

УДК 669.168

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ  $3\text{CaSO}_4\text{-PbS}$ 

В.М.Шевко, Б.А.Капсалямов, Е.Я.Калашников  
 ЮКГУ им М.Ауезова, г. Шымкент,  
 Казхиминвест, г. Тараз

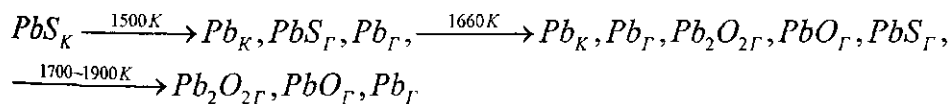
Сульфат кальция принадлежит к сравнительно термически стойкому соединению с температурой разложения  $1400\text{-}1450^\circ\text{C}$  [1-3]. Уменьшить температуру разложения  $\text{CaSO}_4$  можно в присутствии  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeS}$  [4-7]. Имея в виду важность поведения  $\text{CaSO}_4$  при переработке различного полиметаллического сырья, в работах [7-8] рассмотрено взаимодействие  $\text{CaSO}_4$  с  $\text{PbS}$  (с соотношением  $\text{CaSO}_4\text{:PbS} = 1\text{:}1$ ) в условиях быстрого нагрева ( $60$  град/мин) в присутствии кислорода воздуха с определением скорости,  $E_{\text{каж}}$  процесса ( $183$  Кдж/моль) и температуре начала диссоциации ( $1080\text{-}1160^\circ\text{C}$ ). Тем не менее, механизм разложения  $\text{CaSO}_4$  в присутствии  $\text{PbS}$  еще окончательно не ясен. В настоящей работе нами приводятся результаты взаимодействия в системе  $\text{CaSO}_4 - \text{PbS}$  с учетом прогнозируемой реакции:



Исследования проводили (при давлении  $0,2$  МПа) методом термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «Астра», основанного на принципе максимума энтропии [9]. Температурная область исследований составила  $2000$  К.

На рисунке 1 приведена информация о влиянии температуры на степень распределения ( $\alpha$ ) кальция, свинца, серы в системе  $3\text{CaSO}_4 - \text{PbS}$ . (Необходимо отметить, что число соединений и элементов, принимающих участие в реакции, составляет в зависимости от температуры 16:  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbS}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_2$  и  $\text{O}$ ). Как следует из приведенного материала, полный переход  $\text{Ca}$  из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$  и серы в  $\text{SO}_2$  завершается при температуре ( $T$ )  $1800$  К. До  $T = 1300$  К в системе  $3\text{CaSO}_4\text{-PbS}$  отмечается взаимодействие:  $\text{Ca}$  из  $\text{CaSO}_4$  переходит в  $\text{CaO}$  на  $6,2 \cdot 10^{-5}\%$ , а  $\text{Pb}$  из  $\text{PbS}$  в  $\text{Pb}_K$  - на  $8,9\%$ . При  $T = 1400$  К процесс также не имеет большого развития ( $\alpha_{\text{Pb}}$  в  $\text{Pb}_K$  составляет  $8,8 \cdot 10^{-4}\%$ ). Температура 1-ой степени образования  $\text{CaO}$  составляет  $1402,2$  К, а  $\text{Pb}_K$  -  $1401,4$  К.  $\alpha_{\text{Ca}}$  в  $\text{CaO}$  составила  $47,42\%$ . Сера при этой температуре на  $53,22\%$  перешла в  $\text{SO}_2$ ,  $39,54\%$  ее осталось в  $\text{CaSO}_4$  и  $7,25\%$  в газообразном  $\text{PbS}$ .

Механизм поведения свинца в системе довольно сложен. Блочно влияние  $T$  на поведение  $\text{Pb}$  выглядит следующим образом:



Т.е. полное превращение  $\text{Pb}$  сульфида свинца происходит при  $T \geq 1700$  К. Отсутствие в значительных количествах элементной серы свидетельствует, что элементный свинец образуется не за счет разложения  $\text{PbS}$  (таблица 1), а вследствие взаимодействия с  $\text{CaSO}_4$ , продуктом которого является  $\text{SO}_2$  и  $\text{CaO}$ .

Таблица 1 - Влияние температуры ( $T$ ) на степень образования свинца из  $\text{PbS}$  ( $\alpha$ ) при давлении  $0,1$  МПа

$T, \text{K}$	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$\alpha, \%$	0,00009	0,00088	70,223	71,826	17,27	10,526	16,46	23,06

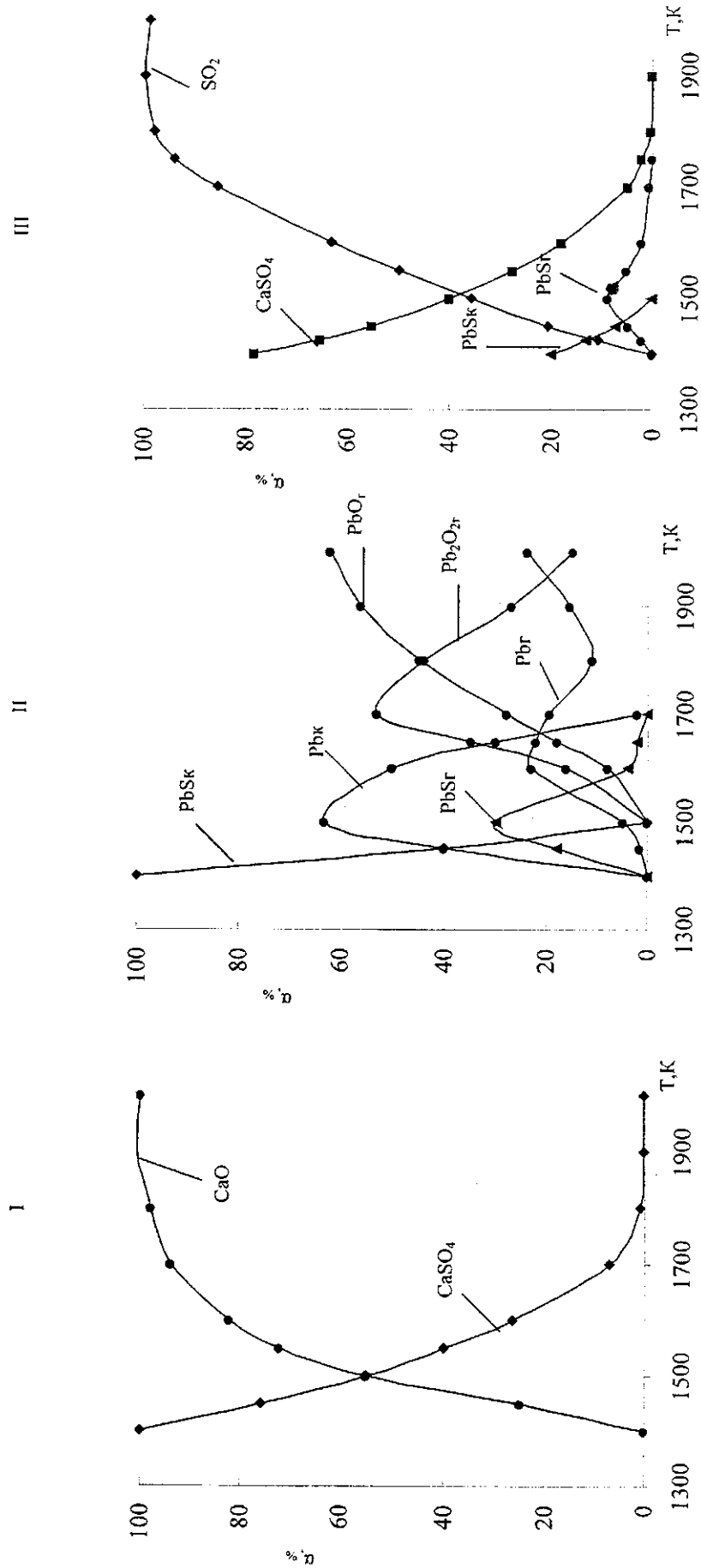
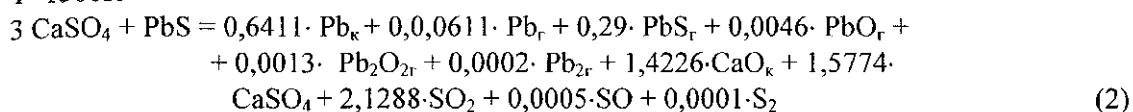


Рисунок 1 - Влияние температуры (Т) на степень распределения (α %) элементов в системе  $3\text{CaSO}_4\text{-PbS}$  при давлении 0,1 МПа

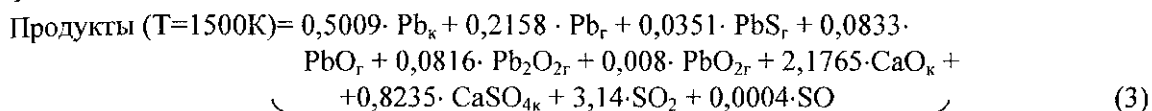
Исходя из полученного распределения элементов, нами были получены химические уравнения, характеризующие различные температурные стадии взаимодействия PbS с CaSO<sub>4</sub>:

T=1500K



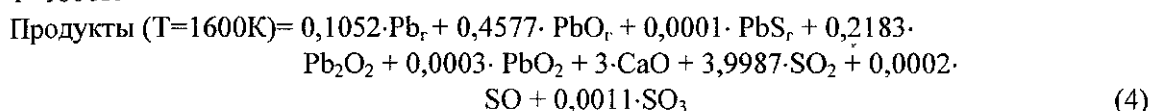
Продукты (T=1500K)

T=1600K



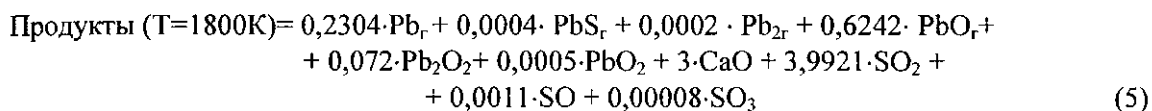
Продукты (T=1600K)

T=1800K



Продукты (T=1800K)

T=2000K



Из приведенных уравнений следует, что взаимодействие в системе 3CaSO<sub>4</sub> – PbS не описывается химическим уравнением (1) в температурном интервале 1500-2000K. По мере увеличения температуры наблюдаются преимущественно следующие формы свинца: PbS 1400K → Pb 1500K → Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1700K → PbO (>1790K). При T=1800K, когда α<sub>Ca</sub> в CaO = 100% свинец на 45,77% находится в виде Pb<sub>r</sub>. При этом газовая фаза содержит, об.% : 82,677 SO<sub>2</sub>; 9,4739 PbO; 2,1798 Pb; 4,5213 Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,0878 SO<sub>3</sub>; 0,0168 SO; 0,0067 PbO<sub>2</sub>; 1,0312 O<sub>2</sub>; 0,0014 Pb<sub>2</sub> и 0,0012O.

Таким образом, на основании проделанной работы можно сделать следующие выводы по взаимодействию 3CaSO<sub>4</sub> – PbS :

- начальное формирование CaO и преобразование PbS в Pb практически происходит одновременно (температура 1% получения CaO = 1402,2K, а Pb<sub>k</sub> -1401,4K);
- при увеличении температуры от 1400 до 2000K свинец не находится в каком-либо одном соединении, он преимущественно представлен следующими соединениями: PbS(1400K) → Pb<sub>k</sub>(1500K) → Pb<sub>2</sub>O<sub>2r</sub>(1700K) → PbO<sub>r</sub>(>1790K);
- температура полного перехода Ca из CaSO<sub>4</sub> в CaO составляет 1800K.

### Литература

- 1 Будников П.П. Гипс.-Л.: АН СССР, 1933. -266 с.
- 2 Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений.-Л.: Химия, 1983.-352 с.
- 3 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.- Л.: Химия, 1977.-376 с.
- 4 Ершов В.А., Кузнецова В.Л., Реутович Л.Н. Электротермическая переработка отходов.- Л.:ЛТИ, 1987.- 84 с.
- 5 Шевко В.М., Капсаямов Б.А., Калашников Е.Я. Термодинамическое моделирование высокотемпературного разложения сульфата кальция // Вестник НАН РК.- 2006.-№6.- С.7-10.
- 6 Шевко В. М., Калашников Е.Я., Капсаямов Б.А. Возможность получения CaO при взаимодействии CaSO<sub>4</sub> с H<sub>2</sub>, C, CO, CH<sub>4</sub> // Труды международной научно-практической конференции «Ауезовские чтения-4» и третьей научной конференции вузов Южного региона.- Шымкент, 2004. –С.99-103.

- 7 Борисов В.М., Березкина А.Г. и др. Кинетика восстановления гипса и фосфогипса // Труды НИУИФ. №243.-1988.-С.47-52.
- 8 Отчет № 01900026842. Исследование динамики стадий глубокого обеднения шлаков с использованием сульфата кальция.-Усть-Каменогорск: ВНИИЦВЕТМЕТ, 1990. -98 с.
- 9 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов.-М.: Наука, 1982. -269с.

#### Қорытынды

Бұл мақалада  $3\text{CaSO}_4\text{-PbS}$  жүйесінде термодинамикалық моделдеу арқылы әрекеттесу нәтижелері келтірілген.  $\text{CaO}$ -ға және  $\text{PbS}$ -тің  $\text{Pb}$ -ға өтудегі термодинамикалық параметрлері анықталды.

#### Summary

Results of thermodynamic modeling of the interaction are stated in article in system  $3\text{CaSO}_4\text{-PbS}$ . The thermodynamic parameters of the shaping  $\text{CaO}$  and transformations  $\text{PbS}$  are Determined in  $\text{Pb}$ .