

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.47+691.55

ИНТЕНСИВНАЯ СУШКА ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ
ДВУВОДНОГО ГИПСА

IV. КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

С. С. КАРАХАНЫАН, Г. О. ГРИГОРЯН и Л. Г. БАГИНОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 9 VIII 1971

Изучена кинетика дегидратации фосфогипса термоаналитическим методом. Из данных кривых дериватограммы определены величина энергии активации, константы скорости и порядок реакции.

Для сопоставления полученных результатов проведена аналогичная обработка известных данных для природного гипса.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 12.

Ранее нами сообщалось о результатах изучения процесса гидратации и дегидратации фосфогипса [1], а также равновесия в этой системе [2].

С целью разработки технологии интенсивной сушки фосфогипса с получением дигидрата сульфата кальция с влажностью 8—12% [3], в настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики дегидратации фосфогипса, проведенного термоаналитическим методом [4], имеющим по сравнению с известным изотермическим [5] ряд преимуществ: он позволяет производить непрерывное измерение изменения веса и температуры, и подсчитать из одной экспериментальной кривой скорость, порядок и энергию активации реакции.

Известно много работ и методов изучения кинетики и механизма дегидратации природного гипса [4, 6, 7, 8]. Так, Мчедлов-Петросян [6, 7] термографическим методом установил существование пяти модификаций сульфата кальция и подсчитал зависимость свободной энергии от температуры для реакции дегидратации и гидратации гипса. Термографическим и поляризационным методом изучен механизм термического разложения гипса [9]. Термогравиметрическое [10] изучение реакции дегидратации природного гипса показало, что снятием термограммы обезвоживания гипса в атмосфере водяного пара двухступенчатое превращение гипса становится хорошо различимым. При изучении кинетики и механизма дегидратации природного и осажденного гипса изомет-

рически-гравитационным методом [5] установлено, что процесс протекает в две стадии в кинетической области.

Однако нам не известны работы, касающиеся изучения кинетики и механизма процесса дегидратации фосфогипса.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с представительной пробой, полученной из Воскресенского химического комбината [11] и с природным кристаллическим гипсом состава 100% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фосфогипс предварительно высушивался при 36° до постоянного веса, затем с подготовленных образцов снимались дериватограммы на аппарате системы Паулик-Паулик-Эрден. Нагревание навесок производилось от комнатной температуры до 900° со скоростью нагрева $4,5 \text{ град/мин}$, при атмосферном давлении. Результаты обработки кривых дериватограммы приводятся в таблицах 1 и 2.

Таблица 1
Зависимость изменения веса фосфогипса от времени и температуры

Потеря веса за время t , мг	Время, мин	$\frac{dW}{dt}$	$-\Delta \lg \frac{dW}{dt}$	W	$\Delta \lg W$	$\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W}$	$\frac{(\Delta T)^{-1}}{\Delta \lg W}$	$T, ^\circ\text{K}$
1,2	4,34	0,278		48,8				377,0
2,3	6,51	0,354	0,241	47,7	0,0229	11,000	1,850	383,0
4,6	8,68	0,529	0,373	45,4	0,0490	7,500	1,350	393,0
8,2	10,85	0,754	0,350	41,8	0,0820	4,250	0,730	402,5
14,0	13,02	1,070	0,350	36,0	0,1490	2,320	0,405	412,5
22,8	15,19	1,500	0,335	27,2	0,2780	1,200	0,220	420,0
32,0	17,36	1,840	0,203	18,0	0,4070	0,495	0,092	428,0
42,0	19,53	2,150	0,155	8,0	0,7600	0,202	0,040	433,0
50,0	21,70	2,300	0,064	0,0	1,0000	0,064	0,037	439,0

Примечание. Вычисление проведено для первого этапа реакции. Исходная навеска — 333,8 мг.

Процесс обезвоживания фосфогипса описывается уравнением

$$\frac{dW}{dt} = KW_r, \quad (1)$$

где $W_r = W_{\text{ос.}} - W$, $W_{\text{ос.}}$ — общее количество связанной воды, мг, W — потеря влаги за время t , мг; n — порядок реакции.

Уравнение (1) можно переписать:

$$Ze^{-\frac{E}{RT}} = \frac{dW/dt}{W_r^n} \quad (2)$$

E — энергия активации, Z — предэкспоненциальный множитель.

После логарифмирования и дифференцирования W и T по $\frac{dW}{dt}$ уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \frac{dW}{dt} - n \ln W_r. \quad (3)$$

После интегрирования и преобразования уравнение (3) примет вид:

$$\frac{E \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{2,3 \Delta \lg W_r} = \frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W_r} - n. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что из графической зависимости, построенной в координатах $\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg W_r}$, $\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W_r}$ можно определить порядок реакции и значение энергии активации. Для этого достаточно отсчитать из дериватограммы потерю влаги по времени $\left(\frac{dW}{dt} \right)$ в миллиграммах, в определенных интервалах температур.

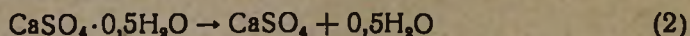
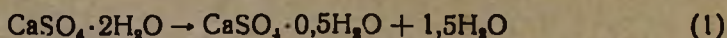
Таблица 2

Зависимость изменения веса природного гипса от времени и температуры

Потеря веса за время t , мг	Время, мин	$\frac{dW}{dt}$	$-\Delta \lg \frac{dW}{dt}$	W	$\Delta \lg W$	$\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W}$	$T, ^\circ K$	$\frac{(\Delta T)^{-1}}{\Delta \lg W}$
0,5	1	0,500	0,0953	80,5	0,00747	12,750	373	9,400
1,1	2	0,550	0,2390	79,9	0,01195	16,250	383	2,270
2,1	3	0,699	0,3550	78,9	0,02440	14,500	387	1,870
4,0	4	1,000	0,3750	77,0	0,04380	8,530	394	1,080
7,3	5	1,460	0,250	73,7	0,05570	4,450	401	0,660
11,3	6	1,883	0,1970	69,7	0,06970	2,860	407	0,510
16,0	7	2,285	0,1850	65,0	0,09670	1,910	413	0,347
22,0	8	2,750	0,1570	59,0	0,12600	1,240	419	0,204
29,0	9	3,220	0,1650	52,0	0,18900	0,873	428	0,102
38,0	10	3,800	0,1390	43,0	0,26300	0,530	433	0,059
48,0	11	4,370	0,1000	33,0	0,35700	0,280	437	0,059
58,0	12	4,830	0,0790	23,0	0,43500	0,184	444	0,092
68,0	13	5,230	0,0500	13,0	1,03000	0,048	452	0,030
77,0	14,5	5,500		4,0			458	

Примечание: Исходная навеска — 0,5295 г.

Для подсчета кинетических параметров кривые потери веса разделены по этапам реакции (1) и (2) с учетом эндотермических эффектов в фосфогипсе и гипсе, соответственно, при 157 и 195, 180 и 210° и максимумов на кривой скорости изменения веса.



Подсчет переменных из уравнения (4) произведен, начиная со 100° , что исключает индукционный период, характерный для процессов с нарастающей температурой [12]. Результаты подсчетов представ-

лены в таблицах 1 и 2. Зависимость $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg W}$ от $\frac{\Delta \lg\left(-\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \lg W}$ приводится на рисунке 3. Полученные точки хорошо ложатся на прямые, что указывает на применимость уравнения (4) для описания кинетики реакции (1).

Энергии активации дегидратации фосфогипса и природного гипса для реакции (1), вычисленные из наклона прямых, соответственно равны 28,6 и 33,2 ккал/моль, а порядок реакции 0,60 и 0,66. Для природного гипса энергия активации по данным [9] составляет 31,9 ккал/моль, а порядок реакции 0,61.

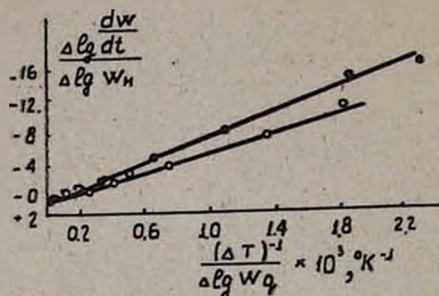


Рис. 1. Кинетика дегидратации: 1—фосфогипса, 2—природного гипса.

Таблица 3

$T, ^\circ\text{K}$	K	Уд. скорость, мг/моль·мин
377,0	0,0169	0,0305
383,0	0,0120	0,0271
393,0	0,0337	0,0587
402,5	0,0556	0,0923
412,0	0,0979	0,1495
420,0	0,1747	0,2250
428,0	0,2276	0,2350
433,0	0,4238	0,2560

Таким образом, энергия активации дегидратации фосфогипса на 4,6 ккал/моль меньше, чем у природного гипса, что, очевидно, вызвано наличием дефектов кристаллической решетки [11] в фосфогипсе. Снижение температуры дегидратации фосфогипса на $10\text{--}15^\circ$ по сравнению с природным гипсом объясняется адсорбцией примесей, содержащихся в фосфогипсе до 7,5%.

Используя величины энергии активации и порядка реакции, подсчитаны константы скорости реакции (K) из зависимости

$$\lg k = \lg\left(-\frac{dW}{dt}\right) - n \lg W. \quad (5)$$

Значения W и $\frac{dW}{dt}$ при разных температурах взяты из таблицы 1.

Значения (K), в зависимости от (T), приводятся в таблице 3.

Полученные данные показывают (табл. 3), что константа скорости дегидратации фосфогипса с возрастанием температуры увеличивается, что указывает на протекание реакции в кинетической области.

ՀՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎ ՉՈՐԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

IV. ՀՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԴԵՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Թերմոանալիտիկ եղանակով ուսումնասիրված է ֆոսֆոգիպսի դեհիդրատացման պրոցեսի կինետիկան, Դեհիդրատացրամի տվյալների մաթեմատիկական մշակումով ցույց է տրված, որ մինչև կես ջրանոց գիպսի դեհիդրատացման ակտիվացման էներգիան կազմում է 28,6 կկալ/մոլ, իսկ ռեակցիայի կարգը՝ 0,60, բնական գիպսի համապատասխանաբար 33,2 և 0,66-ի դեմաց, Ստացված տվյալների հիման վրա գտնված է ռեակցիայի արագության հաստատունի և ջերմաստիճանի միջև եղած կապը:

GYPSUM DIHYDRATE PRODUCTION BY INTENSIVE DRYING OF PHOSPHOGYPSUM

IV. KINETICS OF PHOSPHOGYPSUM DEHYDRATION

S. S. KARAKHANIAN, G. H. GRIGORIAN and L. G. BAGINOVA

S u m m a r y

The dehydration kinetics of phosphogypsum has been studied by thermoanalytical method. From the derivative curves the activation energy, reaction rate constants and order of the reaction have been determined. With the purpous of checking the results an analogous treatment of known data for natural gypsum has been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարահանյան, Լ. Գ. Բագինովա, *Արմ. քիմ.* 22, 365 (1969).
2. Լ. Գ. Բագինովա, Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 25, 168 (1972).
3. Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարահանյան, Լ. Գ. Բագինովա, *Ավտ. ժ.* № 246630, *էլ.* 80 Վ, 6/01 (1969).
4. E. S. Freeman, B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
5. Гетерогенные химические реакции, под ред. М. М. Павлюченко и Е. А. Продан, *Наука и техника*, Минск, 1969, стр. 171—184.
6. O. P. Mtschedlow-Petrosian, *Silikattechnik*, 9, 12, 556 (1958).

7. О. П. Мчедлов-Петросян, Н. А. Левчук, Применение термографии для изучения процессов при гидравлическом затвердевании минеральных связывающих веществ, Тр. II совещ. по термографии, Казань (1957).
8. П. П. Будников, Л. А. Шукарева, ЖПХ, 9, 189 (1936).
9. H. Klauss, Silikattechnik, 20, 232 (1969).
10. C. J. Keattch, J. Appl. Chem., № 1, 27 (1967).
11. А. Н. Стеханов, Е. А. Попова, Оптика и спектроскопия, 25, 278 (1968).
12. Г. М. Жаброва, В. А. Гордеева, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 566 (1969).