

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ШИХТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФОГИПС

Е.Я.Калашников, Б.А.Капсаямов, В.М.Шевко
НПФ «Казхиминвест», г.Тараз,
ЮКГУ им. М.Ауезова, г.Шымкент

Для переработки фосфогипса нами предложено получение из него карбида кальция и оксидов серы [1-3]. Предварительно были проведены исследования для первой стадии - процесса получения CaO из CaSO_4 в присутствии различных восстановителей [4,5]. В настоящей статье приводятся результаты исследований получения технического карбида кальция из смеси фосфогипса, известняка, кокса и угля. Предварительно было установлено, что технический карбид кальция с содержанием 75-80% можно получить из шихты, содержащей 40% известняка, 20% фосфогипса, 32% угля и 8% кокса. Опыты по получению карбида кальция проводили в печи Таммана с нагревом шихты в графитовых тиглях ($h=10$ см, $d=5$ см). Масса шихты составляла 100 г. Температуру в печи измеряли при помощи вольфрам-рениевой термопары ($T_{\text{вр}}$), помещенной в область печи Таммана, не превышающей 1700°C . Истинная температура в графитовом тигле ($T_{\text{г}}$) определялась по калибровочному графику $T_{\text{г}}=f(T_{\text{вр}})$, который строился при помощи одновременных замеров температуры оптическим пирометром «Проминь» и вольфрам-рениевой термопарой. После проведения опытов тигель охлаждался и размалывался. Содержание CaC_2 в образующемся продукте определялось по стандартной методике - по количеству образующегося ацетилена [6].

На рисунке 1 приведена информация о влиянии температуры на степень образования (α) карбида кальция, из которой следует, что при температуре 2000°C и $\tau=30$ мин. и при $T=1900^\circ\text{C}$ и $\tau=45$ мин. зависимость имеет максимум, который связан с разложением карбида кальция [7]. Очевидно, такой же максимум имеется и при $T=1800^\circ\text{C}$, однако он находится за продолжительностью 65 мин. Для анализа полученных результатов использовали области кривых рисунка 1, обозначенных АБ (1800°C), СД (1900°C), ИК (2000°C). Обработка экспериментальных данных проводилась уравнением:

$$\alpha_{\text{CaC}_2} = 1 - \exp [-k \cdot \tau^n] \quad (1)$$

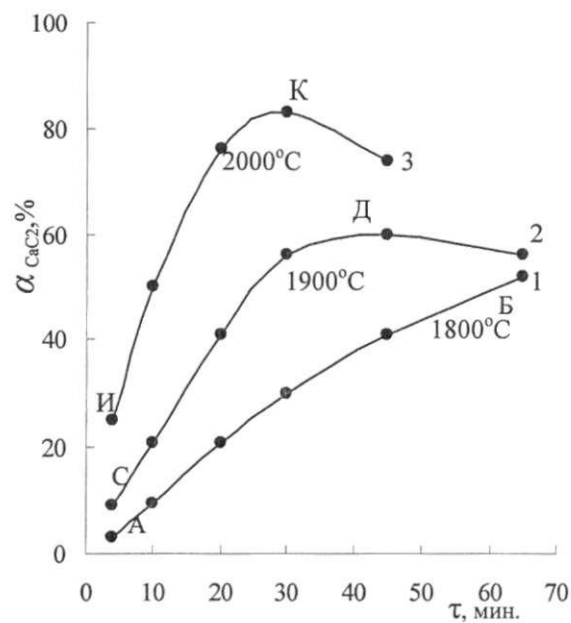
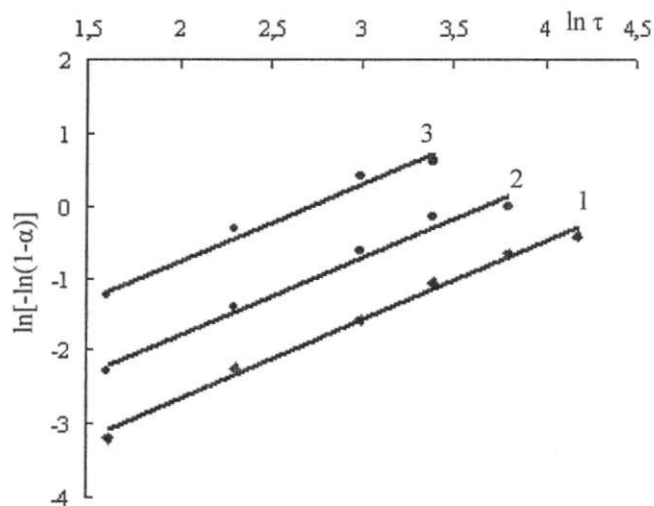


Рисунок 1- Влияние температуры и продолжительности опытов на степень образования карбида кальция из шихты, содержащей известняк и фосфогипс

На рисунке 2 показана применимость уравнения (1) к изучаемому процессу.



1-2073K, 2-2173K, 3-2273K

Рисунок 2 - Применимость уравнения $\alpha = 1 - \exp(-k \cdot \tau^n)$ к процессу получения карбида кальция

Получены следующие значения параметров «n» и «k»:

1800°C	n=1,0905	k=0,00759
1900°C	n=1,0667	k=0,01979
2000°C	n=1,0497	k=0,0576

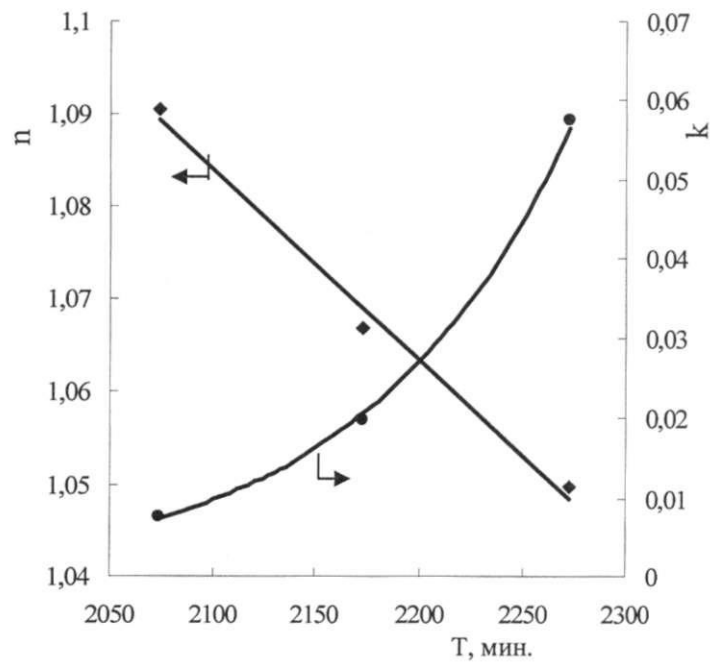


Рисунок 3- Влияние температуры на коэффициент "n" и "k"

При этом получены следующие зависимости:

$$n = 25,81 \cdot T^{-0,4144} \quad (2)$$

$$k = 6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp^{0,0101 \cdot T} \quad (3)$$

Подставляя уравнение 2 и 3 в уравнение 1, определили обобщенное уравнение $f(T \text{ и } \tau)$:

$$\alpha_{CaC_2} = 1 - \exp[-(6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp^{0,0101 \cdot T}) \cdot \tau^{(25,81 \cdot T^{-0,4144})}] \quad (4)$$

Затем по формуле:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = n \cdot k^{1/n} \cdot [-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}] \cdot (1-\alpha) \quad (5)$$

определили обобщенное уравнение скорости карбидообразования:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = n \cdot k^{1/n} \cdot [-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}] \cdot (1-\alpha) \\ V = (3 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,1002) \cdot (7 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,68)^{\frac{1}{(3 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,1002)}} \cdot \{-[\ln(1-\alpha)^{(1 - \frac{1}{3 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,1002})}]\} \cdot (1-\alpha) \quad (6)$$

Для определения «кажущейся» энергии активации ($E_{\text{каж.}}$) использовали зависимость $\lg V = f(1/T)$ при фиксированных значениях $\alpha_{CaC_2} = 0,3; 0,4; 0,5$ (т.е. при 30, 40 и 50 %) степени образования

карбида кальция. Такой подход к определению $E_{\text{каж}}$ был обоснован в работах [8,9]. Параметры скорости процесса для различных уровней α_{CaC_2} приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры скорости образования карбида кальция при различных значениях α_{CaC_2} и температуры

α_{CaC_2}	2073K		2173K		2273K	
	V доли/мин	LgV	V доли/мин	LgV	V доли/мин	LgV
0,3	0,007982	-2,09787	0,017702	-1,75198	0,046106	-1,33624
0,4	0,007049	-2,15187	0,015518	-1,80917	0,040198	-1,3958
0,5	0,006025	-2,22005	0,013181	-1,88006	0,033986	-1,46871

Получены следующие значения $E_{\text{каж}}$:

для $\alpha_{\text{CaC}_2} = 0,30$ (30%) $E_{\text{каж}} = 345,2$ кДж/моль

для $\alpha_{\text{CaC}_2} = 0,40$ (40%) $E_{\text{каж}} = 340,7$ кДж/моль

для $\alpha_{\text{CaC}_2} = 0,50$ (50%) $E_{\text{каж}} = 338,6$ кДж/моль

Между $E_{\text{каж}}$ и α_{CaC_2} (доли единицы) имеется зависимость (рисунок 4):

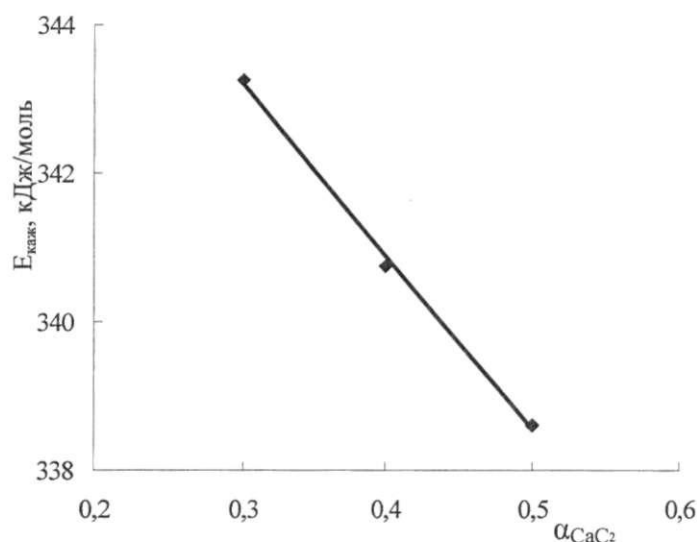


Рисунок 4 - Влияние степени восстановления CaC_2 (α_{CaC_2}) на кажущуюся энергию активации ($E_{\text{каж}}$)

Математическая модель влияния степени восстановления CaC_2 (α_{CaC_2}) на кажущуюся энергию активации имеет вид:

$$E_{\text{каж}} = 350,17 - 23,201 \cdot \alpha_{\text{CaC}_2} \quad (7)$$

Исходя из полученных данных, можно предположить, что период зарождения образования CaC_2 (при $\alpha_{\text{CaC}_2} \rightarrow 0$) составит 350,17 кДж/моль. По мере развития процесса на него оказывают влияние диффузионные процессы, однако наиболее замедленной стадией остается (до $\alpha = 50\%$) собственно карбидообразование.

Литература

- 1 Шевко В.М., Капселямов Б.А. Исследование процесса электротермической переработки фосфогипса // Труды международной научно-практической конференции «Проблемы науки и образования и ус...

- тойчивого социально-экономического развития общества в начале XXI века», посвященной 60-летию ЮКГУ им.М.Ауезова.-Шымкент, 2003.- С. 89-91.
- 2 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я. Электротермическая переработка фосфогипса на карбид кальция // Труды 3-й Украинской научно-технической конференции. 20-23 сентября 2006 г.- Днепропетровск, 2006. –С.155.
 - 3 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я. Получение карбида кальция из фосфогипса //Труды международной научно-практической конференции «М.Ауезов – гений нового времени», посвященной 110-летию М.Ауезова. 15-16 ноября 2007 г. Т.9. –Шымкент, 2007.- С.-122-127.
 - 4 Шевко В.М., Калашников Е.Я., Капсалямов Б.А. Возможность получения СаО при взаимодействии CaSO_4 с H_2 , C , CO , CH_4 // Труды международной научно-практической конференции «Ауезовские чтения-4» и третьей научной конференции Вузов Южного региона. –Шымкент, 2004.- С. 99-103.
 - 5 Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Калашников Е.Я. Термодинамическое моделирование высокотемпературного разложения сульфата кальция // Вестник НАН РК.-№6.-Алматы, 2006. –С.7-10.
 - 6 Капсалямов Б.А. Обоснование требований к химическому составу нетрадиционных видов сырья для производства карбида кальция на основе изучения системы Ca-Si-O-C : дис. ...канд. тех. наук. –Л., 1990.- 218с.
 - 7 Ершов В.А., Данцис Я.Б., Реутович Л.Н. Производство карбида кальция.- Л.: Химия, 1974. – 152с.
 - 8 Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н. Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов. - А-Ата: Наука, 1989. – 211с.
 - 9 Шевко В.М., Медеуов Е.У. Об определении «кажущейся» энергии активации гетерогенных процессов //Наука и образование Южного Казахстана.- 1999.- №8 (15).- С.126-127.

Қорытынды

Мақалада, фосфогипсі бар шихтасынан кальций карбидін алу кезінде кинетикалық заңдылықтары қарастырылған. Зерттеулер 1800°C - 2000°C температура аралығында Тамман пешінде жүргізілген.

Summary

The article presents the results of obtained kinetic regularities via obtaining calcium carbide from the batch, which contains phosphogypsum. The studies are conducted in the interval 1800°C - 2000°C in a furnace of Tamman.