

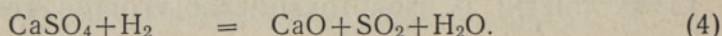
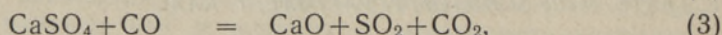
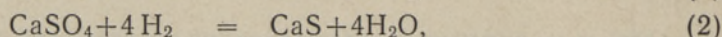
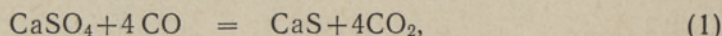
Р. КУУСИК, А. ТРИККЕЛЬ

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

(Представил М. Вейдерма)

Термическая обработка природного гипса и фосфогипса (отхода производства фосфорной кислоты) в среде водорода и монооксида углерода является перспективным способом получения сульфида кальция (CaS) как самостоятельного продукта или сырья для производства элементарной серы.

Изучению термических превращений сульфата кальция в восстановительной среде посвящен ряд работ, наиболее полный обзор данных представлен в [1]. Показано, что взаимодействие газовых восстановителей с сульфатом кальция протекает по следующим основным уравнениям:



На основе термодинамических расчетов [1, 2] и экспериментальных работ установлено, что продуктом восстановительного разложения сульфата кальция при температурах ниже 1000°C является в основном CaS, при температурах выше 1000°C часть серы в виде диоксида выделяется в газовую фазу по реакциям (3) и (4), которые становятся преобладающими в интервале 1100—1200°C.

Основное количество опубликованных работ посвящено изучению влияния температуры и состава газовой среды на химизм процесса по суммарным реакциям (3) и (4) [3—7]. В работах же по изучению реакций (1) и (2) данных о влиянии температурного режима, состава газовой среды и исходного сырья сравнительно мало [8—11]. Нами поставлена задача восполнить этот пробел.

В качестве исходных образцов использовали реактивный CaSO_4 (х.ч.) и пробы фосфогипса из кольского апатитового концентрата (АФГ), тунисского и тоолсеского фосфоритов, содержащие, соответственно, 99,86; 94,89; 90,47 и 83,74% CaSO_4 . Таким образом, они отличались по содержанию сульфата кальция и примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO и т. д.). Термический анализ проводили на установках фирм «Mettler» и «Setaram» (США, Франция) со снятием термогравиметрических (ТГ) и дифференциальных термогравиметрических (ДТГ) кривых. Скорость повышения температуры составляла 10°/мин, навеска — 50—70 мг, использовали платиновые тарельчатые и конические тигли. Концентрацию восстановителя варьировали путем изменения его количества в газовом потоке, инертным компонентом которого служил гелий или азот. Изотермический нагрев в среде с различной концентрацией CO прово-

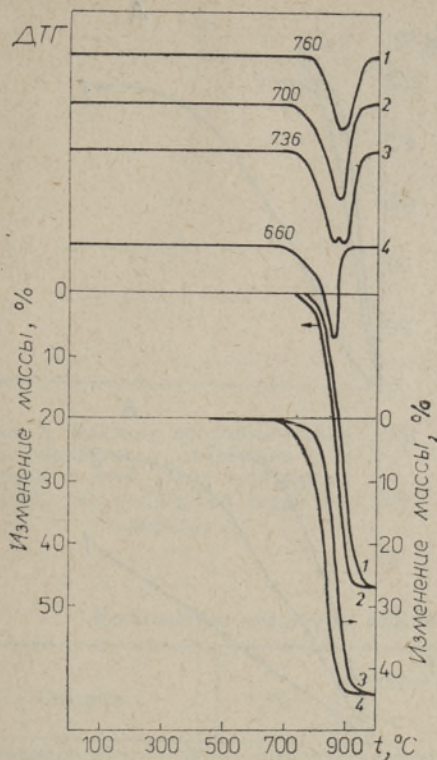


Рис. 1. Термограммы реактивного CaSO_4 (1,2) и АФГ (3,4) в среде водорода (2,4) и монооксида углерода (1,3).

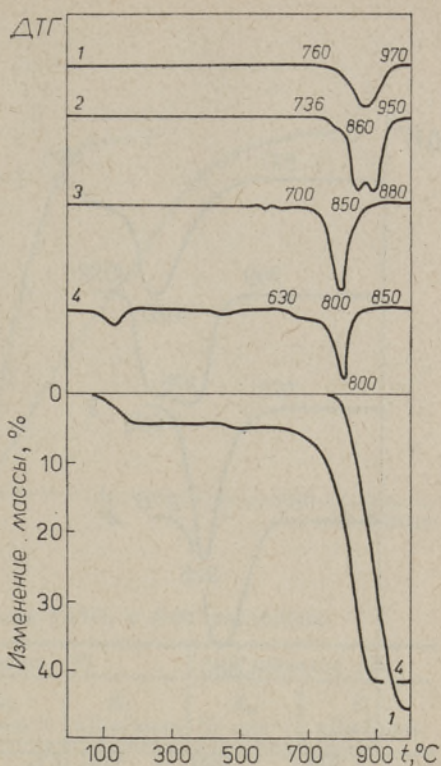


Рис. 2. Термограммы в среде монооксида углерода: 1 — реактивный CaSO_4 , 2 — АФГ, 3 — фосфогипс из тунисского фосфорита, 4 — фосфогипс из тоолесского фосфорита.

дили на экспериментальном стенде с трубчатой печью. Степень конверсии α рассчитывали по основным реакциям (1) и (2) как отношение действительно полученного количества CaS к теоретическому.

Разложение реактивного сульфата кальция начинается в среде чистого водорода и монооксида углерода при температурах 700 и 760° соответственно (рис. 1), что свидетельствует о меньшей восстановительной способности монооксида углерода. Разложение АФГ в среде этих газов начинается при 660 и 736° соответственно. Пониженные температуры начала его реакции в сравнении с реактивным сульфатом кальция связаны, очевидно, с содержанием примесей в фосфогипсе [8]. Это было подтверждено результатами термического анализа образцов фосфогипса с различным содержанием примесей в среде монооксида углерода (рис. 2). Так, содержание примесей до 20% снижает температуру начала, максимальной скорости и прекращения убыли массы на 100—130°. Рентгенофазовым анализом твердого остатка установлено, что продуктом разложения CaSO_4 в среде монооксида углерода является CaS .

Влияние концентрации восстановителя изучали на системе $\text{CaSO}_4\text{—CO}$. Установили, что снижение концентрации восстановителя в газовой среде приводит к повышению характерных температур реакции (рис. 3). Кроме того, опыты на лабораторной трубчатой электропечи совместно с иодометрическим анализом отходящей газовой фазы показали и увеличение скорости реакции (3). Снижение в газовой фазе концентрации монооксида углерода от 100 до 5 об. % повышает при тем-

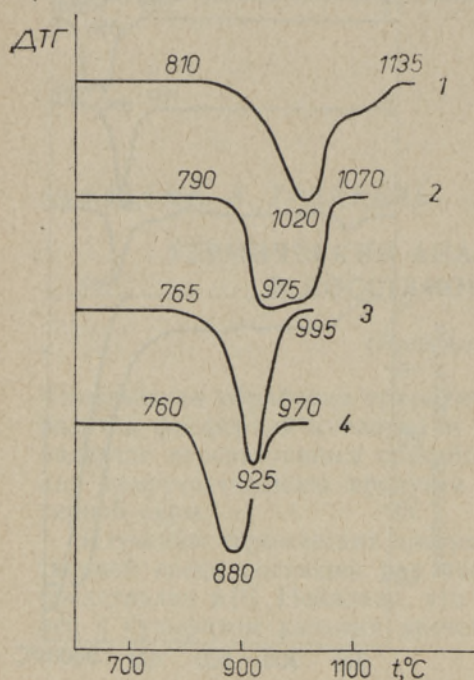


Рис. 3. Дифференциальные термогравиметрические кривые реактивного CaSO_4 в среде монооксида углерода с концентрацией 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 100 об. % (4).

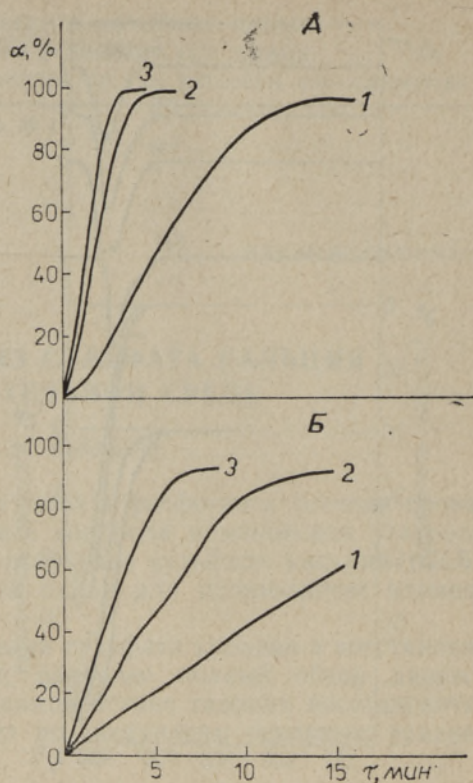


Рис. 4. Зависимость степени конверсии α от продолжительности обработки τ реактивного CaSO_4 в 100%-ной (А) и 20%-ной (Б) среде водорода при 880 (1), 930 (2) и 960°C (3).

пературе 900° степень конверсии αCaSO_4 в SO_2 , рассчитанную по реакции (3), от 1 до 2,5%.

Закономерности кинетики восстановления CaSO_4 и АФГ в среде водорода изучали в изотермических условиях. Навеску (70 мг) предварительно обезвоженного образца помещали в платиновый тарельчатый тигель диаметром 20 мм. Печь продували восстановительным газом и нагревали до заданной температуры. Затем опускали тигель с пробой в горячую зону, считая этот момент началом опыта. Фиксировали изменение массы. Реакция восстановления CaSO_4 завершалась в токе водорода при 880° в течение 13—15 мин. При повышении температуры скорость реакции увеличивалась — при 960° она завершалась за 4 мин (рис. 4, А). Снижение концентрации водорода до 20% сильно замедляло реакцию восстановления — при температуре 880° она заканчивалась за 30 мин (рис. 4, Б). Скорость восстановления АФГ при изотермическом нагреве (как и при динамическом) заметно выше скорости восстановления реактивного CaSO_4 (рис. 5).

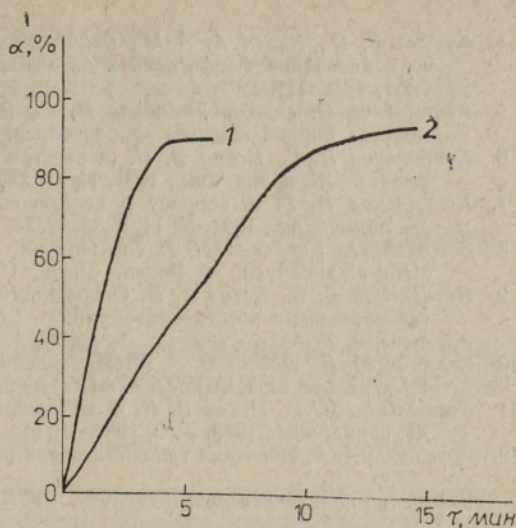
Полученные результаты изотермического процесса восстановления обработаны по уравнениям Ерофеева и Мампеля [12]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln(K_1 \tau), \quad (5)$$

$$1 - (1-\alpha)^{1/n} = K_2 \tau \quad (6)$$

и представлены в таблице.

Рис. 5. Влияние продолжительности обработки τ на степень конверсии α АФГ (1) и реактивного CaSO_4 (2) в 20%-ной среде водорода.



Кинетические параметры восстановления CaSO_4 и АФГ водородом

Система	$t, ^\circ\text{C}$	Уравнение (5)			Уравнение (6)	
		n	$K_1, 10 \cdot \text{мин}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$K_2, 10 \cdot \text{мин}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
$\text{CaSO}_4 + 100\% \text{H}_2$	880	1,57	1,45	214	0,498	228
	930	1,76	4,51		1,46	
	960	1,85	6,18		2,21	
$\text{CaSO}_4 + 20\% \text{H}_2$	880	1,15	0,596	208	0,192	218
	930	1,27	1,42		0,446	
	960	1,27	2,75		0,920	
АФГ + 20% H_2	880	1,06	2,05	176	0,583	185
	930	1,22	4,55		1,32	
	960	1,34	6,73		2,03	

При повышении температуры от 880 до 960° константа скорости реакции K увеличивается вне зависимости от концентрации водорода в 3—4 раза. Численное значение K при снижении концентрации H_2 до 20% уменьшается в 2—3 раза. Значения кажущейся энергии активации E реакции (2) с применением АФГ значительно ниже, а константа скорости выше.

Итак, сравнительно большие значения E и величина кинетической константы $n > 1$ позволяют сделать вывод, что реакция протекает в кинетической области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Colussi, I., Longo, V. Decomposizione riduttiva del solfato di calcio. — Rassegna Chim., 1974, 26, N 1, 14—30.
2. Владимиров П. С., Гаврилова Н. Ю. О термическом разложении сульфата кальция восстановительным газом, содержащим водород, окись углерода, водяной пар и двуокись углерода. — Ж. прикл. хим., 1978, № 6, 1200—1205.
3. Wheelock, T. D., Boylan, D. R. Reductive decomposition of gypsum by carbon monoxide. — Ind. and Eng. Chem., 1960, 52, N 3, 215—218.

4. Куусик Р. О., Кууск А. А.-М., Вейдерма М. А. Исследование кинетики процесса восстановления фосфогипса в псевдооживленном слое. — Хим. пром-сть, 1981, № 7, 404—411.
5. Костыльков И. Г., Торочешников Н. С., Рогова Л. В. Утилизация отхода производства борной кислоты — борогипса. — Хим. пром-сть, 1981, № 9, 546—547.
6. Костыльков И. Г., Носов В. Н. О восстановлении сульфата кальция окисью углерода. — Ж. прикл. хим., 1981, № 11, 2531—2534.
7. Костыльков И. Г. К вопросу о восстановлении фосфогипса окисью углерода. — Ж. прикл. хим., 1981, № 11, 2583—2586.
8. Zawadzki, I., Konarzewski, J., Lichtenstein, W. I. Studja nad rozkladem siarczanów ziem alkalicznych. — Roczn. Chem., 1926, 6, N 4—6, 236—255.
9. Печковский В. В., Кетов А. Н. Особенности восстановления сульфатов твердыми и газообразными восстановителями. — Сб. науч. тр. Перм. политехн. ин-та, 1961, вып. 10, 2—32.
10. Семавин Ю. Н., Лебедь Б. В. Восстановление сульфата кальция окисью углерода. — Тр. Уральск. н.-и. и проект. ин-та медной пром-сти, 1970, вып. 13, 218—224.
11. Костыльков И. Г., Носов В. Н. О механизме восстановления сульфата кальция. — Ж. прикл. хим., 1982, № 9, 1925—1930.
12. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. М., 1974.

Таллинский политехнический
институт

Поступила в редакцию
14/V 1984

R. KUUSIK, A. TRIKKEL

KALTSIUMSULFAADI TERMILINE ANALÜÜS TAANDAVAS KESKKONNAS

Kaltsiumsulfaadi ja fosfokipsi termilise analüüsiga on määratud temperatuuri, lähtematerjali koostise ning gaasiliste taandajate — vesiniku ja süsinikmonooksiidi — kontsentratsiooni mõju kaltsiumsulfaadi kaltsiumsulfiidiks taandamise kineetikale. On leitud, et fosfokipsis sisalduvad mineraallisandid kiirendavad protsessi, alandades reaktsioonide kulgemise temperatuuri. Taandajate kontsentratsiooni alandamine gaasifaasis ning temperatuuri tõstmine üle 1000 °C vähendab kaltsiumsulfiidi saagist ning suurendab väävl eraldumist vääveldioksiidina. On määratud reaktsioonide kineetilised parameetrid.

R. KUUSIK, A. TRIKKEL

THERMAL ANALYSIS OF CALCIUM SULPHATE

By means of thermal analysis of calcium sulphate and phosphogypsum the influence of temperature, the composition of the initial samples and the concentration of the gaseous reductants (hydrogen and carbon monoxide) on the kinetics of the formation of calcium sulphide have been determined. The mineral impurities in the phosphogypsum have been found to accelerate the process and decrease the reaction temperature. Lowering the concentration of the reductants in the gaseous phase and increasing the temperature above 1000 °C leads to a decrease of the yield of calcium sulphide, while more sulphur dioxide is liberated. The kinetic parameters of the reactions have been determined.