

К. А. Павлова, И. А. Махоткин, Ю. Н. Сахаров,
Р. М. Хусаинов, Н. А. Бортникова

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА В ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Ключевые слова: фосфогипс, сульфат кальция, фосфат, гипсовые вяжущие материалы, разложение.

На основе экспериментального исследования закономерностей механизма и кинетики процесса разложения фосфогипса получены уравнения скорости процесса, зависимость константы скорости от температуры и величина энергии активации.

Keywords: phosphogypsum, calcium sulfate, phosphate, alabaster binding material, decomposition.

Based on the experimental study of the laws of the mechanism and kinetics of decomposition of phosphogypsum process rate equations are obtained, the dependence of the rate constant on temperature and activation energy.

Методом разложения фосфатов серной кислотой в промышленности получают фосфорную кислоту. Однако при этом одновременно образуется осадок в виде труднорастворимого сульфата кальция (фосфогипс):



Поэтому в производстве экстракционной фосфорной кислоты из природных фосфатов образуется большое количество отходов в виде фосфогипса.

Огромные массы фосфогипса находятся под открытым небом и подвергаются воздействию атмосферных осадков, что приводит к загрязнению грунтовых вод. Кроме того, из фосфогипса в атмосферу испаряются токсичные остаточные соединения фтора, что приводит к еще большему загрязнению окружающей среды. Количество фосфогипса скопившегося на заводах мира составляет более 200 млн т. Из общего количества накопленного фосфогипса в настоящее время утилизируется всего около 10 %. В отечественной практике фосфогипс на заводах не перерабатывается. Однако известно, что за рубежом около 3 млн. тонн фосфогипса перерабатывается в гипсовые вяжущие, цемент и другие материалы. При этом производится 1.9 млн.т. вяжущих материалов [1,4].

На рис. 1 показаны кривые термограммы фосфогипса, из которых видно, что при температуре более 1200°C начинается интенсивное разложение фосфогипса. В области 100-150°C происходит испарение связанной воды.

При температуре 1200°C требуется всего лишь 2 минуты, а при температуре 1300°C процесс завершается меньше чем за минуту. Это означает, что процесс разложения фосфогипса можно осуществить в известных вращающихся барабанных печах. Однако при термическом способе переработки фосфогипса сложными являются экологические проблемы по очистке отходящих газов от смеси пыли CaO , соединений фтора, хлора и других токсичных веществ. Следует отметить, что в Казани разработаны и внедрены в производство высокоэффективные вихревые аппараты мокрой очистки газов от пыли, которые могут быть

применены при решении экологических проблем процессов разложения фосфогипса [2,3].

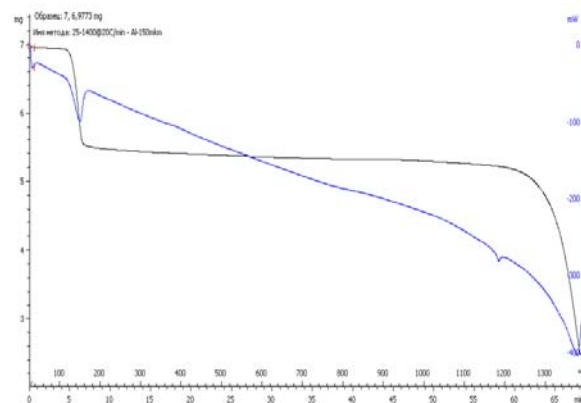


Рис. 1 - Кривая ТГ-ДТА образца фосфогипса

Для исследования процесса термического разложения фосфогипса создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.2.

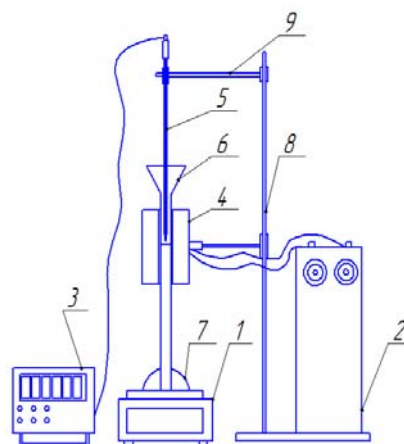


Рис. 2 - Схема экспериментальной установки для исследования закономерностей процесса разложения фосфогипса: 1 - весы лабораторные электронные; 2 - трансформатор; 3 - милливольтметр; 4 - печь; 5 - термопара; 6 - кварцевый реактор; 7 - держатель; 8 - штатив; 9 - лапка - держатель

Кварцевый реактор установлен на весах, что позволило определять вес навески в динамике процесса разложения. Из линий, представленных на

рис. 3 можно сделать вывод, что уравнение скорости разложения фосфогипса имеет вид уравнения нулевого порядка по массовой доле фосфогипса:

$$-dm/dt=k, \quad (2)$$

где m – масса навески фосфогипса с добавлением угля.

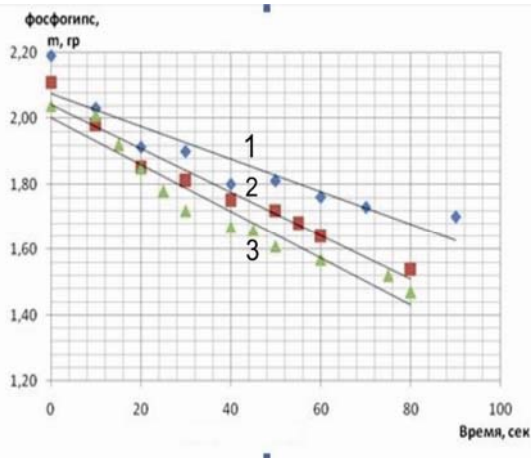


Рис. 3 - Изменение массы навески в процессе термического разложения фосфогипса с добавлением угля при разной температуре ведения процесса: 1 - 800°C; 2 - 900 °C; 3 - 1000°C

Следует отметить, что механизм процесса разложения фосфогипса от начала до конца разложения остается практически постоянным.

Зависимость константы скорости процесса от температуры в аррениусовских координатах представлена на рис. 4 и описывается уравнением:

$$\ln k = 2,935 - 4,69/T \quad (3)$$

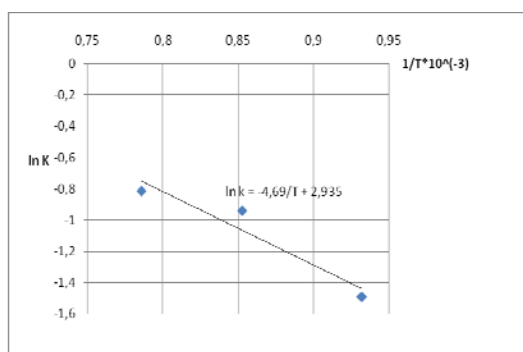


Рис. 4 - Зависимость константы скорости процесса термического разложения фосфогипса от температуры в аррениусовских координатах

По уравнению (3) величина энергии активации для образца на основе смеси фосфогипса с углем составляет 70 КДж/моль. Для образца на основе смеси гипса с углем величина энергии активации меньше и составляет 17 кДж/моль.

С целью дальнейшей интенсификации процесса разложения фосфогипса исследовано влияние различных добавок на процесс разложения. Известно, что добавки SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 за счет взаимодействия с сульфатом кальция существенно повышают скорость разложения сульфата кальция и сдвигают начало реакции в область более низкой температуры. Выявлено, что наиболее существенное влияние на процесс разложения оказывают оксид кремния и антрацит. Так же было исследовано влияние различных способов продувки раскаленного фосфогипса воздухом, азотом и углекислым газом. Экспериментальное исследование показало, что эффективная переработка фосфогипса происходит при двухступенчатом обжиге с добавлением угля на каждой ступени. Кроме того, необходима продувка раскаленного фосфогипса углекислым газом. Однако, при термическом разложении фосфогипса протекает не только образование оксида кальция, но и диоксида серы.

Выводы:

Переработка фосфогипса является сложной научно-технической проблемой. На основе комплексного исследования процесса термического разложения фосфогипса подтверждена практическая возможность получения гипсовых вяжущих, что позволит решить широкую совокупность научно-технических, экологических, экономических и производственных проблем крупнейших отечественных заводов производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфатных удобрений.

Литература

1. Mazilli B., Palmiro V., Saueia, C. & Nisti, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. J. Environ. Radioactiv., 49:113-122, 2000.
2. Махоткин И.А. Разработка и исследование в промышленных условиях новой технологии и высокоэффективных аппаратов очистки газовых выбросов от пыли производства обжига мелкого камня известняка в условиях Казанского завода стеновых материалов/И.А. Махоткин, Г.С. Безденежных, В.В. Красильников, Е.А. Махоткина//Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов межд. науч.-технич. и метод. конф. – Казань: КГТУ, 2007. – С. 243-246.
3. Махоткин И.А. Разработка и исследование в промышленных условиях новой технологии и высокоэффективных аппаратов очистки газовых выбросов от пыли производства бариевых солей в условиях Стерлитамакского ОАО «Сода»//Современные проблемы специальной технической химии: Материалы докладов межд. науч.-технич. и метод. конф. – Казань: КГТУ, 2007. – С. 213-219.
4. Сахаров Ю.Н. Механизм и кинетика разложения фосфатного сырья // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 11.- С. 18-23.