

УДК 661.8.532 : 666.192 : 66.046.4

## РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СМЕСИ С КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

### I. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Е. М. ХЕЧУМЯН, Л. А. ГЮЛАМИРЯН, Д. И. АЛУМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1979

Изучен процесс разложения сульфата кальция в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге в трубчатой печи в токе азота.

Установлены оптимальные параметры процесса: мольное соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ , содержание углерода  $\sim 3,0\%$  (от массы сульфата кальция), температура  $1200^\circ$  и продолжительность процесса 1 час.

Рис. 5, табл. 3, библиографических ссылок 7.

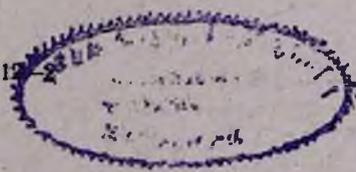
В литературе известны процессы переработки сульфата кальция (фосфогипс) на известь и  $\text{SO}_2$ , портландцемент и  $\text{SO}_2$  при восстановительном обжиге [1]. Однако данных о синтезе отдельных силикатов из сульфата кальция и кварцевого песка при восстановительном обжиге нет.

В данной работе сделана попытка установить оптимальные параметры процесса разложения сульфата кальция и синтеза силиката кальция—воластонита.

Ранее [2] нами проводились термодинамические исследования процесса диссоциации сульфата кальция в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в трубчатой печи в токе азота (рис. 1). В печь, нагретую до заданной температуры, быстро помещалась кварцевая лодочка с навеской шихты. Выделяющиеся газы выдувались из кварцевой трубки ( $d=20$  мм) током азота. Очистка азота от кислорода проводилась пропусканием его через кварцевую трубку, заполненную медной стружкой и нагретую до  $500^\circ$ . В качестве сульфатсодержащего сырья был использован фосфогипс Воскресенского химкомбината химического состава (%):  $\text{CaO}$ —39,4,  $\text{SO}_3$ —57,9,  $\text{SiO}_2$ —0,64,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —1,27,  $\text{P}_2\text{O}_5$ —0,60, в качестве кремнеземсодержащего сырья—кварцевый песок



Авдеевского месторождения Донецкой области состава (%):  $\text{SiO}_2$ —97,6,  $\text{CaO}$ —0,14,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —0,51, п.п.п.—0,9, и в качестве восстановителя—кокс КМ-1 (ГОСТ 8204—63) состава (%):  $\text{C}$ —76,5, зола—22, летучие—1,5.

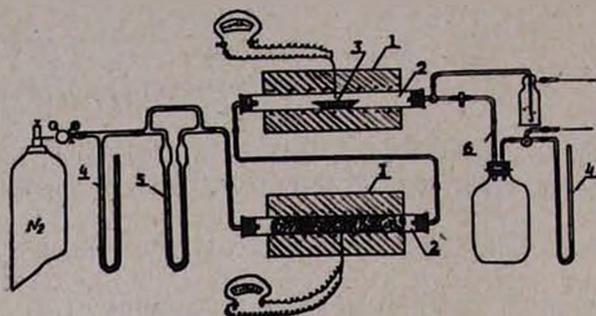


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 — высокотемпературная печь сопротивления, 2 — кварцевая трубка, 3 — кварцевая лодочка с навеской, 4 — манометр, 5 — реометр, 6 — капилляр.

Ситовой анализ компонентов шихты приведен в табл. 1.

Шихта, состоящая из полугидрата сульфата кальция, песка и кокса, гранулировалась на тарельчатом грануляторе [3]. Полученные гранулы после сушки при  $350^\circ$  подвергались обжигу.

Таблица 1

Ситовой анализ исходных компонентов шихты

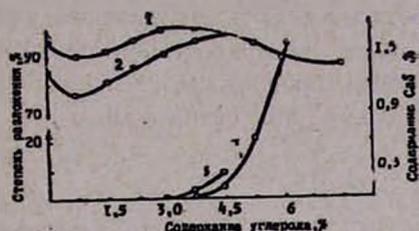
Компоненты шихты	Частные остатки (вес. %) на ситах с отверстием, мм							
	0,63	0,5	0,315	0,25	0,125	0,1	0,05	0,05
Фосфогипс	8,4	0,48	3,79	3,43	33,6	45,6	3,3	1,4
Кварцевый песок	—	—	1,0	4,2	21,2	34,4	24,2	16,4
Кокс	—	—	1,0	32,8	12,1	24,2	16,8	13,4

Надежность работы установки была проверена балансowymi опытами по содержанию серы. Сера в гранулах до и после опыта определялась сплавлением с содой и перманганатом [4, 5], а в газовой фазе—иодометрически, методом эвакуированных колб [7]. Для этого отходящие газы всасывались через капилляр в эвакуированный баллон емкостью 20 л. Количество подаваемого азота и газовой смеси регулировалось капилляром, зажимом и показаниями реометра и манометра. Опыты показали, что отклонения в степени разложения сульфата кальция по количеству серы в твердой и газовой фазах не превышали 5%.

Влияние количества восстановителя на степень разложения сульфата кальция изучалось при  $1200^\circ$ , продолжительности опыта 60 мин., мольном соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$  и 1,5 (рис. 2, кр. 1 и 2), содержании углерода до 7,6% (от количества сульфата кальция в шихте). Из рис. 2

также следует, что, применяя только  $\text{SiO}_2$ , можно обеспечить степень разложения сульфата кальция до 87 и 93%, соответственно, при мольных соотношениях  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,5$  и 1 (кр. 2, 1).

Рис. 2. Зависимость степени разложения сульфата кальция (кр. 1, 2) и количества образовавшейся  $\text{CaS}$  (кр. 3, 4) от содержания углерода при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  (кр. 1, 3) и  $1 : 1,5$  (кр. 2, 4).



Согласно литературным данным, степень термической диссоциации фосфоангидрита при  $1200^\circ$  составляет  $\sim 12,5\%$  [6], т. е. добавка  $\text{SiO}_2$  резко увеличивает степень диссоциации сульфата кальция.

Как видно из рис. 2, при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$  увеличение содержания углерода до 3,04% приводит к максимальному значению степени разложения, равному 99,2%, а при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,5$  максимальная степень разложения (98%) достигается при содержании углерода 4,56%. Следовательно, увеличение содержания углерода приводит к снижению степени разложения и увеличению сульфидной серы в продукте (кр. 3, 4). Так, при содержании 3,04% углерода и соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  сульфид кальция отсутствует (кр. 3), при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,0$  и 1,5 и содержании углерода 4,56% сульфидная сера составляет 0,14% (кр. 4). Дальнейшее повышение содержания углерода в шихте приводит к резкому увеличению содержания сульфида кальция в продукте (кр. 3, 4), что объясняется увеличением скорости реакции разложения сульфата кальция в сульфид.

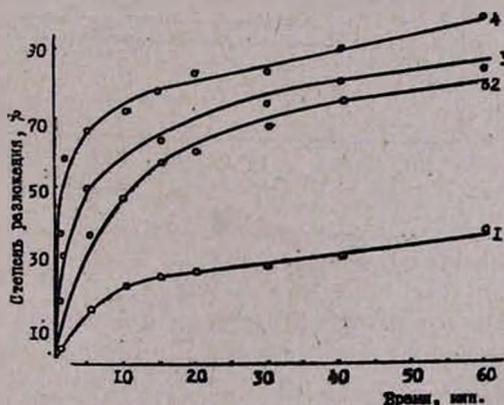


Рис. 3. Зависимость степени разложения сульфата кальция от продолжительности обжига при: 1 —  $900^\circ$ , 2 —  $1000^\circ$ , 3 —  $1100^\circ$ , 4 —  $1200^\circ\text{C}$ .

Таким образом, для обеспечения высокой степени разложения при данном мольном соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  с содержанием минимального количества сульфидной серы необходимо в шихте обеспечить оптимальное количество углерода от 3 до 4,5% от массы сульфата кальция в

шихте. Степень разложения в зависимости от температуры изучена при 900, 1000, 1100 и 1200° при мольном соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  и содержании углерода 3,04% (по сульфату кальция). Как следует из рис. 3, при 900° (кр. 1) степень разложения сульфата кальция и через 60 мин. составляет 37%. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению степени разложения и соответственно составляет 78, 85 и 99%. Зависимость степени разложения сульфата кальция от диаметра гранул приведена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость степени разложения сульфата кальция от диаметра гранул, продолжительность опыта 1 час.

Диаметр гранул, мм	1	3	5	7	10
Степень разложения, %	96,0	99,2	96,0	96,0	96,0

Как следует из табл. 2, степень разложения сульфата кальция в исследуемых условиях практически не зависит от диаметра гранул. Некоторое повышение степени разложения сульфата кальция до 99,2% при увеличении диаметра гранул до 3 мм объясняется улучшением условий удаления  $\text{SO}_2$ -газа из реакционной зоны (объем лодочки). При работе с гранулами диаметром 1 мм удаление газа затрудняется. Дальнейшее же снижение степени разложения с повышением диаметра гранул является результатом диффузионных факторов, препятствующих удалению продуктов реакции из гранул. На рис. 4 представлены изменения содержания серы в продукте по времени.

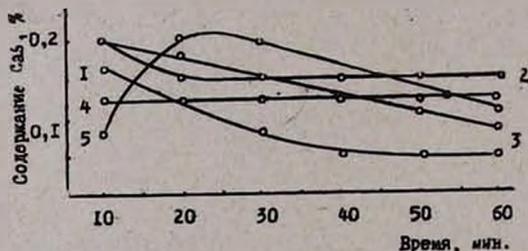


Рис. 4. Зависимость содержания сульфида кальция от продолжительности обжига в гранулах размером: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 7, 5 — 10 мм.

Сульфидная сера образуется в начальный период реакции, причем она практически отсутствует в гранулах диаметром 1 мм, а в остальных составляет  $\sim 0,1\%$ .

Установлено, что в гранулах размером 10 мм содержание  $\text{CaS}$  растет до продолжительности опыта 20 мин. (степень разложения 95%), далее оно резко уменьшается до 0,1%. Увеличение содержания  $\text{CaS}$  в начале процесса нами объясняется тем, что скорость разложения сульфата кальция до сульфида превалирует над скоростью взаимодействия последнего с сульфатом кальция.

Зависимость степени разложения сульфата кальция от содержания  $\text{SiO}_2$  исследовалась при температуре  $1200^\circ\text{C}$ , продолжительности опыта 60 мин., при соотношениях  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 0,5; 0,8; 1,0; 1,25; 1,5$  в атмосфере азота (рис. 5, кр. 1) и воздуха (кр. 2). Как видим, добавка  $\text{SiO}_2$  при работе в среде азота (кр. 1) и воздуха (кр. 2) приводит к резкому увеличению степени разложения и при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1$  она достигает максимума. Дальнейшее повышение содержания  $\text{SiO}_2$  отрицательно влияет на процесс разложения. Высокие степени разложения достигнуты при работе в токе азота. Сравнительно низкие степени разложения в токе воздуха нами объясняются тем, что разложение сульфата кальция происходит не только через  $\text{CaS}$ , но и при помощи диссоциации сульфата кальция. Наличие кислорода в газовой фазе замедляет процесс диссоциации образующегося  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_2$ . Можно предположить, что избыток  $\text{SiO}_2$  также приводит к вышеуказанным явлениям. Для подтверждения сказанного нами проводились опыты в среде сернистого газа.

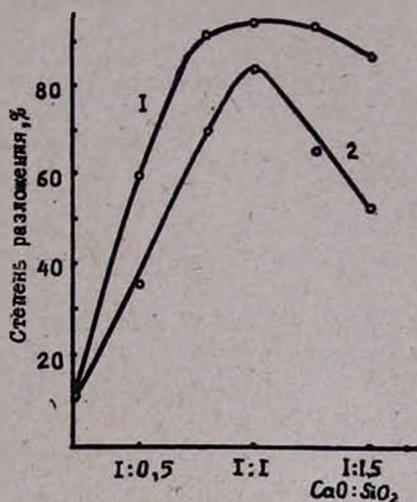


Рис. 5. Зависимость степени разложения сульфата кальция от соотношения  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  в токе: 1 — азота, 2 — воздуха.

Зависимость степени разложения сульфата кальция от сернистого газа в газовой фазе изучалась при соотношении  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ , содержании углерода 3,04%, температуре  $1200^\circ\text{C}$ , продолжительности 60 мин. и концентрации  $\text{SO}_2$  в газе до 10% (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость степени разложения сульфата кальция от содержания сернистого ангидрида в газовой фазе

Концентрация $\text{SO}_2$ в газовой фазе, %	0	1	2,5	6,0	8,0	10,0
Степень разложения, %	99,2	91,0	80,0	78,0	76,0	74,0

Как следует из полученных экспериментальных данных, увеличение концентрации сернистого газа в газовой смеси приводит к снижению степени разложения сульфата кальция от 99 до 74% при содержании  $\text{SO}_2$  в газовой фазе 10,2%.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные параметры разложения сульфата кальция в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге: соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,0$ , содержание углерода 3,04 от сульфата кальция, температура  $1200^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса 1 час.

Таким образом, нами экспериментально был подтвержден вывод, сделанный нами ранее на основе термодинамического исследования процесса диссоциации сульфата кальция в смеси двуокиси кремния и углерода, что наиболее благоприятным для этого процесса является соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{C} = 2 : 2 : 1$  [2].

## ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԿՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱԶԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

### 1. ԳՐՈՑԵՍԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ

Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ, Լ. Ա. ԳՅՈՒԼԱՄԻՐՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱԼՈՒՄՅԱՆ ԵՎ Գ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կալցիումի սուլֆատի ջերմային քայքայման պրոցեսը կվարցային ափազի ներկայությամբ, որպես վերականգնիչ օգտագործելով ածխածին: Հաստատված են պրոցեսի օպտիմալ պայմանները, այն է՝ կոմպոնենտների մոլյար հարաբերությունը  $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ , ածխածնի քանակը ըստ խառնուրդում եղած կալցիումի սուլֆատի—3%, իզոթերմիկ քայքայման ջերմաստիճանը—1200°C և տևողությունը—1 ժամ:

## DECOMPOSITION OF CALCIUM SULPHATE IN A MIXTURE CONTAINING QUARTZ SANDS DURING REDUCING CALCINATION

### I. ESTABLISHMENT OF THE OPTIMUM PARAMETERS OF THE PROCESS

J. M. KHECHUMIAN, L. A. GYULAMIRIAN, D. I. ALUMIAN  
and G. O. GRIGORIAN

The calcium sulphate decomposition process in a mixture containing quartz sand during reducing calcination in a tube furnace and in an atmosphere of nitrogen has been studied. The following optimal parameters have been established: molar ratio of  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ , hydrogen content—3% (of the weight of calcium sulphate), temperature—1200°C, and process duration—1 hour.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Э. Симаковская, З. В. Водзинская, Э. Ф. Коротова, Сб. работ НИУИФ, вып. 160, Госхимиздат, М., 1958, стр. 9.
2. Э. М. Макарян, Е. М. Хечумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 572 (1978).
3. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Промышленность Армении, № 5, 30 (1974).
4. Анализ минерального сырья, под ред. Ю. Н. Княпович и Ю. В. Марачевского, Госхимиздат, М., 1956, стр. 176.
5. А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 326.
6. Д. Я. Иткина, М. Г. Пастухова, Сб. работ НИУИФ, вып. 160, Госхимиздат, 1958, стр. 117.
7. Методы анализа и контроля производства серной кислоты и суперфосфата, под ред. Б. В. Михальчука, Госхимиздат, М., 1955.