой до SO_2 , серы и серной кислоты. Существует множество методов очистки газов от SO_2 : известняковые, водные, аммиачные, сульфит-гидросульфитные, цинковые, фосфатные, каталитические и др. Водный метод применяется в Японии и Скандинавии (поглотитель - морская вода). В США разработан комбинированный содово-электролитический способ поглощения SO_2 , заключающийся в поглощении диоксида серы содовым раствором, осаждении образующегося сульфата натрия и восстановлении его до серы. Однако метод отличается сложностью и дороговизной аппаратурного оформления, что является ограничением для широкого его использования. Другой фирмой США, а также в НИОГАЗ предложено в качестве поглотительного раствора использовать растворы сульфит-бисульфатов щелочных и щелочноземельных металлов, а в качестве восстановителей - водород, оксид углерода, сероводород и др. Известен так называемый "жидкофазный процесс Клауса", когда средой для вза-

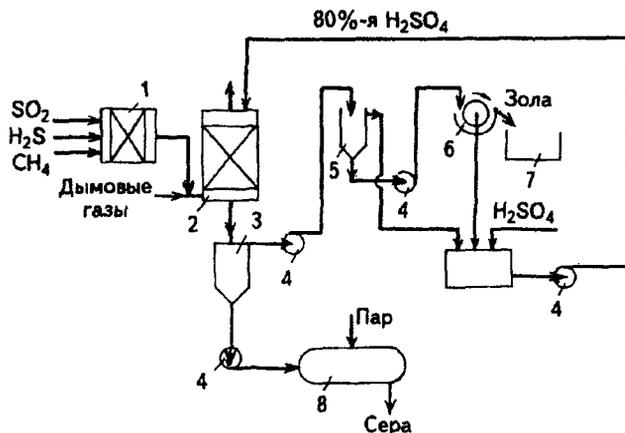
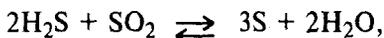


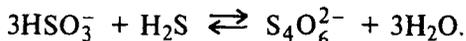
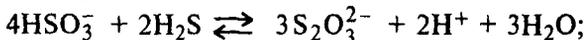
Рис. 169. Технологическая схема получения элементарной серы из газов с низким содержанием SO_2 жидкофазным сернокислотным способом:

1 – генератор сероводорода; 2 – абсорбционная колонна; 3 – декантатор; 4 – насосы; 5 – отстойник; 6 – вакуум-фильтр; 7, 8 – сборники элементарной серы

имодействия SO_2 и H_2S служат растворы кислот – серной, фосфорной, борной, органических кислот и др. При избытке H_2S образуется сера:



при избытке SO_2 – тиосульфат и полиитонат:



При абсорбции SO_2 возможно частичное окисление сульфитов до сульфатов кислородом обжиговых газов.

На рис. 169 приведена технологическая схема получения элементарной серы из бедных SO_2 газов жидкофазным сернокислотным способом. Газ с температурой 170°C и содержанием $0,1\text{--}0,5\%$ SO_2 смешивается с сероводородом в соотношении $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = 2:1$ в смесителе 1 и поступает в абсорбционную колонну 2, орошаемую 80%-м раствором серной кислоты при температуре $135\text{--}140^\circ\text{C}$. Концентрация SO_2 в газе после абсорбции составляет $0,01\text{--}0,02\%$, и газ выбрасывают в атмосферу. Образующаяся при взаимодействии SO_2 и H_2S сера (процесс Клауса) поступает в декантатор 3, где собирается в нижнем слое и периодически перемешивается. Серную кислоту и золу направляют в отстойник 5, а затем – в барабанный вакуум-фильтр 6. Серную кислоту вновь возвращают на орошение абсорбированной колонны. Серу направляют потребителям как товарный продукт.

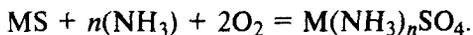
В качестве поглотительных растворов возможно использование нефтяных сульфоксидов, водных растворов солей K_2HPO_4 и $K_4P_2O_7$ и др.

3.1.2.4. Другие методы получения серы

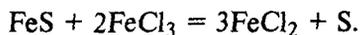
Производство серы из пирротиновых концентратов. Пирротиновые концентраты содержат соединение железа с серой Fe_nS_{n+1} – пирротин (магнитный колчедан). Процесс извлечения серы из пирротинового концентрата весьма сложен и состоит из нескольких стадий: выщелачивания руды, осаждения сульфидов, автоклавной дезинтеграции, флотационного разделения и, наконец, автоклавной выплавки серы. Несмотря на технологическую сложность переработки пирротинового концентрата, метод широко применяется в промышленности, и количество получаемой серы исчисляется сотнями тысяч тонн в год. Выщелачивание руды можно производить различными методами. Известен способ сернокислотного выщелачивания:



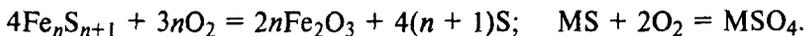
Осуществляют также окислительное автоклавное выщелачивание по уравнению



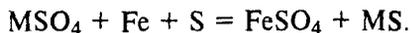
Предложено получать серу выщелачиванием сульфидных руд $FeCl_3$:



Отечественной промышленностью используется метод автоклавного окислительного выщелачивания:



Процесс проводят при 110–112 °С в автоклавах, снабженных мешалками. Окислителем служит кислородно-воздушная смесь (55–65% O_2) с парциальным давлением 0,9–1,0 МПа. В автоклав вводятся поверхностно-активные вещества – ЦИАТИМ-209 и сульфитно-дрожжевая бражка. Продуктами выщелачивания являются парогазовая смесь, которую выбрасывают в атмосферу, и окисленная пульпа концентрата, которая направляется на осаждение сульфидов. Осаждение сульфидов металлов происходит при температуре 90 °С в результате обработки растворов металлическим железом и серой:

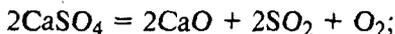


На следующей стадии – серосульфидной флотации – происходит отделение основной части железа и серосодержащих сое-

динений. Температура процесса 40 °С, рН 3÷4. Твердая фаза пульпы “хвостов” содержит гидратированные оксиды железа, жидкая – кислый раствор сульфата железа(II). Концентрат содержит элементарную серу с сульфидами цветных металлов. Пульпа серосульфидного концентрата направляется на автоклавную дезинтеграцию. Процесс протекает в автоклавах при температуре 20–30 °С в присутствии гидрофлизатора – сульфида натрия, после чего серосульфидный концентрат подвергается серной флотации, осуществляемой с применением флотоагентов (керосина, нефти, спиртов C₁₂–C₁₆ и др.). “Хвосты” флотации – медно-никелевый концентрат – являются конечным продуктом химического обогащения полиминеральных руд. Серный концентрат направляют на производство серы автоклавным методом. В процессе автоклавной дезинтеграции суммарные потери серы составляют 7–10% за счет растворения некоторого количества серы в щелочном растворе. Если в качестве гидрофлизатора использовать сульфид кальция или известково-серный отвар, потери серы снижаются до 1%.

Производство серы из сульфатов. Получение серы из сульфатов металлов приобретает все большую актуальность. Природные сульфаты характеризуются достаточно высоким содержанием серы (18–26%). Получение ее из сульфатов возможно путем восстановительного процесса:

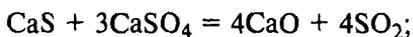
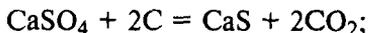
1) термическое разложение сульфатов без добавок при температуре 1500 °С



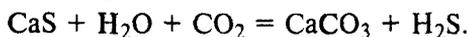
2) термическое разложение в присутствии веществ, понижающих температуру восстановления, – кремнезема, глинозема, оксида железа и др.;

3) восстановление сульфатов различными восстановителями (оксидом углерода, сероводородом, водородом, метаном и др.).

Разработана технология восстановления сульфата кальция углеродом:

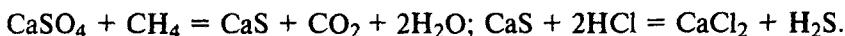


За рубежом получают диоксид серы, восстанавливая CaSO₄ смесью CO и H₂ при 1320 °С. Предложено получать сероводород двухстадийным способом: на первой стадии сульфат кальция восстанавливается до сульфида продуктами конверсии метана при 600–100 °С, на второй – образовавшийся сульфид кальция разлагается H₂O и CO₂ по уравнению



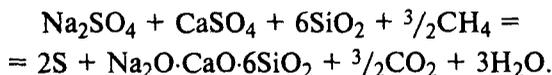
Повышение давления до 0,3–1,0 МПа позволяет совместить стадии и получать сероводород при 400–450 °С; его направляют на производство серы.

Предложен метод получения серы из сульфата кальция восстановлением его природным газом при температуре 1000–1200 °С и обработкой образующегося сульфида кальция хлороводородом:



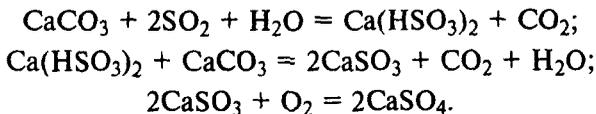
Образовавшийся сероводород обрабатывают гидрохиноном до получения серы.

Известен способ производства серы восстановлением смеси природных сульфатов натрия и кальция. Восстановление природным газом проводится в шахтной печи при температуре 950 °С с добавлением в шихту SiO_2 :



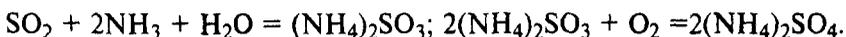
При этом достигается 98,8–98,9%-е восстановление сульфатов.

Сера из углей. Сера является нежелательной примесью углей, используемых в коксохимической промышленности и для газификации. В настоящее время серу получают из коксового газа, содержащего до 5–20 г/м³ H_2S , либо из дымовых газов ТЭЦ, содержащих SO_2 . Улавливание серы из коксовых газов осуществляют вакуум-карбонатным или мышьяково-содовым способами. Улавливание SO_2 из дымовых газов ТЭЦ производится путем поглощения растворами или твердыми адсорбентами (оксидами железа, аммония, марганца, карбонатами кальция, магнезия, алюминатом натрия и др.). В настоящее время широко используется в США метод поглощения известняком:

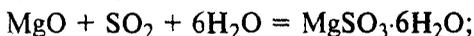


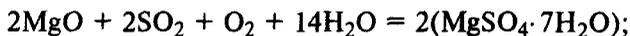
Известковые способы позволяют уловить 90% SO_2 .

Известен способ улавливания SO_2 аммиаком с получением сульфата аммония:



Наиболее перспективен магнезитовый способ, при котором протекают следующие реакции:





Для обжига смеси сульфита и сульфата магния применяют вращающиеся печи или печи с кипящим слоем. Степень очистки дымовых газов составляет 90%.

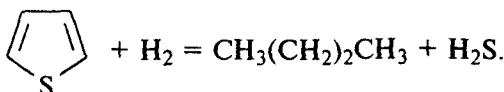
Сера из нефтей. Серу из нефтей получают методом гидроочистки, заключающимся в гидрировании сероорганических соединений с образованием углеводорода и сероводорода по уравнениям



или



или



Образующийся сероводород удаляют из газов нефтепереработки этаноламином и направляют на получение серы по методу Клауса.

Широко используется метод газификации высокосернистого нефтяного топлива с одновременной сероочисткой горючего газа. Поглощение сероводорода ведут в присутствии щелочноземельных металлов, марганца или железа при температуре 800–1000 °С. При этом образуются сульфиды соответствующих металлов. Затем осуществляется регенерация отработанного реагента при 950–1000 °С. Обжиговый газ, содержащий 10–13% SO_2 , идет на производство серной кислоты или серы, а реагент возвращается в производство. Степень улавливания H_2S составляет 90–95%.

Выпускается комовая, жидкая и гранулированная сера. Комовая сера получается путем розлива жидкой серы тонким слоем на открытых площадках и дальнейшего разбивания застывшего пласта. Жидкую серу хранят в специальных резервуарах с электрическим подогревом. Она удобна для транспортировки, но требует больших капиталовложений на приобретение цистерн и специальных хранилищ. Гранулированная сера (размер гранул 0,5–6 мм) обладает преимуществами перед другими видами товарной серы, так как она удобна и безопасна при хранении и транспортировке. Кроме перечисленных видов серы выпускаются также молотая, полимерная, чешуйчатая, пластинчатая, медицинская, особо чистая сера и сера в отливках. Молотая сера является продуктом размола комовой и ис-

пользуется в шинной, резинотехнической промышленности, в сельском хозяйстве. Среди препаратов серы для сельского хозяйства наибольшее применение получил 80%-й смачивающийся порошок серы, получаемый доизмельчением молотой серы до размера частиц не более 20 мкм с последующей обработкой поверхности частиц гидрофилизаторами. Иногда используется сера (3–5 мкм), образующаяся при очистке газов от сероводорода жидкостно-окислительными методами.

Производство полимерной серы обусловлено потребностями резиновой промышленности. Существует несколько способов получения полимерной серы. Процесс получения серы из расплавов заключается в следующем. Расплав серы при температуре 160–365 °С, содержащий стабилизаторы (галогены, хлориды алюминия, гексахлорпарацетил), регулирующие процесс полимеризации, быстро охлаждают до полного отверждения. Отвержденные расплавы размалывают и удаляют аллотропные формы путем экстракции растворителями (сероуглеродом, толуолом, перхлорэтиленом), после чего полимерную серу высушивают и затаривают. Изменяя температуру расплава и количество вводимого стабилизатора, можно изменять молекулярную массу целевого продукта.

Процесс получения полимерной серы при взаимодействии SO_2 с H_2S сводится к тому, что газ, содержащий H_2S и SO_2 , пропускают через реактор барботажного типа. Средой для проведения реакции служат вода или предельные спирты с добавлением минеральных кислот. Продукт отделяют от жидкой среды и выдерживают 3–14 сут до полной полимеризации. Затем размалывают и экстракцией удаляют растворимые аллотропные формы.

Полимерную серу получают также охлаждением паров серы в жидких средах – тетрахлорметане, хлороформе. Образующуюся серу сушат, размалывают и очищают от растворимых аллотропных форм так же, как и в первых двух методах.

Чешуйчатую серу получают следующим образом: расплавленную серу при 135 °С подают в ванну, в которой горизонтально установлен барабанный кристаллизатор, охлаждаемый изнутри водой. Кристаллизатор погружен на 5 мм в жидкую серу и вращается с частотой 8–10 об/мин. Сера, застывшая на его поверхности, срезается ножом и в виде чешуек подается на склад.

Пластинчатая сера выпускается в виде плиток толщиной до 5 мм и характеризуется высоким сопротивлением измельчению. Производство плиточной серы осуществляют путем охлаждения расплавленной серы на специальной транспортной ленте, которая движется над открытыми баками с охлаждающей водой. При этом сера на транспортере застывает монолитным слоем и под действием собственной тяжести разламывается на пластины.

Медицинская сера используется в производстве фармацевтических и косметических препаратов. Изготавливают ее путем тонкого помола серы высокой чистоты в токе инертного газа. Сера в отливках получается заливкой расплавленной серы в специальные формы.

Сера особой чистоты содержит примесей не более $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}\%$ (мас.). Она находит применение в электронной и оптической технике, для синтеза кристаллических сульфидов кадмия, галлия и др. Для получения серы особой чистоты применяются различные методы. Химический метод заключается в обработке жидкой серы смесью концентрированных азотной и серной кислот и многократной промывке серы перегретой водой, что позволяет получить серу, содержащую не более $2 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.) примесей. Разработаны способы очистки серы от примесей с применением соляной кислоты и поверхностно-активных веществ. Такая же степень очистки достигается при использовании дистилляционных методов. Изучены теоретические основы применения метода противоточной кристаллизации для получения серы особой чистоты. Исследована кинетика взаимного перехода λ -S \rightleftharpoons π -S в твердой и жидкой фазах. Примеси кремния, железа, никеля, марганца, алюминия, свинца и некоторых других элементов присутствуют в виде взвешенных частиц. По методу противоточной кристаллизации возможна глубокая очистка серы от примесей до содержания металлов $2 \cdot 10^{-4}\%$, мышьяка $< 1 \cdot 10^{-5}\%$, органических примесей $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Широко используются комбинированные методы, включающие противоточную кристаллизацию из расплава и дистилляцию с малой скоростью испарения. При применении этих методов содержание примесей в конечном продукте составляет $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ (мас.).

Предложен метод получения кристаллической серы охлаждением расплава серы в инертной жидкости (перегретая вода) при интенсивном перемешивании. Этот способ позволяет получать чистую серу, используемую резиновой промышленностью и для производства серной кислоты.

Глава 3.2

СУЛЬФИДЫ

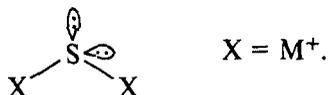
3.2.1. Свойства сульфидов

Сульфиды – соединения серы с электроположительными металлами и неметаллами. Сульфиды бывают основными (например, Na_2S), кислотными (например, B_2S_3) и амфотерными (например, Al_2S_3).

Таблица 11. Свойства сульфидов *s*-элементов

Соединения	$T_{пл}$, °C	ρ , г/см ³	$H_{обр}^\circ$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль·К)
Li ₂ S	1370	1,63	447,6	63,0
Na ₂ S	920	1,856	358,8	97,9
K ₂ S	948	1,805	387,3	113,0
Rb ₂ S	600	2,79	361,3	134,0
MgS	-2200	2,78	377,0	50,37
CaS	2525	2,18	477,3	56,65
SrS	>2000	3,70	477,0	68,17
BaS	2200	4,25	453,0	78,00

Причиной, обуславливающей стремление атома серы к образованию сульфидов, является его способность достраивать s^2p^4 -конфигурацию до более устойчивой с минимальным запасом энергии – s^2p^6 . Эта особенность атома серы определяет значительную долю ионных связей в сульфидах и образование групп с ковалентными связями S_n в полисульфидах. У серы в сульфидах имеются неподеленные пары электронов; графически сульфид можно представить в следующем виде:



Координация сульфида в этом случае – тетраэдрическая.

По типу химической связи сульфиды можно разделить на три группы. К первой группе относятся сульфиды *s*-элементов – щелочных и щелочноземельных металлов, – для которых характерна ионно-ковалентная связь с преобладанием ионной. Свойства первой группы сульфидов приведены в табл. 11.

Как видно из таблицы, сульфиды щелочных металлов образуются с выделением большого количества тепла, что объясняется локализацией валентных электронов металлов рядом с атомами серы. Это приводит к сильной поляризации группировок из атомов металла и атомов серы и обуславливает полупроводниковые свойства сульфидов щелочных металлов. Сульфиды щелочных металлов имеют ионные кристаллы (типа NaCl).

Ко второй группе сульфидов относятся сульфиды *d*-металлов и *f*-металлов состава MS , M_5S_7 , M_3S_4 , M_2S_3 , MS_2 , MS_3 и др. У низших сульфидов химическая связь носит преимущественно металлический характер, у высших преобладает ионно-ковалентный характер связи. Свойства сульфидов второй группы приведены в табл. 12.

Для сульфидов редкоземельных элементов (типа M_2S_3 и MS) характерна кубическая структура, для сульфидов переходных металлов (типа MS_2) – гексагональная.

Таблица 12. Свойства сульфидов *d*- и *f*-металлов

Соединения	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$H_{обр}^\circ,$ кДж/моль	Соединения	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$H_{обр}^\circ,$ кДж/моль
LaS	2190	5,75	472,6	NdS	2140	6,24	465,1
$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	2150	4,98	1185,0	$\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$	2010	5,49	1127
CeS	2450	5,88	490,4	TiS ₂	—	3,22	425,5
$\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$	1890	5,18	1163	ZrS ₂	1550	—	569,0
PrS	2230	6,07	498	FeS	1190	4,79	—
$\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$	1975	5,27	1143	FeS ₂	697	4,87	—

При малых отношениях S/M связь между атомами серы и металла носит ионно-металлический характер, с увеличением отношения S/M появляется ковалентная связь и доля ее возрастает.

Физические свойства (в том числе и сверхпроводниковые свойства) сульфидов редкоземельных металлов определяются особенностями их электронного строения. Наблюдается периодическое изменение свойств сульфидов по мере заполнения *f*-орбиталей редкоземельных элементов до состояний f^0, f^7, f^{14} , что сказывается на формировании сульфидов в качестве доноров или акцепторов электронов в процессе *f*–*d*–*s*-переходов. Этим и определяется их использование в качестве материалов для высокотемпературных термогенераторов, а также оптических и магнитных материалов.

К третьей группе сульфидов относятся сульфиды *p*-элементов, а также близкие к ним сульфиды Zn, Cd, Hg, Cu, Ag. Химическая связь в них ковалентно-ионная, причем доля ковалентной связи растет с увеличением номера группы. Сульфиды меди и серебра имеют также некоторую долю металлической связи вследствие частичного перехода *d*- и *s*-электронов в вакантные *f*-состояния. Некоторые свойства сульфидов третьей группы приведены в табл. 13.

Таблица 13. Свойства сульфидов *p*-элементов

Соединения	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$H_{обр}^\circ,$ кДж/моль	Соединения	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$H_{обр}^\circ,$ кДж/моль
Al ₂ S ₃	1120	2,32	723,0	CS ₂	-111,9	1,29	-89,4
GaS	1015	3,75	196,3	B ₂ S ₃	300	1,55	468,2
Ga ₂ S ₃	1120	3,74	510,9	S ₄ N ₄	178	—	—
InS	680	5,18	122,8	Cu ₂ S	1129	5,81	79,6
In ₂ S ₃	1098	4,90	351,8	CuS	502	4,68	53,2
Tl ₂ S	452	8,40	87,9	Ag ₂ S	825	7,30	4,2
GeS	658	4,01	73,4	ZnS	1800	4,10	48,5
GeS ₂	840	2,94	150,1	CdS	1475	4,82	156,9
P ₂ S ₅	514	2,03	361,0	HgS	825	8,19	57,6

3.2.2. Получение сульфидов

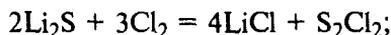
3.2.2.1. Сульфиды лития

Известны сульфиды лития Li_2S , Li_2S_2 , Li_2S_4 и Li_2S , которые образуются в результате взаимодействия элементарных лития и серы при нагревании, а также при восстановлении сульфата лития углеводородом, водородом или аммиаком.

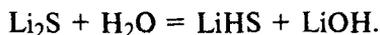
Сульфид лития Li_2S – желтовато-зеленый кристаллический порошок, состоящий из кристаллов с кубической гранецентрированной решеткой, расплывающийся во влажном воздухе. Водород не действует на сульфид лития даже при высокой температуре. Кислород, H_2O_2 , KClO_3 окисляют его при 300°C по реакции



При нагревании Li_2S реагирует с галогенами, образуя галогениды лития:



При растворении Li_2S сильно гидролизуется, образуя гидросульфид LiHS :



3.2.2.2. Сульфиды калия

Реакция между серой и калием начинается при нагревании и протекает с выделением большого количества тепла. Помимо K_2S для калия известны полисульфиды K_2S_n , где $n = 2+6$.

Сульфид калия – белое кристаллическое вещество кубической сингонии, хорошо растворимое в воде, этане и глицерине; гигроскопичен, образует ди- и пентагидраты. На воздухе окисляется до $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Реагирует с сульфидами серебра, олова. Диаграмма состояния системы K-S (рис. 170) аналогична диаграмме состояния сульфида натрия, что указывает на наличие разрыва растворимости в жидком состоянии при содержании серы 73–99% и температуре 188°C .

Существует кристаллогидрат $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой бесцветное кристаллическое вещество, кристаллизующееся в ромбической сингонии с температурой плавления 60°C . При нагревании до 150°C отдает три молекулы воды. Растворим в воде и спиртах.

Сульфид калия получают взаимодействием калия и серы в жидком аммиаке, а также сплавлением поташа с серой без доступа воздуха, восстановлением сульфата калия углем. Применяется K_2S в фотографии, в кожевенной промышленности.

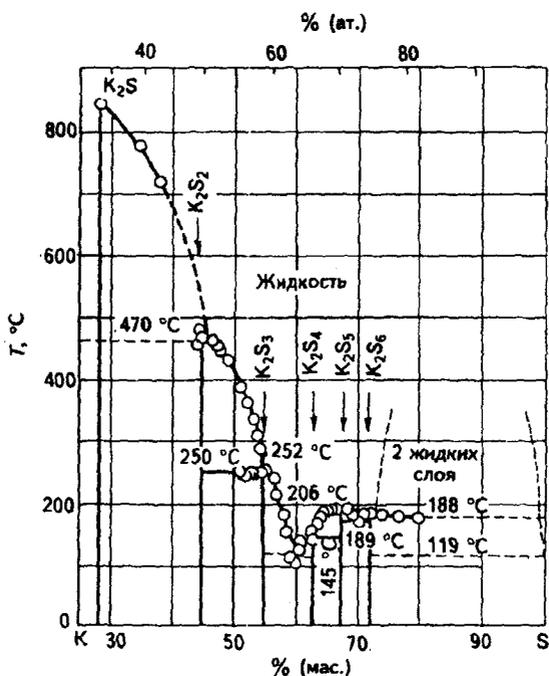


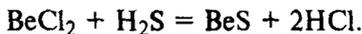
Рис. 170. Диаграмма фазового состояния системы К-S

3.2.2.3. Сульфиды рубидия и цезия

Известны соединения серы с рубидием и цезием M_2S , M_2S_2 , M_2S_3 , M_2S_4 и M_2S_5 и M_2S_6 , где $M = Rb$ и Cs . Их сульфиды образуются при нагревании соответствующего металла с серой.

3.2.2.4. Сульфид бериллия

Известен лишь один сульфид бериллия BeS , который был получен Вартенбергом взаимодействием бериллия с парами серы при $1150^\circ C$. Светло-серое кристаллическое вещество с кубической решеткой и плотностью $2,36 \text{ г/см}^3$. BeS образуется также при действии сероводорода на хлорид бериллия:



Восстановление $BeSO_4$ серой, CaC_2 , Zn , Al , CS_2 и смесью $C + S$ протекает не до конца. BeS испаряется в вакууме при $1400^\circ C$.

При высоких температурах BeS взаимодействует с кислородом, хлором и бромом, образуя соответственно оксиды, хлориды и бромиды.

В воде BaS растворяется с трудом, в разбавленных кислотах растворяется с выделением сероводорода. Все галогены, кроме иода, при взаимодействии с сульфидом бериллия образуют галогениды.

3.2.2.5. Сульфид магния

Сульфид магния MgS – серовато-белый порошок, кристаллизирующийся в гранцентрированной кубической решетке. Получают его действием сероводорода на металлический магний при 580 °С:



Его можно получить также при взаимодействии сульфата магния с сероуглеродом в кварцевой трубке при 700–750 °С:



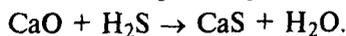
При обработке аммониевого карналлита сероводородом при 1000 °С также получается MgS:



Сульфид магния легко гидролизуется во влажной атмосфере, разлагается кислотами. Раскаленный MgS взаимодействует с кислородом и галогенами с образованием соединений галогенов с серой и магнием, а также сульфатов. При 700 °С MgS восстанавливается металлическим кальцием. Применяют MgS в качестве люминофоров.

3.2.2.6. Сульфид кальция

Сульфид кальция CaS – белый порошок, кристаллизирующийся в кубической решетке. Образуется при действии смеси сероводорода и водорода на карбонат кальция при 900 °С. Сульфид кальция можно также получать при нагревании CaCO₃ с избытком серы в закрытом фарфоровом тигле. Люминофоры на основе CaS изготавливают сульфидированием карбонатов смесью серы с крахмалом. Сульфид кальция можно получить взаимодействием оксида кальция и сероводорода:



Сульфид кальция гидролизуется влагой воздуха, разлагается в кислотах с выделением сероводорода и подобно MgS реагирует с галогенами. Кислородом воздуха сульфид кальция при нагревании окисляется до сульфата; CaS на восстанавливается даже водородом и углеродом.

Сульфид кальция применяется как основа для производства люминофоров, однако способность CaS гидролизаться во влажной атмосфере сдерживает его широкое использование в этом качестве.

3.2.2.7. Сульфид стронция

Сульфид стронция SrS – белый порошок, кристаллизующийся в гранцентрированной кубической решетке с температурой плавления выше 2000 °С.

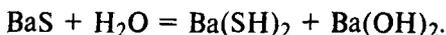
Методы получения SrS, его свойства и области применения аналогичны сульфиду кальция.

3.2.2.8. Сульфиды бария

Известны сульфиды бария BaS и Ba₂S₂. Диаграмма состояния системы Ba–S приведена на рис. 171.

Технический сернистый барий (плав) – масса серого или черного цвета. Сульфид бария кристаллизуется из собственных растворов в виде кристаллов кубической формы с шестью молекулами воды.

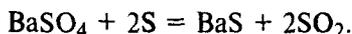
BaS реактивной квалификации – серовато-белый порошок с температурой плавления выше 2200 °С и температурой кипения 3000 °С. Сульфид бария растворяется в воде, не растворяется в спирте, разлагается водой и соляной кислотой, окисляется при нагревании на воздухе до BaSO₄. Растворимость BaS при нагревании представлена на рис. 172. При затворении водой сульфид бария (как и CaS) проявляет вяжущие свойства. При этом протекает реакция гидролитического разложения:



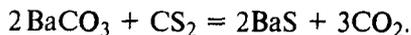
Растворы сульфида бария при нагревании на воздухе медленно окисляются с образованием сульфата бария.

Существуют несколько способов получения BaS. Так, при действии смеси сероводорода и водорода на карбонат бария при температуре 900 °С в течение 2 ч образуется сульфид бария, который нагревают в токе водорода для очистки от образовавшихся примесей полисульфидов.

Сульфид бария образуется при нагревании карбоната бария с избытком серы в закрытом фарфоровом тигле:



Сульфид бария получают также из тонкоизмельченного карбоната бария или BaO нагреванием с сероводородом или сероуглеродом при 450 °С:



В промышленности сульфид бария получают восстановлением сульфата бария углеродом, углерод- или водородсодержащими газами.

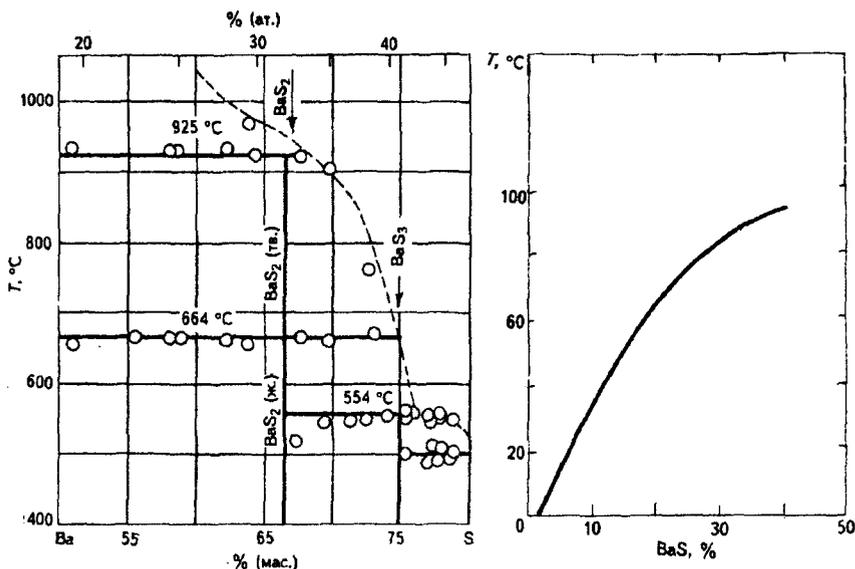


Рис. 171. Диаграмма фазового состояния системы Ba-S

Рис. 172. Растворимость сульфида бария в воде при различных температурах

3.2.2.9. Сульфиды скандия

Существуют несколько соединений серы и скандия – ScS , $\text{Sc}_{1,37}\text{S}_2$, Sc_2S_3 . Соединения получены при действии сероводорода на хлорид скандия при нагревании от 500–600 до 1000 °C в течение более 12 ч.

Получен ScS ампульным способом, а также нагреванием ScO в токе сероводорода в графитовом тигле при температуре выше 1550 °C.

Монокристаллы Sc_2S_3 можно приготовить методом химических транспортных реакций с использованием иода в качестве транспортирующего агента. Полученный Sc_2S_3 обладает ионной структурой типа NaCl , плавится при 1775 °C, является полупроводником. С водой и щелочами не реагирует, взаимодействует с растворами KMnO_4 и сильными кислотами.

Сульфид состава $\text{Sc}_{1,37}\text{S}_2$ был приготовлен нагреванием образцов Sc_2S_3 в графитовом тигле при давлении $<10^{-3}$ мм рт. ст. и температуре 1650 °C. $\text{Sc}_{1,37}\text{S}_2$ и ScO – проводники.

3.2.2.10. Сульфиды лантана

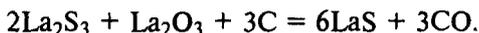
Существует несколько сульфидов лантана: LaS , La_3S_4 , La_2S_3 (α , β , γ), LaS_2 .

Моносulfид LaS получают восстановлением смеси окси-сульфида и трисульфида лантана алюминием при температуре

1350–1600 °С в вакуумной печи:



Моносульфид может быть получен также по реакции:



При температуре 1740–2217 °С происходит испарение LaS. При этом в паровой фазе присутствуют LaO^+ , LaS^+ , La^+ и S^+ .

Образование La_3S_4 происходит в вакууме по реакции



Наиболее легко образующаяся фаза La_2S_3 получается при действии сероводорода или сероуглерода на сульфат и оксид лантана:



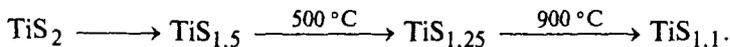
Восстановление оксида лантана до его сульфида происходит при 1000 °С; с повышением температуры состав продуктов реакции не изменяется. Показано, что сульфидирование сероуглеродом более выгодно, чем сульфидирование сероводородом.

Известны три модификации La_2S_3 : α – темно-красного, β – оливкового и γ – желтого цвета. α - La_2S_3 – кристаллическое соединение кубической структуры плотностью 4,91 г/см³; при температуре 2100–2150 °С плавится. β - La_2S_3 образуется при 1100 °С, γ - La_2S_3 – при 1500 °С. При нагревании в вакууме до 1800 °С La_2S_3 теряет серу. Все сульфиды лантана легко разлагаются кислотами, окисляются при нагревании на воздухе, не растворяются в воде.

3.2.2.11. Сульфиды титана

Существуют следующие сульфиды титана: $\text{TiS}_{0,5}$, TiS , Ti_2S_3 , $\text{TiS}_{1,1}$ – $\text{TiS}_{1,5}$, TiS_2 , $\text{TiS}_{2,7}$ и TiS_3 . Обнаружены также сульфиды Ti_4S_5 , Ti_3S_4 , Ti_3S_5 .

В основном сульфиды титана получают синтезом из элементов при 700–1000 °С. Моносульфид титана может быть получен также восстановлением его дисульфида водородом в фарфоровой трубке. При этом происходят следующие превращения:



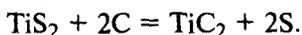
Сульфиды титана могут быть получены действием сероводорода или сероуглерода на титан или его оксид при температуре 1200–1650 °С.

Сульфид Ti_2S был получен обжигом смеси TiS и титана при 375 °С. Ti_2S – желтое чешуйчатое вещество с плотностью

4,68 г/см³, нерастворим в воде и кислотах. В структуре Ti₂S существует шесть типов атомов титана, в окружении которых находится от 3 до 5 атомов серы. Каждый атом серы окружен не менее чем 7 атомами титана, образующими вершины тригональной призмы.

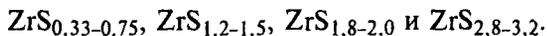
Дисульфид титана TiS₂ получается при действии сероводорода на хлорид титана при 700 °С. Для очищения от хлоридов полученный дисульфид многократно перегоняют. Монокристаллы TiS₂ получают методом химических транспортных реакций с применением иода. TiS₂ – чешуйчатое соединение от желтого до зеленого цвета с плотностью 3,31 г/см³, растворимое в воде и кислотах, реагирует со щелочами.

Все сульфиды титана при высоких температурах (2000 °С) взаимодействуют с углеродом с образованием карбида титана:



3.2.2.12. Сульфиды циркония

Сульфид циркония существует в виде соединений переменного состава:



Дисульфид циркония ZrS₂ – кристаллическое соединение серого цвета с тригональной решеткой и плотностью 3,87 г/см³. Дисульфид циркония ZrS₂ синтезируют спеканием порошков циркония и серы в трубках при 500 °С с последующим отжигом при 1400–1500 °С. Как и сульфид титана, сульфиды циркония можно получить действием сероводорода или сероуглерода на тетрахлорид или оксид циркония при 1500 °С, а также реакцией между сероводородом и цирконием при 550–900 °С.

Сульфид циркония ZrS устойчив до 1400 °С. Окисление ZrS₂ начинается при 100 °С. Zr₂S и ZrS не взаимодействуют с кислотами и щелочами, ZrS₂ медленно растворяется в серной кислоте и гидролизуется в NaOH. Сульфид ZrS₂ обладает высокой электропроводностью (7,6·10⁻¹ Ом·см⁻¹), что объясняется отклонением от стехиометрического соотношения с образованием избытка металлических атомов.

3.2.2.13. Сульфиды железа

Железо с серой образуют соединения FeS и FeS₂, два нестабильных – Fe₂S₃ и Fe₃S₄, которые в присутствии влаги разлагаются до FeS и FeS₂, – и незначительное число фаз переменного состава.

Моносульфид железа FeS получают из чистого железа и серы термобработкой в кварцевой трубке при 1000 °С. Моносульфид

железа FeS можно получить также действием паров серы или сероводорода на оксид Fe_2O_3 при $750-1050\text{ }^\circ\text{C}$ в среде водорода. FeS – темно-коричневое вещество, кристаллизующееся в гексагональной сингонии, плотностью $4,794\text{ г/см}^3$. При нагревании в вакууме диссоциирует. Растворим в кислотах. Дисульфид железа FeS_2 рассмотрен в гл. 3.4.

Fe_2S_3 получают действием сульфида аммония на соли трехвалентного железа или нагреванием гидроксида железа $Fe(OH)_3$, а также Fe_2O_3 в сероводороде.

Fe_2S_3 – аморфное вещество черного цвета плотностью $4,3\text{ г/см}^3$. При взаимодействии с кислотами Fe_2S_3 образует сероводород и сульфид FeS_2 .

Fe_3S_4 существует в двух модификациях: с ромбоэдрической и кубической решетками.

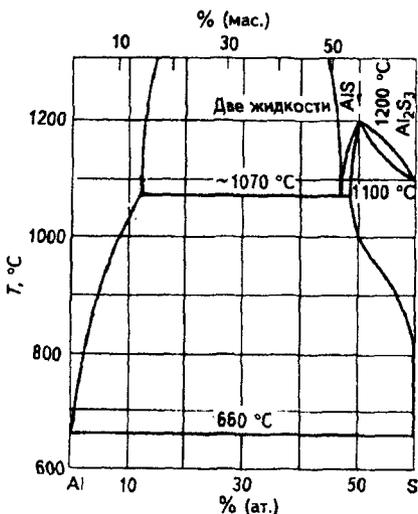
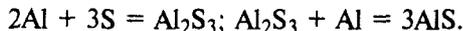
3.2.2.14. Сульфиды алюминия

В системе Al–S существуют следующие фазы – Al_2S , AlS и Al_2S_3 (рис. 173).

Сульфиды AlS и Al_2S_3 плавятся при 1200 и $1100\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Al_2S_3 образует при взаимодействии с алюминием сульфид алюминия Al_2S :



Сульфид AlS можно синтезировать из элементов при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ через стадию образования трисульфида алюминия:



Сульфид AlS – очень неустойчивое соединение, разлагающееся до Al_2S_3 .

Сульфид Al_2S_3 получают обработкой алюминиевой стружки сероводородом при $600-1000\text{ }^\circ\text{C}$. Al_2S_3 кристаллизуется в двух модификациях: устойчивой гексагональной (β) и ромбической (γ). β - Al_2S_3 – кристаллическое соединение желтого цвета плотностью $2,02\text{ г/см}^3$, возгоняющееся при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в токе азота. Растворим в воде и кислотах.

Рис. 173. Диаграмма фазового состояния системы Al–S

3.2.2.15. Сульфиды галлия

В системе Ga—S существуют следующие соединения: Ga₂S, Ga₂S₂, Ga₂S₃ и Ga₄S₅.

Сульфид Ga₂S получают взаимодействием сероводорода с металлическим галлием при 1000 °С. Это порошок зеленого или черного цвета плотностью 4,18 г/см³. Легко разлагается на воздухе, а при взаимодействии с кислотами образует H₂S.

При нагревании до 900 °С идет реакция



Сульфид Ga₂S₂ – желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 1015 °С. Плотность – 3,75 г/см³. Расстояние

Ga—S в кристалле моносульфида равно 2,34 Å. Получается при взаимодействии сероводорода с сульфидом галлия Ga₂S₃ или синтезом из элементов. α-Ga₂S₃ – белое кристаллическое устойчивое вещество гексагональной сингонии плотностью 3,65 г/см³; β-Ga₂S₃ – неустойчивое соединение оранжевого цвета с температурой плавления 1125 °С.

Сесквисульфид Ga₂S₃ получают пропусканием паров серы над металлическим галлием при 1300 °С или реакцией между сероводородом и оксидом галлия.

Сульфид Ga₄S₅ получают синтезом из элементов при 1250 °С и разложением сесквисульфида при 950 °С.

3.2.2.16. Сульфиды индия

Известны сульфиды In₂S, InS, In₅S₄, In₄S₅, In₆S₇, In₃S₄, In₂S₃.

Сульфид In₂S – желтовато-черное кристаллическое вещество плотностью 5,87 г/см³. Температура плавления 653 °С. Получается взаимодействием индия с моносульфидом InS при 1200 °С или сероводорода с металлическим индием при высоких температурах и пониженном давлении.

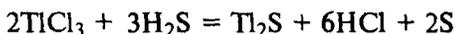
Сульфид InS – кристаллическое соединение ромбической сингонии плотностью 5,18 г/см³. Получается сплавлением индия с трисульфидом индия. При нагревании до 690 °С плавится, выше 850 °С диссоциирует на In₂S и серу.

Сульфид In₂S₃ существует в двух модификациях: α-In₂S₃ – низкотемпературная (до 300 °С) – кристаллическое вещество желтого цвета с кубической сингонией типа сфалерита; β-In₂S₃ – красное кристаллическое соединение с тетрагональной структурой. Температура полиморфного превращения 420 °С. Сульфид In₂S₃ имеет плотность 4,9 г/см³, температуру плавления

ния 1050 °С. Нерастворим в воде и кислотах, взаимодействует с концентрированными кислотами, щелочами и сульфидом аммония. Проявляет люминесцентные свойства, фотопроводимость, является полупроводником.

3.2.2.17. Сульфиды таллия

Сульфиды таллия отличаются по свойствам от сульфидов галлия и индия. Это сравнительно легкоплавкие соединения, температура плавления которых колеблется от 200 до 400 °С. Tl_2S – кристаллическое вещество темно-синего цвета, кристаллизующееся в тригональной сингонии с плотностью 8,0 г/см³ и в ромбоэдрической сингонии с плотностью 8,4 г/см³. Температура плавления 443–448 °С, температура кипения 1460 °С. Плохо растворим в воде, с кислотами реагирует; на влажном воздухе и при нагревании окисляется до сульфата Tl_2SO_4 . Получают Tl_2S действием сероводорода на соли таллия:



или синтезом из элементов. Проявляет полупроводниковые свойства, используется в фотоэлементах.

Сульфид TlS – черное вещество, кристаллизующееся в тригональной структуре с плотностью 7,62 г/см³.

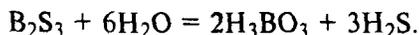
Сульфид Tl_2S_3 – черное аморфное соединение, температура плавления 260 °С. Нерастворим в воде, реагирует с горячей серной кислотой, при нагревании разлагается.

3.2.2.18. Сульфиды бора

Известны сульфиды бора $B_{12}S$, B_4S , BS , B_2S_3 , B_2S_5 , BS_2 . Все сульфиды образуют в газовой фазе BS , B_2S_3 и BS_2 , а также полимерные молекулы $(BS)_n$ и $(BS_2)_m$ с различной степенью полимеризации.

Сульфид $B_{12}S$ получают взаимодействием аморфного бора с серой в графитовом тигле при 1700 °С. Сульфид B_4S получен действием сероводорода на бор. Сульфиды BS и BS_2 обнаружены в газовой форме как продукт разложения B_2S_3 при температуре 700 °С.

Сульфид B_2S_3 – белое вещество, быстро разлагающееся водой:



С иодом, азотом, фосфором, углеродом и кремнием B_2S_3 не реагирует; при действии спиртов разлагается.

Сульфид B_2S_5 образуется при взаимодействии серы с B_2S_3 в растворе сероуглерода в запаянной трубке или при длительном

нагревании при 590 °С в запаянной трубке в смеси аморфного бора с избытком серы. Сульфид V_2S_5 представляет собой белый кристаллический порошок с плотностью 1,85 г/см³ и температурой плавления 390 °С. Растворим в воде и спиртах.

3.2.2.19. Сульфиды фосфора

Диаграмма системы P-S приведена на рис. 174.

При нагревании фосфора и серы до 100 °С протекает бурная реакция, в результате которой появляются сульфиды P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_6 , P_4S_7 , P_4S_{10} и $(P_2S_3)_n$.

Сульфид P_4S_6 можно получить также в результате реакции фосфина PH_3 с элементарной серой или тионилхлоридом $SOCl_2$. Образуется серо-желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 290 °С и температурой кипения 490 °С, растворимое в воде, спиртах и щелочах.

Сульфид P_4S_3 получают в промышленности для производства спичек: расплавленный белый фосфор смешивают с расплавленной серой в чугунном реакторе при 320–380 °С. Полученный P_4S_3 очищают промыванием водой или раствором гидрокарбоната. P_4S_3 – желтые кристаллы ромбической структуры, растворимые в сероуглероде, бензоле и PCl_3 . При нагревании на воздухе медленно окисляется, при температуре выше 100 °С сгорает. P_4S_3 разлагается кипящей водой; температура плавления 174 °С.

Сульфид P_4S_5 получают по реакции



При медленном охлаждении расплава P_4S_6 образуется сульфид P_4S_7 – желтое кристаллическое соединение с плотностью 2,03 г/см³ и температурой плавления 310 °С.

P_4S_{10} получают взаимодействием белого фосфора с серой при нагревании.

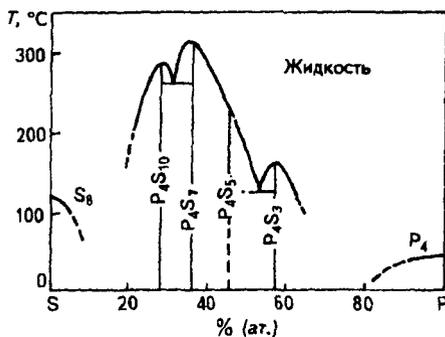


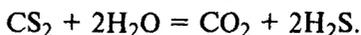
Рис. 174. Диаграмма фазового состояния системы P-S

3.2.2.20. Сульфиды углерода

Известны сульфиды углерода: CS , C_3S_2 и CS_2 . Сульфиды неустойчивы и разлагаются. Сероуглерод CS_2 получают в промышленности в присутствии силикагеля при $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



Сероуглерод представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом, разлагающуюся на свету. Плотность CS_2 равна $1,261\text{ г/см}^3$. Молекула CS_2 линейна, длина связи $C\text{—}S$ составляет $0,155\text{ нм}$. Сероуглерод при $236\text{ }^\circ\text{C}$ воспламеняется и горит с образованием сульфидных и карбонатных газов. Горение CS_2 имеет цепной характер. С водой CS_2 реагирует по уравнению



С окислителями CS_2 образует серооксид углерода:



Со щелочами CS_2 реагирует по уравнению



Хлорированием CS_2 в присутствии катализаторов получают тетрахлорид углерода, применяемый в промышленности. CS_2 также используют как растворитель, в производстве ксантогенатов, в качестве экстрагента и как вулканизирующий агент для каучука.

3.2.2.21. Сульфид цинка

Сульфид цинка ZnS встречается в природе в виде сфалерита (с кубической решеткой) или вюрцита (с гексагональной решеткой). Сфалерит – бесцветное кристаллическое вещество плотностью $4,1\text{ г/см}^3$, плохо растворим в воде. При температуре $1020\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в вюрцит. Вюрцит – бесцветное соединение с температурой плавления $1850\text{ }^\circ\text{C}$. Известен кристаллогидрат $ZnS \cdot H_2O$ – порошок желтоватого цвета с плотностью $3,98\text{ г/см}^3$ и температурой плавления $1049\text{ }^\circ\text{C}$.

Получают ZnS пропусканием сероводорода через водный раствор оксида цинка при $450\text{ }^\circ\text{C}$. В зависимости от температуры и величины pH раствора можно получить аморфный или мелкокристаллический осадок. С увеличением значения pH средний размер частиц ZnS уменьшается.

Сульфид цинка образуется также при восстановлении сульфита цинка серой, водородом, сероводородом и сероуглеродом.

Известен способ получения ZnS при взаимодействии паров цинка с сероводородом в среде водорода при температуре 1100--

1180 °С. Используя в качестве транспортирующего средства иод при температуре 1000 °С, можно получить совершенные кристаллы ZnS.

ZnS легко растворим в сильных кислотах, однако со временем он превращается в труднорастворимую соль.

3.2.2.22. Сульфид кадмия

Сульфид кадмия – CdS представляет собой кристаллы кубической или гексагональной формы от лимонно-желтого до оранжево-красного цвета. Температура фазового перехода $CdS_{\text{куб}} \rightarrow CdS_{\text{гекс}}$ лежит в интервале 700–800 °С. В природе встречается в виде гринокита. Сульфид кадмия получается теми же способами, что и сульфид цинка. Кроме того, CdS можно получить взаимодействием между кадмий- и серосодержащими соединениями. CdS практически нерастворим в воде ($1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л), труднорастворим в разбавленной хлороводородной кислоте, разлагается концентрированными кислотами (HCl, H₂SO₄, HNO₃). Легко восстанавливается водородом до металла:

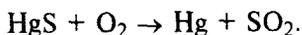


Сульфид кадмия широко применяется в полупроводниковых лазерах, для изготовления фотоэлементов, пигментов для красок, а также в производстве стекла и керамики.

3.2.2.23. Сульфид ртути

Сульфид ртути HgS существует в двух модификациях: α (киноварь) и β (метациннабарит). Температура перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ равна 345 °С. α-HgS – кристаллическое соединение от оранжевого до красного цвета плотностью 8,1 г/см³; β-HgS – черный порошок, кристаллизующийся в кубической сингонии плотностью 7,73 г/см³.

Температура сублимации HgS равна 580 °С, при этом основными компонентами пара являются пары ртути и серы S₂–S₉. Сульфид ртути практически нерастворим в воде, органических растворителях, растворим в царской водке. При нагревании на воздухе HgS реагирует с кислородом:



С растворами щелочных металлов HgS реагирует с образованием тиосолей M₂HgS₂, что используется для извлечения ртути из руд. Сульфид ртути получают также непосредственно из ртути и серы при комнатной температуре (β-HgS) или при нагревании в кварцевых ампулах пропусканием сероводорода через раствор соли двухвалентной ртути. Сульфид ртути α-HgS синте-

зируют из растворов ацетата ртути и роданида аммония в уксусной кислоте путем пропускания через него сероводорода. Красный α -HgS образуется также при обработке осадка, полученного при взаимодействии аммиака и HgS₂, некоторым избытком раствора тиосульфата натрия. Кристаллы HgS выращивают из газовой фазы или расплава HgS в ртути.

Природная киноварь – основное сырье для получения ртути. Используется сульфид ртути также в качестве катализатора, пигмента, служит материалом для фоторезисторов и является компонентом для светосоставов.

3.2.2.24. Сульфиды меди

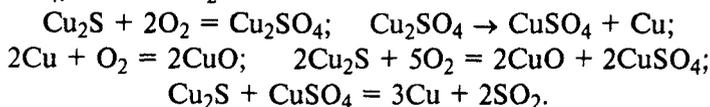
По своему составу сульфиды меди разнообразны. Диаграмма состояния системы Cu–S приводится на рис. 175. При температуре 250 °С устойчивы халькозин Cu₂S, дюрлеит Cu_{1,96}S, дигенит Cu₉S₅.

Сульфид меди Cu₂S кристаллизуется в кубической, ромбической или гексагональной структуре. Кубическая форма Cu₂S – соединение черного цвета с плотностью 5,78 г/см³ и температурой плавления 1130 °С. Ромбический и гексагональный сульфиды Cu₂S имеют плотность 5,6 г/см³ и плавятся при 1100 °С.

Синтетический Cu₂S может быть получен сплавлением смеси меди и серы в запаянной трубке, а также при нагревании в вакууме сульфида CuS. Моносульфид меди CuS получают механическим смешением в ступке смеси Cu₂S и серы или горячим прессованием порошков меди и серы. Это – кристаллический порошок гексагональной структуры плотностью 4,6 г/см³, разлагающийся при нагревании.

Известен способ получения CuS, заключающийся в холодном прессовании брикетов из меди и серы с последующей их термообработкой при 120 °С в жидкой сере в течение 1–2 ч и отмывании в растворителях (сероуглероде, ацетоне, бензоле). Описан механизм сульфидирования меди серой и серосодержащими веществами (FeS, FeS₂). Сульфид CuS можно получить также осаждением из водных растворов солей Cu(II) при действии на них сероводорода.

Все сульфиды меди при нагревании на воздухе окисляются до CuSO₄, CuO и SO₂:



Сульфиды меди практически не растворяются в воде, разбавленных серной и хлороводородной кислотах, растворяются в царской водке и азотной кислоте.

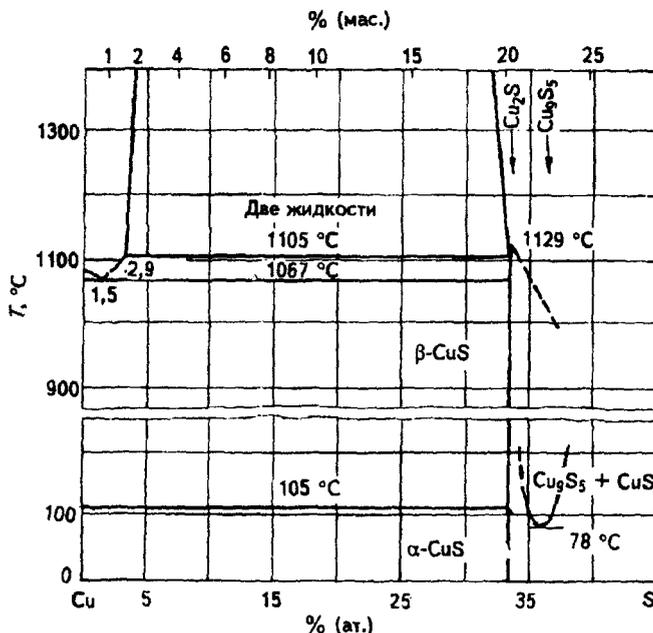


Рис. 175. Диаграмма фазового состояния системы Cu-S

3.2.2.25. Сульфид серебра

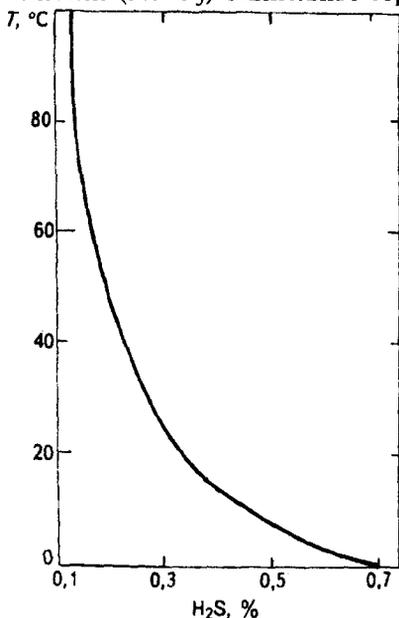
Известны следующие модификации сульфида серебра Ag_2S : природный минерал аргентит ($\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$), акантит ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) и кубическая модификация ($\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$). Температуры фазовых переходов: $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 176,3 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\beta \rightarrow \gamma} = 593 \text{ }^\circ\text{C}$. Сульфид серебра $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ – черное вещество, кристаллизующееся в кубической сингонии, его плотность $7,317 \text{ г/см}^3$, температура плавления $825 \text{ }^\circ\text{C}$; $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ – черно-серое соединение с ромбической структурой и плотностью $7,326 \text{ г/см}^3$, температура плавления $842 \text{ }^\circ\text{C}$. Сульфид серебра нерастворим в воде, органических растворителях, аммиаке. При нагревании в вакууме разлагается на серебро и пары серы, при нагревании на воздухе окисляется.

Сульфид серебра получают при пропускании паров серы в токе азота над чистым серебром при температуре $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Известен ампульный способ, когда Ag_2S синтезируют сплавлением серебра и серы при давлении $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ и температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в кварцевых ампулах.

Сульфид серебра осаждается сероводородом и сульфидами щелочных металлов из растворов солей серебра. Осадок Ag_2S промывают водой и высушивают при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2.26. Сульфиды других металлов и неметаллов

Сероводород H_2S – простейшее соединение серы с водородом. В обычных условиях это бесцветный газ с характерным резким запахом, тяжелее воздуха. Молекула H_2S представляет собой равнобедренный треугольник с расстоянием S—H, равным 13,4 нм, и углом H—S—H, равным $92,06^\circ$; $H^\circ_{\text{обр}} = -20,5$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 205,68$ Дж/(моль·K); энергия связи S—H равна 366,81 кДж/моль. Молекуле H_2S приписывают sp^3 -гибридизацию, хотя валентный угол близок к значению, свойственному для p - p -связей. Сероводород легко сжижается при 0°C и давлении 1,02 МПа в бесцветную жидкость. Температура кипения жидкого сероводорода $-60,35^\circ\text{C}$, плотность при -60°C составляет $0,964$ г/см³. Диаграмма кипения водного раствора H_2S приведена на рис. 176. Твердый сероводород представляет собой бесцветные кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой. При $-169,5^\circ\text{C}$ происходит фазовое превращение – кристаллы сероводорода переходят в тетрагональную форму. Сероводород – сильный восстановитель. С металлами и их оксидами при нагревании образует сульфиды. Сильные окислители (HNO_3) окисляют сероводород до серной кислоты.



Сероводород содержится в природном и вулканическом газах, а также в водах минеральных источников. Является взрывоопасным и токсичным веществом.

Обычно сероводород получают действием кислот на сульфиды металлов или синтезом из элементов. Получаемый в лаборатории из FeS и разбавленной HCl сероводород, как правило, содержит примеси. Особо чистый сероводород может быть получен синтезом из элементов. При отсутствии катализатора синтез проводят при температурах $600 - 700^\circ\text{C}$ или

Рис. 176. Диаграмма кипения водного раствора сероводорода

под давлением при температурах 450–530 °С. В интервале температур, пригодном для получения H_2S каталитическим гидрированием, пары серы состоят из смеси полимерных молекул S_2 , S_6 и S_8 .

В промышленности сероводород получают синтезом из элементов, используя в качестве катализатора вольфрамоникелевые гранулы размером 5×5 мм или сульфид молибдена MoS_2 .

Сероводород получают также как побочный продукт при очистке нефти и природных газов. Применяется сероводород для производства серы и серной кислоты, сульфидов, сероорганических соединений, тяжелой воды и в медицине.

3.2.3. Гидросульфиды

При гидролизе сульфидов образуются водородсодержащие соединения – гидросульфиды – кислые соли сероводорода. В настоящее время известно значительное количество гидросульфидов.

Большая часть гидросульфидов – соединения кристаллической формы, растворимые в воде и спирте и легко разлагающиеся при нагревании. Данные о растворимости гидросульфидов бария и стронция приведены на рис. 177.

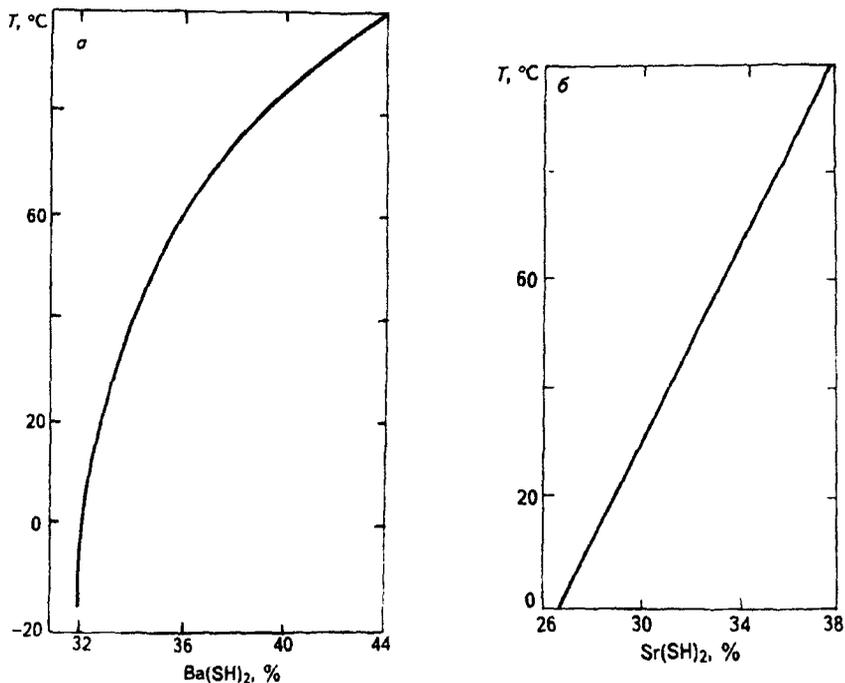


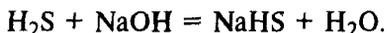
Рис. 177. Растворимость гидросульфида бария (а) и стронция (б) в воде при различных температурах

Получают гидросульфиды действием сероводорода на растворы сульфидов или гидроксидов соответствующих металлов. В промышленности используют в основном гидросульфиды натрия и калия.

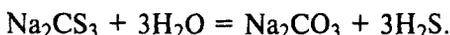
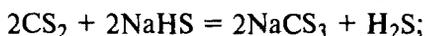
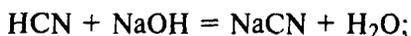
3.2.3.1. Гидросульфид натрия

Гидросульфид натрия NaHS – бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде (43% при 20 °С) и спирте, сильный восстановитель. При нагревании, гидролизе, действии кислот разлагается, выделяя сероводород.

В промышленности гидросульфид натрия получают при абсорбции сероводорода из серосодержащих газов растворами гидроксида натрия:



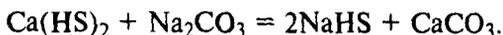
Промывку газов осуществляют в башнях с насадкой. При этом протекают побочные реакции – взаимодействие гидроксида, гидросульфида натрия и воды с примесями цианидных соединений и сероуглерода по уравнениям



Растворы гидросульфида натрия легко окисляются кислородом до тиосульфата. При наличии диоксида углерода в промышленных газах возможно образование гидрокарбоната. Для получения чистого гидросульфида в качестве поглотительного раствора используют известковое молоко:

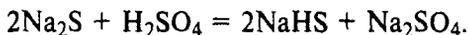


а затем производят обменное разложение содой:

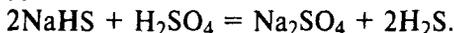


В результате получают насыщенные до 385 г/л растворы NaHS . В качестве поглотителя растворов используют также карбонаты, фосфаты, феноляты.

Гидросульфид натрия получают также действием сероводорода на плав сульфида натрия при 80–90 °С или действием серной кислоты на сульфид натрия:



Применяют гидросульфид натрия для получения чистого сероводорода по уравнению



Гидросульфид натрия широко применяется в качестве компонента состава для обработки шкур, для получения этилмеркаптана и в производстве искусственного шелка.

3.2.3.2. Гидросульфид калия

Гидросульфид калия KHS – бесцветное соединение, кристаллизующееся до 165 °С в ромбической, свыше 182 °С – в кубической (типа NaCl) сингонии. Плотность 1,69 г/см³; хорошо растворяется в воде и спирте. При кипении выделяет сероводород. Получают KHS насыщением раствора гидроксида калия сероводородом. Применяют в аналитической химии для разделения тяжелых металлов.

Глава 3.3

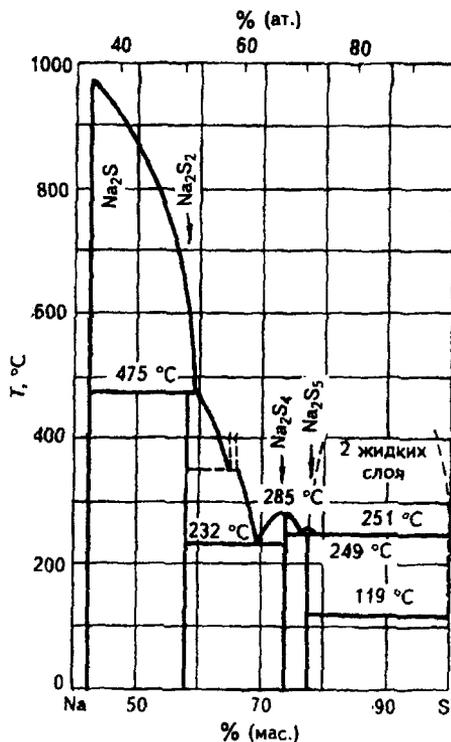
СУЛЬФИД НАТРИЯ

В системе Na–S существует много соединений серы с натрием (рис. 178) – сульфид Na₂S и полисульфиды (см. гл. 3.2).

Рис. 178. Диаграмма фазового состояния системы Na–S

3.3.1. Свойства сульфида натрия

Сульфид натрия Na₂S – кристаллическое соединение белого цвета, кристаллизующееся в кубической решетке. В безводном состоянии имеет плотность 1,856 г/см³. Плавится при 950 °С. Данные о растворимости системы приводятся на рис. 179, где показана диаграмма фазового равновесия системы Na₂S–H₂O. Из водных растворов до 49 °С кристаллизуется Na₂S · 9H₂O, от 49 до 83 °С – Na₂S · 5H₂O, при 83 °С – полугидрат Na₂S × 0,5H₂O,



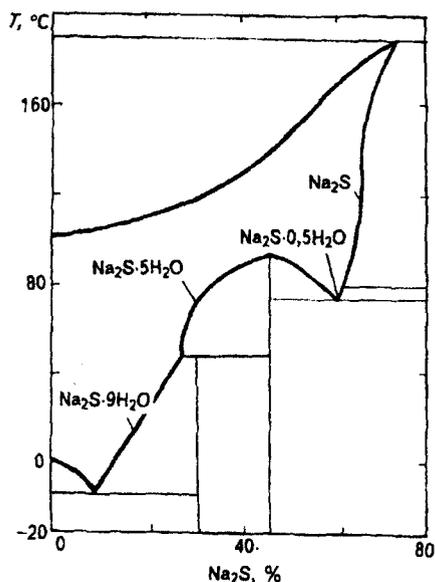
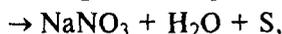


Рис. 179. Диаграмма фазового состояния системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$

выше 97°C – безводный сульфид. Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – бесцветное вещество с тетрагональной решеткой плотностью $2,471 \text{ г/см}^3$. При нагревании до 49°C отщепляет 3,5 молекулы воды. Водные растворы имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:



Кислород воздуха окисляет сульфид натрия до тиосульфата, азотная кислота – до элементной серы:



а концентрированная азотная кислота – до сульфата. Сульфид натрия взаимодействует с галогеноводородными кислотами и серной кислотой с выделением сероводорода.

3.3.2. Получение сульфида натрия

В лабораторных условиях сульфид натрия синтезируют из элементов в среде жидкого аммиака взаимодействием сероводорода с растворами гидроксида или карбоната натрия, а также взаимодействием гидроксида натрия с серой и углем в токе водорода при $400\text{--}850^\circ\text{C}$. В промышленности сульфид натрия получают главным образом восстановлением сульфата натрия различными восстановителями (углеродом, водородом и др.). Иногда в качестве сырья используют тиосульфат натрия.

Сульфид натрия получается также при улавливании сероводорода раствором гидроксида натрия или известкового молока как побочный продукт в производстве хлорида бария, а также в нефтеперерабатывающей промышленности.

3.3.2.1. Сырье для получения сульфида натрия

В качестве сырья в производстве сульфида натрия применяются сульфат натрия, уголь, кокс, водород и углеводородсодержащие газы.

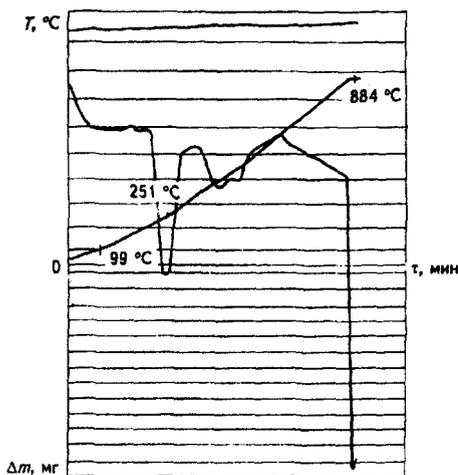


Рис. 180. Дериватограмма сульфата натрия

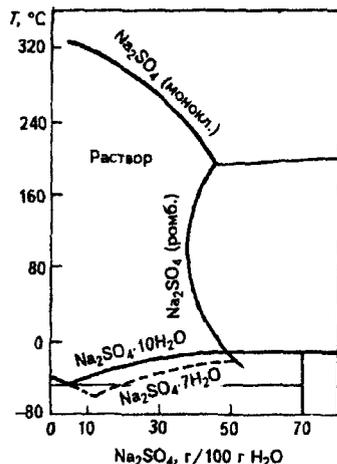
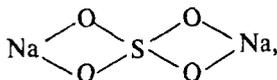


Рис. 181. Растворимость сульфата натрия в воде при различных температурах

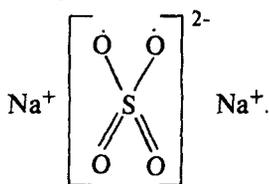
Сульфат натрия Na_2SO_4 – бесцветное кристаллическое вещество, существующее в четырех полиморфных модификациях: α - Na_2SO_4 – тенардит – бипирамидальные кристаллы ромбической сингонии плотностью $2,663 \text{ г/см}^3$. При 185°C происходит полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$; β - Na_2SO_4 – ромбические кристаллы, которые при 241°C претерпевают полиморфное превращение в гексагональную форму γ - Na_2SO_4 . Нагреванием последней до 547 – 600°C получают четвертую полиморфную модификацию сульфата натрия – ромбическую δ - Na_2SO_4 плотностью $2,696 \text{ г/см}^3$, плавящуюся при 884°C .

На дериватограмме (рис. 180) сульфата натрия отчетливо видны пять эндозффектов; при температуре 100 – 200°C , связанный с удалением свободной воды, и четыре эндозффекта (250 , 400 , 450 , 884°C), обусловленные полиморфными превращениями и плавлением сульфата натрия, не сопровождающиеся потерей массы образца. Структуру сульфата натрия можно изобразить следующим образом:



где группы SO_4^{2-} имеют конфигурацию правильного тетраэдра и состоят из двух четырехчленных циклов, плоскости которых перпендикулярны друг другу. Длины связей сера – кислород значительно меньше, чем длина одинарной связи, поэтому их

следует рассматривать как двойные. Предложена следующая обобщенная модель, согласно которой молекулу Na_2SO_4 можно изобразить следующим образом:



В водных растворах сульфат натрия образует значительное количество кристаллогидратов. В интервале температур от $-1,2$ до $32,4$ °С кристаллизуется мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, от $-3,5$ до $24,2$ °С – метастабильный $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На рис. 181 приведена растворимость сульфата натрия. В интервале 15 – 25 °С она может быть вычислена по уравнению:

$$\lg s = 0,66006 + 0,029615T + 0,6962 \cdot 10^{-4}T^2,$$

где s – растворимость, г/100 г H_2O ; T – температура, °С.

При температуре 35 °С растворимость сульфата натрия составляет $21,9\%$.

Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – бесцветное кристаллическое вещество моноклинной сингонии плотностью $1,465$ г/см³. При температуре $32,4$ °С мирабилит плавится, выделяя тенардит (α - Na_2SO_4) и образуя насыщенный раствор. В спиртах сульфат натрия практически не растворяется. В воде он ведет себя как сильный электролит. Сульфат натрия образует ряд изоморфных кристаллов с сульфатом лития и калия, а с сульфатом стронция – эвтектику.

В природе сульфат натрия встречается в виде минералов тенардита Na_2SO_4 , мирабилита (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а также входит в состав других минералов – астраханита $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, вантгоффита $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$ и др.

Наиболее крупные запасы сульфата натрия находятся в США, Чили, Испании, Туркмении (озеро Кара-Богаз-Гол), в России (озера Кучук, Капчалинское и др), в Казахстане (озеро Эбейты), в Киргизии.

Природные ресурсы сульфата натрия представлены тремя видами месторождений: твердые залежи глауберита, астраханита, мирабилита, тенардита, озерные месторождения (поверхностные и донные рассолы) и подземные соляные источники.

Основную массу выпускаемого сульфата натрия получают по двухступенчатой технологии: сначала выделяют мирабилит или двойные соли, включающие сульфат натрия, а затем обогащенное сырье перерабатывают в готовый продукт. Твердые сульфат-

ные породы разрабатывают горными методами, при глубоком залегании породы используют шахтные способы. Из озерных месторождений сульфат натрия получают бассейными методами. Наиболее распространенным является бассейный метод зимней кристаллизации мирабилита с последующим его обезвоживанием.

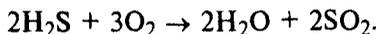
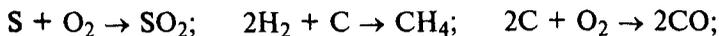
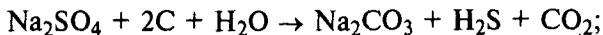
Перерабатывают сырье в сульфат натрия термическими или конверсионными способами. К термическим способам относятся плавление мирабилита, плавление с выпариванием растворов, плавление с сушкой в распыленном состоянии, обезвоживание в печах кипящего слоя. Получают сульфат натрия и как побочный продукт в ряде производств, например, в производстве капролактама, синтетических жирных кислот и солей хрома. Большие количества низкосортного сульфата натрия образуются в нефтеперерабатывающей промышленности.

Сульфат натрия применяют в производстве стекла, при сульфатной варке целлюлозы, при крашении хлопчатобумажных тканей, в производстве вискозного волокна и синтетических моющих средств, в медицине. Сульфат натрия является сырьем для производства силикатов натрия, соды, серной кислоты, сульфата аммония. Крупным потребителем сульфата натрия является производство сульфида натрия.

В качестве восстановителей в производстве сульфида натрия используют жирный уголь, мазут, природный газ, водород и др.

3.3.2.2. Физико-химические основы восстановления сульфата натрия до сульфида натрия

Восстановление сульфата натрия производят в печах: шахтных, вращающихся или с кипящим слоем при 800–1250 °С. При восстановлении Na_2SO_4 углем протекают следующие реакции:



Процесс восстановления сульфата натрия углем был исследован термогравиметрическим методом. На рис. 182 представлены дериватограммы смесей $2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$. При температуре 563 °С начинается процесс окисления исходного углерода до оксида. Восстановление сульфата начинается при температуре 876–884 °С. Сульфид натрия до температуры 884 °С окисляется до сульфата (на дериватограмме наблюдается при-

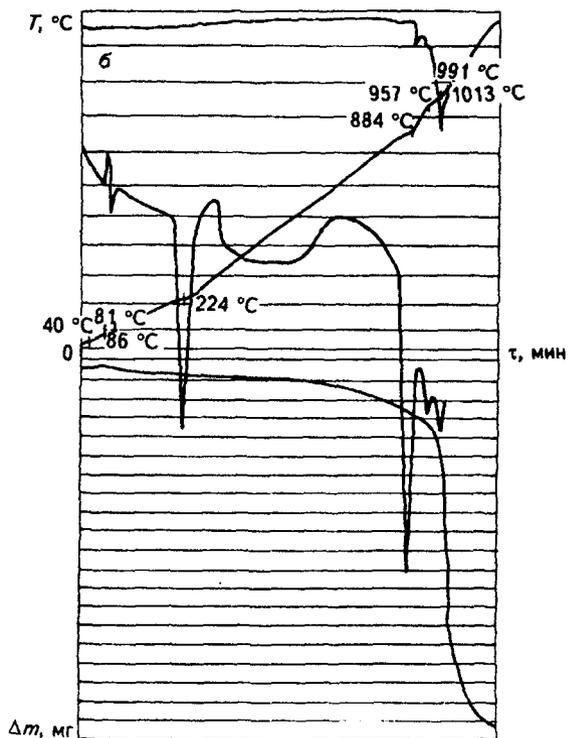
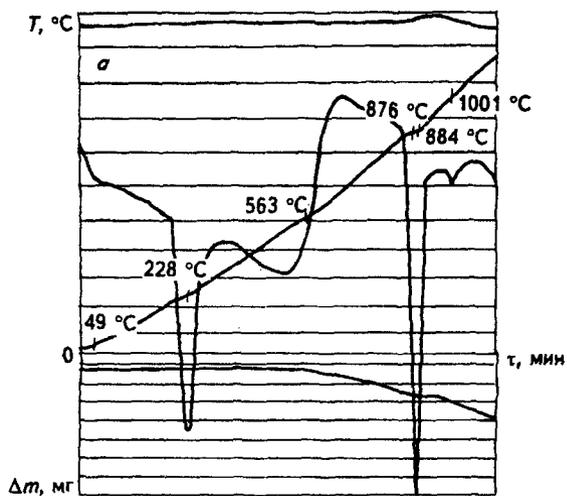


Рис. 182. Дериватограмма смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{C}$ (а) и смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$ (б)

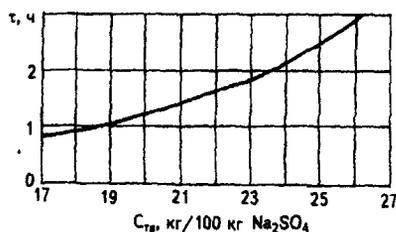
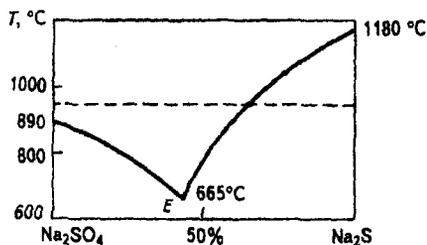


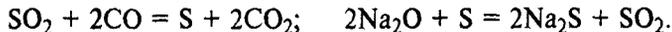
Рис. 183. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{S}$

Рис. 184. Зависимость необходимого времени пребывания плава в печи τ от содержания твердого углерода в шихте

рост массы), а при 957°C снова начинается восстановление сульфата натрия до сульфида. Таким образом, механизм процесса восстановления сульфата натрия можно представить следующими реакциями:



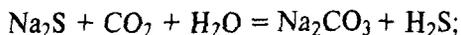
Выделяющийся SO_2 восстанавливается оксидом углерода до элементарной серы, которая реагирует с оксидом натрия, образуя сульфид натрия:

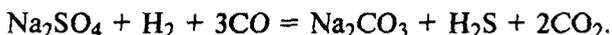
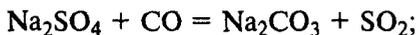


В производственных условиях восстановление сульфата натрия начинается лишь после его плавления и появления жидкой фазы. Образующийся сульфид натрия понижает температуру плавления сульфата натрия. Это объясняется образованием при 665°C эвтектики в системе $\text{Na}_2\text{S-Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 183), соответствующей содержанию 57% Na_2SO_4 и 43% Na_2S . С выделением сульфида натрия в твердую фазу количество жидкой фазы уменьшается, при восстановлении сульфата она исчезает и плав затвердевает. Для облегчения выгрузки плава температуру в печи поддерживают около $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$.

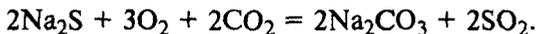
Важно поддерживать оптимальное соотношение Na_2SO_4 и угля, поскольку избыток угля в шихте увеличивает вязкость плава и резко уменьшает его теплопроводность. Вследствие этого время восстановления увеличивается (рис. 184), возникают побочные реакции, при которых расходуется образовавшийся сульфид натрия. Продолжительность процесса в промышленных условиях зависит также от интенсивности перемешивания шихты, температуры греющих газов, примесей и колеблется в пределах 1–2,5 ч.

Наличие вредных примесей (хлорида натрия, кремнезема) и повышенная влажность обуславливают протекание побочных реакций:

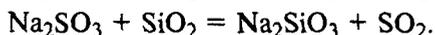
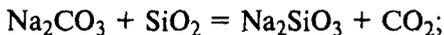




Карбонат натрия образуется при окислении сульфида натрия по уравнению



Силикат натрия, содержащийся в плаве, появляется вследствие взаимодействия карбоната натрия или Na_2SO_3 с примесями кремнезема:



Присутствие примеси сульфита натрия в плаве объясняется неполным восстановлением сульфата натрия и возможным взаимодействием образующегося сульфида натрия с оксидом серы по уравнению



В плаве сульфида натрия обнаруживается до 2% тиосульфата натрия, который появляется вследствие протекания реакций



3.3.2.3. Процесс выщелачивания сульфида натрия из его плава

Для освобождения получаемого сульфида натрия от примесей используют выщелачивание горячим способом. Процесс осуществляют непосредственно после выгрузки горячего плава Na_2S из печи, за счет чего в 2 раза сокращается расход пара на подогрев шелоков, уменьшаются потери Na_2S . Плав Na_2S из печи выгружают в камеру гашения или в аппарат горячего выщелачивания, представляющие собой стальные емкости, снабженные барботерами и мешалками, заполненные наполовину раствором (5–10% Na_2S). После 20 мин выщелачивания раствор, содержащий 28–32% Na_2S , отделяют от шлама на центрифуге, вакуум-фильтре или отстаиванием. При промывке шлама на центрифуге получают средний раствор, который используют вновь. Шлам содержит около 10–30% угля; 0,3–0,8% Na_2S ; 0,6–1,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,7–1% Na_2SO_3 ; 0,2–0,8% Na_2SO_4 и 0,6% Na_2CO_3 . Отфильтрованный раствор направляют на выпаривание, которое производится в чугунных или стальных котлах. Температура растворов при выпаривании поднимается до 182–185 °С, что соответствует концентрации 73–75% Na_2S . Из котлов раствор

разливается в металлическую тару, где он затвердевает. В процессе выпаривания выделяются осадки Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 и Na_2SO_4 . Эти соли кристаллизуются в результате резкого уменьшения растворимости в концентрированных растворах Na_2S .

Выпаривание растворов Na_2S осуществляют также в вакуум-выпарных аппаратах с выносной греющей камерой. Наиболее стойкими материалами для вакуум-выпарных аппаратов являются стали марок X28, X28НФ, X25Т, X25Н4Т, X21Н5Т, 1X18Н10Т и др. Раствор, упаренный до 70% Na_2S , разливают в барабаны из кровельного железа. Полученный плавленный сульфид натрия имеет следующий состав: 68–72% Na_2S ; 3–5% Na_2CO_3 ; до 1% Na_2SO_4 ; 0,5–1,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; до 3% NaCl ; 0,3–0,4% оксида железа; до 1,5% нерастворимого осадка.

3.3.2.4. Способы получения сульфида натрия

Восстановление сульфата натрия углеродом

Технологическая схема получения сульфида натрия восстановлением сульфата натрия в шахтных печах представлена на рис. 185. Шихта из кокса и сульфата натрия (1:1) поступает через бункер 1 и питатель 2 в шахтную печь 3. Шахтная печь представляет собой цилиндрическую шахту высотой 6 м (рис. 186). Нижняя часть ее – горн 6 – выполнена из стали с днищем, футерованным хромомагнезитовым кирпичом. В боковых стенах горна имеются три окошка (летки) 5 для выпуска плава. Между шахтой и горном оставлен зазор, обеспечивающий доступ воздуха в плавильную зону печи. Количество воздуха регулируют так, чтобы количество кислорода в печном газе составляло не более 1,5%. Непременное условие работы шахтной печи – хорошая газопроницаемость шихты, погружаемой в печь. Поэтому шихту подают в кусках с ограниченным содержанием мелочи или в виде брикетов. Печной газ отсасывается из печи в стальную башню 4 (см. рис. 185), из которой после охлаждения и очистки выпускается в атмосферу. Полученный горячий плав сульфида натрия направляется на выщелачивание. Растворенный плав сульфида натрия насосом 9 подается в шаровую мельницу 11, откуда направляется в первый барабанный вакуум-фильтр 13, где происходит разделение суспензии. Твердый осадок подается в репульпатор 12, откуда направляется во второй барабанный вакуум-фильтр. После второй репульпации и разделения на третьем барабанном вакуум-фильтре готовый сульфид натрия направляется в хранилище. Крепкие растворы после первого и второго вакуум-фильтров направляются на упарку, а слабый раствор

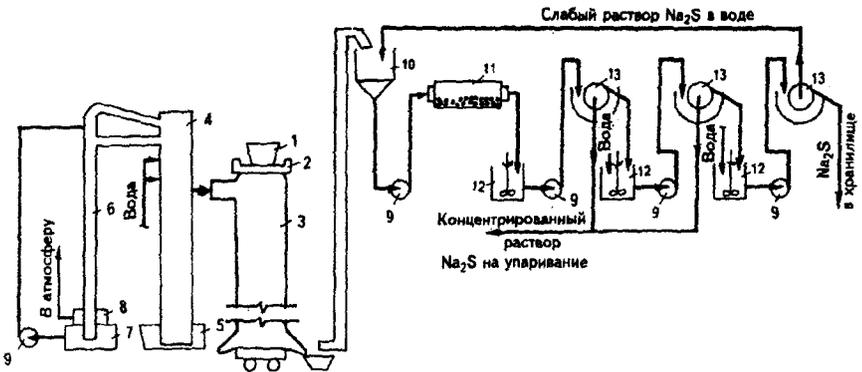


Рис. 185. Технологическая схема получения сульфида натрия восстановлением сульфата натрия углем:

1 – бункер для шихты; 2 – питатель; 3 – шахтная печь; 4 – башня для охлаждения печного газа; 5 – гидрозатор; 6 – гидроавтомат для поддержания уровня; 7 – газодоотделитель; 8 – брызгоуловитель; 9 – насосы; 10 – сборник; 11 – шаровая мельница; 12 – репульпаторы; 13 – вакуум-фильтры

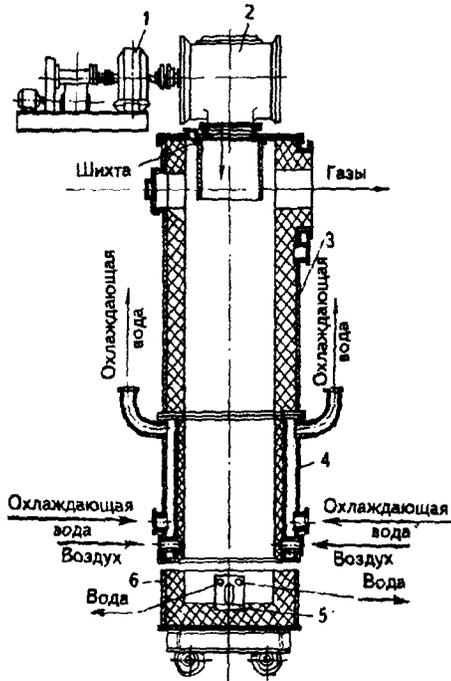


Рис. 186. Шахтная печь для производства плава сульфида натрия:

1 – механизм для вращения питателя; 2 – питатель; 3 – кожух; 4 – рубашка охлаждения; 5 – летка; 6 – горн

после третьего вакуум-фильтра возвращается в производство на стадию приготовления раствора сульфида натрия.

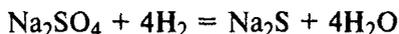
При получении тонкого осадка сульфида натрия осуществляют отстаивание крепкого раствора в сгустителях Дорра. Процесс получения сульфида натрия в шахтных печах имеет ряд достоинств: непрерывность процесса, более полное использование топлива и восстановителя, отсутствие ручного труда при выгрузке плава, высокая интенсивность процесса.

Получение сульфида натрия восстановлением сульфата натрия углем во вращающихся печах осуществляется следующим образом. Сульфат натрия с влажностью не более 5% измельчают до размера зерен 4 мм, смешивают с измельченным углем в соотношении 1:4 и подают в печь. Стальная печь имеет длину 5–8 м и футерована хромомagneзитовым кирпичем. В течение 30–40 мин температура в печи поднимается до 850–900 °С. Для снижения температуры восстановления и исключения процесса налипания в шихту добавляют специальные добавки (избыток реакционного угля, извести). При этом происходит полное расплавление сульфата. Выпуск плава из печи производится в зоне с максимальной температурой в приемник или камеру выщелачивания.

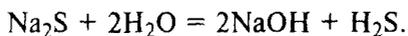
Вращающиеся печи имеют некоторые недостатки: периодичность процесса, высокая температура отходящих газов, применение ручного труда и вредные условия труда обслуживающего персонала.

Восстановление сульфата натрия водородом

Восстановление сульфата натрия водородом протекает по уравнению



и позволяет получать чистый продукт без примесей. При этом исключаются стадии переработки плава – выщелачивание и упаривание. Процесс является экономичным вследствие дешевизны восстановителя и проведения восстановления при низких температурах. Восстановление сульфата натрия в присутствии катализаторов начинается уже при 500 °С. В качестве катализаторов используют соединения железа (FeSO_4), никеля, меди и др. Полученный безводный сульфид натрия (“сульфигран”) содержит более 95% основного вещества. При повышении температуры процесса сверх 650 °С восстановление сульфата натрия замедляется ввиду оплавления частиц, при 800 °С наблюдается полное сплавление реакционной массы. При содержании 20% воды в газе возможно протекание побочной реакции, приводящей к потере серы:



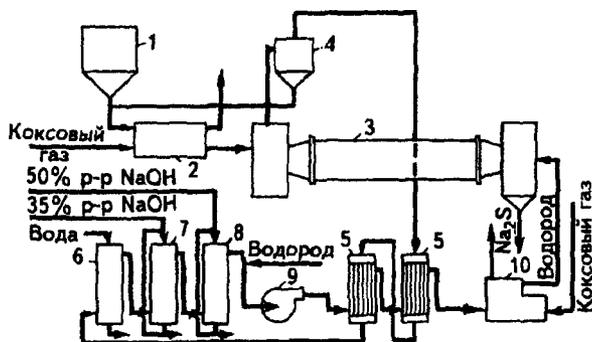


Рис. 187. Технологическая схема получения сульфида натрия восстановлением сульфата натрия водородом:

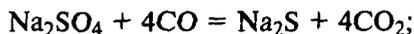
1 - бункер для сульфата натрия; 2 - печь с вращающимся поддоном для предварительной термообработки сульфата натрия; 3 - вращающаяся печь для восстановления сульфата натрия до сульфида натрия; 4 - циклон; 5 - теплообенники; 6-8 - скрубберы; 9 - газодувка; 10 - подогреватель водорода

Поэтому при рециркуляции водорода газ должен освобождаться от водяного пара на стадии рекуперации. Технологическая схема получения сульфида натрия восстановлением сульфата натрия водородом приведена на рис. 187. Восстановление сульфата натрия происходит во вращающейся печи 3, футерованной хромомagnesитовым кирпичом. Загрузка шихты и выгрузка продукта производится через торцевые шнеки. Сульфат натрия, размолотый до размера зерен 1-2 мм, подвергается термообработке при 600 °С в печах 2 и с температурой 400-500 °С подается во вращающуюся печь 3. Газ из печи охлаждают до 150-170 °С, очищают в циклоне 4 и возвращают в печь. Полученный сульфид натрия в виде кусков 10-15 см охлаждают и дробят. Готовый продукт содержит 95% Na_2S , 2% Fe_2O_3 , до 1% Na_2CO_3 , 1% NaCl и 1,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и Na_2SO_4 . Восстановление сульфата натрия водородом возможно осуществлять в шахтных печах при температуре 550-600 °С. Подаваемый в печь сульфат натрия брикетируют с катализатором (0,2% Fe). Полученный продукт содержит до 97% Na_2S .

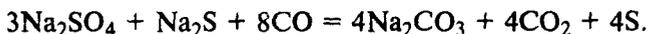
Недостатком этого способа является необходимость брикетирования сырья, что влечет уменьшение реакционной способности материала и, следовательно, увеличение продолжительности процесса. Кроме того, большой расход водорода, необходимость применения свободного от примесей NaCl сульфата натрия, возможность образования взрывоопасной гремучей смеси.

Помимо водорода в качестве восстановителей сульфата натрия можно использовать другие газообразные соединения - ок-

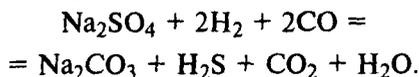
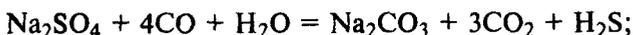
сид углерода, метан и др.:



Восстановление сульфата оксидом углерода возможно уже при 700 °С. Процесс сопровождается побочными реакциями образования карбоната натрия:



При наличии влаги процесс идет по уравнениям



Этим способом пользуются также и для получения карбоната натрия из его сульфата. Восстановление Na_2SO_4 природным газом осуществляется при высоких (около 900 °С) температурах. При этом достигается 95%-й выход продукта.

Восстановление сульфата натрия
в циклонных печах

Этот метод является наиболее перспективным, позволяет подвергать восстановлению сульфат натрия с размером зерен меньше 2 мм при температурах 1200–1400 °С, исключив агломерацию частиц.

Шихта из бункеров вводится струей сжатого воздуха в циклонную камеру со скоростью 20–25 м/с. Туда же подается топливо и воздух для его сжигания со скоростью 100–120 м/с. За 10 мин степень восстановления сульфата достигает 95–97%.

Представляет интерес способ получения сульфида натрия, технологическая схема которого приведена на рис. 188. Согласно схеме сульфат натрия измельчают в дезинтераторе и просеивают. Подогретый до температуры 100–150 °С сульфат натрия вдувают в циклонную печь / смесью воздуха с восстановительными газами: CO, H₂, CH₄ и др.

Восстановительный газ при этом частично разлагается и в печи поддерживается восстановительная атмосфера. Температура в циклонной печи составляет 900–1000 °С. Получаемый сульфид натрия содержит до 90–95% основного вещества. Использование катализатора в процессе позволяет снизить температуру до 700 °С.

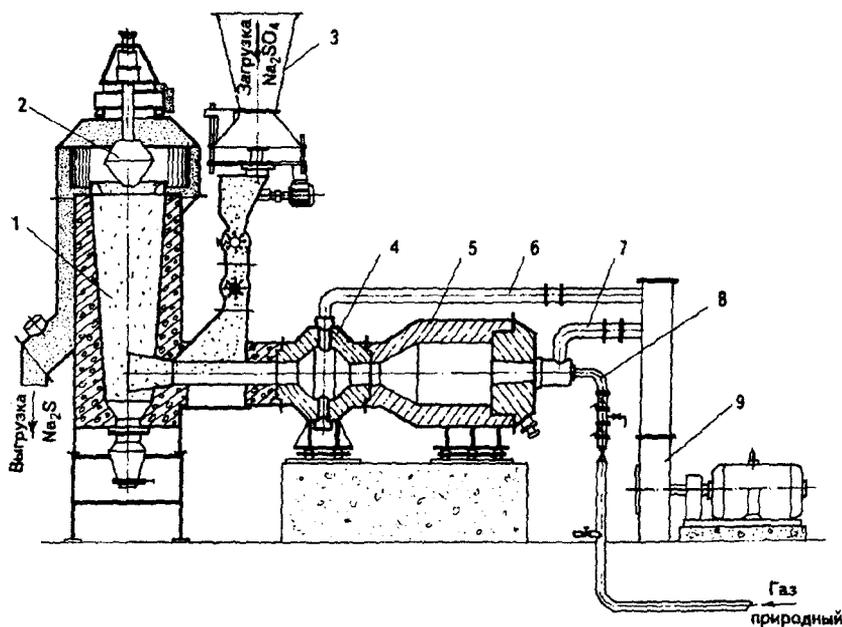
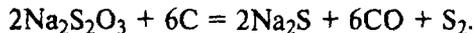
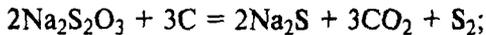


Рис. 188. Технологическая схема получения сульфида натрия с использованием восстановительных газов (CO , H_2 , CH_4 и др.):

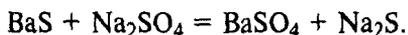
1 - газоциклонный реактор; 2 - регулировочный конус; 3 - бункер; 4 - смешивательная камера; 5 - топка; 6 - воздухопровод; 7 - горелка; 8 - газопровод; 9 - вентилятор

Другие способы получения

Получать сульфид натрия можно, восстанавливая сульфит или тиосульфат натрия. Сульфит натрия, являющийся отходом производства фенола, смешивают с сульфатно-угольной шихтой в производстве сульфида натрия. Тиосульфат натрия - побочный продукт очистки газов от H_2S мышьяково-содовым методом - восстанавливают углеродом по уравнениям



Сульфид натрия можно получать из сульфида бария, действуя на него растворами сульфата натрия:



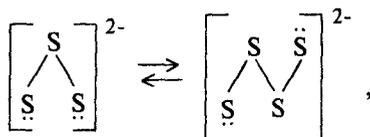
Глава 3.4

ПОЛИСУЛЬФИДЫ

3.4.1. Общая характеристика полисульфидов

Полисульфиды – соли полисероводорода, отвечающие формулам $\text{Me}_2^{+1}\text{S}_n$, Me^{+2}S_n и $\text{Me}_2^{+3}\text{S}_n$. Образование их связано со способностью атома серы при достройке s^2p^4 - до s^2p^6 -конфигурации образовывать ковалентносвязанные группировки S_n . При этом происходит обособление групп атомов серы и атомов металла, что вызывает ослабление связи металл – сера и уменьшение температуры плавления. Так, если для сульфида натрия Na_2S температура плавления равна 919°C , то для Na_2S_5 она составляет 185°C .

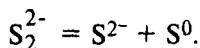
Полисульфид-ионы имеют цепочечное строение



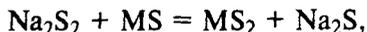
причем длины концевых связей S—S в полисульфидах ($2,07 \text{ \AA}$)

отличаются от длин промежуточных связей ($2,16 \text{ \AA}$).

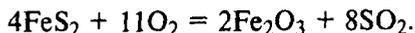
Полисульфиды – довольно устойчивые соединения, неустойчивость их возрастает с увеличением содержания в них серы. На воздухе, в присутствии влаги и при нагревании протекает реакция диспропорционирования:



Полисульфиды могут быть как окислителями:



так и восстановителями:



Их можно получить взаимодействием сульфидов металлов с серой, синтезом из элементов, реакцией между сульфидом аммония и солью металла, разложением тиосульфатов и т. д.

В природе полисульфиды встречаются редко, например в виде минерала пирита (FeS_2).

Полисульфиды применяют в качестве пестицидов, лекарственных препаратов, для удаления волосяного покрова со

шкур, для сульфидирования стальных и чугуновых изделий, для получения сернистых красителей, каучуков, в аналитической химии.

В данной главе приводятся сведения о некоторых, наиболее изученных полисульфидах.

3.4.2. Некоторые полисульфиды

3.4.2.1. Полисероводороды

Полисероводороды (сульфаны) – соединения общей формулы H_2S_n , где $n \geq 2$. Сульфаны – желтые маслянистые жидкости с резким запахом. Физико-химические свойства некоторых сульфанов приведены в табл. 14.

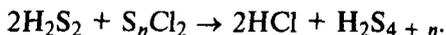
Сульфаны устойчивы при $0^\circ C$ в отсутствие воздуха. При нагревании выше $100^\circ C$, а также при действии окислителей, воды и спиртов они разлагаются. Растворимы в бензоле, сероуглероде, диэтиловом эфире. Наиболее устойчив H_2S_2 . Молекулу этого сульфана можно представить в следующем виде: валентный угол $S-S-H$ составляет $91,3^\circ$, двугранный угол $HS-SH$ равен $90,6^\circ$, длина связи $S-S$ равна $2,06$ нм.

Сульфаны не растворяются в воде, реагируют со щелочами.

Полисероводороды получают из водного раствора полисульфида натрия $Na_2S_{2,5}$, действуя на него хлороводородной кислотой при $-15^\circ C$. Состав полученного сульфана отвечает формуле $H_2S_{5,5}$. Сульфаны H_2S_2 и H_2S_3 образуются также при разложении полисероводородов:



Сульфан H_2S_4 получают перегонкой полисероводорода. Сульфаны H_2C_6 , H_2S_7 и H_2S_{4+n} получают по реакции

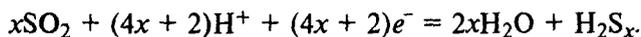


Кроме того, сульфаны можно получить разложением кислотой тиосульфатов и гидросульфитов, действием сильных восстановителей на растворы SO_2 и электрохимическим восстановлением растворов SO_2 . Последний метод рекомендован для про-

Таблица 14. Свойства некоторых сульфанов

Сульфаны	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	$-\Delta H_{обр}^\circ$, кДж/моль
H_2S_2	1,334	-89,8	70,7	18,30
H_2S_3	1,499	-52	172	15,08
H_2S_4	1,582	-86	241	12,60
H_2S_5	1,644	-50	-	10,47
H_2S_6	1,686	-1,45	-	8,33

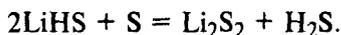
мышленного использования. В качестве катода предложено использовать платиновую, золотую или молибденовую пластины. Плотность катодного тока – менее $0,08 \text{ А/см}^2$, анодного – $2\text{--}3 \text{ А/см}^2$, напряжение – $7,2\text{--}7,4 \text{ В}$. В качестве электролита используют раствор серной кислоты, содержащий $0,9 \text{ М SO}_2$. При этих условиях состав образующихся маслянистых сульфанов через 30 мин электролиза соответствует формуле $\text{H}_2\text{S}_{5,3}$, через 1 ч – $\text{H}_2\text{S}_{9,3}$, через 2 ч – $\text{H}_2\text{S}_{11,4}$. Средний состав сульфанов колеблется от $\text{H}_2\text{S}_{7,8}$ до $\text{H}_2\text{S}_{12,8}$. При этом они содержат 5–17% серы S_8 , растворенной за счет чисто физических процессов, и большие молекулы сульфанов с 12 связанными атомами серы. Получение сульфанов возможно по уравнению



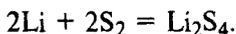
Применение находят производные сульфанов – полисульфиды.

3.4.2.2. Полисульфиды лития

Для системы Li–S известны два полисульфида: Li_2S_2 и Li_2S_4 . Первый получают реакцией гидросульфида лития с избытком серы в присутствии водорода:



Второй (Li_2S_4) можно получить взаимодействием элементов в жидком аммиаке при -33°C :



3.4.2.3. Полисульфиды натрия

Полисульфиды натрия Na_2S_n – желто-бурые кристаллы, растворимые в воде. В настоящее время хорошо изучены полисульфиды натрия с $n = 2\div 5$. Свойства их приведены ниже:

	Na_2S_2	Na_2S_3	Na_2S_4	Na_2S_5
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	475	320	285	260
$\rho, \text{г/см}^3$	1,97	2,65	1,93	–

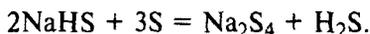
Дисульфид натрия – светло-желтое кристаллическое вещество с $\Delta H_{\text{обр}}^\circ = -397,3 \text{ кДж/моль}$. Имеет две модификации (α и β), кристаллизующиеся в моноклинной структуре. При нагревании окрашивается в красный цвет. Дисульфид натрия – очень гигроскопичное вещество, легко растворяется в воде, слабо растворимо в этаноле. Полисульфид Na_2S_2 применяется в кожевенной промышленности, в металлургии для сульфидирования сталей, в производстве красителей и каучуков, в сельском хозяйстве.

Получают дисульфид натрия из элементарной серы и сульфида Na_2S в вакууме при 500°C . Дисульфид натрия получен также восстановлением тетрасульфида Na_2S_4 натрием при нагревании в токе водорода. Полученный Na_2S_2 промывают спиртом и хранят в эксикаторе. Трисульфид натрия Na_2S_3 – кристаллический порошок желтого цвета, окрашивающийся при нагревании в оранжево-красный цвет. Растворим в воде и спирте. Получают Na_2S_3 синтезом из элементов в среде толуола.

Известен кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – кристаллическое вещество желтого цвета, растворимое в воде. При нагревании до 100°C он отдает две молекулы воды.

Тетрасульфид натрия Na_2S_4 – мелкокристаллический, гигроскопичный порошок желтого цвета, растворимый в воде. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Строение Na_2S_4 подробно изучено. Ионы натрия в тетрасульфиде окружены S_4^{2-} -анионами. Длина концевых связей $\text{S}-\text{S}$ равна $2,074 \text{ \AA}$, центральных – $2,061 \text{ \AA}$. Угол связи $\text{S}-\text{S}-\text{S}$ равен $109,76^\circ$, что близко к тетраэдрическому углу $109,49^\circ$ в sp^3 -орбитали. По разным данным, значение диэдрического угла в тетрасульфиде составляет около 100° или $97,81^\circ$. В тетрасульфиде натрия имеется два вида атомов натрия – 4-координированный и 6-координированный по отношению к сере. Первый образует тетраэдры с длинами связи $\text{Na}-\text{S}$, равными $2,826$ и $2,842 \text{ \AA}$, второй образует октаэдры с тремя связями $\text{Na}-\text{S}$ длиной $2,887$; $3,043$ и $3,081 \text{ \AA}$.

Получают тетрасульфид натрия взаимодействием металлического натрия с элементарной серой при 500°C или по реакции



Раствор гидросульфида натрия и серу кипятят в присутствии водорода на водяной бане. Образовавшийся раствор упаривают при 40°C до выделения желтого осадка Na_2S_4 , который промывают в спирте и хранят в вакуум-эксикаторе.

Пентасульфид натрия Na_2S_5 – серо-желтое вещество, разлагающееся на воздухе до тетрасульфида. Температура плавления его 260°C . Расплав Na_2S_5 при температуре 300°C содержит значительное количество всех полисульфидов, включая S_8^{2-} . Повышение температуры до 900°C приводит к увеличению доли

коротких разветвленных цепей. Получают пентасульфид натрия спеканием стехиометрических количеств сульфида натрия и серы в вакууме при 500 °С.

Полисульфиды натрия могут быть получены также разложением тиосульфата при температуре 500 °С, частичным восстановлением сульфата натрия глюкозой или СО, а также частичным окислением сульфида натрия в присутствии диоксида углерода или сульфата натрия и углерода при температуре 900 °С.

3.4.2.4. Полисульфиды калия

Полисульфиды калия K_2S_n – желтые или красные кристаллы, очень гигроскопичные, растворимые в воде и этаноле. Во влажном воздухе и при нагревании разлагаются с выделением серы. Температура плавления некоторых полисульфидов калия и цвет кристаллов приведены ниже:

	K_2S_2	K_2S_3	K_2S_4	K_2S_5	K_2S_6
Цвет	Желтый	Желто-коричневый	Красный	Оранжевый	Красный
$T_{пл}, °C$	470	252	150	206	197

Известны гидратированные полисульфиды калия – желтые кристаллические $K_2S \cdot 3H_2O$ и $K_2S_4 \cdot 2H_2O$. Получают полисульфиды калия такими же способами, как и аналогичные полисульфиды натрия. При спекании K_2CO_3 с избытком серы на воздухе образуется так называемая “серная печень” – смесь полисульфидов и тиосульфата калия, применяемая при лечении кожных заболеваний. Полисульфиды калия используют для сульфидирования стали и в качестве пестицидов.

3.4.2.5. Полисульфиды рубидия и цезия

Полисульфиды рубидия и цезия – кристаллические соединения от желтого до красно-коричневого цвета. Температура плавления и цвет кристаллов некоторых полисульфидов рубидия и цезия приведены ниже:

	Rb_2S_2	Rb_2S_3	Rb_2S_5	Rb_2S_6	Cs_2S_2	Cs_2S_3	Cs_2S_4	Cs_2S_5	Cs_2S_6
Цвет	Темно-красный	Желто-красный	Красный	Коричнево-красный	Темно-красный	Желто-красный	Желтый	Красный	Красно-коричневый
$T_{пл}, °C$	420	213	225	201	460	217	160	212	186

Полисульфиды Rb_2S_n и Cs_2S_n образуются при взаимодействии моносульфидов с серой.

3.4.2.6. Полисульфиды кальция

Известны ди-, три-, тетра- и пентасульфид кальция. Это нестойкие соединения, разлагающиеся при нагревании, действии кислот и окислителей. С кислотами полисульфиды кальция реагируют по уравнению



Кислородом полисульфиды окисляются до тиосульфата и серы:



Выделяющаяся при разложении полисульфидов кальция сера отличается высокой дисперсностью (1–3 мк) и проявляет фунгицидные и акарицидные свойства. Этим обусловлено применение полисульфидов кальция для борьбы с болезнями и паразитами сельскохозяйственных культур (хлопка, винограда, клубневых и бобовых растений) в виде известково-серного отвара (ИСО). Готовят его непосредственно перед употреблением кипячением водного раствора извести и серы до плотности суспензии 1,1–1,2 г/см³. Обычно растворы ИСО содержат до 30% CaS₄ и CaS₅, 3–5% CaS₂O₃. Упаренный и высушенный при 100 °С известково-серный отвар содержит до 70% полисульфидов, 10–11% тиосульфата кальция и некоторые другие примеси.

Чистые полисульфиды кальция можно получить синтезом из элементарной серы и кальция в среде аммиака при температуре 300 °С.

3.4.2.7. Полисульфиды стронция

Полисульфиды стронция SrS_n (n = 2÷5) – кристаллические вещества от желтого до коричневого цвета, получающиеся путем нагревания аморфных полисульфидов при температуре 200–400 °С. Плотность их равна 3,3 г/см³. Дисульфид стронция тетрагональной структуры был получен нагреванием смеси моносульфида стронция с серой при температуре 900 °С и высоком давлении. Монокристаллы SrS₂ имеют желто-зеленый цвет и структуру, представленную на рис. 189. Длина связи S—S равна

2,103 Å, связи Sr—S – 3,080 Å.

Известен гидратированный полисульфид стронция SrS₄ × × 6H₂O – светло-красное кристаллическое соединение, растворимое в воде и спиртах. Плавится гексагидрат при 25 °С, при нагревании до 100 °С отщепляются четыре молекулы воды.

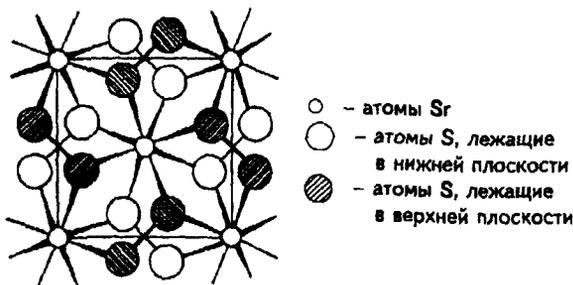


Рис. 189. Структура дисульфида стронция

3.4.2.8. Полисульфиды бария

Полисульфиды бария состава BaS_n ($n = 2 \div 5$) — кристаллические соединения от желто-зеленого до красного цвета, растворимые в воде. Известны также нестойкий полисульфид бария состава Ba_3S_7 и полисульфид Ba_2S_3 .

Дисульфид бария BaS_2 — кристаллическое вещество желтоватого цвета, кристаллизующееся в ромбической или моноклинной сингонии. Температура плавления ромбического дисульфида $400^\circ C$. Изучены монокристаллы BaS_2 моноклинной структуры (рис. 190). Ионы бария в BaS_2 располагаются между дисульфид-ионами и координированы к каждому атому серы.

Длина связи S—S составляет $2,118 \text{ \AA}$, длина связи Ba—S равна $3,151\text{--}3,223 \text{ \AA}$. Угол S—S—S равен $165,08^\circ$. Дисульфид бария претерпевает полиморфное превращение при $664^\circ C$. Полисульфид Ba_2S_3 содержит два типа ионов серы — S^{2-} и S_2^{2-} . Длина связи S—S в дисульфид-ионе равна $2,32 \text{ \AA}$. Ионы бария окружены девятью атомами серы. Длина связи Ba—S варьируется от $3,11$ до $3,91 \text{ \AA}$.

Трисульфид бария BaS_3 — кристаллическое вещество зелено-желтого цвета, кристаллизующееся в ромбической структуре, растворимое в воде, нерастворимое в спирте. При нагревании до $544^\circ C$ разлагается. Атом бария в кристалле BaS_3 окружен двенадцатью атомами серы. Длина связи Ba—S равна $3,204\text{--}3,541 \text{ \AA}$, длина связи S—S в дисульфид-ионе составляет $2,074 \text{ \AA}$.

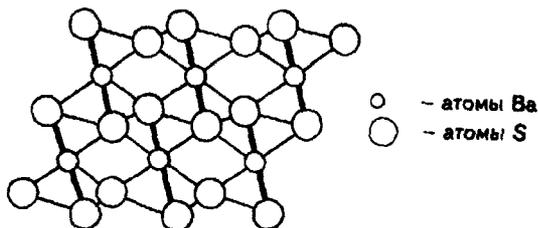


Рис. 190. Структура дисульфида бария

Валентный угол 115° . Трисульфид бария получают синтезом из элементов.

Тетрасульфид бария BaS_4 – красновато-желтое соединение, кристаллизующееся в ромбической сингонии, с температурой разложения 300°C . Растворимо в воде. Известен гидратированный тетрасульфид бария $BaS_4 \cdot H_2O$, диэдрический угол его 70° . Тетрасульфид BaS_4 и пентасульфид BaS_5 обладают фунгицидным и акарицидным действием и используются в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями культур в виде препарата сольбара. Сольбар представляет собой порошкообразный продукт, содержащий сульфид бария, серу и примеси; при растворении его образуются полисульфиды BaS_4 и BaS_5 . Инсектофунгицидное действие сольбара обусловлено не только полисульфидами, но и тонкодисперсной серой, появляющейся в результате их разложения.

Для получения тетрасульфида BaS_4 в промышленности тонкомолотый плав сульфида бария (размер частиц $\approx 0,01$ мм) смешивают с тонкоизмельченной серой в соотношении 2:1 и размалывают в шаровой мельнице в течение 2 ч. Готовый продукт расфасовывают в металлическую тару.

Химические свойства полисульфидов бария аналогичны свойствам полисульфидов кальция.

3.4.2.9. Полисульфид железа

Существует один полисульфид железа – FeS_2 . В природе он встречается в виде минералов пирита, структура которого изображена на рис. 191, и марказита.

Пирит – светло-желтое вещество с металлическим блеском, кристаллизующееся в кубической сингонии. Плотность 5 г/см^3 . Пирит плавится при температуре 1171°C , при более высоких температурах разлагается. Плохо растворим в воде, нерастворим в кислотах. В пиритовой структуре каждый атом железа распо-

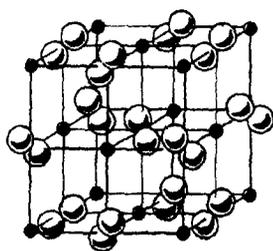


Рис. 191. Структура пирита FeS_2

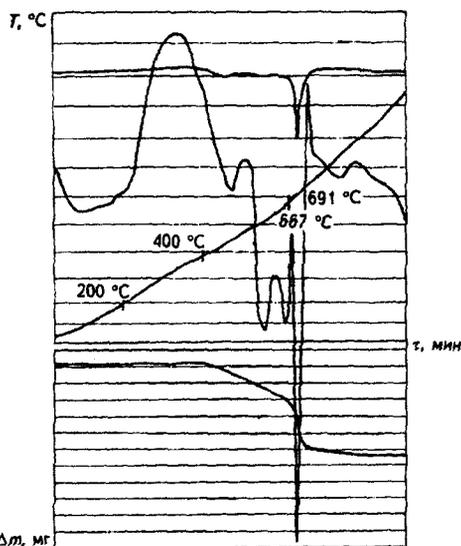


Рис. 192. Дериватограмма FeS_2

ложен в центре октаэдра из шести атомов серы, а координация серы – тетраэдрическая. Длина связи S—S составляет 2,17 Å.

Марказит – желтое кристаллическое вещество с ромбической решеткой и плотностью 4,87 г/см³. При температуре 450 °С переходит в пирит. Атомы серы и железа в марказитовой структуре имеют те же координационные числа, что и в пирите, атомы

серы расположены на расстоянии 2,21 Å.

Дериватограмма дисульфида железа приведена на рис. 192. До температуры 200 °С удаляется гигроскопическая влага. Потеря массы наблюдается с 400 °С и сопровождается рядом эндотермических эффектов. Термоэффекты при 667 и 691 °С свидетельствуют о плавлении и частичном разложении FeS с окислением освобожденной серы, сопровождающимся потерей около 12% массы.

Синтетический FeS_2 получают из элементов при 540 °С в среде диоксида углерода или действием сероводорода на хлорид трехвалентного железа при 200 °С. Монокристаллы FeS_2 выращивают методом переноса в среде хлора при 650–700 °С.

Природный дисульфид железа используется для производства серы и серной кислоты.

3.4.2.10. Полисульфиды цинка

Полисульфиды цинка ZnS_n – аморфные соединения желтого цвета, легко разлагаемые кислотами до сероводорода и серы. Получаются при взаимодействии цинковых солей органических

кислот с сульфатами, содержащими соответствующее количество серы n :



3.4.2.11. Полисульфиды ванадия

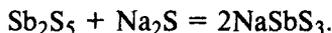
Известны полисульфиды VS_2 , VS_4 , VS_5 – аморфные порошкообразные соединения от серого до черного цвета, разлагающиеся при нагревании. Высшие сульфиды разлагаются до VS_2 .

VS_4 – порошок черного цвета плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$. Растворяется в щелочах. При $500 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается до дисульфида.

VS_5 – наименее устойчивое соединение – порошок черного цвета. При нагревании до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит в тетрасульфид, при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ – в дисульфид и при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ полностью теряет серу.

3.4.2.12. Полисульфид сурьмы

Полисульфид сурьмы Sb_2S_5 – оранжево-красное аморфное вещество плотностью $4,12 \text{ г/см}^3$, практически нерастворимое в воде. При нагревании до $135 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается до Sb_2S_3 и серы. Взаимодействует с растворами сульфидов и полисульфидов щелочных металлов с образованием тиоантимонидов:



Sb_2S_5 получают в промышленности обработкой сульфида Sb_2S_3 раствором гидросульфида натрия или гидроксида натрия, содержащего серу, с последующим разложением тиосолей серной кислотой.

В лаборатории Sb_2S_5 получают разложением NaSbS соляной кислотой. Применяют Sb_2S_5 в качестве компонента пиротехнических составов (легко воспламеняется при нагревании), пигмента в красках, вулканизующего агента для красной резины.

3.4.2.13. Полисульфиды индия и таллия

Известен один полисульфид индия In_3S_5 – кристаллическое вещество рубиново-красного цвета с гексагональной структурой. Используется In_3S_5 как полупроводник.

Полисульфид таллия Tl_2S_5 выделен в двух модификациях – красного и черного цвета. Получается он действием полисульфида аммония на растворы солей таллия.

3.4.2.14. Полисульфид лантана

Существует один полисульфид лантана LaS_2 . При обработке его концентрированной хлороводородной кислотой дает сульфат H_2S_2 . При нагревании до $660 \text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с образованием сесквисульфида La_2S_2 . Получают его, пропуская сероводород через сульфат лантана при $580\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 ч.

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

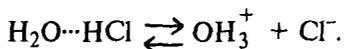
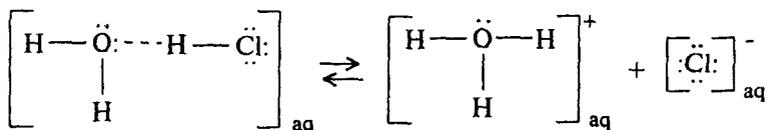
ХЛОРОВОДОРОД И ХЛОРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Глава 4.1

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДА И ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

В обычных условиях хлороводород – бесцветный газ. Плотность жидкого HCl – $1,187 \text{ г/см}^3$. Температура плавления хлороводорода равна $114,6^\circ\text{C}$, температура кипения составляет $84,1^\circ\text{C}$. Теплота плавления – 476 ккал/моль , теплота испарения – 7230 ккал/моль . Удельная электропроводность при -85°C составляет $0,0035 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а вязкость – $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

В воде хлороводород распадается на ионы. Это связано с превращением водородной связи $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ в донорно-акцепторную $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}]^+\text{Cl}^-$:



В результате этого же хлороводород хорошо ионизируется в этаноле и аммиаке. В других растворителях, не склонных к донорно-акцепторному взаимодействию, хлороводород на ионы не распадается. Частота валентных колебаний $\text{H}-\text{Cl}$ в смешанных кристаллах ниже, чем в чистых кристаллах HCl .

Фазовая диаграмма системы $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует о том, что образуются три соединения: $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = -24,4^\circ\text{C}$), $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = -17,7^\circ\text{C}$) и $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{пл}} = -15,4^\circ\text{C}$). Последнее соединение нерастворимо и образуется, когда в жидком хлороводороде присутствует небольшое количество воды. У него ионная кристаллическая структура ($\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$), каждый атом водорода соединен водородными связями с ближайшим атомом хлора.

Фазовая диаграмма $\text{HCl}-\text{Cl}_2$ показала, что образуются соединения типа $2\text{HCl} \cdot \text{Cl}_2$ ($T_{\text{пл}} = -121^\circ\text{C}$) и $\text{HCl} \cdot \text{Cl}_2$ ($T_{\text{пл}} = -115^\circ\text{C}$).

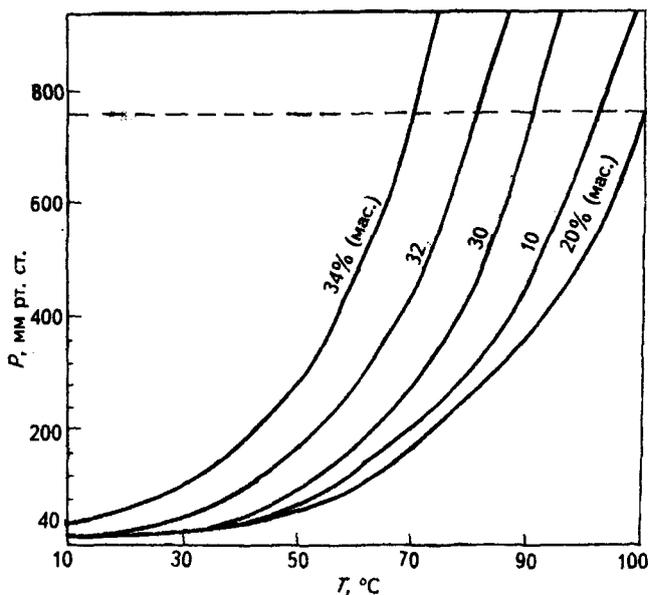


Рис. 193. Общее давление паров P над хлороводородной кислотой разных концентраций (числа у кривых)

Хлороводород хорошо растворяется в воде, образуя хлороводородную кислоту. В одном объеме воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворится около 450 объемов хлороводорода.

Хлороводородная кислота является сильной кислотой. Как сильная кислота HCl растворяет большинство металлов (кроме Au , Ag , Ta , Nb и некоторых других) с образованием хлоридов соответствующих металлов с одновременным выделением водорода. В производстве соляной кислоты для изготовления оборудования применяют кварц, андезит, карборунд, диабаз, стекло, керамику, фторопласт, фаомит, а из сплавов металлов – нержавеющие стали, содержащие хром, никель, молибден, титан и др.

Хлороводородная кислота при температуре $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ (точность $\pm 3\%$) испаряется полностью. На рис. 193 приведены общее давление паров и давление HCl над хлороводородной кислотой, где пунктирной линией изображена изобара 760 мм рт. ст.

На рис. 194 приведены данные о растворимости хлороводородной кислоты в воде при различных температурах.

Хлороводород применяют в химической промышленности для получения продуктов органической химии – винилхлорида из ацетилена, этилхлорида из этилена и этилцеллюлозы, хлорпренового каучука, уксусной кислоты и различных красителей.

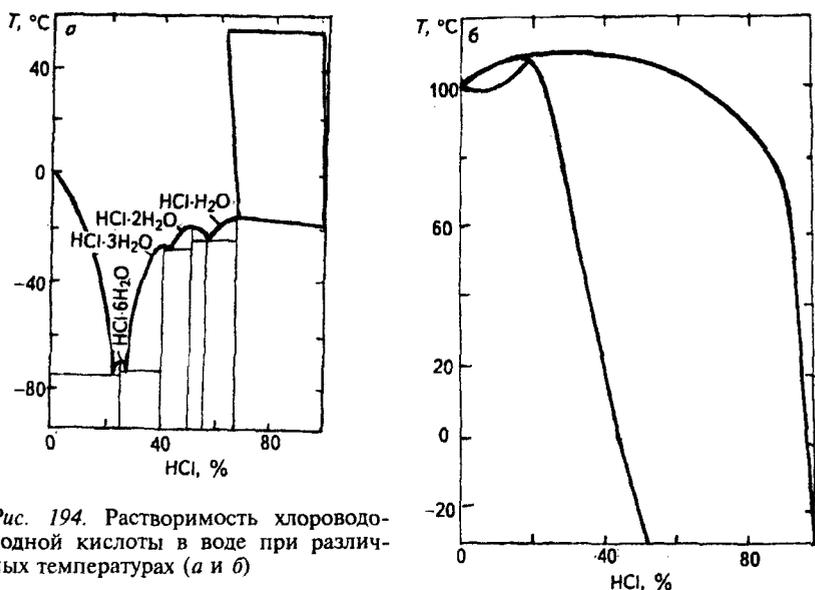


Рис. 194. Растворимость хлороводородной кислоты в воде при различных температурах (а и б)

Хлороводородная кислота применяется в производстве хлоридов металлов из их оксидов, сульфидов и карбонатов; в цветной металлургии; в гальванических производствах; для омыления жиров и масел; при дублении и окраске кож; в текстильной промышленности при крашении тканей; для пайки, лужения, очистки паровых котлов и трубопроводов; при оцинковке стали; в производстве сахара, гидролизного спирта и химических удобрений. Применяется также как консервант при силосовании зеленой массы.

Хлороводородную кислоту производят в больших количествах. Так, в США ее производят более 1,5 млн. т в год.

В соответствии с различными потребностями производят несколько видов хлороводородной кислоты: техническую (содержание основного вещества – 27,5%), синтетическую техническую (31% HCl), реактивной и медицинской квалификации, а также по специальным техническим условиям для нужд цветной металлургии и гидролизной промышленности. В существующем ГОСТ на хлороводородную кислоту регламентируется содержание оксидов серы, железа и нелетучего остатка.

Промышленность выпускает также ингибированную хлороводородную кислоту. Ингибиторы тормозят процесс растворения металлов в хлороводородной кислоте. Ингибиторами обычно служат полимеры бутилимина, акридин, уротропин и др. Транспортные средства (железнодорожные цистерны и авто-

цистерны) должны быть окрашены изнутри химически стойким лаком (ХСЛ) или химически стойкой эмалью (ХСЭ) в несколько слоев. Неингибированная кислота перевозится в стальных гуммированных цистернах. Хранят такую кислоту в стальных гуммированных резервуарах. Антикоррозийными материалами при хранении и перевозке хлороводородной кислоты служат также фаолит, винипласт, органическое стекло, стекло. Особенно часто в последние годы используется покрытие хранилищ стеклом или резиной в несколько слоев.

Глава 4.2

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДА И ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Хлороводородную кислоту (соляную кислоту, водный раствор хлороводорода) долгое время производили путем термообработки поваренной соли с серной кислотой по реакции, открытой Глаубером (сульфатный способ):

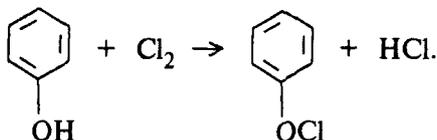


С развитием электрохимических процессов, в результате которых выделяются элементарные водород и хлор, было организовано производство хлороводорода путем сжигания водорода в хлоре (получение хлороводорода из элементов):

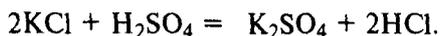


Из хлороводорода путем абсорбции его водой получают хлороводородную кислоту.

В последние годы хлороводородную кислоту получают также в качестве побочного продукта в производстве хлорорганических веществ, например:



В связи с бурным развитием производства минеральных удобрений в 60–70-х гг. хлороводородную кислоту стали производить как побочный продукт при получении сульфата калия:



4.2.1. Сульфатный способ получения хлороводорода

4.2.1.1. Сырье для получения хлороводорода

Сырьем для получения хлороводорода служат хлорид калия и серная кислота.

Хлорид калия в природе встречается в виде минерала сильвин кубической сингонии с твердостью 2 и плотностью 2 г/см³; окрашивает пламя в фиолетовый цвет, растворим в воде, диэлектрик. В усыхающих водоемах откладывается из растворов одним из последних, поэтому залегает в верхних слоях соленосных толщ. Встречается в природе совместно с карналлитом, гипсом, ангидритом и другими минералами.

Физико-химические свойства хлорида калия приведены ниже:

Плотность, кг/м ³	1990
Удельная теплоемкость при 25 °С, Дж/(кг · К)	691,3
Теплота, кДж/моль:	
плавления	26,8
сублимации	223,6
Температура, °С:	
плавления	768
кипения	1417
H_{298}° , кДж/моль	435,89
C_p° , Дж/(моль · К)	51,49

Здесь H_{298}° – стандартная теплота образования (энтальпия) кристаллического КСl, а C_p° – теплоемкость при постоянном давлении.

Растворимость КСl (концентрация насыщенного раствора с) в воде при различных температурах приведена ниже:

$T, ^{\circ}\text{C}$	$c, \%$ (мас.)	$T, ^{\circ}\text{C}$	$c, \%$ (мас.)	$T, ^{\circ}\text{C}$	$c, \%$ (мас.)
-5	20,95	40	28,7	100	35,9
0	21,9	50	30,1	125	38,2
10	23,8	60	31,4	150	40,5
20	25,6	70	32,6	200	44,9
25	26,45	80	33,8	250	49,5
30	27,2	90	34,9	300	54,0

Ниже приведены значения плотности водных растворов КСl при 20 °С и различных концентрациях:

$c, \%$ (мас.)	2	10	20	24
$\rho, \text{кг/м}^3$	1011	1063	1323	1623

Значения температуры кипения водных растворов КСl при различных концентрациях таковы:

$c, \%$ (мас.)	91	20,0	33,3
$T, ^{\circ}\text{C}$	101,1	103,3	107,7

Таблица 15. Динамическая вязкость водных растворов KCl

Концентрация раствора, %(мас.)	Вязкость (мПа · с) при температуре (°C)								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
5	1,70	1,27	0,99	0,80	0,66	0,56	0,48	0,42	0,38
10	1,63	1,25	0,99	0,81	0,67	0,57	0,49	0,44	0,40
15	1,58	1,24	1,00	0,83	0,69	0,59	0,52	0,46	0,42
20	-	1,25	1,02	0,85	0,72	0,62	0,54	0,49	0,44
25	-	-	-	-	-	-	-	0,52	0,47

Зависимость динамической вязкости водных растворов KCl от температуры и концентрации раствора приведена в табл. 15.

Серная кислота. В промышленности ее получают растворением SO_3 в концентрированной H_2SO_4 и в олеуме.

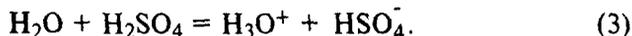
Кроме автопротолиза:



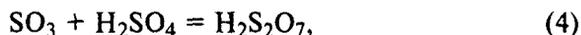
происходит самодиссоциация молекул H_2SO_4 , которая является следствием первичной диссоциации на воду и триоксид серы:



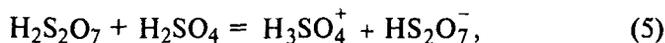
Вода ионизируется по схеме



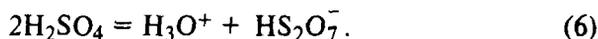
Триоксид серы образует пиросерную кислоту:



которая частично диссоциирует на ионы:

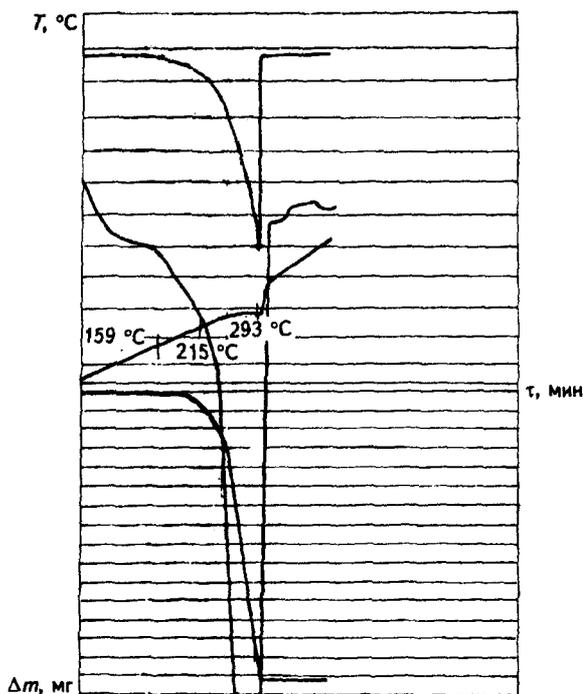


а так как ионы $H_3SO_4^+$ и HSO_4^- находятся в равновесии в результате реакции автопротолиза, то и ионы H_3O^+ и $HS_2O_7^-$ также должны находиться в равновесии:



Последняя реакция названа реакцией ионной самогидратации. Уравнения (1)–(6) удобны для описания процесса полной самодиссоциации H_2SO_4 .

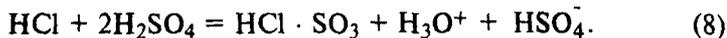
В системе H_2O-SO_3 существуют соединения, плавящиеся конгруэнтно – $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (при $-28,366^\circ C$), $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (при $8,56^\circ C$) и H_2SO_4 (при $10,37^\circ C$) – и инконгруэнтно – $H_2S_2O_7$ (при $35,15^\circ C$), $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (при $-53,73^\circ C$) и $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (при $-36,56^\circ C$). Последние два соединения при указанных температурах переходят в тетрагидратную форму.

Рис. 195. Дериватограмма H_2SO_4

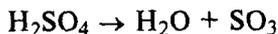
Экспериментально показано, что H_2SO_4 реагирует с хлоридами щелочных металлов по схеме



а хлороводород при низких концентрациях реагирует с H_2SO_4 , образуя хлорсульфоновую кислоту:



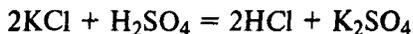
При нагревании до 159°C H_2SO_4 начинает медленно терять свою массу (рис. 195). По достижении температуры 294°C потеря массы удваивается. Процесс разложения по суммарной схеме



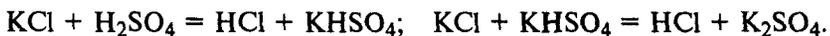
протекает в две стадии. Первая стадия процесса является экзотермической и проходит при $159\text{--}294^\circ\text{C}$, а вторая стадия – эндотермической (она продолжается 9 мин и заканчивается при 294°C).

4.2.1.2. Физико-химические основы взаимодействия хлорида калия с серной кислотой

Реакция



проходит в две стадии:



На самом деле процесс является более сложным вследствие протекания промежуточных реакций.

При 80, 170, 210 и 265 °С на дериватограмме исходной смеси $2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ имеют место эндотермические эффекты (рис. 196, а). Процесс заканчивается лишь при температуре 455 °С.

Смесь $4\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (рис. 196, б) при нагревании плавится по достижении 100 °С. При дальнейшем нагревании на дериватограмме имеют место три эндотермических эффекта – при 190, 230 и 300 °С. Процесс заканчивается при температуре 330 °С.

Приведенная на рис. 196, в дериватограмма смеси $\text{KCl} + \text{KHSO}_4$ поясняет сказанное. Смесь плавится при 100, 184, 215 и 282 °С. Эти четыре эндотермических эффекта свидетельствуют о сложности протекающих в системе процессов, включающих и побочные, в которых происходит образование и видоизменение различных гидросульфатов калия. Процесс заканчивается лишь при 680 °С.

Исследования системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ показали следующее. При 18 °С обнаружены сульфаты $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_5\text{H}(\text{SO}_4)_2$, $\text{K}_8\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и KHSO_4 . Сульфаты калия $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_5\text{H}(\text{SO}_4)_2$ могут существовать лишь при низких температурах (первый – до 75, второй – до 30 °С).

Результаты экспериментов по растворимости в системе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 85 °С приведены на рис. 197. Осажденный продукт представлял собой игольчатые кристаллы тригидропентакалийсульфата $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Исследования показали, что при 80–90 °С они теряют гигроскопическую влагу: при 120–130 °С – 4 молекулы, а при 180–185 °С – последнюю молекулу кристаллизационной воды. При температуре 230 °С $\text{K}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Трикалийгидросульфат $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ был получен из горячих растворов гидросульфата калия. Позже был получен продукт в процессе упаривания эквимольной смеси $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:K}_2\text{SO}_4$. Трикалийсульфат при 268 °С инконгруэнтно плавится с образованием в твердой фазе сульфата калия и жидкой фазы, представляющей собой насыщенный раствор K_2SO_4 в расплавленном KHSO_4 . Диаграмма растворимости бинарной системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$ изучена с 270 до 373 °С. В твердой фазе находится лишь сульфат ка-

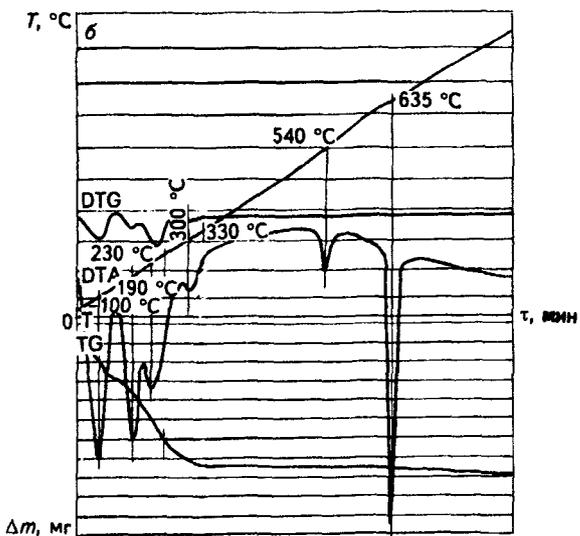
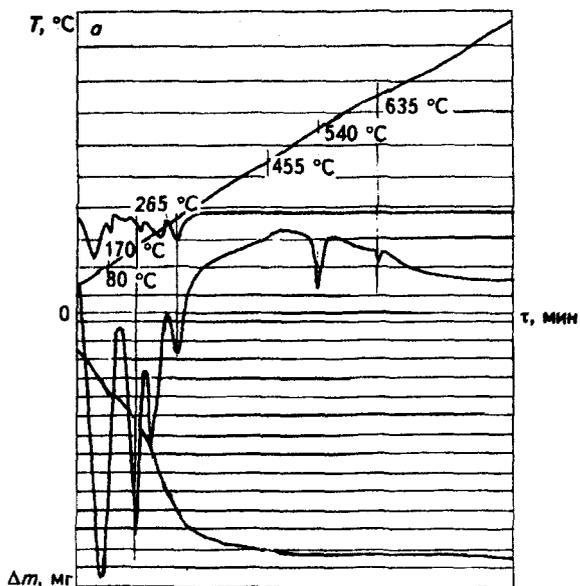


Рис. 196. Дериватограммы смесей $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}$ (а), $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{KCl}$ (б) и $\text{KHSO}_4 + \text{KCl}$ (в)

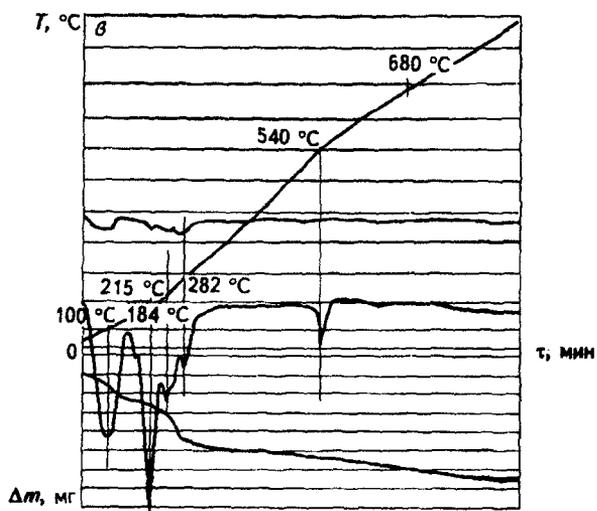
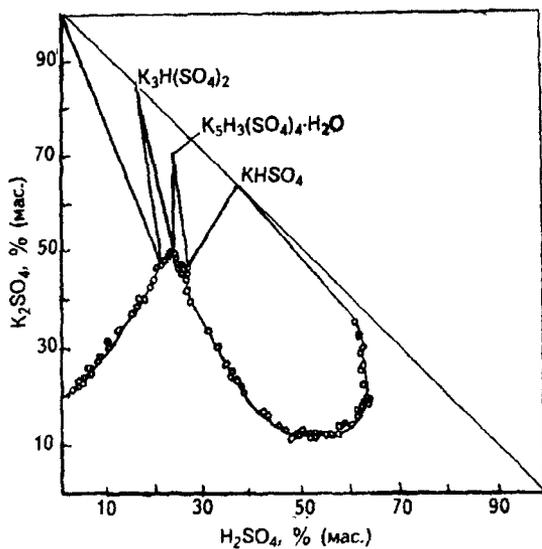


Рис. 196 (окончание)

Рис. 197. Растворимость в системе K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O при 85 °C

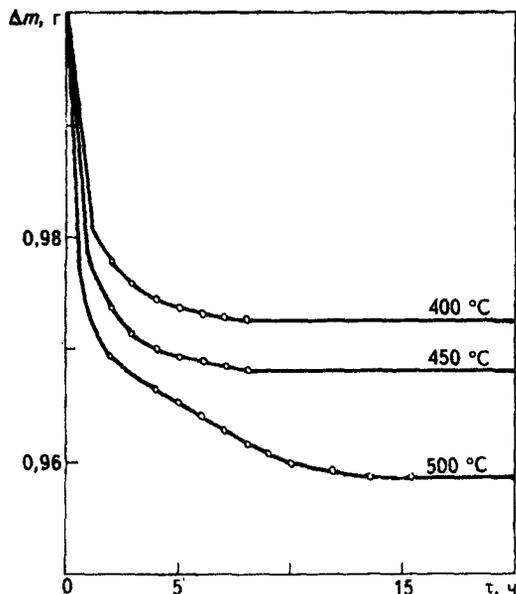


Рис. 198. Потери массы образца трикалийгидросульфата в зависимости от продолжительности его прокаливания и температуры (числа у кривых)

лия, в связи с чем в этом температурном интервале с повышением температуры в насыщенном растворе увеличивается содержание K_2SO_4 . Полученные результаты исследований позволили установить состав жидкой фазы (в %), образующейся при плавлении $K_3H(SO_4)_2$:

$T, ^\circ C$	H_2SO_4	K_2SO_4	$T, ^\circ C$	H_2SO_4	K_2SO_4	$T, ^\circ C$	H_2SO_4	K_2SO_4
264,3	30,91	69,09	298,0	29,96	70,04	345,0	26,08	73,92
271,0	30,90	69,10	300,0	28,56	71,44	359,0	25,89	74,11
288,0	30,76	69,24	322,0	28,19	71,81	373,0	24,70	75,30
296,0	30,15	69,85						

Проведены исследования по определению потери массы расплава $K_3H(SO_4)_2$ при 400, 450 и 500 °C. Из приведенных на рис. 198 данных видно, что потеря массы при разложении расплава трикалийгидросульфата составила: при 400 °C – 2,75%, при 450 °C – 3,2% и при 500 °C – 4,25% от первоначальной массы образца.

Приведенная дериватограмма сульфата калия (рис. 199) показывает, что он при нагревании около 100 °C начинает разлагаться (терять массу). Процесс продолжается до 460 °C. Далее на дериватограмме четко выявлены два эндотермических пика – при 510 и 913 °C.

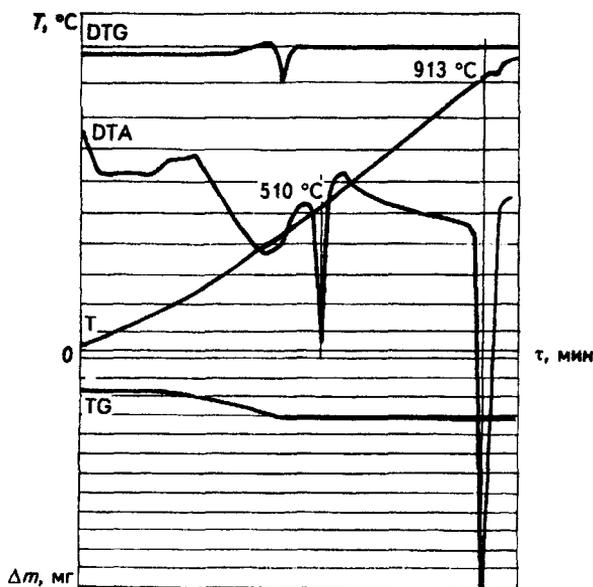


Рис. 199. Дериватограмма сульфата калия

На рис. 200 приведена диаграмма растворимости в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, из которой видно, что с повышением температуры растворимость K_2SO_4 в серной кислоте возрастает. Процесс растворения сульфата калия в серной кислоте сопровождается образованием кристаллогидратов, которые при понижении температуры переходят в кристаллическое состояние. Это свидетельствует об особом значении температурного режима в технологии получения хлороводородной кислоты из хлорида калия.

При анализе рентгенограмм продуктов взаимодействия хлорида калия с серной кислотой в течение 1 ч при различных температурах получены следующие данные: от 20 до 200 °C отчетливо выражены пики KCl и KHSO_4 и незначительно — K_2SO_4 и $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$; от 300 до 400 °C четко прослеживаются пики K_2SO_4 , KCl и $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$; при более высоких температурах наиболее четко просматриваются пики сульфата калия, слабее — KCl , а пики гидросульфата калия отсутствуют.

Кинетика реакции хлорида калия с серной кислотой при различных температурах показана на рис. 201. С наибольшей скоростью протекает в первые 20 мин. При более высоких температурах начальный период процесса протекает даже в течение 5 мин. Анализ полученных кинетических зависимостей показывает, что процесс происходит во внешнедиффузионной области; определяющим параметром процесса является температура.

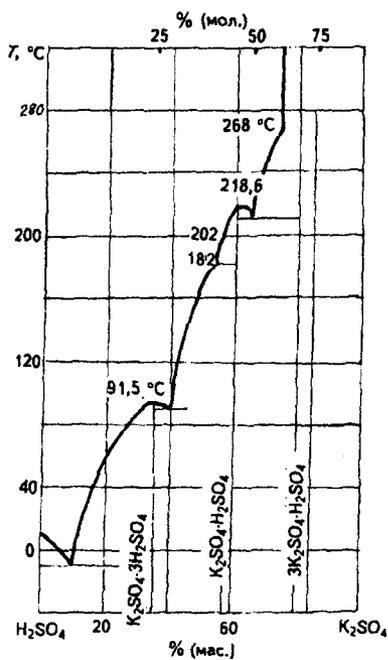


Рис. 200. Диаграмма растворимости в системе $H_2SO_4-K_2SO_4$

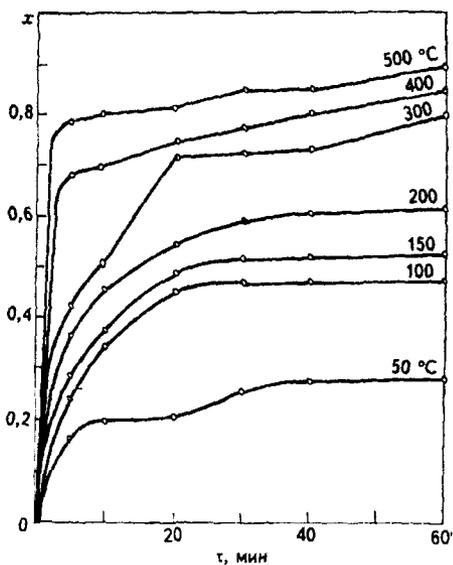
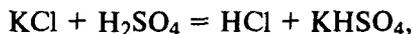


Рис. 201. Зависимость степени превращения x хлорида калия в сульфат калия от продолжительности реакции τ при различных температурах (числа у кривых)

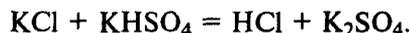
4.2.1.3. Двухстадийная технологическая схема получения хлороводорода

В научно-исследовательском институте галургии разработана двухстадийная схема получения хлороводорода.

На первой стадии процесса в реакторе проводят реакцию



а на второй стадии гидросульфат калия реагирует с хлоридом калия:



Согласно технологической схеме (рис. 202), исходная серная кислота из напорного бака 1 подается в электропечь 5, куда из бункера 2 загружается также и сульфат калия. В результате смешения H_2SO_4 с K_2SO_4 в соотношении 1:3 при температуре 150 – 200 °С образуется трикалийгидросульфат. Продолжительность процесса – 10 мин. Далее образующийся $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ направляет-

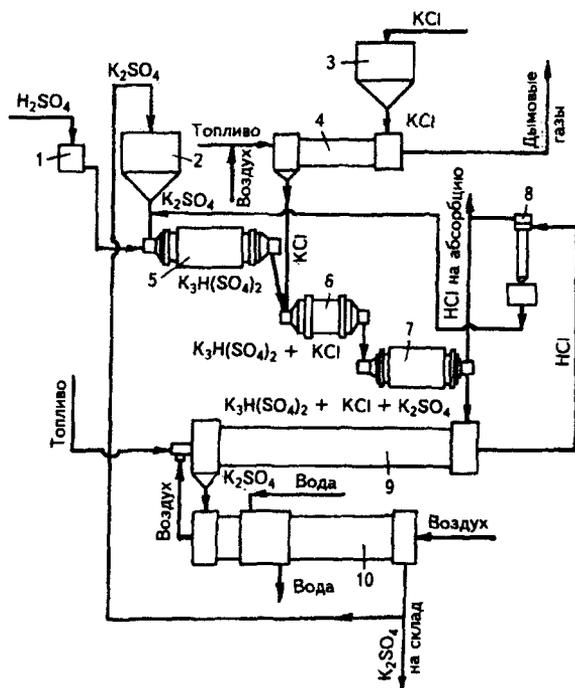


Рис. 202. Двухстадийная технологическая схема получения хлороводорода из серной кислоты и хлорида калия:

1 – напорный бак серной кислоты; 2 – бункер для сульфата калия; 3 – бункер для хлорида калия; 4 – барабан для сушки хлорида калия; 5, 7 – электропечи; 6 – шаровая мельница; 8 – циклон; 9 – барабанная вращающаяся печь; 10 – холодильник

ся в шаровую мельницу 6, в которой смешивается с высушенным во вращающейся горизонтальной сушилке 4 хлоридом калия. Образующаяся при смешении исходных реагентов масса поступает в электропечь 7 на первую стадию конверсии хлороводорода. Процесс термообработки смеси продолжается 5–10 мин при температуре 350–400 °С. При этом степень превращения хлорида калия в его сульфат составляет 0,6. Образующийся при этом хлороводород направляется на абсорбцию, а твердая часть, представляющая собой смесь $K_3H(SO_4)_2 + KCl + K_2SO_4 + H_2SO_4$, – в барабанную вращающуюся печь 9. В печи 9 происходит нагревание полупродуктов до 450–500 °С топочными газами от сжигания природного газа. Продолжительность процесса термообработки массы составляет 1 ч. Образующийся при этом хлороводород, проходя через циклон 8, направляется на абсорбцию. Сульфат калия охлаждается в барабане 10 до 70 °С и направляется на склад готовой продукции, а часть его – в расходный бункер 2 для получения промежуточного продукта – трикалийгидросульфата.

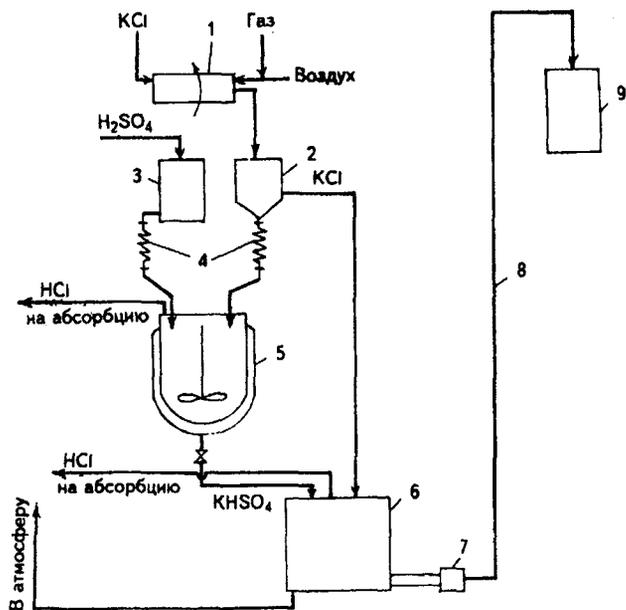


Рис. 203. Технологическая схема получения хлороводорода из серной кислоты и хлорида калия:

1 - барабанная сушилка для хлорида калия; 2 - бункер; 3 - расходная емкость серной кислоты; 4 - дозаторы; 5 - реактор; 6 - муфельная печь; 7 - размольный барабан; 8 - пневмотранспорт; 9 - силосная башня

Существует также другой двухстадийный способ получения хлороводорода. Согласно этому способу (рис. 203), исходный хлорид калия сушится в барабанных сушилках 1 и далее поступает в бункер 2, откуда через дозатор подается в реактор 5 с мешалкой. Серная кислота из напорной емкости 3 через дозатор 4 также поступает в реактор 5. Взаимодействие между хлоридом калия и серной кислотой происходит при 90–95 °С. Образующийся при этом хлороводород вентилятором подается на абсорбцию, а гидросульфат калия дозируется в муфельную печь 6. В реакторе создают некоторое разрежение за счет хвостового вентилятора в абсорбционном отделении. Обычно устанавливают 2–3 реактора последовательно, каскадно с целью создания непрерывности процесса и автоматизации его работы. Густоту образующегося раствора гидросульфата калия регулируют путем разбавления исходной серной кислотой или добавлением воды в реактор.

Образующаяся в реакторе густая масса гидросульфата калия непрерывно поступает в муфельную печь 6, куда одновременно дозируется необходимое количество исходного сырья – хлорида калия.

Муфельная печь представляет собой муфель 8, чаша и свод которого изготовлены из чугуна и карборунда. Под муфелем и над ним проходят дымоходы, куда поступают дымовые газы с температурой 1000 – 1100 °С из специальной топки, примыкающей к муфельной печи. В муфеле поддерживают температуру 600 – 650 °С. Перемешивание гидросульфата калия и серной кислоты и перемещение смеси реакционной массы по ходу муфеля производится перемешивающим устройством 4, привод 14 которого расположен под печью. Перемешивающее устройство в муфеле имеет четыре плеча, на каждом из которых установлены несколько термосилидовых или чугунных гребков с карборундовыми наконечниками.

Образующийся в ходе реакции хлороводород направляется в абсорбционное отделение, а сульфат калия через холодильно-размольное устройство 7 (см. рис. 203) пневмотранспортом 8 направляется в силосные башни 9.

На производство одной тонны хлороводородной кислоты расходуется 2,21 т хлорида калия и 1,62 т 98%-й серной кислоты.

4.2.1.4. Другие схемы получения хлороводорода

Существует производство хлороводорода во вращающихся барабанных печах типа печи Лоури (США), работающих по принципу противотока. С одного конца печи поступает исходная шихта (смесь хлорида калия с серной кислотой), а с другого

конца – горячие топочные газы от газовой топки. Реакционная печь разделена на две части перегородкой, имеющей в центре отверстие диаметром 0,6 м, служащее для прохода топочных газов. Перегородка имеет также прорезы (отверстия) по периферии для прохода реакционной массы. Поступая в первую зону печи (до перегородки), шихта смешивается и подогревается. В этой зоне печи происходит реакция с выделением около 25% расчетного количества хлороводорода. В горячей части печи (после перегородки) образуются остальные 75% HCl. Образующийся в обеих частях хлороводород, смешиваясь, по газопроводу через охлаждающие установки направляется на абсорбцию.

Во многих странах (России, Франции, Испании, Бельгии) применяют способ получения хлороводорода и сульфата калия в одну стадию в механических муфельных печах. На получение одной тонны сульфата калия (в пересчете на 1 т K_2O) расходуется 1,81 т 95%-го KCl и 1,33 т 98%-й H_2SO_4 .

При этом получается 0,82 т хлороводорода. Однако интенсивная коррозия перемешивающего устройства, низкие коэффициенты теплопроводности футеровочных материалов и низкая их устойчивость в режиме высоких температур в среде горячего хлороводорода резко снижают экономичность способа.

С целью уменьшения перечисленных недостатков проводят технологический процесс получения хлороводорода в две стадии (способ Хиссо, Япония). При этом измельченный хлорид калия (90% фракции 100 меш.) смешивают с серной кислотой в горизонтальном реакторе с перемешивающим устройством при 80 °С. Образующаяся в реакторе сложная смесь, состоящая из KCl, $HCl \cdot SO_3$, $K_3H(SO_4)_2$, $K_5H_3(SO_4)_4$, $K_3H_2(SO_4)_5$ и $KHSO_4$, направляется в механическую муфельную печь. Там при непрерывном перемешивании в течение 40 мин смесь подвергается термообработке при 550 °С. Образующийся при этом хлороводород направляется на абсорбцию, а сульфат калия выгружается из печи через размольное устройство пневмотранспортом и направляется на грануляцию. Перед грануляцией продукт обрабатывают гашеной известью или водными растворами аммиака.

Согласно способу Клаймекса, процесс взаимодействия серной кислоты с хлоридом калия проводят в реакторе с псевдоожженным слоем. При этом производят предварительный нагрев исходной серной кислоты и в виде потока паров вместе с измельченным хлоридом калия вдувают в нижнюю часть реактора. Температура процесса 370–540 °С. Крупные частицы сульфата калия непрерывно выгружаются из нижней части реактора, а хлороводород поступает в верхнюю часть аппарата. Уносимые вместе с хлороводородом мелкие частицы хлорида и сульфата калия, содержащие также и гидросульфаты калия $KHSO_4$,

$K_3H(SO_4)_2$, улавливают в циклонах, смешивают с исходным сырьем и возвращают в реактор.

В ВНИИГ разработан способ получения хлороводорода и сульфата калия из серной кислоты и хлорида калия во вращающихся барабанных печах. С целью предотвращения обратания внутренней стенки барабанной печи образующимися в процессе кислыми сульфатами на первой стадии процесса осуществляется взаимодействие серной кислоты с частью продукционного сульфата калия для получения трикалийгидросульфата. На второй стадии процесса $K_3H(SO_4)_2$ смешивается с необходимым количеством хлорида калия. Получаемая смесь $K_3H(SO_4)_2 + KCl$ подвергается термообработке в барабанной печи при температуре до 500 °С.

В Польше разработан метод получения HCl путем взаимодействия KCl с серной кислотой с образованием кислых сульфатов калия с одновременной отгонкой хлороводорода при 200 °С. На второй стадии расплав кислых сульфатов калия смешивают с этиловым спиртом. При охлаждении суспензии (а далее и раствора) до 10–30 °С выпадает осадок K_2SO_4 , а кислые маточные растворы возвращают в начало процесса.

В одном из патентов Японии предлагается смесь серной кислоты, гидросульфата и хлорида калия с мольным соотношением $K_2SO_4 : KCl$, равным 1:(1,3 ÷ 1,4), подвергать термообработке при 290–350 °С до полного удаления хлороводорода и образования промежуточного продукта состава $K_xH_{2x}(SO_4)_{1,5x}$ и K_2SO_4 , где $x = 1,3 \div 1,4$. Образующийся продукт смешивают с хлоридом калия в соотношении 1:(1,0 ÷ 1,5). Полученную смесь разбавляют водой до концентрации 6–9% HCl . Далее суспензию перемешивают при 60–90 °С до появления кристаллов сульфата калия, после чего смесь охлаждают до 20–50 °С. Выделившиеся при этом кристаллы K_2SO_4 отфильтровывают, а из раствора отгоняют хлороводород.

В НИУИФе разработан способ получения хлороводорода и метафосфата калия по реакции:



Согласно технологической схеме (рис. 204), в реактор 1, снабженный мешалкой и паровой рубашкой, вводятся эквивалентные количества хлорида калия и фосфорной кислоты с концентрацией 23% P_2O_5 . Содержание воды в смеси должно быть 56%. Продолжительность реакции между хлоридом калия и фосфорной кислотой при температуре 60–70 °С составляет 50–60 мин. С целью обеспечения непрерывности процесса необходимо создавать каскад из двух и более реакторов. Образующаяся реакционная масса насосом 2 непрерывно перекачивается в на-

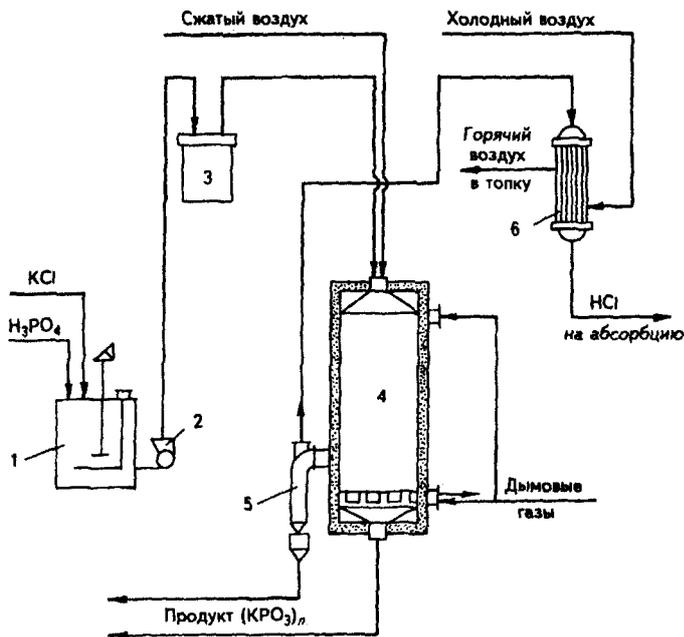


Рис. 204. Технологическая схема получения хлороводорода и метафосфата калия:

1 - реактор-смеситель; 2 - насос; 3 - напорная емкость; 4 - распылительная сушилка; 5 - циклон; 6 - теплообменник

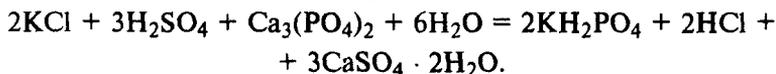
порный бак 3, служащий буферной емкостью для непрерывной подачи суспензии на форсунки распылительной сушилки 4, которая представляет собой цилиндрическую башню, изготовленную из стали Ст.3. Башня изнутри футерована пеношамотным кирпичом и кислотоупорной плиткой. В нижней части башни установлена прокалочная тарелка с вращающимися гребками. Сушка и обезвоживание метафосфата калия осуществляется в прямоточном режиме топочными газами от сжигания природного газа в топке. Температура топочных газов, поступающих в реактор-сушилку, равна 900°C , а на выходе из нее - 350°C ; температура на прокалочной тарелке - $350\text{--}370^{\circ}\text{C}$. Выходящие из реактора-сушилки газы, содержащие выделяющийся в ходе реакции хлороводород и мелкие частицы метафосфата калия, после очистки от пыли в циклоне 5 охлаждаются в трубчатом теплообменнике 6 и направляют на абсорбцию. Метафосфат калия, выходящий из нижней части сушилки с температурой 350°C , охлаждается в холодильниках, охлаждаемых водой.

Хлороводород можно получать и по следующим реакциям:



Технология и аппаратурное оформление идентичны описанным выше.

В Ирландии запатентован способ получения хлороводорода и фосфатов калия, согласно которому хлорид калия поступает в чугунный конвертор, где взаимодействует с избыточным количеством (против стехиометрических расчетов) серной кислоты при температуре 20 °С с выделением хлороводорода. Образовавшаяся суспензия гидросульфатов в серной кислоте передается в реактор, где смешивается с фосфатом кальция. При 70 °С в результате реакции образуется дигидрофосфат калия и дигидрат сульфата кальция. Суммарное уравнение реакции:



Отфильтровав дигидрат сульфата кальция, раствор упаривают. Дигидрофосфат калия осаждают из раствора метанолом. Осадок отжимают в центрифуге, промывают метанолом и сушат. Извлечение фосфора составляет около 92%, а калия – 90–95%. Из растворов, содержащих метанол, извлекают его известными способами. Маточные растворы возвращают в начало процесса. Хлороводород направляют на абсорбцию.

Во Франции хлороводород и метафосфат калия получают из фосфорной кислоты и хлорида калия по схеме



Смесь исходных реагентов, постепенно нагреваясь, проходит два отдельных реактора с целью предотвращения спекания образующихся полупродуктов. Из второго реактора получают в расплавленном виде метафосфат калия с температурой около 700 °С. Расплав охлаждают, дробят и гранулируют, а хлороводород из обоих аппаратов по газоходам направляют на охлаждение и абсорбцию.

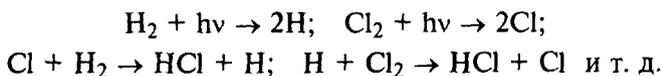
Разработаны также способы получения хлороводорода путем реакции хлорида калия с серной кислотой с дальнейшей нейтрализацией кислых сульфатов калия оксидом магния, аммиаком и аммиачной водой, а также фосфатами. При всех вариантах выделяющийся хлороводород направляют на абсорбцию с получением хлороводородной кислоты.

4.2.2. Получение хлороводорода из элементов

Реакция хлора с водородом

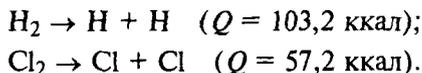


является наиболее известным примером цепной реакции. Приближенная область длин волн – 400 нм, а приближенное значение Φ (квантовый выход) равно 10^5 . При этом на каждый поглощенный квант энергии приходится около миллиона молекул реагирующих веществ. Молекулы хлора и водорода вступают в реакцию с образовавшимися атомами хлора и водорода по схеме



Реакция водорода с хлором инициируется светом. Она является фотохимической реакцией и протекает со взрывом.

Поскольку в реакции участвуют две молекулы, скорость реакции образования HCl зависит от энергии разрыва слабой связи в молекулах:



Как видно, разрыв молекулы хлора требует значительно меньше энергии, чем разрыв молекул водорода. Поэтому скорость второй реакции будет больше скорости первой. Атомы хлора будут определять число зарождающихся цепей, но и число гибнущих цепей. Число вновь зарождающихся цепей равно числу гибнущих цепей в неразветвленных цепных процессах. Следовательно, в реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ цепи практически будут зарождаться и гибнуть за счет возникновения или исчезновения атомов хлора.

Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ вычисляется по уравнению

$$\lg K = 9586/T - 0,440 \lg T + 2,16.$$

Равновесие реакции сильно сдвинуто вправо. Диссоциация образующегося хлороводорода протекает лишь при температуре выше 1700 °С. Теоретическая температура пламени хлороводорода при стехиометрическом соотношении хлора и водорода равна 2240 °С. Однако в производстве хлороводорода исходный избыток водорода и примеси других газов снижают эту температуру до 1000–1200 °С.

В производстве хлороводорода для проведения горения водорода в струе хлора в невзрывном режиме процесс ведут в 3–5%-м

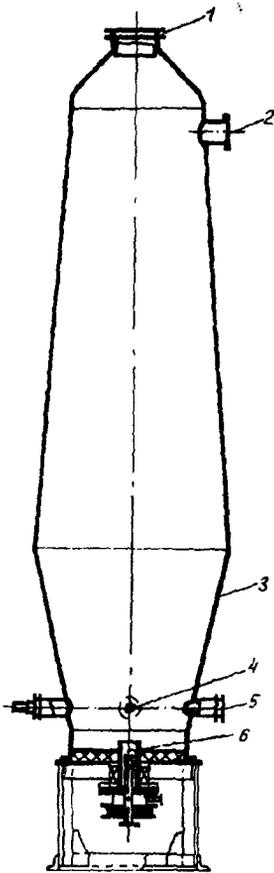


Рис. 205

Рис. 205. Печь для синтеза хлороводорода из элементов:

1 - взрывной клапан; 2 - штуцер для отвода хлороводорода; 3 - корпус печи; 4 - запальный люк; 5 - смотровое окно; 6 - горелка

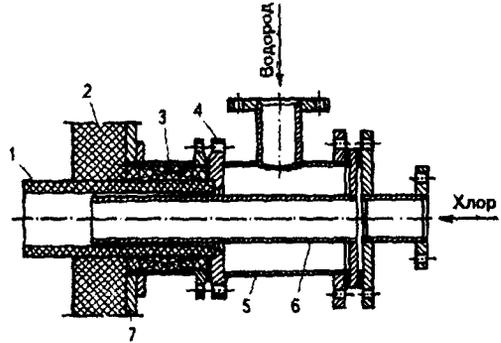


Рис. 206

Рис. 206. Горелка для сжигания хлора в струе водорода:

1 - наконечник; 2 - теплоизоляция; 3 - набивка сальника; 4 - фланец; 5, 6 - трубки; 7 - плита

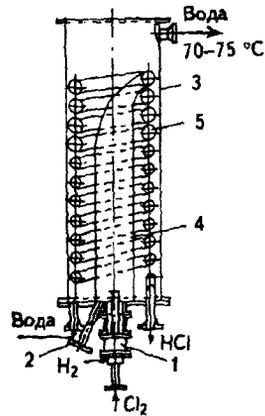


Рис. 207

Рис. 207. Реактор для синтеза хлороводорода:

1 - горелка; 2 - смотровое окно; 3 - корпус реактора; 4 - камера горения; 5 - холодильник

избытке водорода по сравнению со стехиометрическими расчетами. Необходимость этого обуславливается и тем, что образующийся на стенках печи хлорид железа FeCl_2 может окисляться в хлорид железа FeCl_3 в присутствии исходного реакционного хлора и кислорода, содержащегося в исходном сырье

(хлор и водород), результатом чего может быть коррозия стенок печи. Избыток водорода позволяет более полно использовать исходный хлор и получить хлороводород, не загрязненный хлором, очистка от которого целевого продукта является сложным процессом. Однако избыток водорода более 20% в процессе производства HCl недопустим вследствие образования взрывоопасной смеси.

Состав исходного газа, %(об.): Cl₂ – 92,00; O₂ – 0,63; N₂ – 2,37; H₂ – 3,50; CO₂ – 1,5.

Технический водород содержит, %(об.): H₂ – 99,00; O₂ – 0,63; N₂ – 2,37.

Для синтеза хлороводорода из элементов применяют вертикальные двухконусные печи с естественным воздушным охлаждением (рис. 205). Форма печи близка к форме факела пламени. Это обеспечивает равномерную тепловую нагрузку на стенки печи, изготовленной из стали Ст.3. Нижняя коническая часть корпуса 3 печи и съемное днище футерованы огнеупорным кирпичом. Внизу устанавливается горелка для подвода водорода и хлора (рис. 206). Хлор подается по внутренней трубке 6, а водород – по наружной 5. В наружной трубке горелки укреплен жаростойкий диносовый наконечник 1. Газы, сгорая в диносовом наконечнике, образуют факел, температура которого понижается по высоте печи от 1800–2000 °С внизу до 800–1200 °С сверху. Верхний конец печи является взрывным клапаном 1 (см. рис. 239). Из бокового патрубка 2 на верхней конической части печи отводится газообразный хлороводород.

Автоматическое регулирование подачи газов обеспечивает нужное соотношение между водородом и хлором, поступающим в горелку. Концентрация поступающего в горелку водорода должна быть не ниже 95%, а концентрация хлора – не ниже 90%.

Водород перед подачей в горелку печи освобождается от влаги охлаждением его до 25–30 °С, после чего он последовательно проходит графитный искрогаситель и обратный клапан. Давление подачи водорода – 180 кПа. В печи поддерживается давление около 6 кПа. Температура наружной стенки печи достигает 400 °С.

Помимо автоматического контроля процесса применяется также визуальный – по цвету пламени, который должен быть молочно-белым. В случае избытка хлора, что недопустимо, цвет пламени приобретает зеленоватый оттенок, при большом избытке водорода – голубой.

В получаемом газе содержание HCl должно быть не менее 80%. Расход исходного сырья на 1 т 31%-й соляной кислоты составляет: 100%-го хлора – 0,305–312 т; 100%-го водорода – 110–112 м³.

Значительный интерес представляет способ получения хлороводорода из элементов в реакторе, показанном на рис. 207. Реактор в отличие от рассмотренной двухконусной печи (см. рис. 205) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в нижней части которого вмонтирована горелка 1, а внутри реактора по всей высоте – трубчатый холодильник 5. Факел от горения водорода в среде хлора находится в камере горения 4, расположенной по центру реактора во внутреннем пространстве, образуемом трубчатым холодильником 5. В межтрубном пространстве и вокруг камеры горения в печи находится охлаждающая воды.

4.2.3. Абсорбция хлороводорода

Существуют два метода абсорбции – с отводом и без отвода тепла, выделяющегося в процессе абсорбции хлороводорода. Согласно первому методу, хлороводородную кислоту получают путем предварительного охлаждения хлороводорода (обычно холодной водой) до 38–40 °С, после чего газ направляют на абсорбцию. Второй метод (метод Гаспаряна) предусматривает введение исходного (не охлажденного) хлороводорода в воду. При этом за счет теплоты растворения хлороводорода температура образующейся хлороводородной кислоты повышается, что приводит к повышению температуры и увеличению давления ее паров. В момент, когда общее давление паров воды станет равным внешнему (атмосферному) давлению, жидкость закипает и начинается интенсивное испарение воды. Затрата тепла на испарение воды в адиабатических условиях приводит к снижению температуры кипящей кислоты, в результате чего концентрация ее, являющаяся функцией температуры, при дальнейшей подаче хлороводорода начинает возрастать.

Согласно приведенной на рис. 208 технологической схеме получения хлороводородной кислоты, исходный горячий газ – хлороводород – охлаждается в полых башнях 1, проходит антегмитовые или графитовые холодильники 2, промывается хлороводородной кислотой и очищается от оксидов серы хромпиком. Далее газ после антегмитового холодильника 2, пройдя через брызгоуловитель 4, направляется в угольные колонны 5. После дополнительного охлаждения в холодильнике 2, пройдя через брызгоуловители 4, газ поступает в промыватель 6, в котором газ промывается хлороводородной кислотой. Полностью очищенный от примесей хлороводород в абсорбере 7 абсорбируется водой, образуя целевую хлороводородную кислоту. Концентрация полученной кислоты находится в пределах 35–39% HCl.

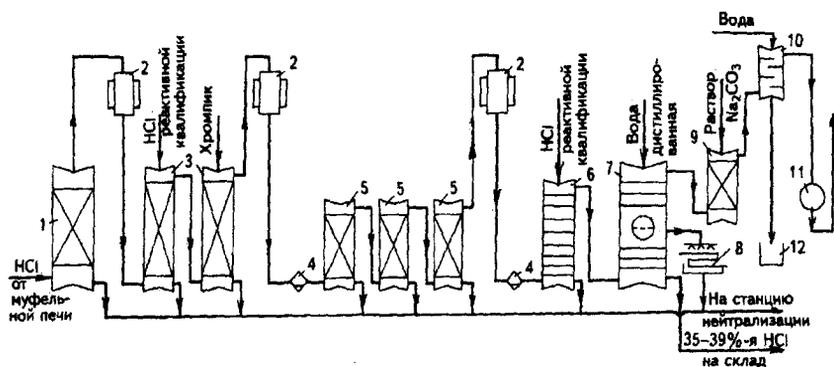


Рис. 208. Технологическая схема абсорбции хлороводорода водой с получением хлороводородной кислоты:

1 - охлажденная полая башня; 2 - графитовый и антегмитовый холодильники; 3, 6 - промыватели газа; 4 - брызгоуловители; 5 - угольные колонны; 7 - абсорбер; 8 - оросительный холодильник; 9 - нейтрализатор; 10 - барометрический конденсатор; 11 - вакуум-насос; 12 - барометрический сборник

Выхлопные газы, содержащие некоторое количество HCl и ее пары, в нейтрализаторе 9 нейтрализуют водными растворами карбоната натрия и через систему барометрический конденсатор 10 - вакуум-насос 11 удаляют в атмосферу. Пары и газы из абсорбера 7, пройдя через оросительный холодильник 8, направляются на станцию нейтрализации.

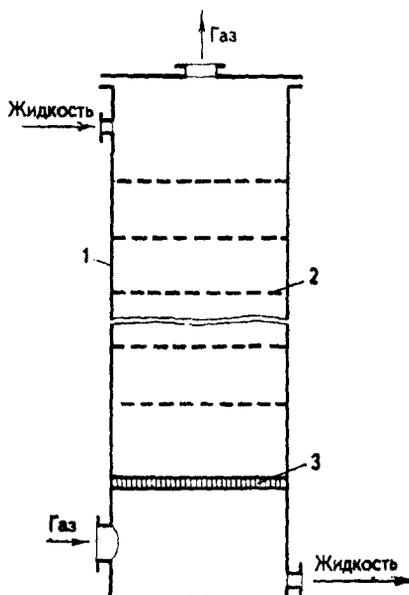
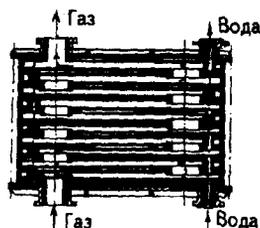


Рис. 209. Барботажный абсорбер с ситчатыми тарелками:

1 - корпус; 2 - тарелка; 3 - сетка

Рис. 210. Графитовый холодильник-абсорбер для охлаждения хлороводорода



Основным аппаратом в процессе получения хлороводородной кислоты является барботажный абсорбер с ситчатыми тарелками (рис. 209). В производстве применяются также графитовые холодильники-абсорберы для охлаждения хлороводорода (рис. 210).

Абсорбер и другие аппараты в производстве хлороводородной кислоты изготавливаются из природного кислотоупорного камня (гранита, кварца), керамики, графита, графолита, антегмита и некоторых видов пластических масс (фаолита, винипласта, полиэтилена, фторопласта, нейлона и др.). Для изготовления трубопроводов, насосов и запорной арматуры используют термостойкое стекло, фарфор, железокремниймолибденовые сплавы и другие материалы.

РАЗДЕЛ ПЯТЫЙ

КАЛЬЦИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Глава 5.1

КАЛЬЦИЙ

Распространение в природе. По распространенности в земной коре кальций занимает пятое место после O, Si, Al, Fe. Содержание в земной коре составляет 3,38% (мас.). Встречается в природе в виде кальциевых солей кислородсодержащих кислот. Известно более 400 минералов, содержащих кальций, все они имеют технологическое значение. Большое количество кальция содержится в природных водах, что обусловлено существованием глобального карбонатного равновесия между нерастворимым CaCO_3 , растворимым $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и находящимся в воде и воздухе диоксидом углерода. Значительное количество кальция содержится в организмах животных и человека, например гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – в костной ткани, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{F}$ – в зубах позвоночных, карбонат кальция – в раковинах моллюсков, яичной скорлупе и др.

Из кальцийсодержащих минералов в качестве более “чистых” можно выделить кальцит (CaCO_3) и арагонит (CaCO_3).

Кальцит (известковый шпат) кроме CaCO_3 содержит до 8% примесей, в том числе соединения марганца, стронция, железа, магния и цинка. Сингония тригональная, твердость по Бринеллю – 3, плотность – 2,7–2,9 г/см³. Арагонит (назван по местности Арагония в Испании) в отличие от кальцита имеет плотность 2,9–3,0 г/см³, твердость 3,5–4, ромбическую сингонию. Является полиморфной разновидностью кальцита.

Частоты колебаний кальцита и арагонита по ИК- и КР-спектрам (см⁻¹) характеризуются данными, приведенными ниже:

Минерал	Спектр	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Кальцит	ИК	–	879	1429–1492	706
	КР	1087	–	1432	714
Арагонит	ИК	1080	866	1492	706
	КР	1084	852	1504 1460	711 704

Наблюдаемые в ИК- и КР-спектрах частоты колебаний показывают, что спектры кальцита и арагонита различаются, не-

смотря на то, что их химический состав одинаков. Это можно объяснить различиями в их кристаллических структурах.

Конфигурация внешней электронной оболочки атома кальция $4s^2$; степень окисления +2 (очень редко +1), энергии ионизации $\text{Ca}^0 \rightarrow \text{Ca}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ соответственно равны 6,11308 и 11,8714 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0; атомный радиус 0,197 нм, ионный радиус (в скобках указано координационное число) Ca^{2+} 0,114 нм (6), 0,126 нм (8), 0,137 нм (10), 0,148 нм (12).

Кальций – серебристо-белый металл. Существует в виде двух аллотропных модификаций: до 443 °С устойчив α -Ca с кубической гранецентрированной решеткой типа Cu, $a = 0,558$ нм, $z = 4$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, плотностью 1,54 г/см³; в интервале 443–842 °С – β -Ca, $a = 0,448$ нм, $z = 2$, пространственная группа $Jm\bar{3}m$; H° перехода α в β 0,93 кДж/моль. Температура плавления 842 °С, кипения – 1495 °С; H° плавления 8,54 кДж/моль, H° испарения 151,9 кДж/моль; для α -Ca: C_p° 25,9 Дж/(моль·К), S_{298}° 41,6 Дж/(моль·К); для β -Ca: C_p° [Дж/(моль·К)] = $6,276 + 32,384 \cdot 10^{-3}T + 10,460 \cdot 10^5 T^{-2}$ (716–1115); для жидкого кальция C_p° 31 Дж/(моль·К). Уравнения температурной зависимости давления пара над твердым и жидким кальцием соответственно (в мм рт. ст.): $\lg P = 6,090 - 9051/T - 0,783 \cdot 10^{-3}T + 1,030 \lg T$ для 500–1700 К, $\lg P = 53,625 - 12827/T + 2,002 \cdot 10^{-3}T - 14,485 \lg T$ для 490–2700 К. Температурный коэффициент линейного расширения при 293 К – $22 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, теплопроводность при 293 К – 125,6 Вт/(м·К). Стандартный электродный потенциал $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^0$ – 2,84 В.

Кальций интенсивно окисляется кислородом воздуха, образуя оксид. С водой реагирует с выделением элементарного водорода и образованием гидроксида. Интенсивно реагирует с галогенами с образованием CaX_2 . При нагревании кальция с его галогенидами (расплавами) образует моногалогениды – CaX . При нагревании с водородом кальций образует гидрид Ca_3H_2 . Нитрид Ca_3N_4 получается при нагревании в вакууме амида.

С углеродом кальций образует карбид CaC_2 , с бором – борид CaB_6 , а с кремнием – силициды (Ca_2Si , CaSi , Ca_3Si_4 и CaSi_2). С фосфором кальций образует фосфида (Ca_3P_2 , CaP и CaP_5). Металлический кальций вытесняет из расплавов солей большинство других металлов.

Кальций хорошо растворяется в жидком аммиаке с образованием синего раствора $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, который разлагается при 12°C на элементный кальций и аммиак. В присутствии платины кальций реагирует с аммиаком, при этом выделяется водород и образуется $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$.

Природный кальций состоит из шести стабильных изотопов ^{40}Ca (96,94%), ^{44}Ca (2,09%), ^{42}Ca (0,667%), ^{48}Ca (0,187%), ^{43}Ca (0,135%) и ^{46}Ca (0,003%).

Металлический кальций впервые был получен в 1808 г. Г. Дэви. Элементный кальций в производстве получают электролизом расплава CaCl_2 (75–85%) + KCl . При электролизе используют графитовый анод, а катодом служит жидкий сплав Ca (62–65%) + Cu . Температура – $680\text{--}720^\circ\text{C}$. Из сплава Ca + Cu кальций отгоняют в вакуумной реторте при $1000\text{--}1080^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 13–20 кПа. Для получения высококачественного продукта его перегоняют дважды.

Алюмотермический метод получения элементного кальция основан на реакции $6\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}$. Процесс проводят в ретортах из хромоникелевой стали. Исходную шихту из смеси оксида кальция и элементного алюминия прессуют в брикеты и помещают в реторту. Процесс ведут при $1170\text{--}1200^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,7–2,6 Па. Образующийся кальций отгоняют, а товарный продукт выпускают в виде слитков или листов с содержанием 98–99% основного вещества.

Применение. Кальций применяют в процессе металлургического получения урана, тория, титана, циркония, цезия и др. лантаноидов из их соединений. Кальций используют для удаления примесей кислорода, азота, серы и фосфора из сталей, бронз и других сплавов, а также для обезвоживания органических жидкостей, очистки аргона от примесей азота и в качестве легирующего элемента для алюминиевых сплавов и модифицирующей добавки для магниевых сплавов. Кальций с фосфором входят в состав антифрикционных материалов для производства подшипников.

Широко применяются в народном хозяйстве также соединения кальция – хлорид, оксид, сульфат, карбонат, нитрат, карбид, оксохлориды и цианамид.

Глава 5.2

ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

5.2.1. Свойства

Безводный хлорид кальция представляет собой белые кристаллы кубической формы плотностью $2,51 \text{ г/см}^3$, с температурой плавления $772 \text{ }^\circ\text{C}$. Гигроскопичность CaCl_2 определяет его способность к образованию кристаллогидратов. Как видно из рис. 211, он образует кристаллогидраты с одной, двумя, четырьмя и шестью молекулами воды. В водных растворах при комнатной температуре более устойчивым является гексагидрат кальция — $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При температуре $260 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется безводный продукт, который благодаря своей гигроскопичности применяется при осушке газов и некоторых органических жидкостей (эфира и бензола). Поглощая аммиак, хлорид кальция образует комплексное соединение типа $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$.

Влагоемкость хлорида кальция (содержание H_2O в %) при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ приведена ниже:

CaCl_2	40,8	50	58	75
$T_{\text{кип}}, \text{ }^\circ\text{C}$	120	130	150	175

Хлорид кальция растворяется с выделением значительного количества тепла (-18 ккал/моль), поэтому его растворимость в воде увеличивается с повышением температуры:

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	-55	0	10	20	40	60	100	260
$\text{CaCl}_2, \text{ г/100 г H}_2\text{O}$	42,5	60,0	65,0	74,5	115	137	159	347

Хлорид кальция, наряду с кристаллогидратами, образует также комплексные соединения типа $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где значения x , y и z колеблются от 0 до 12.

Гексагидрат хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фармацевтической квалификации (рис. 212) в процессе нагревания при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ плавится, а в интервале $120\text{--}267 \text{ }^\circ\text{C}$, плавясь, растворяется в своей кристаллизационной воде и затем обезвоживается. Образующийся безводный продукт плавится при $755 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего начинается потеря массы образца.

Смесь $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{--SiO}_2$ при нагревании растворяется в своей кристаллизационной воде (рис. 213). При температурах $140\text{--}211 \text{ }^\circ\text{C}$ смесь теряет все 6 молекул кристаллизационной воды и образующаяся смесь $\text{CaCl}_2 + \text{SiO}_2$ становится полностью безводной. Эта смесь при $323 \text{ }^\circ\text{C}$ плавится без изменения своей массы, а после $766 \text{ }^\circ\text{C}$ она начинает терять массу. Процесс потери массы образца, связанный с разложением исходного CaCl_2 , продолжается и после повторного его плавления при $948 \text{ }^\circ\text{C}$.

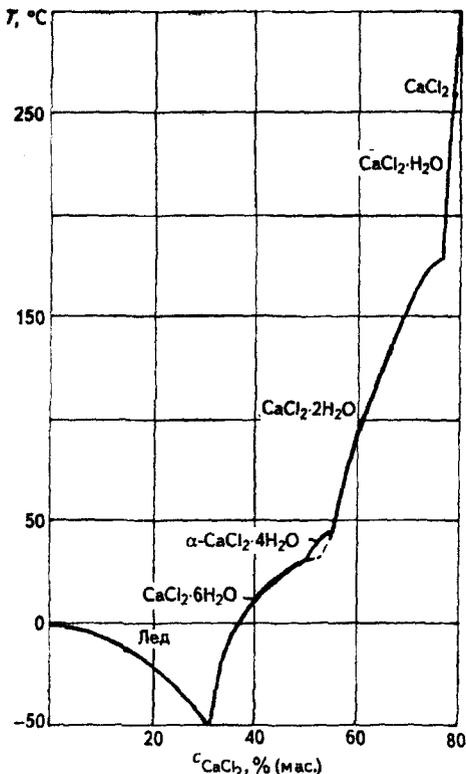


Рис. 211. Растворимость в системе CaCl₂-H₂O в зависимости от температуры

Смесь CaCl₂·6H₂O + Fe₂O₃ (рис. 214) при 40 °С плавится без потери массы. Далее при 122–250 °С смесь полностью теряет свою кристаллизационную воду, при 770 °С плавится, и начинается убыль массы. Процесс убыли массы образца заканчивается при температуре 1126 °С.

Гексагидрат хлорида кальция выпускается промышленностью двух квалификаций: фармакопейной и реактивной. Применяются они, в зависимости от их квалификации, для медицинских (в простонародии “горячий укол”) и лабораторных целей. Хлорид кальция производят также в виде растворов (32–36%), применяемых для получения хлорида бария хлоркальциевым способом, в нефтяной промышленности – для утяжеления буровых растворов, а также в качестве тяжелой жидкости – при углеобогащении, гербицида – для удаления сорняков на железнодорожных путях, при обработке сточных вод, для получения кальция путем электролиза. Безводный хлорид кальция применяют в

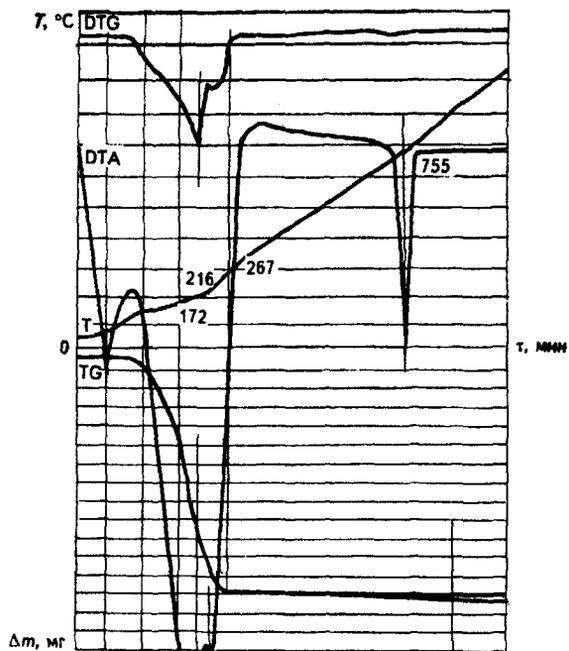


Рис. 212. Дериватограмма $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фармакопейной квалификации

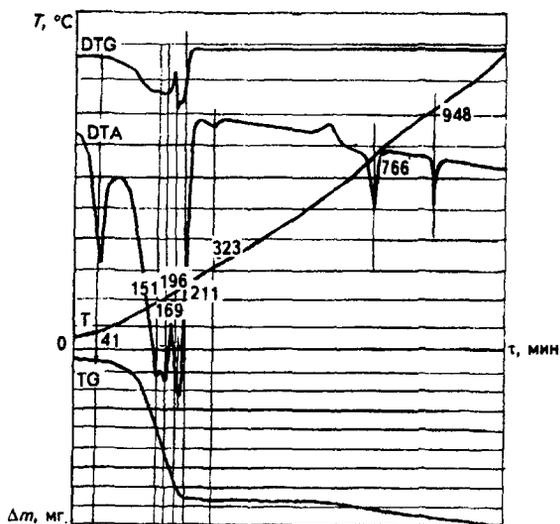


Рис. 213. Дериватограмма смеси $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с SiO_2

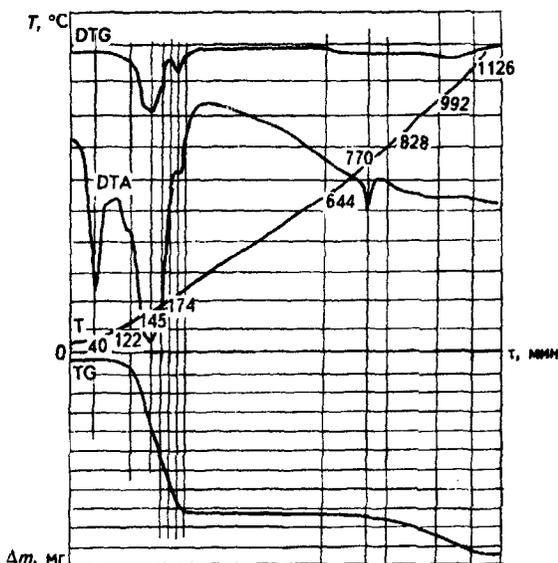


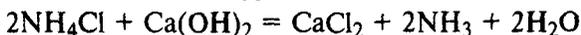
Рис. 214. Дериватограмма смеси гексагидрата хлорида кальция с оксидом железа

качестве осушителя газов и жидкостей. Плавленный хлорид кальция представляет из себя смесь ди- и тетрагидратов. Его применяют для технических целей, в тех случаях когда не требуется особая чистота продукта.

5.2.2. Способы получения

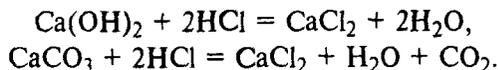
5.2.2.1. Получение из дистиллерной жидкости содового производства

В процессе регенерации аммиака при получении кальцинированной соды на 1 т соды по уравнению



образуются растворы, содержащие от 9 до 12% CaCl_2 , около 5% NaCl и незначительные количества сульфата, гидроксида и карбоната кальция.

Исходные растворы с целью очистки от карбонатов и оксидов (гидроксидов) подкисляют хлороводородной кислотой (рис. 215). При этом содержащиеся в растворах гидроксиды и карбонат переходят в хлорид кальция:



Растворы фильтруют от механических примесей и частично от гипса и направляют на упаривание в аппараты погружного

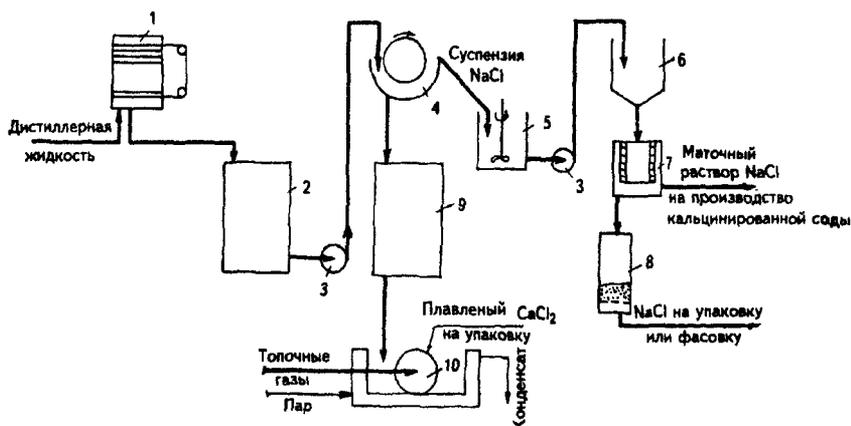


Рис. 215. Технологическая схема получения хлоридов кальция и натрия из дистиллированной жидкости содового производства:

1 - фильтр-пресс ФПАКМ; 2, 9 - аппараты погружного горения (АПГ); 3 - насос; 4 - барабанный вакуум-фильтр; 5 - репульпатор; 6 - сгуститель; 7 - центрифуга; 8 - сушилка КС; 10 - барабан чешуирования

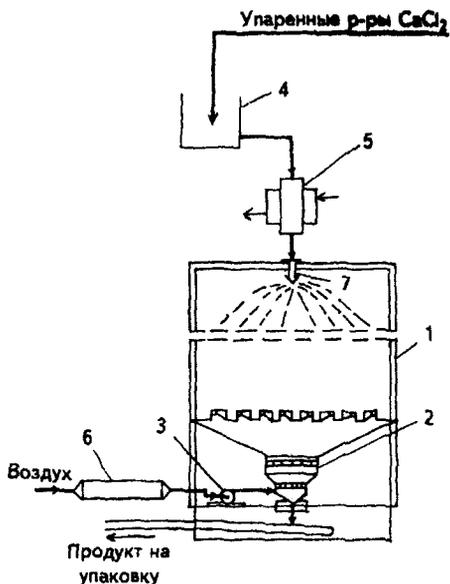
горения 2 до содержания в них 40% CaCl_2 . При этом из образующейся системы $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ высаливается твердый хлорид натрия. Суспензию направляют на отделение NaCl от растворов хлорида кальция. В зависимости от состояния кристаллов NaCl используют фильтры ФПАКМ или барабанные вакуум-фильтры 4, а при крупнотоннажном производстве - карусельные вакуум-фильтры. Полученный на фильтре осадок поваренной соли направляют в репульпатор, а оттуда - на фильтр или в отстойные центрифуги 7. Промытый от хлорида кальция NaCl сушат 8 и направляют на упаковку или фасовку.

Растворы хлорида кальция после фильтрации от NaCl упаривают в аппаратах погружного горения 9 до содержания 70-75% CaCl_2 . При необходимости получения плавяного хлорида кальция в виде товарного продукта растворы его заливают в стальные барабаны, а для получения чешуированного хлорида кальция растворы его из аппаратов погружного горения направляют на горячие вращающиеся барабаны 10, чешуированный продукт срезают с них ножом и затаривают в мешки. В обоих случаях продукт состоит из смеси $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При необходимости получения более концентрированного продукта - дигидрата хлорида кальция - в аппаратах погружного горения упаривание растворов или процесс чешуирования на барабанах проводят при более высоких температурах.

В производстве безводного продукта упаренные растворы хлорида кальция подвергают обезвоживанию в башнях-грануляторах 1

Рис. 216. Технологическая стадия гранулирования хлорида кальция:

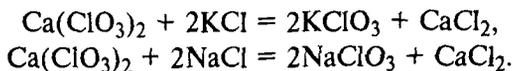
1 - башня-гранулятор; 2 - аппарат КС с двумя слоями; 3 - вентилятор; 4 - емкость для упаренных растворов хлорида кальция; 5 - емкость-дозатор раствора; 6 - калорифер; 7 - распылительное устройство (форсунка)



(рис. 216). Сушильным агентом служат топочные газы, отходящие газы от печей или горячие газы с температурой 200–500 °С, полученные в специально установленных калориферах (паровых или электрических).

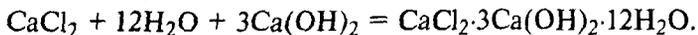
Исходные упаренные растворы хлорида кальция из сборника 4 поступают в подогреватели 6, после чего через распылители 7 в виде капель разбрасываются в грануляционную башню 1. Навстречу хлориду кальция из нижнего распределительного механизма аппарата 2 вентилятором 3 подают подогретый в калорифере 6 горячий воздух. В нижней части башни за счет давления подогретого воздуха создается кипящий слой частиц хлорида кальция, которые по мере сушки до установленной влажности через специальный канал распределительного механизма выгружают из башни. Таким образом, регулируя температуру процесса, можно получать и дигидрат хлорида кальция.

По подобной же технологической схеме получают хлорид кальция и из маточных растворов производства хлоратов калия и натрия (бертолетова соль). В производстве указанных продуктов хлорид кальция получают по схеме



Образующиеся маточные растворы содержат около 10% CaCl_2 .

С целью резкого уменьшения энергетических затрат в производстве хлорид кальция осаждают из растворов извлекочным молоком. При этом образуется нерастворимый в воде дигидрокси-хлорид кальция по схеме



Реакцию проводят в реакторах с перемешиванием.

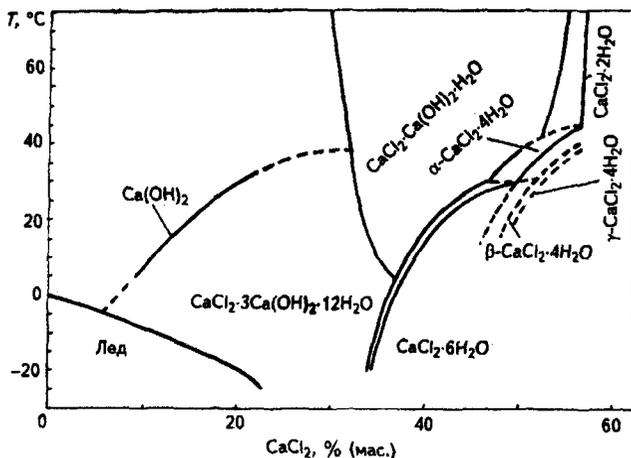
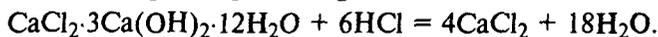


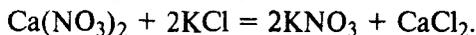
Рис. 217. Растворимость в системе $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ при различных температурах

На рис. 217 приведены данные о растворимости в системе $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Технико-экономические расчеты, а также данные о растворимости показывают, что разложение $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с образованием CaCl_2 и Ca(OH)_2 при возможном повторном использовании Ca(OH)_2 для процесса осаждения $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ из свежих маточных растворов экономически невыгодно. Поэтому образующийся осадок $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в хлороводородной кислоте, получая при этом растворы CaCl_2 :



Образующиеся растворы перерабатывают по описанной технологической схеме в целевой продукт. Подобную технологию применяют также при выводе растворов хлорида кальция из системы с целью интенсификации производства нитрата калия из нитрата кальция. При этом протекает следующая реакция:



5.2.2.2. Получение карбоната кальция

С целью получения более качественной продукции (квалификаций фармакопейная и реактивная) хлорида кальция (рис. 218) растворяют известняк в хлороводородной кислоте:



Основным условием производства является то, что исходный известняк (карбонат кальция) не должен содержать магния, щелочных металлов, полуторных оксидов, серы и фосфора.

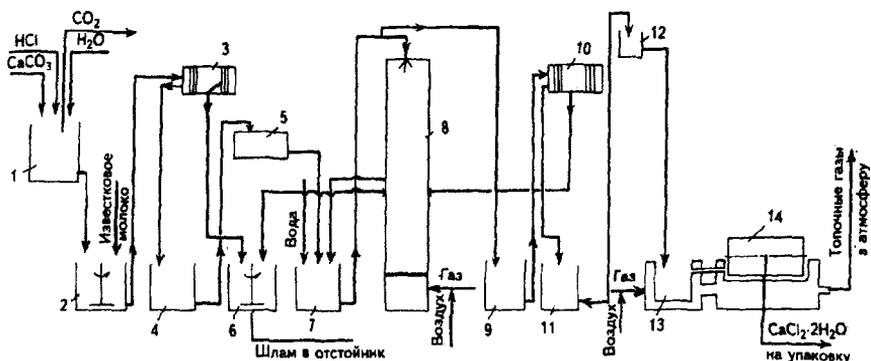


Рис. 218. Технологическая схема получения хлорида кальция из его карбоната:

1 - реактор; 2 - нейтрализатор; 3, 10 - фильтры; 4, 5, 9, 11 - сборники; 6 - сборник шлама; 7 - циркуляционный сборник; 8 - упарочный аппарат; 12 - напорная емкость; 13 - упарочный котел; 14 - барабанный гранулятор

Известняк растворяют в соляной кислоте в реакторах 1, изготовленных из стали 3, футерованных двумя-тремя слоями диабазовых плит или кислотоупорного кирпича. Для изготовления реактора может быть использован гранит или фторопласт, применение последнего экономически более выгодно, поскольку он может обеспечить более длительную работу. В нижней части реактора расположена диабазовая решетка, которая выдерживает нагрузку загруженного в реактор известняка. Для проведения реакции применяют хлороводородную кислоту технической квалификации концентрацией 14%. Кислота поступает в реактор непрерывно. Выделяющийся в результате реакции диоксид углерода с некоторым содержанием HCl вентилятором откачивают в компрессорное отделение. До компрессоров его очищают от хлороводорода и влаги. Очищенным от примесей (HCl, H₂O) диоксидом углерода после компрессоров (в жидком виде) заполняют специальные баллоны. Образующиеся в реакторах растворы хлорида кальция направляют на производство товарной продукции.

С целью нейтрализации и осаждения солей металлов растворы хлорида кальция обрабатывают в реакторе 2 известковым молоком, фильтруют 3 и через сборники 4 и 5 направляют на циркуляционный обмен с упаренными в башнях 8 растворами в сборник 7. Часть смеси растворов направляют на упаривание в башню 8, а часть - в сборник 9, а затем на фильтрацию 10. Отфильтрованные растворы подают на упаривание в котел 13, откуда они поступают на барабан для грануляции 14. Барабанный гранулятор изнутри подогревают топочными газами из-под котла. С барабанов при вращении хлорид кальция срезают ножом и направляют на упаковку. Шлам от фильтрации растворов хлорида кальция на фильтрах 3 и 10 собирают в сборнике с мешалкой 6 и направляют в отстойники.

Глава 5.3

КАРБИД КАЛЬЦИЯ

5.3.1. Свойства

Карбид кальция CaC_2 – соединение с ионно-ковалентными связями. Чистый карбид кальция представляет собой бесцветные кристаллы, без запаха, плотностью $2,22 \text{ г/см}^3$. Карбид кальция содержит ацетилен-ион C_2^{2-} , который реагирует с водой:



Выделение ацетилена по приведенной схеме послужило основанием считать карбид кальция производным ацетилена.

Положение ионов Ca^{2+} и C_2^{2-} в кристаллической решетке карбида кальция такое же, как ионов Na^+ и Cl^- в решетке хлорида натрия (рис. 219).

Технический карбид кальция образует кристаллический излом серого цвета с различными оттенками в зависимости от чистоты продукта. Он всегда содержит примеси углерода, фосфора, серы, железа и оксида кальция, ему присущ характерный запах PH_3 .

Важной характеристикой технического карбида кальция является температура его плавления. Она в известной мере позволяет оценить его качество, так как зависит от содержания в CaC_2 основного вещества. Технический карбид кальция имеет две эвтектические точки плавления (рис. 220). Первая соответствует 65% CaC_2 и 32% CaO , а вторая – 35,6% CaC_2 и 64,4% CaO . На качество технического CaC_2 влияет содержание в нем оксидов алюминия, кремния, магния и кальция.

Технический карбид кальция имеет следующий химический состав (в %): CaC_2 – 78,2; CaO – 16,6; MgO – 0,06; R_2O_3 – 2,0; SiO_2 – 2,65; S (в виде CaS) – 0,08; P (в виде Ca_3P_2) – 0,02 и C – 0,43.

Карбид кальция применяют в производстве цианамиды кальция и для получения ацетилена. Качество карбида кальция определяется количеством ацетилена, получающегося при разложении его водой по схеме



Количество (в литрах) ацетилена, выделяемое из 1 кг карбида кальция при разложении водой, называется *литражом карбида кальция*; 1 кг чистого карбида кальция при 0°C и 760 мм рт. ст. дает 346,8 л ацетилена. Технические сорта карбида кальция в

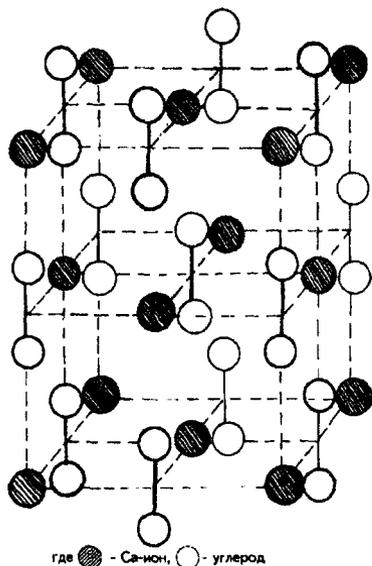
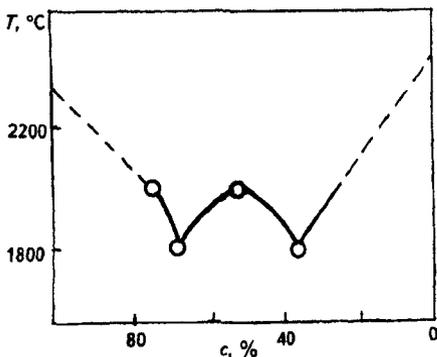


Рис. 219. Строение кристаллической решетки карбида кальция

Рис. 220. Зависимость температуры плавления $T_{пл}$ технического карбида кальция от содержания в нем основного вещества с

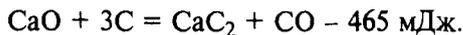


воде выделяют от 250 до 320 л ацетилена. Чем крупнее куски карбида кальция, тем больше выделяется ацетилена.

Карбид кальция применяют в производстве цианамид и при получении ацетилена.

5.3.2. Получение

Технический карбид кальция получают в электрических печах сплавлением обожженной извести с коксом или антрацитом:



Начальная температура образования карбида кальция составляет 1619–1800 °С. Процесс получения CaC_2 проводят при 1950 °С. Дальнейшее повышение температуры процесса вызывает испарение карбида кальция и разложение его на металлический кальций и углерод.

Качество карбида кальция зависит прежде всего от качества исходного сырья, от его состава и физико-химических свойств.

Исходный известняк, применяемый для получения негашеной извести, должен содержать не менее 97% основного вещества и не более 1,0% оксида магния, 1,0% диоксида кремния, 1,0% полуторных оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), 0,008% Р и 0,1% S. Антрацит и кокс не должны содержать более 0,04% Р и 1,5% S.

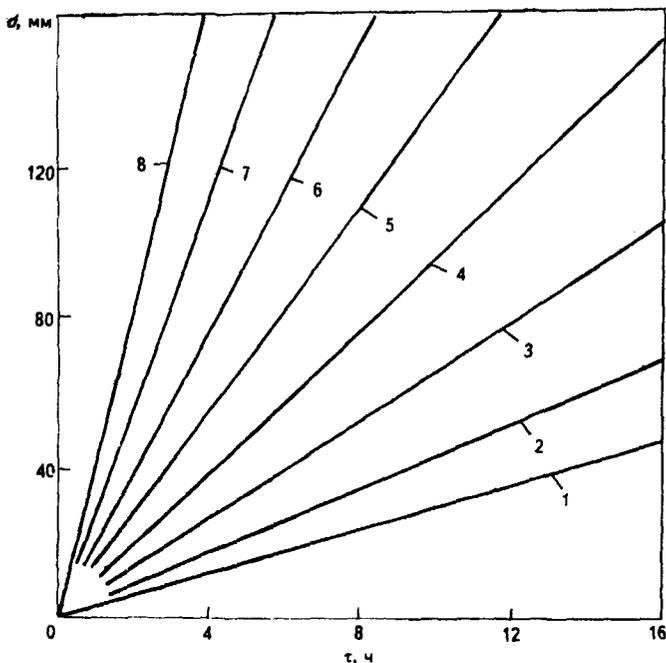
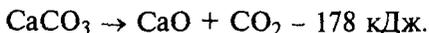


Рис. 221. Зависимость продолжительности термообработки известняка τ от размера кусков d при различных температурах:

1 - 800; 2 - 850; 3 - 900; 4 - 950; 5 - 1000; 6 - 1050; 7 - 1100; 8 - 1150 °C

Получение негашеной извести сводится к разложению известняка при высокой температуре в шахтных печах по схеме



Процесс протекает при атмосферном давлении и 812–1120 °C. С целью полного прогрева кусков исходного известняка, а также для того чтобы в средней части кусков не оставалось необожженных участков, процесс термообработки ведут при 1100–1200 °C. Зависимость продолжительности обжига известняка от размера кусков при различных температурах приведена на рис. 221.

Применяемые в производстве карбида кальция “мягкие” сорта антрацита с объемной массой не более 1,45 г/см³ должны содержать не более 7% золы, 8% летучих соединений, 4% влаги, 1,5% серы и 0,04% фосфора. Кокс применяют металлургический и доменный. Металлургический кокс имеет следующий состав (в %): углерод – 83,54; зола – до 12; влага – 5,0; сера – 1,5 и фосфор – 0,01.

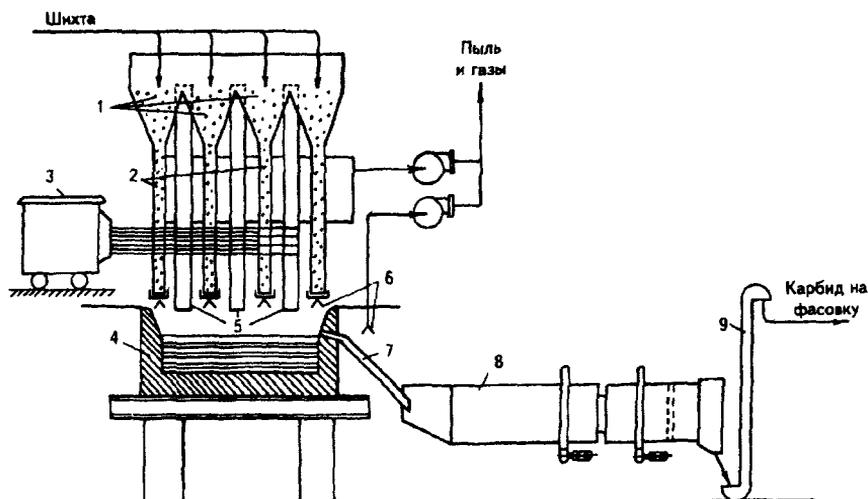


Рис. 222. Технологическая схема получения гранулированного карбида кальция:

1 - бункеры для шихты; 2 - рукава для загрузки шихты в печь; 3 - трансформатор; 4 - трехфазная карбидная печь; 5 - электроды; 6 - газосборные воронки; 7 - желоб; 8 - барабанный гранулятор для охлаждения и гранулирования карбида кальция; 9 - элеватор

При получении карбида кальция реакция протекает между расплавом $\text{CaC}_2\text{-CaO}$ и твердым С, поэтому для повышения гомогенности исходной шихты исходное сырье (С и CaO) измельчают, отбирая куски определенных размеров. Для реакции берут куски негашеной извести размерами 5–50 мм, а кокса – 2–30 мм, а затем путем их смешения в определенных соотношениях готовят шихту.

Технологическая схема получения карбида кальция приведена на рис. 222. Шихту из бункеров 1 подают в электропечь. Образующийся в печи 4 карбид кальция периодически выпускают в расплавленном состоянии в барабанный гранулятор 8, который снаружи охлаждают водой. В барабане (длиной 45–47 м, диаметром 3 м) карбид кальция охлаждают, и он застывает в виде кусков размерами 100–120 мм. Куски размерами более 65 мм направляют на дробилку.

Карбид кальция в соответствии с требованиями существующего ГОСТ выпускают двух сортов, каждый из которых подразделяют на пять классов в зависимости от размеров кусков (от 2–8 до 50–80 мм). Во всех классах содержание мелочи размерами меньше 2 мм не должно превышать 3%.

Существуют два типа карбидных печей: со стационарной ванной и с вращающейся ванной. В настоящее время в производстве карбида кальция работают печи мощностью 60 МВт.

На производство 1 т технического карбида кальция расходуется 2700–3500 кВт·ч электроэнергии, 910–950 кг извести, 500–550 кг кокса и 15–20 кг электродов.

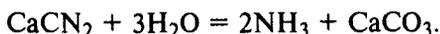
При **воздействии** на цианамид влаги воздуха **образуется карбамид**:



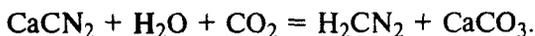
Свободный цианамид при определенных условиях может восстанавливаться до цианида водорода и аммиака по реакции



Нагревание цианамид кальция водяными парами до 110–115 °С приводит к разложению его с образованием аммиака и карбоната кальция:



При обработке цианамид кальция водой и диоксидом углерода происходит его разложение:



Цианамид кальция применяют в качестве удобрения (для хлопка, сахарной свеклы и др.), а также дефолианта (для хлопчатника) и гербицида (для удаления сорняков). Его используют как исходное сырье для получения различных цианидов, применяемых в производстве пластмасс, смол и лаков.

5.4.2. Получение

В основе получения цианамид кальция лежит реакция газообразного азота с тонкоизмельченным карбидом кальция:



Процесс получения цианамид кальция (рис. 223) состоит из следующих стадий:

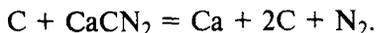
подготовка шихты;

азотирование исходного сырья в электрических печах;

охлаждение, дробление и измельчение целевого продукта;

обработка размолотого готового продукта минеральными маслами и водой.

Реакция азотирования карбида кальция начинается при 700–800 °С, однако процесс ведут при более оптимальных температурах – при 1000–1100 °С. Из представленной на рис. 224 изобары реакции образования цианамид кальция при атмосферном давлении видно, что максимальное его количество в продукте содержится при температурах 1040–1100 °С. Равновесное давление азота зависит также от степени азотирования (рис. 225). Выше 1100 °С начинается процесс диссоциации карбамида кальция:



Приведенные на рис. 225 данные показывают, что оптимальными температурами процесса образования являются 1035–1100 °С.

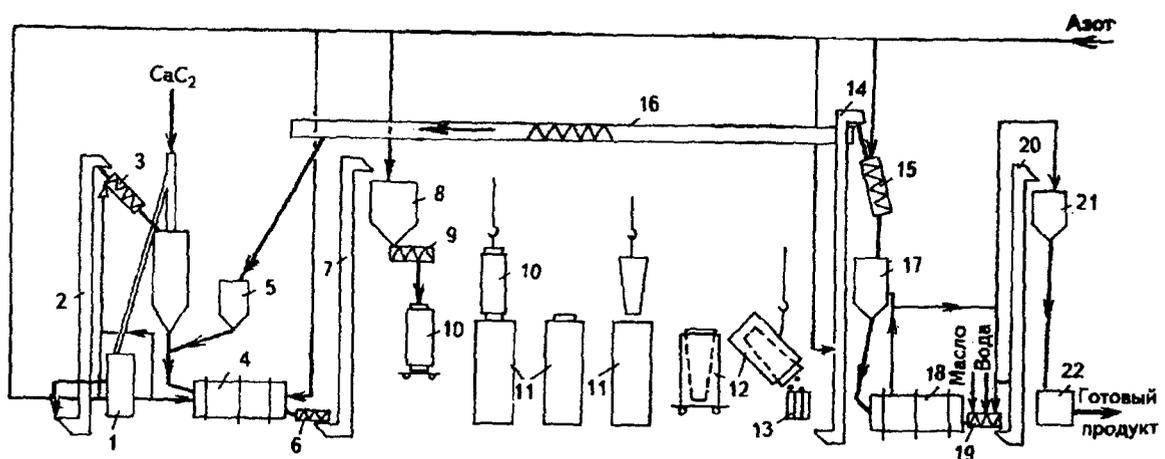


Рис. 223. Технологическая схема получения цианмида кальция:
 1, 13 - дробилки; 2, 6, 14, 20 - элеваторы; 3, 7, 9, 15, 16, 19 - шнеки; 4, 18 - трубчатые мельницы; 5, 8, 17, 21 - бункеры; 10 - загрузочный цилиндр; 11 - цианамидные печи; 12 - охлаждающие стаканы; 22 - барабан для укупорки

Раздел пятый

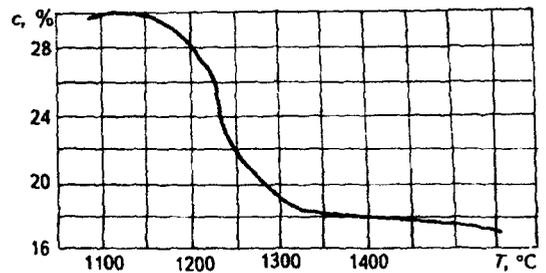


Рис. 224. Равновесие в системе $\text{CaCN}_2\text{-N}_2$ при атмосферном давлении (с - содержание азота в цианамиде кальция)

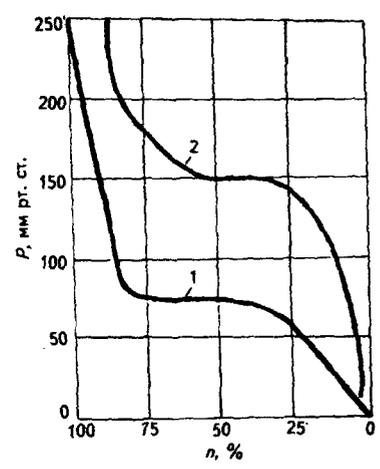


Рис. 225. Давление азота в системе $\text{CaCN}_2\text{-N}_2$ в зависимости от степени азотирования и карбида кальция при различных температурах:
 1 - 1110; 2 - 1160 °C

Кальций и его соединения

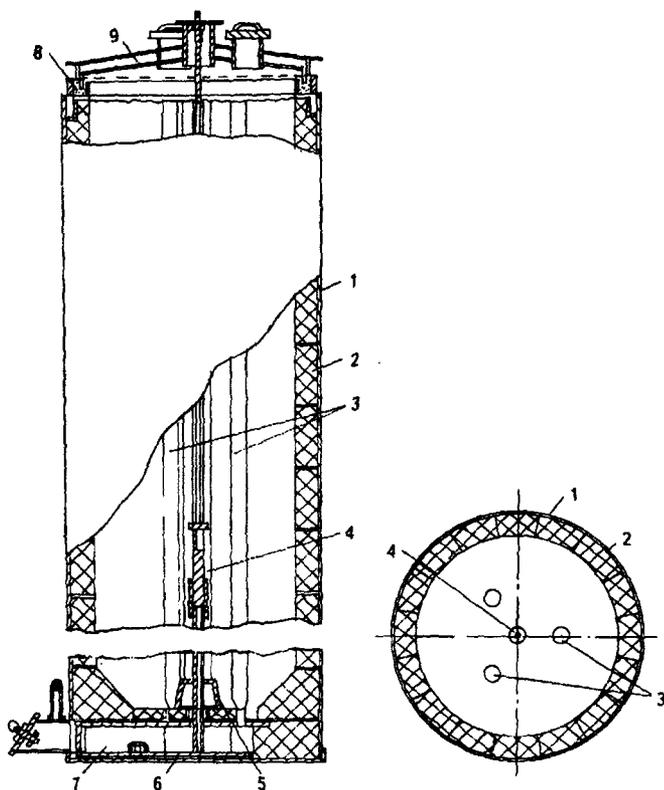


Рис. 226. Цианамидная печь:

1 - корпус; 2 - футеровка; 3 - каналы для продувки шихты азотом; 4 - канал для электрода; 5 - чугунный конус; 6 - контактная пластина; 7 - коробка; 8 - песочный затвор; 9 - крышка

Для ускорения процесса образования цианмида кальция в печах в исходную шихту вводят до 10% CaCl_2 или 2-3% CaF . При таком составе исходной шихты процесс в печах ведут при 800-1150 °С.

Для составления шихты исходный карбид кальция сначала измельчают в дробилке, а затем размалывают в трубчатой мельнице с добавкой соответствующего количества плавикового шпата или хлорида кальция до такой тонкости помола, при которой 98,5% шихты проходит через сито, имеющее 900 отверстий на 1 см². В трубчатую мельницу вводят также до 15% цианмида кальция, что позволяет предотвратить процесс спекания шихты в печи и снизить температуру процесса.

Для получения цианмида кальция применяют периодически действующие электрические печи (рис. 226).

Шихта из бункера через загрузочный цилиндр поступает в печь. Для взвешивания разовой дозы в цилиндре обычно устанавливают автоматические весы. Загрузку шихты в печь производят при открытом затворе загрузочного цилиндра. При загрузке применяют воронку, снабженную вибратором, которым уплотняют шихту в печи. Печь закрывают крышкой с песочным затвором 9. В нижней части печи находится зольная коробка 7 с трубопроводом для подачи азота 3, который распределяется в шихте по трем вертикальным каналам, образуемым при помощи трех стальных труб, вставляемых в печь перед загрузкой шихты и удаляемых после загрузки. Таким же образом устроен центральный канал 4, в который вводят нагревательный электрод для начального подогрева шихты. На дно печи устанавливают чугунный конус 5 с продолговатой прорезью. В этой прорези укрепляют конец специальной штанги, с помощью которой извлекают из печи цианамидный блок.

Нагревание печи производят электрическим током напряжением 70–90 В, сила тока 70–100 А. Раскаленный электрод нагревает окружающую его шихту до температуры, необходимой для начала реакции азотирования карбида кальция. Затем ток выключают, а дальнейшее нагревание шихты до необходимой температуры происходит за счет тепла реакции. По окончании реакции подачу азота останавливают. Цианамид кальция выдерживают в печи в течение 1–2 ч, затем выгружают из печи и направляют в отделение охлаждения.

Цианамидные печи строят на производительность 1,7, 3,0 и 5,0 т цианамида кальция за одну загрузку. Продолжительность одного цикла составляет 48–50 ч, из которых непосредственно на процесс азотирования затрачивается 36–37 ч.

На производство 1 т цианамида кальция, содержащего 17% азота, расходуется 700–750 кг карбида кальция, около 500 м³ азота, 20 кг плавикового шпата и 80–90 кВт·ч электроэнергии.

Глава 5.5

ХЛОРНАЯ ИЗВЕСТЬ

5.5.1. Свойства

Хлорная известь представляет собой сложную смесь, состоящую из тригидрата гипохлорита [оксихлората(I)] кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$, дигидрата гидроксигипохлорита $[3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2] \times 2\text{H}_2\text{O}$ и безводного гидроксигипохлорита кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 227).

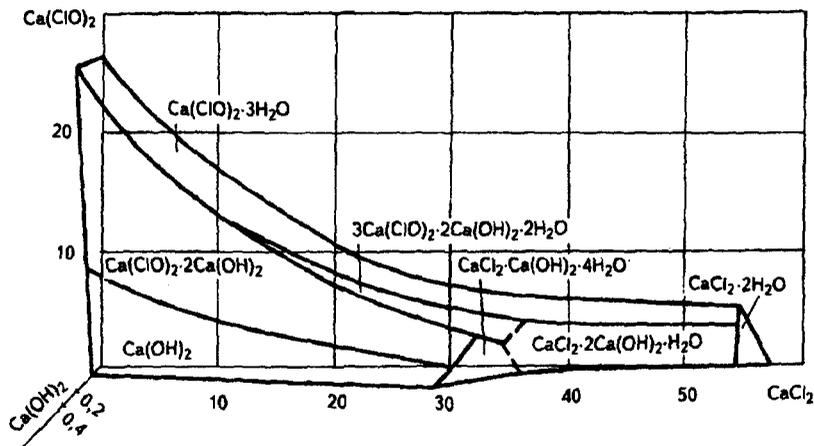
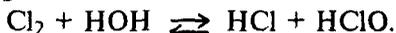


Рис. 227. Изотерма растворимости в системе $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2 - H_2O при 50°C (содержание компонентов дано в г на 100 г раствора)

Кроме того, в зависимости от условий проведения процесса получения целевой продукт содержит гидроксихлориды с различным соотношением гидроксида и хлорида кальция, безводный хлорид кальция и его низкие кристаллогидраты, а также непрореагировавшую часть исходного гидроксида кальция.

Хлорная известь – белый сухой порошок с запахом хлора. Согласно существующим стандартам хлорная известь содержит не менее 39% активного хлора. Содержание влаги в продукте (в зависимости от марки) составляет от 2 до 10%. Ограничивается также потеря активного хлора при хранении.

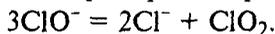
Гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ является солью хлорноватистой кислоты [оксохлората(I) водорода], которая образуется совместно с хлороводородной кислотой при гидролизе Cl_2 в воде:



Реакция идет между хлором и ионом гидроксила:



Оксохлорат(I) водорода и его соли при нагревании до 70°C претерпевают реакцию диспропорционирования:

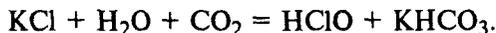


В присутствии катализаторов (соли Co , Ni , Fe , Mn и др.) оксохлораты(I) разлагаются с выделением кислорода:



Подобный процесс происходит также при хранении кислоты и ее солей под действием солнечного света. Реакция идет также при рассеянном свете, но медленнее.

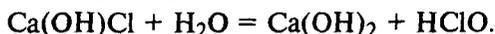
Под действием воды и диоксида углерода оксохлораты(I) образуют соответствующую кислоту:



При действии соляной кислоты гипохлорит кальция разлагается с выделением хлора:



В водной среде неустойчивый гипохлорит кальция разлагается с выделением оксохлората(I) водорода:



Скорость процесса гидролиза зависит от pH среды и температуры. Так, при pH 8–10 константа гидролиза гипохлорита равна $0,93 \cdot 10^{-7}$ при 10 °С, $3,18 \cdot 10^{-7}$ – при 30 °С и $6,14 \cdot 10^{-7}$ – при 50 °С.

В зависимости от pH среды в растворах гипохлоритов содержатся: при pH < 5 – Cl_2 и HClO ; pH ≤ 8,5 – $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и HClO ; pH > 10 – ClO^- .

Гипохлорит кальция – в нормальных условиях довольно прочное соединение. Разложение его в хорошо закрытой таре при хранении идет медленно. Разложение хлорной извести сильно активизируется в присутствии ионов тяжелых металлов, зависит от ее влажности и температурных условий хранения.

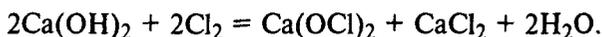
Хлорная известь влажностью 10% при температуре 60 °С разлагается с выделением кислорода в течение 2 ч. Сухая хлорная известь хранится с 7%-й потерей активности хлора в течение года. При нагревании хлорная известь разлагается с выделением кислорода, а при повышении температуры до 150 °С и выше разложение сопровождается взрывом. Смеси хлорной извести с органическими веществами воспламеняются при температуре 100 °С.

Водные растворы хлорной извести могут долгое время храниться в темноте и в стеклянной посуде, окрашенной в черный цвет.

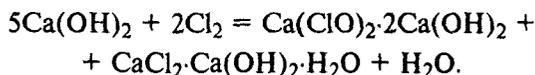
Хлорную известь применяют для отбеливания хлопчатобумажных тканей, целлюлозы и бумажной массы, в качестве окислителя в некоторых химических производствах (при получении хлороформа, хлорпикрина и др.), для дезинфекции, очистки ацетиленов и некоторых нефтепродуктов, а также в качестве дегазатора.

5.5.2. Получение

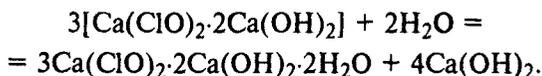
Исходным сырьем для получения хлорной извести служат элементный газообразный хлор и гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащая до 1% H_2O . Хлор, разбавленный воздухом (30–60% Cl_2), также содержит влагу. Между сухими хлором и гашеной известью не протекает реакция. Небольшая исходная влажность позволяет начать процесс, дальнейшее течение которого поддерживается за счет выделяющейся воды в соответствии с уравнением реакции



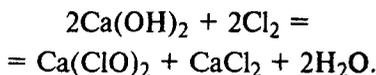
В начале процесса предполагается образование смеси гидроксигипохлорита и моногидрата дигидроксидихлорида кальция:



При дальнейшем хлорировании проходит следующая реакция:



Затем гидроксид кальция взаимодействует с хлором:



Образующиеся при этом гипохлорид и хлорид кальция выделяются в твердую фазу в виде $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Описанное согласуется с данными о растворимости, приведенными на рис. 227.

Процесс хлорирования гидроксида кальция, содержащего не менее 94% основного вещества и не более 1% H_2O , проводят в непрерывнодействующих механических полочных камерах Бакмана (рис. 228).

Камера представляет собой восьмигранную железобетонную башню высотой восемь этажей, с отверстиями в центре или по периферии.

По центру полки камеры расположены металлические вращающиеся вертикальные валы с гребками. При вращении валов гребки перемешивают реакцию смесь и перемещают ее с верхней полки на нижнюю. Направление движения массы меняется от полки к полке, т. е. на одной полке масса движется к

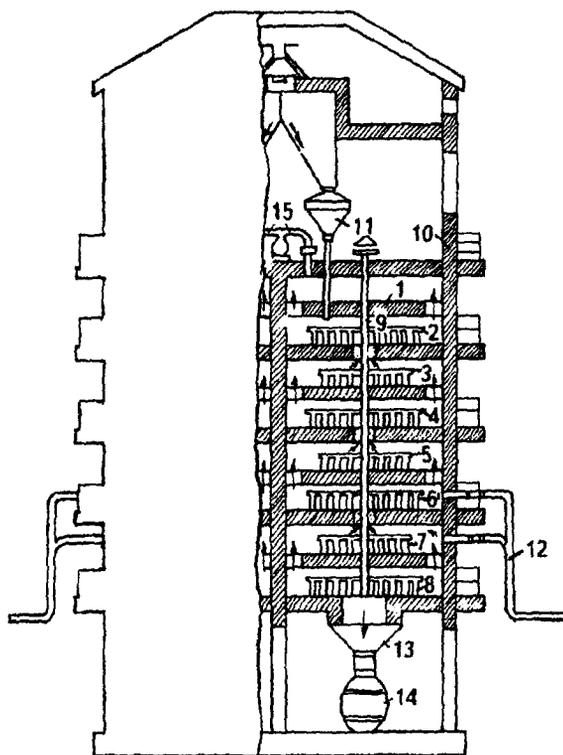


Рис. 228. Камера Бакмана для получения хлорной извести:

1-8 - полки; 9 - вал; 10 - гребки; 11 - автоматические питатели; 12 - трубы для ввода хлора; 13 - бункер для готовой продукции; 14 - бочка; 15 - труба для вывода газа

центру, а на другой - от центра к периферии. Проходя все восемь полок, получаемый готовый продукт через отверстие в восьмой полке непрерывно поступает в бункер, а оттуда - в бочки.

Отходящие газы, содержащие до 0,3% Cl_2 , из камеры через промывную башню отсасывают и выбрасывают в атмосферу. Промывную башню орошают известковым молоком. Полученную в башнях смесь гипохлорита с хлоридами и оксохлоридами используют для увлажнения исходной извести. Вместо известкового молока используют также 20-25%-е растворы гидроксида натрия. При этом получают растворы гипохлорита натрия, содержащие около 15% активного хлора.

На некоторых заводах вместо камер Бакмана в производстве хлорной извести применяют горизонтальные вращающиеся барабанные аппараты, охлаждаемые снаружи водой, в которых гидроксид кальция и газ – (хлор) движутся противотоком.

На 1 т производимой хлорной извести в таком процессе расходуется:

СаО (в пересчете на 100%), т	0,5
Хлор (100%-й), т	0,4
Вода, м ³	20
Электроэнергия, кВт·ч	16

РАЗДЕЛ ШЕСТОЙ

МАГНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Глава 6.1

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МАГНИЙ

В природе магний встречается в виде трех стабильных изотопов ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%) и ^{26}Mg (11,29%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для природной смеси изотопов $5,9 \cdot 10^{-20}$ м². Конфигурация внешней электронной оболочки $3s^2$. Степень окисления +2, редко +1. Энергии ионизации $\text{Mg}^0 \rightarrow \text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ равны соответственно 7,64607 и 15,0353 эВ. Электроотрицательность по Полингу 1,2. Атомный радиус 0,160 нм, ионные радиусы для Mg^{2+} (в скобках указаны координационные числа) 0,071 нм (4), 0,08 нм (5), 0,086 нм (6), 0,103 нм (8).

Магний встречается в природе лишь в виде соединений. Соединений магния в земной коре 2,35% (масс.). Известно более ста минералов, содержащих магний в виде силикатов, карбонатов, хлоридов, сульфатов. Это магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, лангбейнит $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, каинит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сакиит $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, леонит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, астраханит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Значительное количество магния находится в морской воде (до 0,38% MgCl_2) и в озерных водах. Магний содержится в растениях, поскольку входит в состав молекулы хлорофилла.

6.1.1. Свойства и применение

Свойства металлического магния:

Цвет	серебристо-белый
Кристаллическая решетка	гексагональная ($a = 0,3210$ нм, $c = 0,5200$ нм, $z = 2$)
Температура плавления, °С	650
Температура кипения, °С	1105
Плотность, г/см ³	1,74 (20 °С), 1,54 (700 °С)

Теплоемкость C_p° , Дж/(моль·К)	24,90
Энтальпия плавления $H_{пл}^\circ$, кДж/моль	8,5 (923 К)
Энтропия образования S_{298}° , Дж/(моль·К)	32,68
Коэффициент линейного расширения	$\alpha = 25,0 \cdot 10^{-6} + 0,01887 \cdot 10^{-6} \cdot T$ (0–550 °С)
Теплопроводность, Вт/(м·К)	155
Предел текучести, МПа	25–90
Твердость по Бринеллю, МПа	300–350
Относительное удлинение, %	8,0–11,5

При обычных условиях поверхность магния покрыта прочной оксидной защитной пленкой. При нагревании до 600 °С происходит разрушение этой пленки, после чего магний загорается белым пламенем с образованием смеси оксида и нитрида магния.

Магний не вступает в реакцию с водой, но при кипячении с ней образует гидроксид по схеме $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$.

Аналогично реагирует с солями аммония. С разбавленными кислотами реагирует на холоде, а с концентрированными азотной и серной кислотами лишь при нагревании. Магний устойчив к действию фторида водорода и его кислоты, поскольку на его поверхности сразу образуется защитная пленка фторида магния.

При взаимодействии с галогенами магний образует галогениды. С водородом при 570 °С и давлении 20 МПа в присутствии иодида магния получается гидрид.

При нагревании с серой, селеном и теллуrom образуются халькогениды MgS , $MgSe$, $MgTe$, а с бором при нагревании – бориды MgB_2 , MgB_4 , MgB_6 и MgB_{12} . С углеродом магний образует карбиды MgC_2 и MgC_3 , а с кремнием – силициды Mg_2Si , разлагающиеся водой с образованием SiH_4 и других силанов.

В водных растворах ион магния существует в виде аквакомплекса $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. В неводных растворителях (жидкий аммиак и др.) ион Mg^{2+} образует комплекс с молекулами растворителей. Из таких растворов обычно кристаллизуются сольваты солей магния. В водной среде кристаллосольваты разрушаются с образованием аквакомплексов.

Магний с алюминием образует устойчивое интерметаллическое соединение. Система Al + Mg описывается диаграммой с одним максимумом, что как раз и указывает на существование промежуточной фазы – интерметаллического соединения. Как видно из рис. 229, максимум соответствует соединению Al_3Mg_4 . Указанную диаграмму можно рассматривать как диаграмму состояния двух простых систем с эвтектиками, одна из которых представляет сплав Al и Al_3Mg_4 , а другая – сплав Al_3Mg_4 и Mg.

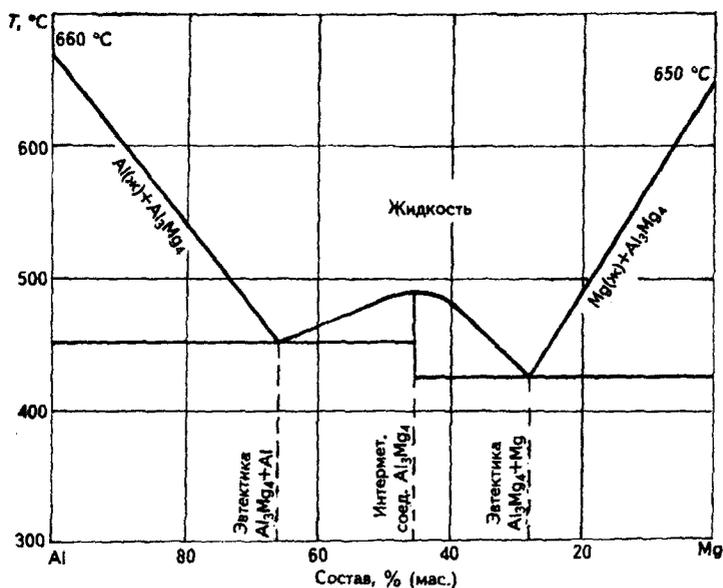


Рис. 229. Диаграмма состояния системы Al-Mg с образованием устойчивого интерметаллического соединения

Магний является единственным из щелочноземельных металлов, который широко применяется в металлургии легких сплавов, занимая второе место после алюминия.

Его используют для получения сплавов с другими металлами, легирования сплавов алюминия, металлотермического получения других металлов (Ti, U, Zn, V и др.), в качестве присадки к чугуны.

Является добавкой к алюминию при получении дюралюминия (до 1% Mg) – основного материала в самолетостроении и ракетной технике. Используется в пиротехнике для осветительных вспышек. В смеси с жидким воздухом сплавы магния являются сильными взрывчатыми веществами.

6.1.2. Получение металлического магния

Металлический магний получают электролизом расплавленного карналита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ или путем высокотемпературного восстановления его оксида или доломита ферросилицием (FeSi), алюминием или кремнием в электрических печах с последующей конденсацией паров магния. Описана также технология получения магния электролизом расплавленных фторидов с растворенным в них оксидом магния.