Задание 6. Составьте матрицу, используя формулы электролитов: $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COONa , CH_3COOH , CCl_3COOH . Определите среду их водных растворов с одинаковой молярной концентрацией и значения pH. Расположите электролиты по мере возрастания pH и увеличения концентрации катиона H^+ в водных растворах электролитов с одинаковой молярной концентрацией.

Значения pH водных растворов электролитов возрастает в данном ряду: CCl_3COOH , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COONa . Увеличение концентрации катиона H^+ (уменьшение концентрации гидроксид-иона): CH_3COONa , $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, CH_3COOH , CCl_3COOH .

Задание 7. Составьте матрицу, используя формулы электролитов: NH_4F , HNCS , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN . Определите среду их водных растворов с одинаковой молярной концентрацией и значения pH. Расположите электролиты по мере возрастания pH и уменьшения концентрации катиона H^+ в водных растворах электролитов с одинаковой молярной концентрацией.

Значения pH водных растворов электролитов возрастает в данном ряду: HNCS , NH_4F , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN . Уменьшение концентрации катиона H^+ (увеличение концентрации гидроксид-иона): HNCS , NH_4F , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CN .

Задание 8. Составьте матрицу, используя формулы электролитов: CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH , CH_3NH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Определите среду их водных растворов с одинаковой молярной концентрацией и значения pH. Расположите электролиты по мере возрастания pH и увеличения концентрации катиона H^+ в водных растворах электролитов с одинаковой молярной концентрацией.

Значения pH водных растворов электролитов возрастает в данном ряду: CHCl_2COOH , CH_2ClCOOH , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_3NH_2 . Увеличение концентрации катиона H^+ (уменьшение концентрации гидроксид-иона): CH_3NH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH .

В заключение следует отметить, что чем ниже значение pH, тем больше концентрация катиона H^+ , но меньше концентрация гидроксид-иона в водных растворах электролитов с одинаковой молярной концентрацией. УДЕ – создание условий для постижения богатства связей и переходов между компонентами единого знания (П.М.Эрдниев).

1. Кузьменко Н.Е., Теренин В.И. Химия: Формулы успеха на вступительных экзаменах. – М.: Московский университет. Наука, 2006. 373 с.
2. Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю. Химия. Справочник для старшеклассников и поступающих в вузы. – М.: Аст-Пресс школа, 2007. 511 с.
3. Перспективная модель измерительных материалов для государственной итоговой аттестации по программам среднего общего образования по химии (проект). Демонстрационный вариант. – М.: ФГБНУ «ФИПИ», 2020.
4. Пузаков С.А., Попков В.А. Пособие по химии для поступающих в вузы. – М.: 2001. 575 с.
5. Эрдниев Б.П. Матрицы в обучении. – Элиста: Калмыцкий университет, 1990.
6. Эрдниев П.М. Укрупнение дидактических единиц как технология обучения (часть I, II). – М.: «Просвещение», 1992.

Ермуханова С.Т., Хацринов А.И.

Методы переработки природного барита и получение искусственного сульфата бария

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
(Россия, Казань)*

doi: 10.18411/lj-03-2021-51

idsp: ljjournal-03-2021-51

Аннотация

В статье рассматриваются природные мировые баритовые источники, известные методы переработки для получения чистого сульфата бария.

Ключевые слова: барит, бланфикс, сульфат бария, осаждение, очистка барита, восстановление барита, шихта.

Abstract

The article discusses the world's natural barite sources, known processing methods for obtaining pure barium sulfate.

Key words: barite, barium sulfate, sedimentation, purification of barite, barite restitution, fusion mixture.

В связи с вводом в эксплуатацию ряда газоконденсатных и нефтяных месторождений Восточной Сибири и Якутии возрастает потребность в барите. До недавнего времени «баритовый» рынок России находился в критической зависимости от импорта барита.

Основным промышленным минералом бария, в силу широкой распространенности и присущих ему свойств (высокая плотность, химическая инертность, низкая твердость, способность поглощать рентгеновское излучение и др.), является барит [1].

Барит является исключительно интересным минералом и вместе с тем своеобразным полезным ископаемым. Интерес к бариту как минералу заключается в том, что барит сохраняет свои свойства во всех процессах выветривания и выщелачивания.

Своеобразие барита как полезного ископаемого сказывается в первую очередь в его использовании в качестве наполнителя и утяжелителя буровых растворов. Здесь оказываются важными все свойства этого минерала - его химическая инертность, относительно малая твердость (барит не разрушает бурового оборудования), и, конечно, его необычайно высокая плотность [2]. Вместе с тем такое "одностороннее" использование почти всего добываемого барита (более 75%) [1] долгое время сдерживало развитие баритовой промышленности. Сегодня баритовое сырье используется в металлургии, химической и цементной промышленности и других отраслях народного хозяйства.

В настоящее время государственным балансом РФ учтено 20 месторождений, в которых заключено 21,6 млн. т. барита [4]. Из них разрабатывается только три: Кварцитовая Сопка (ОАО "Салаирский ГОК" в Кемеровской области), Толчеинское (ОАО "Барит" в Республике Хакасия) и Хойлинское (ЗАО "Хойлинский ГОК" в Республике Коми) [3,5].

Наиболее мощные месторождения барита сосредоточены в Закавказье (Кутаисское, Ганджинское, Шамхорское, Катар-Ковартское, Актальское и др.), где содержание $BaSO_4$ в рудах иногда достигает до 97%, в Средней Азии и в примыкающих к ней районах Западной Сибири. Имеются также месторождения $BaSO_4$ на Урале. На Алтае барит встречается в месторождениях полиметаллических или свинцово-цинковых руд, при выделении из которых сульфидов свинца, цинка, меди, железа, серебра получается баритовый концентрат (Змеиногорское, Лениногорское, Белоусовское, Березовское, Салаирское и другие месторождения). Сортировка руды Змеиногорского месторождения дает барит с содержанием 98% $BaSO_4$.

Искусственный сульфат бария изготавливают в виде тонкодисперсного порошка следующими способами:

1) Осаждением из водных растворов солей бария серной кислотой или сернокислыми солями [6]. Кроме того, для осаждения могут быть использованы серный и сернистый ангидрид. Сульфат бария в производстве получают в основном осаждением его из хлорида, сульфида и гидроокиси сульфатом натрия или серной кислотой. При осаждении сульфата бария из водных растворов его хлорида получается продукт, загрязненный хлоридами натрия и кальция, а из сульфида - сернистыми

соединениями. Лучший по качеству продукт получается при производстве его из водных растворов гидроокиси бария при осаждении очищенными растворами сульфата натрия. Для освобождения от щелочи образующуюся пасту подкисляют чистой серной кислотой. Во всех случаях более качественный продукт получается при осаждении его из водорастворимых солей бария сульфатом натрия, а не серной кислотой, так как растворы сульфата натрия лучше поддаются очистке, чем серная кислота. Более перспективным является получение сульфата бария из водных растворов его гидроокиси абсорбцией серного ангидрида или сернистого газа с малым содержанием SO_2 [7].

2) Обработкой природного барита различными способами. Очищенный сульфат бария может быть получен из природного барита обработкой тонкоизмельченного минерала серной кислотой с целью удаления из него примесей. Так при обработке барита олеумом BaSO_4 растворяется, а затем, после отделения нерастворившегося остатка, выделяется при разбавлении раствора водой. При обработке природного барита соляной кислотой в раствор переходят соединения алюминия, железа, кальция, а в осадке остаются BaSO_4 и SiO_2 . Для такой обработки целесообразно использовать богатые бариты. Так, из минерала, содержащего 95-98 % BaSO_4 , 1-2 % SiO_2 и 1-3 % CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , после двукратной обработки соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³, разбавленной 1:10, в течение 2 ч при кипячении с последующей отмывкой ионов хлора водой был получен продукт, содержащий 99 % BaSO_4 и 1% SiO_2 . Установлено что примесь инертного SiO_2 не препятствует использованию продукта для рентгеноскопии [8].

Очистку природного барита можно производить также растворением его в расплавленных солях - NaCl и CaCl_2 : после отстаивания примесей и декантации расплава его охлаждают, и после обработки застывшей массы водой получают чистый BaSO_4 [6]. Таким путем можно получить BaSO_4 пригодный для бумажной и аккумуляторной промышленности, лишь из первосортной баритовой руды [9]. Кажущийся на первый взгляд простым, способ связан с большими затруднениями в производстве. К тому же он не обеспечивает высокого качества продукта [7].

Известен способ извлечения сульфата бария из природного барита обработкой измельченного природного барита минеральной кислотой в две стадии при $T:Ж=1:10$ с промежуточной фильтрацией, гидролизом насыщенного барием раствора, отделением и промывкой продукта [10]. Способ связан с большим расходом концентрированной серной кислоты, низкой растворимостью гидросульфата бария в 96 %-ной серной кислоте (103 г/л или 50 г/кг с учетом плотности 96 %-ной серной кислоты, равной 1,83 г/см³) и неустойчивостью воспроизведения высокой степени белизны получаемого продукта.

В изобретении М.Х. Ахметова и др., основной задачей является обеспечение устойчивой воспроизводимости высокой степени чистоты и белизны получаемого продукта за счет получения гомогенного раствора сульфата бария в расплаве солей при обработке природного барита расплавом солей и полного удаления железа в газовую среду. В заявляемом способе получения сульфата бария из природного барита обработкой барита расплавами солей с последующим охлаждением расплава, растворением в воде, фильтрацией, отмывкой продукта на фильтре водой и сушкой применяют в качестве расплава солей расплав смеси хлоридов натрия и калия в мольном отношении 1:1, в расплав вводят барит массой, составляющей 25% или меньше от массы расплава солей, и через смешанный расплав при температуре 700-800°C пропускают поток сухого хлористого водорода [11].

Для перевода практически не растворимого ни в воде, ни в кислотах барита в растворимое соединение его восстанавливают в сернистый барий. В дальнейшем сернистый барий легко перерабатывают на любые соединения бария. Восстановление

барита ведут почти исключительно в трубчатых вращающихся печах с помощью угля и природного или генераторного газа.

Несмотря на то, что шихта состоит из барита и угля, BaSO_4 восстанавливается главным образом окисью углерода:

Двуокись углерода восстанавливается углеродом до CO по реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Выше 1000° в составе равновесной газовой смеси в присутствии углерода CO_2 практически отсутствует. Поэтому восстановление барита выше $900-1000^\circ$ протекает по суммарной реакции

а при $600-800^\circ$ по суммарной реакции:

Вследствие эндотермичности этих реакций необходим подвод тепла, для чего сжигают в печи природный или генераторный газ, компоненты которого (CH_4 , H_2 , CO) при неполном их сгорании также восстанавливают барит. С точки зрения расхода угля и затраты тепла выгоднее вести процесс восстановления при низких температурах, по реакции (2), но так как он при этом протекает медленно, то предпочитают осуществлять его по реакции (1), идущей значительно быстрее, и для этого температуру в «горячем» конце печи поддерживают выше 1000° .

Скорость восстановления барита сильно зависит от температуры и сорта твердого углеродистого восстановителя. В лабораторных опытах, использован барит, содержащий (в %): BaO - 64,98, SO_3 - 34,13. CaO - 0,26, Fe_2O_3 - 0,06, SiO_2 - 0,65, H_2O - 0,08. Восстановители содержали; высушенный древесный уголь - 18,8% летучих и 3,8% золы; кокс-1% летучих, 0,6% влаги, 9,2% золы; антрацит - 5,4% летучих, 2,6% влаги, 2,7% золы, каменный уголь - 27,4% летучих, 1,2% влаги, 7,5% золы. Дисперсность барита и восстановителем - 0,13 мм. Количество восстановителя брали с 60-55%-ным избытком по углероду. Каменный уголь - более активный восстановитель, чем древесный уголь, кокс и антрацит. Поэтому предпочитают употреблять каменный уголь, например марки ПЖ, несмотря на то, что расход его больше, чем тощих углей (например, антрацита), содержащих мало летучих веществ.

Заводскими опытами показана целесообразность гранулирования шихты из флотационного барита и коксика (с размером зерен меньше 3 мм) с добавкой в качестве связующего 8%-ного раствора сульфитного щелока (8-10% от веса шихты). Благодаря пористости гранулированного барита его восстановление идет быстрее, чем дробленого, и равная степень восстановления достигается при температуре на $\sim 100^\circ$ более низкой. Исследовано восстановление барита электротермическим способом в лабораторной однофазной печи ($d = 300\text{мм}$) мощностью 25квт [6].

Большие преимущества имеет восстановление барита газами. При этом получается чистый плав, не загрязненный углем и золой, что значительно облегчает его дальнейшую переработку.

При взаимодействии BaSO_4 с CO в интервале $700-1000^\circ$ образуется главным образом BaS и лишь немного BaCO_3 . Скорость восстановления барита окисью углерода приблизительно равна скорости восстановления коксом. Равновесие реакции

в отсутствие свободного углерода сильно сдвинуто в сторону образования BaS даже при высоких температурах. Так, при 1200° в равновесной газовой смеси 91 % CO_2 [$\lg K_p = \lg (p^4 \text{CO}_2 \cdot p^4 \text{CO}) = -7690T^{-1} + 1,2$].

Восстановление BaSO_4 водородом ниже 700° идет очень медленно, при $850-900^\circ$ - быстро. Восстановление BaSO_4 метаном идет медленнее, чем водородом, и требует более высоких температур. Начальная скорость восстановления BaSO_4 водородом или окисью углерода растет пропорционально давлению газа (изучено до 600 мм рт. ст.); энергия активации этих реакций составляет соответственно 47000 и 56 000 кал/моль. Для реакции

Перспективно восстановление барита природным газом в печах с кипящим слоем. При 900° за 30-40 мин степень восстановления достигает 94%, а степень использования восстановителя (газа) 32-36%. По другим данным, при восстановлении барита продуктами неполного сгорания природного газа (~ 13% H₂ и 10% CO) в течение 70-80 мин при 800-900° и высоте кипящего слоя 1 м получается «плав», содержащий 62-64% BaS и 10-12% BaCO₃. Степень использования газов в процессе восстановления: CO-74% и H₂-52%. Гранулометрический состав плава приблизительно такой же, как исходного барита [6].

Технико-экономические и экспериментальные исследования показывают, что наиболее экономичными являются способы производства соединений бария из сульфида бария (рис. 1) [12].

Рис. 1- Принципиальная схема производства соединений бария из сульфида бария

Именно эти способы обеспечивают производство качественных продуктов, высокую культуру производства, лучшие санитарно-гигиенические условия и комплексное использование исходного сырья.

1. Ахманов Г.Г. Минеральное сырье. Барит // Справочник / Г.Г. Ахманов, Н.Г. Васильев. - М. : АОЗТ "Геоинформмарк", 1997. - 39 с.
2. Барит / под ред. В.П. Петрова, И.С. Делицина. М.: Наука, 1986. - 245 с.
3. Доценко Н.П. баритовая зависимость России. Миф или реальность? / Н.П. Доценко // Горный информационно-аналитический бюллетень. -2005.-№3,-С. 332- 335.
4. Ахманов Г.Г. Сырьевая база барита и перспективы ее развития / Г.Г. Ахманов, И.Г. Васильев, Т.А. Булаткина, И.П. Егорова // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 1995. - № 5. - С. 13-18.
5. Информационно-аналитический обзор "Состояние и перспективы мирового и внутреннего рынков цветных, редких и благородных металлов". Выпуск 18. Барит. Информационно-аналитический центр (ИАЦ) ООО "ИНФОМЕТГЕО". М.: 2002. 13 с.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). - Л.: Химия, 1974. - 791 с.
7. Ахметов Т.Г. Химия и технология соединений бария. -М.: Химия, 1974. - 152 с.
8. И.С. Шапиро, Хим.пром., № 12,14. 1944
9. И.О.Пудовкина, Э.М. Моргунова, Труды УНИХИМ, в. 3, 1955, стр 130.
10. А.с СССР 1763371 Хабиров В.В., Петров М.П., Агалаков И.П., 23.09.92. Бюлл. № 35
11. Пат. № 23337880 РФ 10.11.2008 Способ получения сульфата бария из природного барита
12. Ахметов Т.Г., Бусыгин В.М., Гайсин Л.Г., Порфирьева Р.Т. Химическая технология неорганических веществ. М.: 1998. - 488 с.