

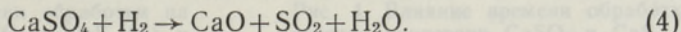
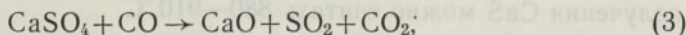
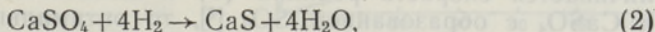
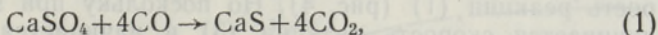
УДК 661.63.094.222

А. ТРИККЕЛЬ, Р. КУУСИК

## ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДЯНЫХ ПАРОВ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ МОНОКСИДОМ УГЛЕРОДА

(Представил М. Вейдерма)

Перспективным способом утилизации природного и отбросного гипса, как серосодержащего сырья, является его термическая обработка в среде монооксида углерода и водорода. Известно [1-4], что между газовыми восстановителями и сульфатом кальция протекают следующие основные реакции:



Продуктом восстановительного разложения  $\text{CaSO}_4$  при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$  является в основном  $\text{CaS}$  (реакции (1) и (2)), а при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  —  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_2$  (реакции (3) и (4)) [5, 6]. В работах по изучению этих реакций приведены данные о влиянии температуры, концентрации восстановителей в газовой среде и состава исходного сырья [7-10], однако количественное влияние диоксида углерода и водяных паров, как компонентов реальных газовых смесей, на реакцию восстановления  $\text{CaSO}_4$  изучено мало [4, 8]. Можно лишь полагать, что наличие их в газовой среде ухудшает результаты восстановительного процесса.

Целью настоящей работы было изучение особенностей восстановления  $\text{CaSO}_4$  и фосфогипса в смеси газовых восстановителей с диоксидом углерода и водяных паров, в частности, для получения максимального выхода сульфида кальция.

В качестве исходных образцов использовали реактивный  $\text{CaSO}_4$  (х. ч.) и две пробы фосфогипса из кольского апатита (АФГ), прокаленные при  $600^\circ\text{C}$ . Образец 1 (95,48%  $\text{CaSO}_4$ ) получен из Кингисеппского ПО «Фосфорит», образец 2 (96,70%  $\text{CaSO}_4$ ) — из НПО «Минудобрения» (г. Воскресенск). В твердых продуктах реакций определяли содержание  $\text{CaS}$  иодометрическим методом, в отходящих газах — содержание  $\text{SO}_2$  абсорбцией в растворе иода. Степень конверсии  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaS}$  и  $\text{SO}_2$  ( $\alpha_{\text{CaS}}$  и  $\alpha_{\text{SO}_2}$ ) рассчитывали по реакциям (1) и (3) как отношение действительно полученного количества целевого продукта к теоретическому.

Влияние концентрации восстановителей изучали в системе  $\text{CaSO}_4$ — $\text{CO}$  на термоаналитическом приборе фирмы «Mettler» (США) при скорости повышения температуры  $10^\circ/\text{мин}$ . Инертным компонентом служил гелий. Установлено, что снижение концентрации восстановителя



приводит при динамическом нагреве к повышению характерных температур реакций и удлинению времени взаимодействия, в частности, при концентрации ниже 20% об. (рис. 1). Это подтверждено также экспериментами на лабораторной трубчатой электропечи в изотермических условиях при обработке порошковидного материала в лодочке при толщине слоя около 1 см. Скорость разложения зависела главным образом от расхода восстановителя (л  $\text{CO}/\text{г CaSO}_4$ ) — при постоянной объемной скорости  $\text{CO}$ , но при снижении концентрации  $\text{CO}$  в газовом потоке со 100 до 20% об. степень конверсии оставалась практически неизменной (рис. 2). В наших экспериментах оптимальным оказался расход восстановителя 1,7—2,5 л/г (стехиометрическое значение — 0,66 л/г).

При восстановлении природного или отбросного гипса продуктами неполного сжигания природного газа, в газовой фазе наряду с водородом и монооксидом углерода присутствуют до 20% об. водяных паров и до 10% об. диоксида углерода. Наличие в газовой фазе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , как и снижение концентрации  $\text{CO}$ , приводит к снижению скорости реакции (1) и выделению диоксида серы в газовую фазу (рис. 3). Водяной пар влияет на скорость восстановления  $\text{CaSO}_4$  меньше, чем диоксид углерода, но более значительное снижение скорости реакции наблюдалось при совместном содержании в газовой среде  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Установлено также, что при повышении температуры обработки до 950—960°C присутствие  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в меньшей мере влияет на скорость реакции (1) (рис. 4). Но поскольку при этом значительно увеличивается скорость реакции (3) и начинается взаимодействие  $\text{CaS}$  и  $\text{CaSO}_4$  с образованием  $\text{SO}_2$  [8], то оптимальной температурой для получения  $\text{CaS}$  можно считать 880—910°C.

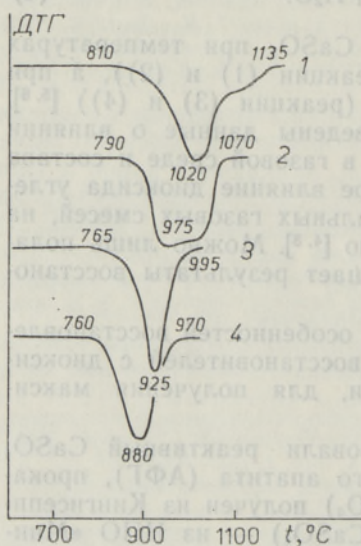


Рис. 1. Дифференциальные термogravиметрические кривые реактивного  $\text{CaSO}_4$  в среде монооксида углерода и гелия с концентрацией: 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 100% об. (4).

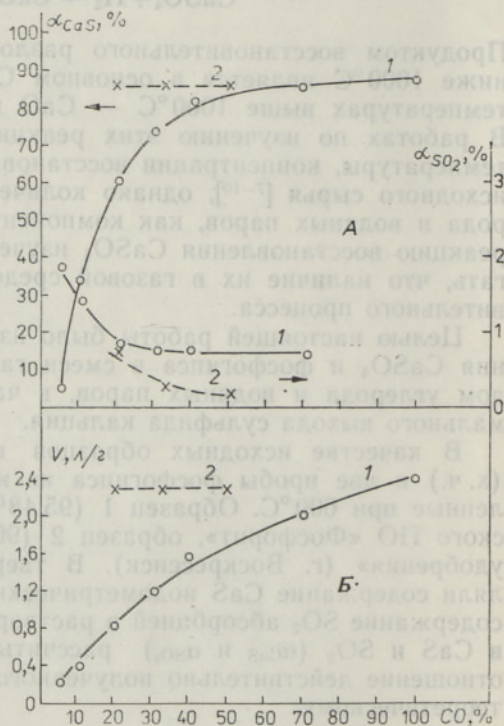


Рис. 2. Влияние концентрации монооксида углерода на степень конверсии  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaS}$  и  $\text{SO}_2$  (А) при различных (1) и константном (2) расходах восстановителей  $V$  (Б). Время обработки 60 мин, температура 900°C.



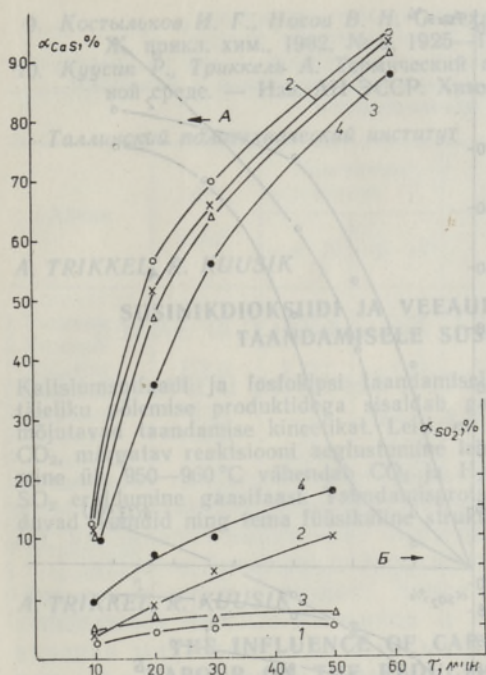


Рис. 3. Влияние времени обработки на степень конверсии  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaS}$  (А) и  $\text{SO}_2$  (Б) в различных газовых средах: 1 — 20%  $\text{CO}$  (остальное гелий), 2 — 20%  $\text{CO}$ , 20%  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 — 20%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$ , 4 — 20%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$ , 20%  $\text{H}_2\text{O}$ .

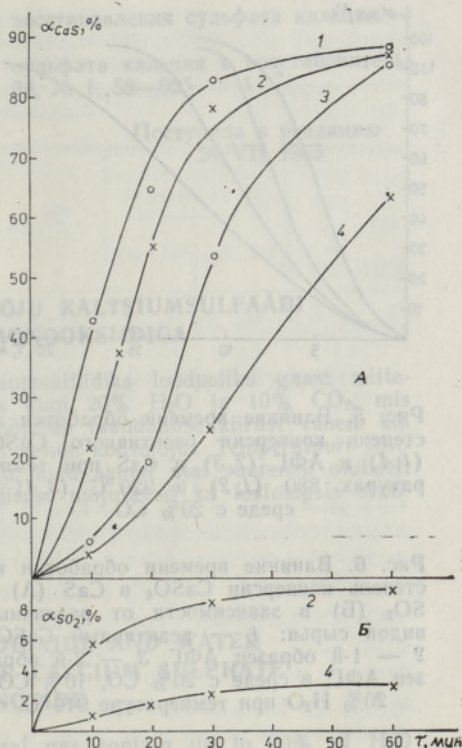


Рис. 4. Влияние времени обработки на степень конверсии  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaS}$  (А) и  $\text{SO}_2$  (Б) в газовых средах, содержащих 20%  $\text{CO}$  (1, 3) и 20%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$ , 20%  $\text{H}_2\text{O}$  (2, 4) при температурах 950 (1, 2) и 880°C (3, 4).

Сравнение реакционной способности реактивного  $\text{CaSO}_4$  и АФГ исследовалось в изотермических условиях на термоаналитической установке фирмы «Du Pont» (США) (рис. 5). Видно, что повышение температуры от 880 до 920°C увеличивает скорость конверсии реактивного  $\text{CaSO}_4$  почти в три раза (90%-ная степень конверсии достигается при 880°C за 21,5 мин, а при 920°C — за 8,5 мин), в случае АФГ температурный эффект значительно меньше. При более низких температурах АФГ разлагается с образованием  $\text{CaS}$  более интенсивно в сравнении с реактивным  $\text{CaSO}_4$ , а при более высоких — наоборот.

В зависимости от условий получения и предварительной термообработки фосфогипс может значительно варьироваться по кристаллической структуре, что приводит к различной длительности индукционного периода реакции. Например, опытами на трубчатой электропечи установлено, что скорость восстановления образцов 1 и 2 различается в начальной стадии реакции до пяти раз (рис. 6). При этом исследование образцов на сканирующем электронном микроскопе показало, что частицы образцов 1 и 2 контрастны по размерам. Их удельные поверхности составляют 1870 и 1300  $\text{см}^2/\text{г}$  соответственно (удельная поверхность реактивного  $\text{CaSO}_4$  — 2680  $\text{см}^2/\text{г}$ ). При умеренных концентрациях восстановителей (до 20% об.), температуре 910°C и наличии в газовой фазе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  до 10–13%  $\text{CaSO}_4$  в фосфогипсе восстанавливается с образованием диоксида серы.



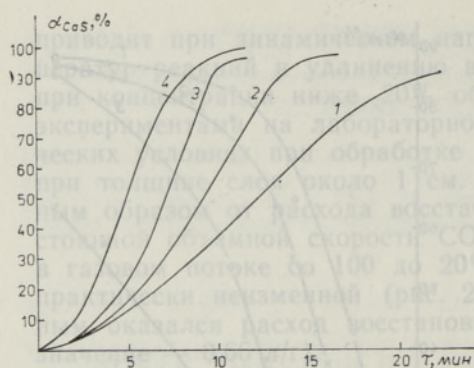
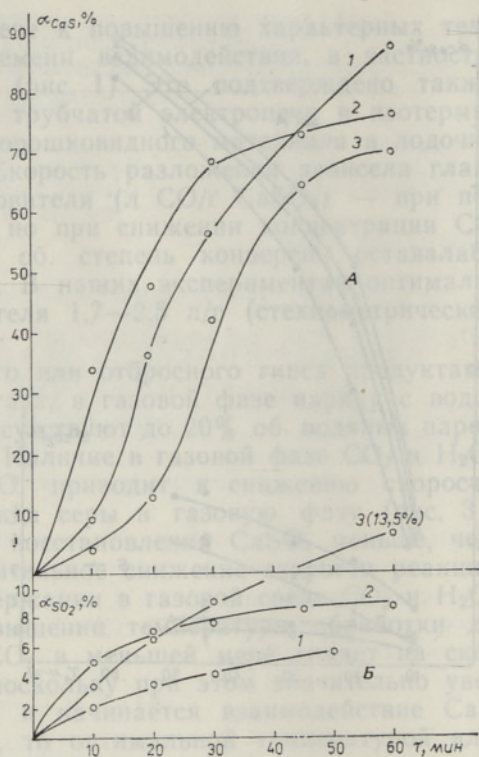


Рис. 5. Влияние времени обработки на степень конверсии реактивного  $\text{CaSO}_4$  (1, 4) и АФГ (2, 3) в  $\text{CaS}$  при температурах 880 (1, 2) и 920 °C (3, 4) в среде с 20%  $\text{CO}$ .

Рис. 6. Влияние времени обработки на степень конверсии  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaS}$  (А) и  $\text{SO}_2$  (Б) в зависимости от различных видов сырья: 1 — реактивный  $\text{CaSO}_4$ , 2 — 1-й образец АФГ, 3 — 2-й образец АФГ, в среде с 20%  $\text{CO}$ , 10%  $\text{CO}_2$ , 20%  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 910 °C.



Таким образом, наряду с температурой и составом газовой среды на результаты процесса восстановления  $\text{CaSO}_4$  оказывают влияние как наличие примесей в исходном сульфате кальция, так и физическая его структура. В то же время нельзя пренебрегать и влиянием внешней и внутренней диффузии на протекание процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zawadzki, I., Konarzewski, J., Lichtenstein, W. I. Studja nad rozkladem siarczanów ziem alkalicznych. — Rocz. Chem., 1926, 6, N 4—6, 236—255.
2. Wheelock, T. D., Boylan, D. R. Production of sulphur dioxide and lime from calcium sulphate. — Ind. Chem., 1960, N 12, 590—594.
3. Colussi, I., Longo, V. Decomposizione riduttiva del solfato di calcio. — Rassegna Chim., 1974, 26, N 1, 14—30.
4. Владимиров М. 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.
5. Кярблане Э. Х., Кууск А. А.-М., Куусик Р. О. Термодинамический анализ процесса высокотемпературной обработки фосфогипса. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1980, № 479, 21—28.
6. Тюрн Л. И., Тинт П. А., Кярблане Э. Х. Равновесие в системе сульфат кальция—минеральные примеси—восстановители. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1983, № 542, 75—83.
7. Семавин Ю. Н., Лебедь Б. В. Восстановление сульфата кальция окисью углерода. — Тр. Уральск. н.-и. и проект. ин-та медной пром-сти, 1970, № 13, 218—224.
8. Борисов В. М., Берёзкина Л. Г., Борисова С. И., Дьяконова Т. И., Флисская Я. М. Кинетика восстановления гипса и фосфогипса. — Тр. НИУИФа, 1983, вып. 243, 47—52.

9. Костыльков И. Г., Носов В. Н. О механизме восстановления сульфата кальция. — Ж. прикл. хим., 1982, № 9, 1925—1930.
10. Куусик Р., Триккель А. Термический анализ сульфата кальция в восстановительной среде. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 1, 58—62.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
24/VII 1985

A. TRIKKEL, R. KUUSIK

## SÜSINIKDIOKSIIDI JA VEEAURU MÕJU KALTSIUMSULFAADI TAANDAMISELE SÜSINIKMONOOKSIIDIGA

Kaltsiumsulfaadi ja fosfokipsi taandamisel kaltsiumsulfiidiks loodusliku gaasi mitte-täieliku põlemise produktidega sisaldab gaasifaas kuni 20%  $H_2O$  ja 10%  $CO_2$ , mis mõjutavad taandamise kineetikat. Leiti, et  $H_2O$  mõjutab taandamise kiirust vähem kui  $CO_2$ , märgatav reaktsiooni aeglustumine leiab aset nende koosmõjul. Temperatuuri tõstmine üle 950—960°C vähendab  $CO_2$  ja  $H_2O$  mõju, kuid samal ajal suureneb oluliselt  $SO_2$  eraldumine gaasifaasi. Taandamisprotsessi kiirust mõjutavad ka fosfokipsis sisalduvad lisandid ning tema füüsikaline struktuur.

A. TRIKKEL, R. KUUSIK

## THE INFLUENCE OF CARBON DIOXIDE AND WATER VAPOUR ON THE REDUCTION OF CALCIUM SULPHATE BY CARBON MONOXIDE

The products of incomplete combustion of natural gas contain up to 20% of  $H_2O$  and 10% of  $CO_2$ , influencing the reduction kinetics of calcium sulphate and phosphogypsum at the production of calcium sulphide. It was stated that  $H_2O$  influences the speed of reduction less than  $CO_2$ . A remarkable slow-down is noticed when the reducing medium contains both  $H_2O$  and  $CO_2$ . Increasing the temperature above 950—960°C reduces the influence of  $H_2O$  and  $CO_2$ , but more  $SO_2$  is liberated. The speed of the reduction is also influenced by the mineral impurities in the phosphogypsum and by its physical structure.