

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

№ 7, 1971 г.

УДК 621.182.15+531.3

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ С СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ \*

А. Н. Кетов, В. В. Печковский и В. В. Лариков

В предложенном нами сухом известняковом способе очистки топочных газов ТЭЦ от сернистого ангидрида [1, 2] поглощение соединений серы осуществляется окисью кальция, образующейся в результате термического разложения известняка (карбоната кальция). При этом контактирование окиси кальция с сернистым ангидридом дымовых газов осуществляется при 1200° и более низких температурах в хвостовой части котлоагрегата. С целью более глубокого изучения процессов, лежащих в основе метода очистки, и его возможного совершенствования было предпринято исследование механизма и скорости реакций в системах  $\text{CaO}-\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ . Изучению этих систем посвящен ряд работ [3-5]. Однако в полученных экспериментальных данных имеются некоторые противоречия. В частности, одни исследователи [3, 4], считают, что сульфатизация идет через образование только сульфата и сульфида кальция, другие [6] указывают, что при этом образуется тиосульфат кальция, а по данным [4] отрицается возможность взаимодействия  $\text{CaO}$  с  $\text{SO}_2$  при температурах выше 1000°. В работе [7] система  $\text{CaO}_{x,y}-\text{SO}_2$ -воздух изучалась без учета предварительной температурной обработки, природы окиси кальция и скорости сульфатизации.

В настоящей работе изучены состав твердых продуктов реакций в системах  $\text{CaO}-\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ , скорость их образования в зависимости от температуры опыта, температуры предварительной термической обработки и природы окиси кальция.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились с окисью кальция ( $\text{CaO}_{\text{изв.}}$ ), полученной прокаливанием известняка состава (%):  $\text{CaCO}_3 - 85.7$ ,  $\text{MgCO}_3 - 1.3$ ,  $\text{CaSO}_4 - 0.7$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3 - 0.5$ ,  $\text{SiO}_2$ +нерастворимые — 12.1 и — мела ( $\text{CaO}$  мел) состава (%):  $\text{CaCO}_3 - 96.5$ ,  $\text{MgCO}_3 - 0.5$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3 - 0.15$ , нерастворимые — 2.7 — и химически чистой окиси кальция ( $\text{CaO}$  х. ч.).

Термограммы снимались на установке ФРУ-64 с автоматической скоростью нагрева 7—8 град./мин. в токе фильтрующегося газа по методике [8].

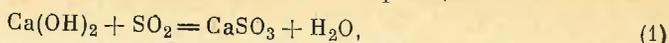
Кинетический и термогравиметрический анализы осуществляли на установке, которая состояла из двух вертикальных трубчатых печей: одной — реакционной и другой — вспомогательной для получения окиси кальция и предварительной термической обработки ее. Изменение веса образца контролировали с помощью торсионных весов ВТ-200 с чувствительностью 0.1 мг на одно деление шкалы. Навеску  $\text{CaO}$  перед опытом выдерживали в печи в течение 15 минут, после чего переносили в реакционную печь. Предварительную термическую обработку проводили в интервале температур 900—1200°. Температуру в реакционной печи поддерживали в пределах  $\pm 5^\circ$ . Величина навески не превышала 0.07 г. Скорость газов в реакционном объеме составляла 17—20 см/мин. При исследованиях применялся 100%-й сернистый ангидрид, а также газовая смесь  $\text{SO}_2 : \text{O}_2 = 1 : 2$ .

ИК-спектрограммы снимались на спектрофотометре ИКС-14А. Образцы готовились методом растирания в вазелиновом масле с последующим нанесением на пластинки из  $\text{NaCl}$ . Спектры получали в области 650—2000  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые нагревания и термогравитограммы для систем  $\text{CaO}-\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ . На кривой *a* имеются четыре экзо-

\* Сообщение V из серии работ «Сухой известковый метод очистки топочных газов ТЭЦ от сернистого ангидрида».

термических эффекта и один эндотермический. Первый экзотермический эффект при 300° относится к образованию сульфата кальция по реакции



что подтверждается термограммой системы  $\text{Ca(OH)}_2\text{—SO}_2$  (б) и ИК-спектром данного продукта (а), где имеются полосы 962, 940  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям  $\text{SO}_3^{2-}$  [9, 10]. Эффект при 380° соответствует взаимодействию окиси кальция с  $\text{SO}_2$ :



однако количество образующегося  $\text{CaSO}_3$  невелико, о чем свидетельствуют данные рис. 2, б. Третий эффект при 475° вызван взаимодействием сульфита кальция с сернистым ангидридом:

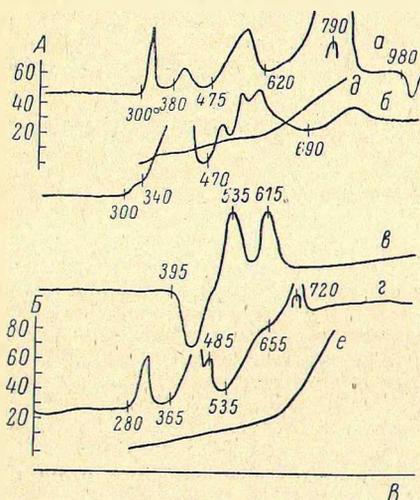
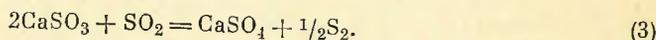


Рис. 1. Дифференциальные кривые термограмм для систем  $\text{CaO—SO}_2$  (а),  $\text{Ca(OH)}_2\text{—SO}_2$  (б),  $\text{CaSO}_3\text{—SO}_2$  (в),  $\text{CaO—SO}_2\text{—O}_2$  (г) и термогравиметрические кривые для  $\text{CaO—SO}_2$  (д) и  $\text{CaO—SO}_2\text{—O}_2$  (е).

А и Б — увеличение веса (%), В — время.

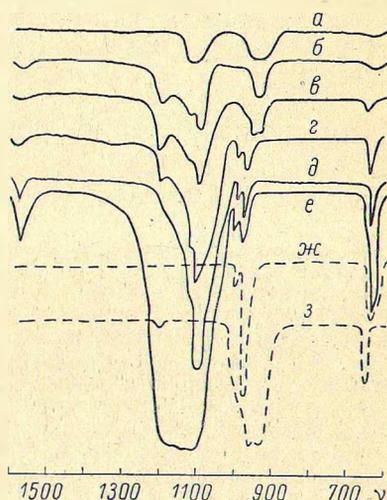


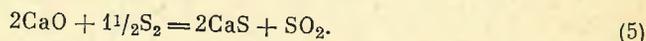
Рис. 2. Инфракрасные спектры продуктов, образующихся в системе  $\text{CaO—SO}_2$ .  $\nu$  — частота ( $\text{см}^{-1}$ ).

Температура (°C): а — 320, б — 400, в — 500, г — 620, д — 700, е — 800; ж —  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ , з —  $\text{CaSO}_3$ .

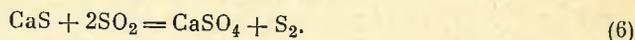
В ИК-спектрах рис. 2, е—ж, взятых по температурам эффектов, появляются полосы при 980 и 1000  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для валентных колебаний иона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  [9, 10], т. е. одновременно протекает реакция образования тиосульфата кальция:



Кроме того, по данным химического анализа и работы [11], элементарная сера связывается непосредственно окисью кальция по реакции



Последний экзотермический эффект при 620—790° можно отнести к образованию сульфата кальция по реакциям (2)—(5) и реакции



Увеличение скорости сульфатизации возможно объясняется образованием новой модификации  $\text{CaO}$  при температурах около 700° [12], которая более активна, чем низкотемпературная. Эндотермический эффект при 980° объясняется протеканием реакции



что доказывает ИК-спектр рис. 2, е. Термограммы взаимодействия  $\text{CaO}_{\text{нз}}$  и  $\text{CaO}_{\text{т.ч}}$  с  $\text{SO}_2$  одинаковы и отличаются от  $\text{CaO}_{\text{мел}}$  только величинами эффектов.

Термограмма системы  $\text{CaO—SO}_2\text{—O}_2$  представлена на рис. 1, г. На ней имеются четыре экзотермических эффекта. Проведены ИК-спектральный (рис. 3) и хими-

ческий анализ продуктов, полученных при температурах эффектов. На основании полученных данных первый эффект при 280° является следствием реакции (1), второй экзотермический при 365—535° обязан реакции (2) и реакции



Экзотермический эффект при 535—655° вызван реакциями (3)—(5), при 655—790° — реакциями



Судя по термогравиметрической кривой *e* (рис. 1), для данной системы степень сульфатизации несколько выше, чем в системе  $\text{CaO}-\text{SO}_2$ .

Экспериментальные кинетические кривые системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2$  приведены на рис. 4. Для системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$  они имеют такой же вид и отличаются только величиной степени сульфатизации. Из этих данных следует, что наибольшая степень сульфатизации у  $\text{CaO}_{\text{мел}}$ , затем у  $\text{CaO}_{\text{х.ч}}$  и наименьшая у  $\text{CaO}_{\text{изв}}$ . Исключение составляют случаи при температуре 1050° и выше, когда наблюдается резкое возрастание степени сульфатизации у  $\text{CaO}_{\text{х.ч}}$ . Это объясняется тем, что с повышением температуры предварительной обработки  $\text{CaO}_{\text{х.ч}}$  удельная поверхность изменяется незначительно [13]. Сравнительно невысокий процент сульфатизации при взаимодействии  $\text{CaO}$  со 100%  $\text{SO}_2$  при постоянной температуре объясняется тем, что в изотермических условиях возникает сульфатная пленка и нарушается последовательность процесса сульфатизации, рассмотренная выше.

Зависимость максимума скоростей сульфатизации от природы окиси кальция и температуры в системе  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$  дана на рис. 5. Из полученных экспериментальных данных следует, что наибольшая скорость сульфатизации у  $\text{CaO}_{\text{мел}}$ , несколько ниже у  $\text{CaO}_{\text{х.ч}}$ ; у  $\text{CaO}_{\text{изв}}$  наблюдается значительное снижение скорости. Нужно отметить, что по сравнению с системой  $\text{CaO}-\text{SO}_2$  скорость связывания  $\text{SO}_2$  в системе  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$  значительно выше за счет протекания реакции (9), так как в случае присутствия в газах серного ангидрида происходит возрастание степени сульфатизации [4]. С увеличением температуры наблюдается рост скорости сульфатизации. Особенно резкий рост скорости происходит при температурах выше 950°, что согласуется с данными Куллиса и сотрудников [14].

Из вышесказанного следует, что наличие кислорода в системе благоприятно сказывается на увеличении степени и скорости сульфатизации. В связи с этим 3—4-кратный избыток  $\text{O}_2$  по отношению к  $\text{SO}_2$  в условиях работы котлоагрегата обеспечит необходимую для очистки топочных газов степень сульфатизации, что хорошо согласуется с данными промышленных опытов [15]. Полученные результаты подтвердили возможность связывания  $\text{SO}_2$  окисью кальция при температурах выше 1000°, что опровергает

Зависимость степени сульфатизации от природы, температуры предварительной термической обработки и присутствия кислорода

Прямолинейный подъем температуры от 400 до 1000° со скоростью 10 град./мин.

Система	Степень сульфатизации (%) при температуре термической обработки					
	900°	950°	1000°	1050°	1100°	1200°
$\text{CaO}_{\text{мел}}-\text{SO}_2$ . . . . .	69.5	76.5	78.0	75.0	74.0	28.0
$\text{CaO}_{\text{мел}}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ . . . . .	79.0	80.0	83.5	82.0	80.0	—
$\text{CaO}_{\text{изв}}-\text{SO}_2$ . . . . .	46.0	51.5	55.0	53.0	50.2	18.8
$\text{CaO}_{\text{изв}}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ . . . . .	50.0	57.3	65.5	55.3	52.2	—
$\text{CaO}_{\text{х.ч.}}-\text{SO}_2$ . . . . .	58.5	62.0	66.5	64.0	61.0	30.3
$\text{CaO}_{\text{х.ч.}}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ . . . . .	69.5	77.0	80.0	75.0	74.0	—

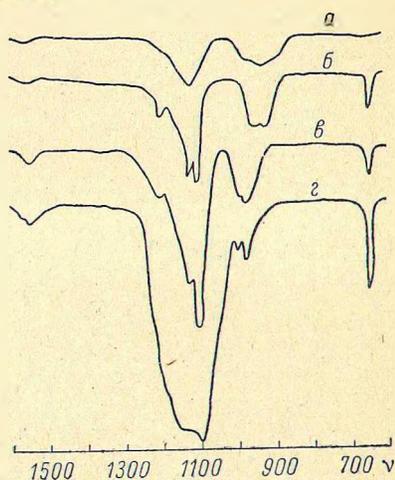


Рис. 3. Инфракрасные спектры продуктов, образующихся в системе  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ .

γ — частота (см<sup>-1</sup>).  
Температура (°C): а — 300, б — 420, в — 620, г — 750.

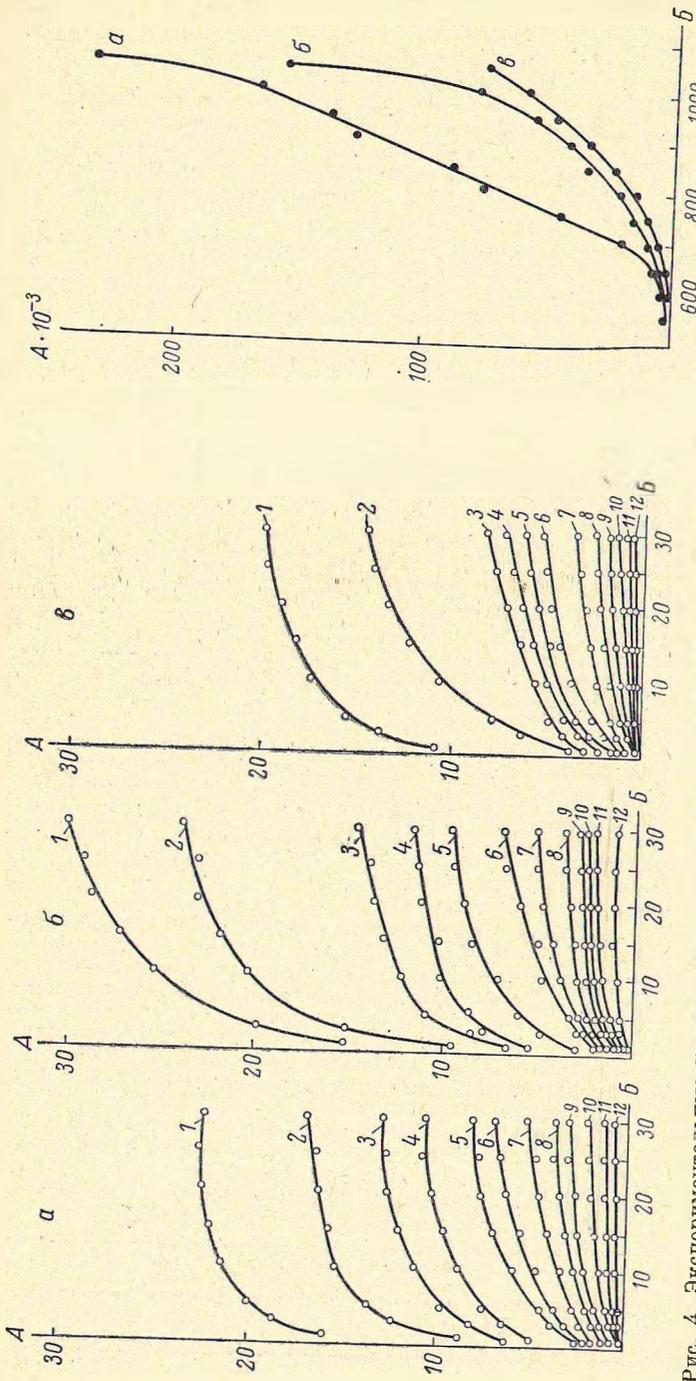


Рис. 5. Зависимость скорости сульфатизации от температуры и природы окиси кальция для системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$ .  
 а —  $\text{CaO}$  чист., б —  $\text{CaO}$  с 10% —  $\text{CaO}$  чист., в —  $\text{CaO}$  с 10% —  $\text{CaO}$  чист. (г)  $\text{CaO}/\text{г CaSO}_4$  (млн.)  $\cdot 10^{-3}$ , Б — температура ( $^{\circ}\text{C}$ ).

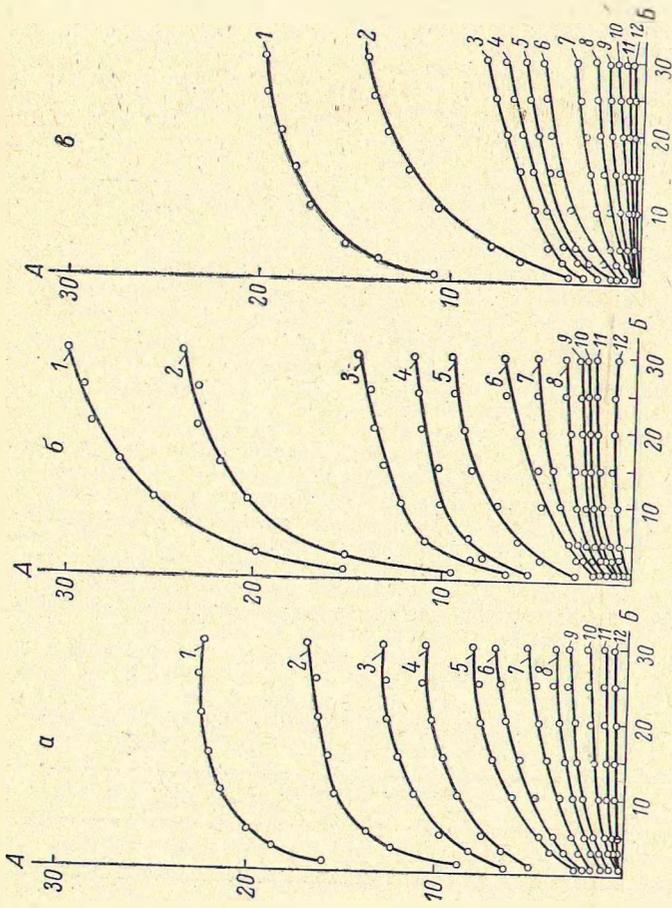


Рис. 4. Экспериментальные кинетические кривые для  $\text{CaO}$  чист. (а),  $\text{CaO}$  с 10% (б),  $\text{CaO}$  с 10% (в) при различных температурах.  
 А — степень сульфатизации (%), Б — время (мин.).  
 Температура ( $^{\circ}\text{C}$ ): 1 — 1100, 2 — 1050, 3 — 1000, 4 — 950, 5 — 900, 6 — 850, 7 — 800, 8 — 750, 9 — 700, 10 — 650, 11 — 600, 12 — 550.

результаты [4], где указывалось на невозможность связывания  $\text{SO}_2$  при указанных температурах.

Опытные данные термогравиметрического анализа зависимости максимальной степени сульфатизации от природы, температуры предварительной термической обработки и присутствия кислорода при постоянном подъеме температуры приведены в таблице. Эти результаты подтверждают, что реакционная способность окиси кальция по связыванию  $\text{SO}_2$  увеличивается в ряду  $\text{CaO}_{\text{изв}}$ ,  $\text{CaO}_{\text{мел}}$ ,  $\text{CaO}_{\text{х.ч.}}$  для системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2$ , а для системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$  —  $\text{CaO}_{\text{изв}}$ ,  $\text{CaO}_{\text{х.ч.}}$ ,  $\text{CaO}_{\text{мел}}$ . При предварительной температурной обработке  $\text{CaO}$  при  $1000^\circ$  наблюдается максимум сульфатизации. С увеличением и понижением температуры происходит снижение степени сульфатизации, так как с возрастанием температуры и скорости нагрева обжига происходит спекание окиси кальция [16]. Наличие кислорода, как следует из экспериментальных данных, способствует значительному увеличению степени сульфатизации.

## В Ы В О Д Ы

1. Установлено, что в системах  $\text{CaO}-\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$   $\text{CaSO}_3$  существует в интервале температур  $300-620^\circ$ ,  $\text{CaS}$  —  $475-700^\circ$ ,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  —  $475-980^\circ$  и  $\text{CaSO}_4$  выше  $365^\circ$ .

2. Найдено, что наибольшая скорость сульфатизации у  $\text{CaO}_{\text{мел}}$ , но при температуре  $1200^\circ$  она больше у  $\text{CaO}_{\text{х.ч.}}$  для системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2$ ; для системы  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{O}_2$  — у  $\text{CaO}_{\text{мел}}$  для всех температур.

3. Оптимальной температурой предварительной термической обработки окиси кальция любой природы является  $1000^\circ$ .

4. Взаимодействие  $\text{SO}_2$  с окисью кальция возможно при температурах выше  $1000^\circ$ .

## Л и т е р а т у р а

[1] А. Н. Кетов, В. В. Печковский. Авт. свид. № 168837, кл. 26а; Бюлл. изобрет., 5 (1965). — [2] А. Н. Кетов, В. В. Лариков, В. В. Печковский и А. С. Шлигерский, ЖПХ, *XLI*, 725 (1968). — [3] Ю. А. Никифоров, В. Д. Пономарев, Изв. АН КазССР, Сер. металлургии, обогащения и огнеупоров, 3, 12 (1964). — [4] Arai Tasuo Takeouchi Higoshi, Nagai Shogchigo, Gyps. a. Lime, 44, 5 (1960). — [5] А. Н. Кетов и В. В. Печковский, ЖПХ, *XXXI*, 1783 (1958). — [6] А. Н. Кетов, В. В. Печковский, НДВШ, Хим. и хим. технолог., 4, 667 (1958). — [7] В. В. Печковский, А. Н. Кетов, Т. Г. Мальцева, В. Г. Придатченков, Изв. вузов, Хим. и хим. технолог., 6, 997 (1963). — [8] А. Н. Кетов, В. В. Печковский. В кн. «Физико-химический анализ». Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 209 (1963). — [9] A. Miller, H. Wilkens, Anal. Ch., 24, 1253 (1952). — [10] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд. «Мир», М. (1966). — [11] A. Foster, Ann. Phys. u. Ch., 133, 228 (1868). — [12] Dan. L. Masogovici, Rev. roumaine chim., 11, 2, 233 (1966). — [13] А. Н. Кетов, В. В. Лариков и А. С. Шлигерский, ЖПХ, *XLI*, 1127 (1968). — [14] C. F. Cullis, R. H. Nesson, D. L. Trimm, Proc. Roy. Soc., A295, 1440, 72 (1966). — [15] А. Н. Кетов, В. В. Печковский, В. В. Лариков и А. С. Шлигерский, Изв. вузов, Энергетика, 2 (1969). — [16] H. C. Fischer, J. Am. Ceram. Soc., 38, 7, 245 (1955).

Поступило в Редакцию  
24 октября 1968 г.

№ 7, 1971 г.

УДК 542.941 : 546,289

## КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДВУОКСИ ГЕРМАНИЯ ВОДОРОДОМ

Г. А. Агаркова и Р. М. Садыков

Челябинский политехнический институт

В данной работе рассматривается кинетика восстановления двуокиси германия водородом в интервале температур  $600-750^\circ$ .

Описание установки и метод проведения опытов. Опыты проводились на установке непрерывного взвешивания. Датчиком изменения веса служила вольфрамовая пружина, соединенная с помощью молибденовой нити с корзинкой из молибденовой проволоки, в которую помещалась таблетка двуокиси германия. Измерительная нить с помощью оптического устройства проектировалась