

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.936 + 631.85

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Р. С. ЕДОЯН, Л. И. АРУТЮНЯН
и Э. С. ОГАНЕСЯН

Проведено исследование физико-химических свойств фосфогипса для обоснования процесса сушки его в полупромышленных условиях. Определены удельные и насыпные веса, получены термограммы, инфракрасные спектры и кривые гидратации и дегидратации, а также проведено кристаллооптическое исследование продуктов, высушенных при различных температурах.

В литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию термического обезвоживания природного гипса и фосфогипса. Однако, некоторые важные физико-химические свойства (температура обезвоживания и полиморфного превращения, размер частиц) несколько различны для гипса различных месторождений, в связи с чем возникла необходимость проведения лабораторных исследований для изучения влияния температуры на дегидратацию фосфогипса Воскресенского химкомбината и уточнения его свойств, необходимого для обоснования процесса сушки в полупромышленных условиях.

Экспериментальная часть

Исходным материалом был фосфогипс, полученный из Воскресенского химкомбината. Химический анализ усредненной пробы показал содержание 64,75% CaSO_4 , 30,9% воды и 4,35% примесей; содержание фосфора равно примерно 0,3%. Кристаллооптический анализ показал, что продукт содержит посторонние включения черного цвета (по всей вероятности уголь). Размер кристаллов колеблется от 15 до 200 μ , при среднем значении 100 μ . Средний коэффициент преломления составлял 1,5260.

Гипс был предварительно высушен в муфельной печи, при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 800°C. Образцы выдерживались до постоянного веса в течение двух часов, однако, даже при такой длительной выдержке равновесие не устанавливалось: так, при 800° в гипсе остается еще 0,25% H_2O . Кристаллооптический анализ пока-

зал, что средний коэффициент преломления $N_{\text{ср.}}$ возрастает с уменьшением содержания воды и достигает величины 2.5680; средний размер кристаллов также возрастает до 175 μ .

Термографическое исследование фосфогипса. Термографическому исследованию подвергались как исходный фосфогипс, так и продукты сушки при различных температурах. Термограммы (рис. 1)

были получены на пирометре Курнакова; применялась платина—платинородиевая термопара.

Термограмма исходного гипса содержит два эндотермических эффекта при 130° и 190°, и один экзотермический эффект при 565°.

Термограмма высушенного при 100° фосфогипса содержит аналогичные термические эффекты при 130, 200 и 575°, термограмма образца, высушенного при 200° содержит уже два эффекта при 210° и 573°, термограмма образца, высушенного при 400°—слабый эндотермический эффект при 210° и экзотермический эффект при 572°, термограмма образца высушенного при 500°—очень слабый эффект при 200° и экзотермический эффект при 570°, термограмма образца, высушенного при 600° не содержит эффектов.

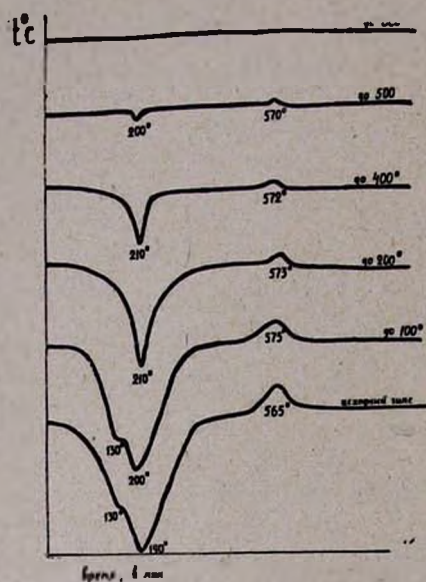


Рис. 1. Термограммы фосфогипса, высушенного при различных температурах.

Из термограмм образцов, высушенных при различных температурах, видно, что при температуре сушки равновесие не достигается, даже при высоких температурах (400 и 500°), сохраняется эндотермический эффект при 190°, свидетельствующий, что процесс сушки не достиг равновесных условий. Эндотермический эффект при 130° вызван разложением двуводного гипса; при 200° происходит разложение полуводного гипса. Эндотермический эффект при 575° вызван полиморфным превращением, обусловленным переходом растворимого фосфогипса в нерастворимое состояние.

Изобарическое обезвоживание фосфогипса на кварцевых весах. Исходный фосфогипс был помещен в чашечку видоизмененных кварцевых весов Мак-Бена и нагрет при помощи трубчатой печи от 20 до 500°, причем в интервале 20—200° повышение температуры осуществлялось через 10°, а в интервале 200—500° — через 50°С. Повышение температуры осуществлялось после достижения равновесия. Изменение в весе образца фиксировалось при помощи катетометра типа КМ-6. Для сушки фосфогипса в равновесных условиях через

веса пропускался воздух в количестве 1,5 л/час, насыщенный водой при 20°. Как видно из экспериментальных данных (рис. 2), равновесный процесс обезвоживания идет ступенчато; так, до 50° содержание воды в продукте уменьшается примерно до 60% (от общего ее содержания). С 50 до 100° обезвоживания фосфогипса не происходит, с 100 до 130° происходит второе удаление (потеря 1,5 молей) воды, а практически окончательное обезвоживание происходит при 500° (в соли остается около 0,1% воды от исходного содержания). Таким образом, данные изобарического обезвоживания на кварцевых весах хорошо подтверждают результаты термографических исследований.

Удельный и насыпной веса фосфогипса. Удельные веса фосфогипса, высушенного при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 800° определялись пикнометрическим способом при температуре 20°, в среде бензола. Как видно из полученных данных (табл. 1), с уменьшением содержания воды происходит повышение удельного веса с 2,27 до 3,176. Следует отметить, что удельный вес исходного продукта несколько выше, чем продукта, полученного после сушки при 100°; здесь, по всей вероятности сказывается наличие избыточной воды.

Таблица 1
Удельный и насыпной вес
фосфогипса, определенные при 20°

Температура, °С	Удельный вес	Насыпной вес
20	2,27	0,356
100	2,219	0,291
200	2,469	0,334
300	2,620	0,353
400	2,820	0,366
500	2,961	0,372
600	3,140	0,378
800	3,176	0,406

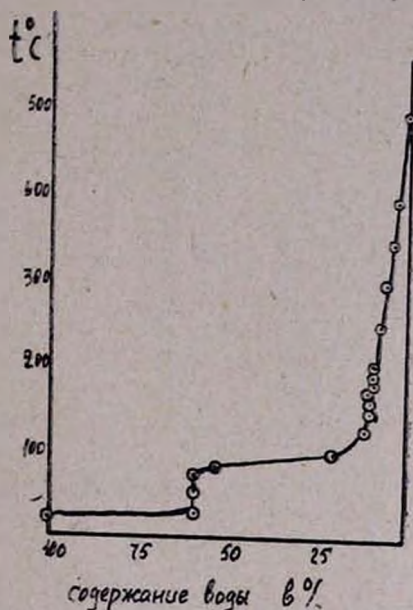


Рис. 2. Данные изобарического обезвоживания фосфогипса на кварцевых весах.

Насыпной вес с изменением содержания воды в фосфогипсе меняется аналогично.

Инфракрасные спектры фосфогипса. Были изучены ИК-спектры поглощения исходного фосфогипса и продуктов сушки при различных температурах (рис. 3). Для исследования были приготовлены взвеси гипса в вазелиновом масле. Запись производилась на инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 в диапазоне от 5000 см^{-1} до 650 см^{-1} с помощью сменных призм. Спектры поглощения сульфата характеризуются присутствием широ-

кой полосы в области $1250-1200\text{ см}^{-1}$ и второй, менее интенсивной в области $666-625\text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения сырого фосфогипса характеризуются полосами поглощения в области 638, 652, 1110, 1591, 1654, 2104 и 3289 см^{-1} , из которых первые четыре можно отнести к

колебаниям тетраэдрического иона, следующие две относятся к деформационным колебаниям воды, а полоса поглощения в области 3289 см^{-1} вызвана валентными колебаниями воды.

Надо отметить, что в спектрах кристаллогидратов, в которых вода сохраняет свою химическую индивидуальность, обычно проявляются полосы поглощения, соответствующие собственным колебаниям воды.

В спектре гипса, высушенного при температуре 100° , видны полосы поглощения, относящиеся к тетраэдрическому иону (3638 и 1123 см^{-1}), а также частоты, относящиеся к валентным колебаниям воды (3324 см^{-1}), а деформационные колебания (1640 см^{-1}), уже исче-

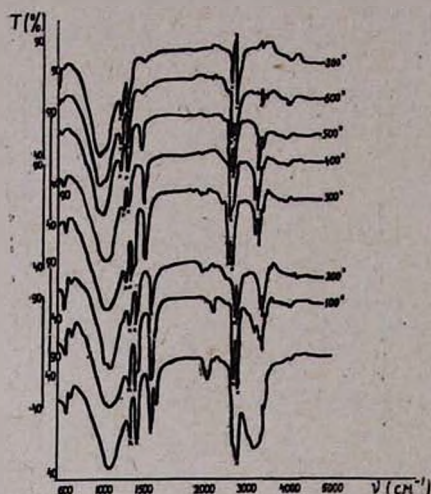


Рис. 3. ИК-спектры фосфогипса, высушенного при различных температурах.

зают, что, возможно, указывает на наличие короткой сильной водородной связи воды. Образцы гипса, высушенные при 200 , 300 , 400 и 500° , сходны между собой. Они характеризуются колебаниями, относящимися к тетраэдрическому иону SO_4 и наличием деформационных колебаний воды (1586 см^{-1}). Спектры гипса, высушенного при температуре 600 и 800° , аналогичны между собой. В них уже отсутствуют полосы деформационного колебания воды и остаются колебания, присущие тетраэдру.

Спектры фосфогипса, высушенного при различных температурах, содержат полосы поглощения при $2027-2104\text{ см}^2$, принадлежащие по всей вероятности, примесям, возможно, фосфорным соединениям. Характерно, что с уменьшением содержания воды эти полосы усиливаются.

Гидратация продуктов сушки фосфогипса. Для изучения процесса гидратации фосфогипса, исходный продукт был высушен в печи при температурах 100 , 200 , 300 , 400 , 500 , 600 и 800° в течение 2 часов. Полученный при различных температурах сушки фосфогипс был помещен в эксикаторы, содержащие: первый—воду, второй— 10% -ную серную кислоту, которая создала относительную влажность, равную— $95,6\%$, третий— 25% -ную серную кислоту, (относительная влажность $82,5\%$), четвертый— 35% -ную серную кислоту, содержащую $66,2\%$ относительной влажности, пятый— 40% -ную серную кислоту, дающую $55,6\%$ относительной влажности и, наконец шестой— 50% -ную

серную кислоту, дающую 34,5% относительной влажности. В каждый эксикатор помещалось семь тиглей, содержащих фосфогипс, высушенный при различных температурах; образцы выдерживались в течении 20 дней, причем в первые дни производились каждодневные взвешива-

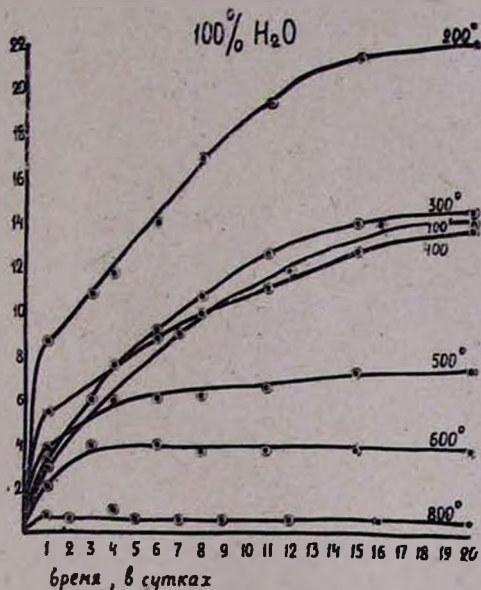


Рис. 4. Данные по гидратации фосфогипса при 100%-ной относительной влажности.

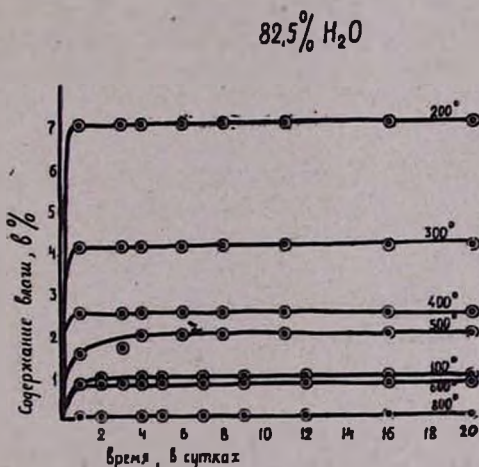


Рис. 5. Данные по гидратации фосфогипса при 82,5%-ной относительной влажности.

ния, а последующие взвешивания—через несколько дней. Гидратация фосфогипса, происходила в разной степени. Максимальной способностью поглощать воду обладает фосфогипс, высушенный при 200°. Фосфогипс, высушенный при 600 и 800°, практически не поглощает воду.

Количество поглощенной воды закономерно уменьшается с повышением температуры сушки (начиная с 300°). Наибольшее количество воды поглощается при относительной влажности воздуха 100 и $95,6^{\circ}$ (рис. 4). В первом случае поглощение воды идет до содержания ее выше 22° , т. е. превышает количество, отвечающее содержанию двух молекул ($\sim 20^{\circ}$). Характерным для случаев с $82,5^{\circ}$ -ной (рис. 5) и меньшей относительной влажностью является то, что гидратация заканчивается в течение 24 часов, и дальнейшая выдержка практически не изменяет веса.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 23 IX 1966

ՅՈՍՅՈԳԻՊՍԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Դ. ԴԱԼՍՅԱՆ, Ռ. Ս. ԵԴՈՅՆ, Լ. Ի. ԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ
Ե Է. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կիսագործարանային եղանակով ֆոսֆոգիպսի չորացման պրոցեսը հիմնավորելու նպատակով ուսումնասիրված են նրա ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները:

Որոշված են թերմոգրամները, տեսակարար կշիռները, բյուրեղա-օպտիկական տվյալները, ինֆրակարմիր սպեկտրները. ստացվել են հիդրատացման և ջրազրկման կորերը: