Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Я. П. БЕРКМАН и С. В. КУШНИР

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТА МАГНИЯ ПРИРОДНЫМ МЕТАНОМ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 V 1955)

Восстановление сернокислого магния представляет интерес главным образом как один из приемов переработки калийных минералов, содержащих в своем составе сульфат магния. Хорошо изучено восстановление сернокислого магния углем ([4–7]). Мало исследован вопрос о применении для этой цели газообразных восстановителей. Из них опробованы окись углерода, водород, сероводород, генераторный и светильный газ, причем относящиеся сюда работы ([5, 6, 8]) имеют преимущественно качественный характер. О восстановлении метаном никаких данных не имеется.

Проведенные нами предварительные опыты показали, что восстановление сернокислого магния природным метаном начинается при 710 ± 10°;

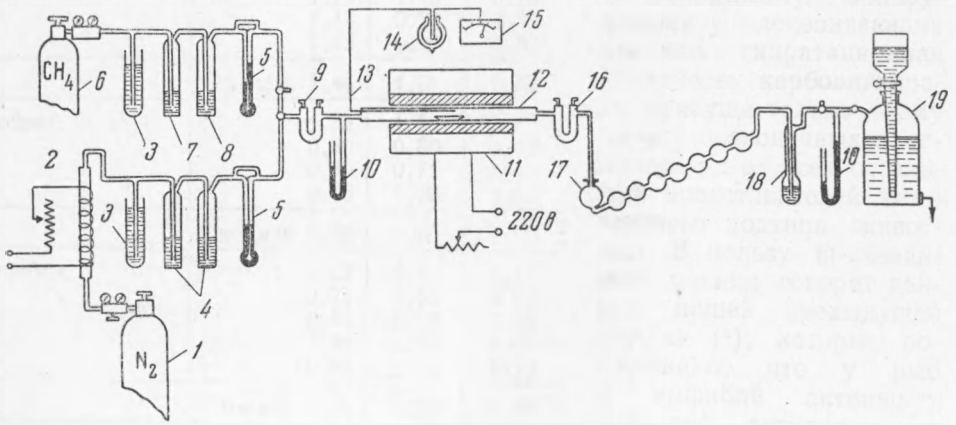


Рис. 1. Схема установки. *1* — баллон с азотом, *2* — трубка с медными стружками, *3* — гидравлические затворы, *4* — промывалка с щелочным раствором пирогаллола, *5* — реометры, *6* — баллон с метаном, *7* — промывалка с концентрированной H_2SO_4, *8* — промывалка с концентрированным КОН, *9* — хлоркальциевая трубка, *10* — манометры, *11* — электрическая печь, *12* — кварцевая трубка ($d = 20$ мм; $l = 450$ мм), *13* — термопара Pt — PtRh, *14* — колба Дьюара, *15* — гальванометр, *16* — фильтр для серы, *17* — шариковый поглотитель с раствором иода, *18* — промывалка с KJ, *19* — газометр-аспиратор

продуктами его являются MgO, SO_2, S_2, H_2S и CS_2. Расход метана для полного восстановления сульфата зависит от скорости пропускания газа. В наших условиях он составлял 1,0—1,5 моля на 1,0 моль сульфата магния.

Количественное изучение реакции проводилось на установке, схема которой показана на рис. 1.

Для опытов использовались:

а) Обезвоженный сульфат магния марки ХЧ, мелкозернистый, с размером зерен 0,2—0,6 мм.

б) Природный (дашавский) газ состава (в %): CH_4 97,83; C_2H_6 0,44; C_3H_8 0,18; C_4H_{10} 0,05; C_5H_{12} и выше 0,11; N_2 1,1.

Навеска обезвоженного сульфата магния (около 1,0 г) в фарфоровой лодочке вводилась в трубку печи, нагретой до соответствующей температуры, где восстанавливалась в токе метана. До начала опыта и после его окончания вся система промывалась чистым азотом.

Таблица 1

Распределение серы (в % от общего колич. серы в исходн. $MgSO_4$)				
SO_2	H_2S	CS_2	S_2	$MgSO_4$
56,1	8,9	3,5	30,6	0,89
59,3	7,9	3,5	28,4	0,90
56,1	11,6	4,0	27,5	0,86

Таблица 2

Т-ра в °С	Распределение серы (в % от общего колич. серы в исходн. $MgSO_4$)				
	SO_2	H_2S	CS_2	S_2	$MgSO_4$
750	34,0	8,7	13,0	42,6	1,71
800	47,6	8,7	9,8	32,8	1,09
850	57,1	9,5	3,6	28,8	0,88
900	66,9	10,3	3,3	19,1	0,70
950	67,3	11,1	2,2	19,1	0,60

Газообразные продукты реакции пропускались через фильтр для серы, шариковый поглотитель с титрованным раствором иода, промывалку с иодистым калием и собирались в газометре-аспираторе над насыщенным раствором хлористого натрия.

Содержание SO_2 и H_2S определялось иодометрически; CS_2 в остаточном газе — сжиганием в токе кислорода и титрованием H_2SO_4, образовавшейся при поглощении сернистого газа раствором перекиси водорода ([3]), свободная сера — по разности.

Изучение влияния температуры производилось в интервале 750—950° при постоянной норме метана (1,5 моля на 1,0 моль $MgSO_4$) и постоянной скорости пропускания. При каждой температуре ставилось три опыта; результаты анализов показывали удовлетворительное совпадение. В качестве примера приведены данные для 850° (см. табл. 1).

Средние из результатов по трем опытам для каждой температуры представлены в табл. 2.

Таблица 3

800°; 1,5 CH_4 : 1$MgSO_4$

Скорость метана мл/мин	Распределение серы в %				
	SO_2	H_2S	CS_2	S_2	$MgSO_4$
5	65,8	1,8	6,0	25,2	1,05
10	47,6	8,7	9,8	32,8	1,09
15	39,7	9,4	18,9	30,0	1,97
20	30,4	13,3	22,4	32,8	3,03

Из табл. 2 видно, что с повышением температуры количество SO_2 увеличивается за счет уменьшения свободной серы и CS_2. Эти изменения показывают, что глубина восстановления сульфата с повышением температуры уменьшается. Эта закономерность может быть истолкована следующим образом. Первичным продуктом восстановления при всех температурах является исключительно (или главным образом) сернистый газ; остальные серусодержащие вещества образуются только в результате вторичной реакции между SO_2 и CH_4. Повышение температуры содействует более полному использованию метана для первичной реакции, что приводит к увеличению концентрации SO_2 в газовой смеси. Соотношение $CH_4 : SO_2$ уменьшается, и вследствие недостатка метана основная масса SO_2, приходящаяся на начальный период процесса, остается невосстановленной. Результатом является резкое снижение доли вторичных продуктов восстановления в общем балансе ([2]).

Отсюда следует, что состав продуктов реакции должен зависеть также

от скорости пропускания газа. Чем быстрее течение газа, тем выше соотношение $CH_4 : SO_2$ во всех стадиях процесса, т. е. тем глубже должно идти восстановление. Опыты, проведенные при температуре 800°, показывают, что количество SO_2 действительно уменьшается, а количество H_2S и CS_2 значительно возрастает с увеличением скорости пропускания газа.

Изменение соотношения между сернистым газом и метаном в газовой смеси осуществляется и само собой при протекании реакции по мере израсходования $MgSO_4$. Поэтому состав продуктов восстановления по стадиям должен изменяться. Для выяснения этих различий были поставлены

Таблица 4

800°; 10 мл/мин

Распределение серы в %							
I стадия				II стадия			
% восст.	SO_2	S_2	H_2S+CS_2	% восст.	SO_2	S_2	H_2S+CS_2
47,3	29,4	9,1	8,8	51,6	18,2	23,7	9,7
61,9	38,1	13,6	10,2	37,0	9,4	19,2	8,4
76,7	46,2	19,2	11,3	22,2	1,4	13,6	7,2

опыты с неполным восстановлением. Реакция обрывалась через некоторое время от начала, и производился анализ состава продуктов восстановления первой (начальной) стадии. Состав продуктов второй (конечной) стадии устанавливался по разности из данных для полного восстановления (табл. 2) и данных для начальной стадии. Результаты приведены в табл. 4.

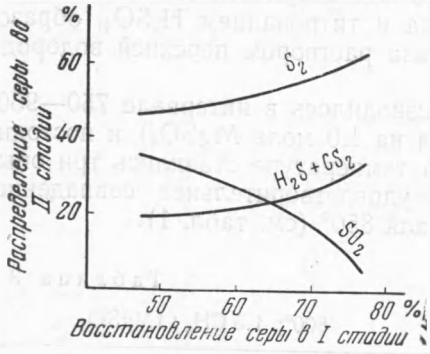


Рис. 2. Абсцисса —% восстановления в I стадии; ордината — распределение серы во II стадии в %

Чем длиннее первая стадия, т. е. чем меньший процент восстановления остается для конечной стадии, тем глубже уровень восстановления в этой стадии (меньше содержание SO_2 и больше содержание S_2, H_2S и CS_2). Это видно на рис. 2, где распределение серы между отдельными продуктами для конечной стадии дано в процентах от общего количества серы, восстановления в этой стадии.

Все рассмотренные данные согласуются между собой в том отношении, что основная первичная реакция между сульфатом магния и метаном должна протекать по уравнению:

$$4MgSO_4 + CH_4 = 4MgO + 4SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Проведенные нами термодинамические расчеты для семи различных вариантов реакции восстановления подтверждают вероятность реакции по указанному уравнению. Изменение свободной энергии для нее составляет:

$$\Delta Z_{298} = 90{,}93; \qquad \Delta Z_{1000} = -95{,}16.$$

Таким образом, при помощи природного газа можно осуществить восстановление сульфата магния до окиси практически полностью при температурах 750—950°, причем в зависимости от условий протекания (ско-

рость, температура) процесс можно вести с преимущественным получением либо сернистого газа, либо продуктов более глубокого восстановления: серы, сероуглерода, сероводорода.

Львовский политехнический
институт

Поступило
18 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Лепешов, Калийные соли Волга — Эмбы и Прикарпатья, Изд. АН СССР, 1946. [2] Н. Ф. Юшкевич, В. А. Каржавин, А. В. Авдеева, ЖПХ, № 2, 33 (1934). [3] А. А. Ильинский, Л. М. Конторович, Заб. лаб., 13, № 1, 29 (1947). [4] H. Precht, Kali, 9, 295 (1915). [5] W. Althammer, Kali, 18, 112 (1924). [6] J. Zawadzki, J. Konarzewski et al. Roczn. chemji, 6, 120, 236 (1926). [7] A. Beerwald, Zs. anorg. Chem., 261, 52—62, Febr. (1950). [8] Chem. Zbl., I, 3384 (1937); II, 1247 (1937); II, 3297 (1938); DRP 642031.