

РАЗЛОЖЕНИЕ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД КИСЛОТНО-СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ

I. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. О. ГРИГОРЯН, Е. М. ХЕЧУМЯН и Дж. И. АЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 II 1977

Приведены результаты исследования взаимодействия хлористого кальция с серной кислотой. Выявлены оптимальные условия реакции—температура процесса, время установления равновесия, соотношение реагентов. Найден метод уменьшения содержания сульфата кальция в фильтрате, дополнены отсутствующие в литературе данные по растворимости сульфата кальция в случае одновременного повышения концентрации как хлористого кальция, так и соляной кислоты.

Рис. 4, табл. 4, библиографические ссылки 6.

При кислотной переработке магнийсодержащих горных пород выбор кислоты основывается на ее растворяющей способности в отношении окислов железа, кремнезема, щелочных, а также щелочноземельных элементов. По этому признаку неорганические кислоты распределяются в следующей последовательности:



Различие в их действии более заметно при сравнительно низких температурах [1]. Так как при солянокислотном методе выщелачивания элементы переходят в маточный раствор в виде хлоридов, то осаждение их осуществляется путем добавления к маточному раствору доломита или гидроокиси кальция. При этом после разделения получается раствор хлористого кальция. Регенерация последнего серной кислотой обеспечивает возврат соляной кислоты в цикл, а образующийся двуводный сульфат кальция намечается перерабатывать на высокопрочный гипс и другие продукты по методу, разработанному в ИОНХ АН Арм.ССР [2].

Общезвестно, что в процессе регенерации полученный гипс частично растворяется в кислой среде, что нежелательно из-за постепенного накопления его в процессе. В литературе имеются работы по исследованию растворимости сульфата кальция в водном растворе HCl, а также CaCl₂ [3, 4, 5]. Однако отсутствуют данные относительно оптимальных параметров протекания реакции, а также растворимости

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси $\text{CaCl}_2\text{-HCl}$ при высоких избыточных концентрациях последних. В данной работе нами установлены оптимальные параметры реакции, а также условия, обеспечивающие минимальную растворимость гипса в фильтрате.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проведены в 0,5 л стеклянном реакторе, снабженном лопастной мешалкой, $d=44$ мм, скорость вращения 100 об/мин. Исходными материалами являются хлористый кальций плавл. марки «ч.» и серная кислота марки «х.ч.». Для установления времени равновесия, а также оптимальной температуры опыты проведены при 10, 20, 30° продолжительностью 10, 20, 30, 60 и 120 мин. с исходной концентрацией раствора по SO_4^{2-} 77,6 г/л. Результаты опытов представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, процесс достигает равновесия очень быстро в течение 10—20 мин. Следует отметить, что при повышении температуры от 10 до 30° содержание SO_4^{2-} -иона в фильтрате увеличивается от 2,1 до 3,5 г/л, что дает основание вести процесс при температуре не выше 20°.

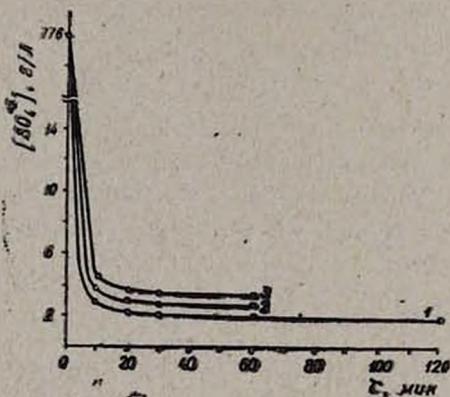


Рис. 1. Изменение исходного количества SO_4^{2-} во времени при: 1 — 10, 2, — 20, 3 — 30°.

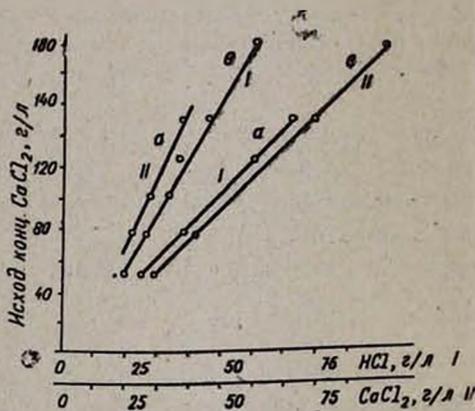


Рис. 2. Зависимость состава полученного фильтрата от концентрации исходного CaCl_2 при: $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:0,8$ (а, а) и $1:0,5$ (в, в).

Для установления оптимального соотношения реагентов $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ опыты проведены в интервале 1:1, 1:0,8, и 1:0,5. В связи с этим состав фильтрата по мольному соотношению CaCl_2/HCl меняется. Так, если в первом случае оно увеличивается, то в случае 1:0,8 уменьшается и, наконец, в случае 1:0,5 остается постоянным (табл. 1).

В соответствии с этим наблюдается прямолинейная связь между исходной концентрацией хлористого кальция и составом фильтрата по CaCl_2 и HCl (рис. 2). Минимальному содержанию сульфата кальция соответствует фильтрат состава (г/л): HCl —60,25; CaCl_2 —103,0;

CaSO_4 —3,308 (табл. 1, оп. 17), получаемого при исходной концентрации 200,0 и $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:0,5$ (рис. 3).

Таблица 1

Изменение состава жидкой фазы в зависимости от исходного мольного соотношения $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$

$\frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$ исходи.	Концентрация исходного CaCl_2 , г/л	Жидкая фаза, г/л			$\frac{M_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{HCl}}}$	d , г/см ³	Жидкая фаза, масс. %		
		HCl	CaCl_2	CaSO_4			HCl	CaCl_2	CaSO_4
1:1	25	18,0	0,7	10,2	0,014	1,015	1,78	0,07	1,05
1:1	50	31,0	2,4	12,7	0,025	1,023	3,03	0,24	1,24
1:1	75	46,0	3,8	13,7	0,027	1,031	4,46	0,38	1,31
1:1	100	61,0	3,8	14,4	0,022	1,040	5,86	0,38	1,38
1:1	125	74,0	6,1	15,2	0,029	1,045	7,10	0,62	1,46
1:1	150	84,3	9,2	14,2	0,036	1,051	8,02	0,93	1,35
1:1	175	110,4	—	8,5	—	1,061	10,40	—	0,8
1:0,8	50	25,1	17,1	8,7	0,321	1,021	2,45	1,67	0,85
1:0,8	75	38,3	23,4	10,8	0,200	1,030	3,72	2,28	1,05
1:0,8	100	50,0	27,4	15,8	0,180	1,037	4,82	2,64	1,53
1:0,8	125	61,1	34,0	11,2	0,180	1,037	5,85	3,61	1,07
1:0,8	150	73,0	37,0	7,2	0,160	1,055	6,92	3,60	0,68
1:0,5	50	16,4	28,7	4,9	0,557	1,023	1,61	2,80	0,48
1:0,5	75	24,6	42,0	4,9	0,562	1,035	2,39	4,05	0,48
1:0,5	100	32,8	54,4	5,3	0,544	1,043	3,15	5,24	0,50
1:0,5	150	46,5	79,0	4,2	0,556	1,067	4,27	7,52	0,39
1:0,5	200	60,2	103,0	3,31	0,557	1,087	5,54	9,60	0,30

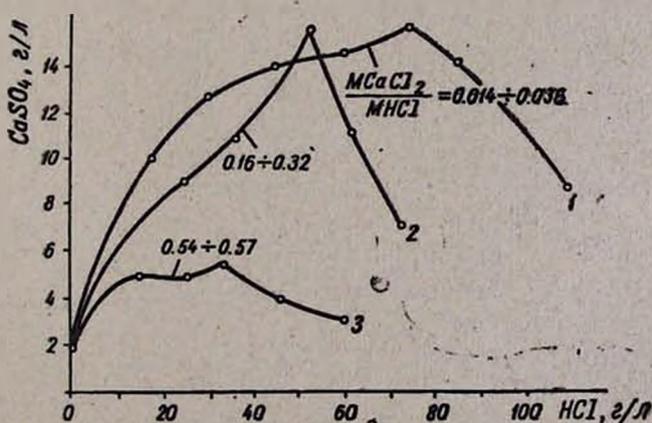


Рис. 3. Зависимость растворимости CaSO_4 от концентрации HCl при: $\text{CaCl}_2:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$ (1), $1:0,8$ (2), $1:0,5$ (3).

Полученный фильтрат такого состава намечается использовать при кислотно-ослевым методе выщелачивания магнийсодержащих горных пород, несмотря на то, что по методу изменения соотношения исходных реагентов можно достичь более высокой концентрации соляной кислоты без значительного уменьшения содержания сульфата кальция.

Однако растворы, содержащие больше 6—7% соляной кислоты, не рекомендуются при выщелачивании, т. к. увеличивается переход окислов железа, кремнезема в маточный раствор, что ухудшает процесс фильтрации и разделения компонентов.

Для подтверждения вышеуказанных данных по растворимости двуводного сульфата кальция в случае одновременного повышения концентрации как хлористого кальция, так и соляной кислоты изучена диаграмма растворимости в условиях равновесия. В качестве исходного материала служил свежеполученный синтетический гипс.

Опыты проведены в воздушном термостате при 20° в мерных колбах емкостью 250 мл. Периодически производилось перемешивание содержимого в колбах. Время равновесия, установленное по изменению содержания SO_4^{2-} в фильтрате, равно 10 суткам.

Изучена растворимость в системе $\text{CaCl}_2\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HCl—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{HCl—CaCl}_2\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Соответствующие данные приведены в табл. 2—4, а также построена диаграмма растворимости (рис. 4).

Таблица 2

Данные по равновесной растворимости $\text{CaCl}_2\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°

Жидкая фаза					Твердая фаза
г/л		d, г/см ³	масс. %		
CaCl ₂	CaSO ₄		CaCl ₂	CaSO ₄	
0	2,050	0,997	0	0,206	CaSO ₄ ·2H ₂ O
20,0	1,140	1,012	1,9	0,112	"
40,0	1,090	1,029	3,9	0,106	"
60,0	1,086	1,043	5,9	0,104	"
80,0	0,945	1,057	7,9	0,089	"
100,0	0,880	1,073	9,9	0,082	"
120,0	0,867	1,087	11,9	0,079	"
140,0	0,770	1,110	13,8	0,069	"
160,0	0,694	1,115	15,8	0,065	"
180,0	0,571	1,130	17,8	0,050	"
200,0	0,526	1,143	19,8	0,046	"
220,0	0,461	1,157	21,7	0,040	"

Данные, приведенные в табл. 2, 3, соответствуют литературным [5]. Из построенной изотермы растворимости системы (рис. 4, табл. 4) следует, что содержание сульфата кальция в жидкой фазе уменьша-

ется при одновременном увеличении концентраций хлористого кальция и соляной кислоты.

Таблица 3

Данные по растворимости в системе $\text{HCl}-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Жидкая фаза					Твердая фаза
г/л		$d, \text{ г/см}^3$	масс. %		
HCl	CaSO_4		CaCl_2	CaSO_4	
0,00	2,05	0,997	0,0	0,206	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20,98	12,3	1,005	2,0	1,223	.
41,06	17,14	1,015	4,0	1,688	.
82,58	20,07	1,034	8,0	1,945	.
127,75	19,70	1,054	12,0	1,870	.
183,30	17,00	1,072	16,0	1,580	.
215,05	13,50	1,095	20,0	1,235	.

Таблица 4

Данные по растворимости в системе $\text{HCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ при 20°

Жидкая фаза							Твердая фаза
г/л			$d, \text{ г/см}^3$	масс. %			
HCl	CaCl_2	CaSO_4		HCl	CaCl_2	CaSO_4	
41,06	50,7	8,47	1,04	4,0	4,0	0,81	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
82,58	90,0	5,34	1,08	8,0	8,0	0,49	.
127,75	100,0	3,31	1,10	12,0	9,0	0,30	.
183,30	137,0	1,55	1,14	16,0	12,0	0,13	.
215,35	154,0	0,93	1,17	20,0	13,1	0,08	.

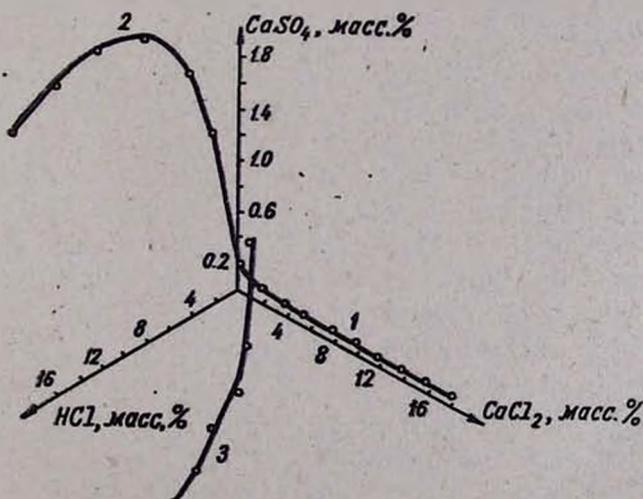


Рис. 4. Растворимость гипса в растворах CaCl_2 (1), HCl (2) и в растворах, содержащих CaCl_2 и HCl (3).

Состав твердой фазы во всех случаях установлен кристаллооптическим, рентгенографическим и термографическим методами.

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԼԵՌՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԹԹՎԱ-ԱՂԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

1. ԿԱՆՑԻՈՒՄԻ ԶՆՈՐԻԳԻ ԵՎ ՇՄՄԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈՆԱԶԴՄԱՆ ՕԳՅԻՄԱԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ և Զ. Ի. ԱԼՈՒՄՅԱՆ

Բացահայտված են կալցիումի ջրորիդի և ծծմբական թթվի փոխազդման համար անհրաժեշտ օպտիմալ պայմանները՝ ջերմաստիճանը, հավասարակշռման ժամանակը, ինչպես նաև ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի կշռային հարաբերությունները:

Որոշված է ռեակցիայի մեջ մտնող նյութերի այն որոշակի հարաբերությունը, որի դեպքում կարելի է համեմատել ֆիլտրատում կալցիումի սուլֆատի միևնույն պարունակությունը:

Լրացված են գրականության մեջ բացակայող այն տվյալները, որոնք վերաբերվում են կալցիումի սուլֆատի լուծելիությանը աղաթթվի և կալցիումի ջրորիդի ջրային լուծույթներում՝ վերջիններիս կոնցենտրացիաների համատեղ մեծացման դեպքում:

DECOMPOSITION OF MAGNESIUM CONTAINING ROCKS BY AN ACID-SALT METHOD

I. ESTABLISHMENT OF OPTIMUM CONDITIONS OF INTERACTION BETWEEN CALCIUM CHLORIDE AND SULPHURIC ACID

G. H. GRIGORIAN, E. M. KHECHUMIAN and J. I. ALUMIAN

Necessary optimal conditions for the interaction between calcium chloride and sulphuric acid have been found, namely, reaction temperature, time of equilibrium, and weight ratio of reactants. A definite ratio of the reactants has been found where a minimal content of calcium sulphate in the filtrate can be obtained. Further data have been obtained concerning the solubility of calcium sulphate in calcium chloride and hydrochloric acid solutions in the case of a simultaneous increase in the concentrations of the latter.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sakamoto Thaky, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 65, 157 (1962).
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Промышл. Армения, № 5, 1974, стр. 30.
3. W. Ostwald, W. Banthisch, J. p. chem., 29, 55 (1884).
4. P. Mecke, Zement, 24, 764 (1935).
5. А. М. Куснецов, ЖПХ, 19, 1335 (1946).
6. Сообщ. АН Груз.ССР, 38, № 2, 1965, стр. 295.