

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ДИССОЦИИИ СУЛЬФАТА
 КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИИ
 КВАРЦЕВОГО ПЕСКА и УГЛЕРОДА

Э. М. МАКАРЯН, Е. М. ХЕЧУМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1978

Проведено термодинамическое исследование влияния добавок кварцевого песка и углерода на процесс термической диссоциации сульфата кальция.

В интервале температур от 300—2000°K вычислены величины изменения изобарно-изотермического потенциала, логарифма константы равновесия и логарифма давления диссоциации, а также давления выделяемого сернистого газа при изучаемых процессах.

Установлено, что добавки кварцевого песка и углерода значительно снижают температуру термической диссоциации сульфата кальция и что наиболее благоприятным для этого процесса является соотношение $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{C} = 2 : 2 : 1$.

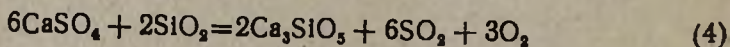
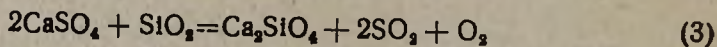
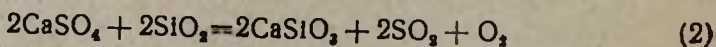
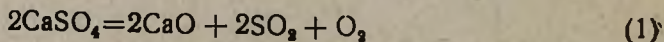
Рис. 4, табл. 3, библиографических ссылок 10.

Реакции образования силикатов кальция с различным содержанием окиси кальция, CaO-содержащего компонента или углекислого кальция известны [1, 2].

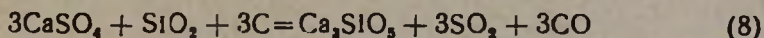
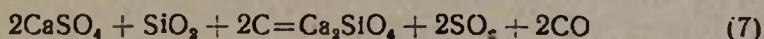
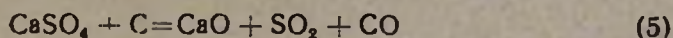
Термодинамика процессов синтеза силикатов кальция, где в качестве CaO-содержащего вещества используется сульфат кальция, мало изучена и имеющиеся данные являются результатами приближенных расчетов [3]. Исследование этих процессов является неотложной задачей в связи с утилизацией и использованием гипсовых отходов производства фосфорной кислоты [4, 5].

В данной работе методом термодинамического анализа исследовано влияние добавок кварцевого песка и углерода на процесс диссоциации сульфата кальция. С этой целью исследованы три группы реакций.

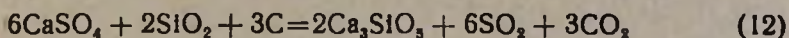
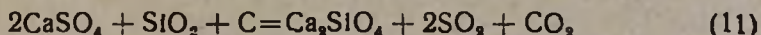
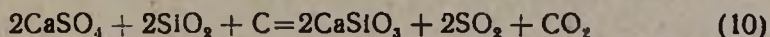
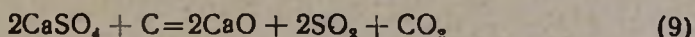
1—без участия углерода:



2—с участием углерода, окисляющегося до окиси углерода:



3—с участием углерода, окисляющегося до двуокиси углерода:



В интервале 300—2000°K через каждые 25° для данных реакций (1—12) на электронно-вычислительной машине «Наири-2» рассчитаны величины изменения изобарно-изотермического потенциала, логарифма константы равновесия, логарифма давления диссоциации и величина давления диссоциации, а в интервале $\Delta T = 600^\circ$ через каждые 10°—величины давления сернистого ангидрида и повторно давления диссоциации и логарифма давления диссоциации.

Расчеты величин изменения изобарно-изотермического потенциала реакций и логарифма константы равновесия проводились по методу Темкина-Шварцмана [6, 7].

$$\Delta Z_{T, \text{реак}}^0 = \Delta H_{298, \text{реак}}^0 - \Delta S_{298, \text{реак}}^0 \cdot T - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_{-2}) \quad (13)$$

$$K_p = (-\Delta Z_{T, \text{реак}}^0)/4,57T \quad (14)$$

где M_0 , M_1 , M_{-2} —коэффициенты уравнения Темкина-Шварцмана, зависящие только от температуры. Их математическое выражение следующее [7]:

$$M_0 = \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1 \quad (15)$$

$$M_1 = (T - 298,15)^2/2T \quad (16)$$

$$M_{-2} = 0,5 \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (18)$$

Логарифм давления диссоциации, давление диссоциации и давление сернистого газа рассчитывали исходя из закона действия масс [8], согласно которому, для реакций (1—12) константа равновесия выражается уравнением

$$K_p = P_1^n \cdot P_2^m \quad (18)$$

где P_1 —давление сернистого газа, P_2 —давление или окиси углерода, или двуокиси углерода, или кислорода; n —коэффициент при сернистом ангидриде, m —или при окиси углерода, или двуокиси углерода, или кислороде в реакциях (1—12). Если в уравнение (18) подставить значения P_1 и P_2 , выраженные через давление диссоциации, и преобразовать его, то получим:

$$K_p = P_{\text{дисс}}^{n+m} \cdot M \quad (19)$$

где

$$M = n^n \cdot m^m \cdot (n + m)^{-(n+m)} \quad (20)$$

Из (19) легко получить выражение для логарифма давления диссоциации:

$$\lg P_{\text{дисс}} = \frac{\lg K_p}{n + m} - \frac{\lg M}{n + m} \lg 760 \quad (21)$$

где $P_{\text{дисс}}$ — давление, мм рт. ст.

Давление диссоциации и давление сернистого газа вычисляли по формулам

$$P_{\text{дисс}} = \exp [2,3 \lg P_{\text{дисс}}], \quad (22)$$

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{дисс}} \cdot \frac{n}{n + m} \quad (23)$$

Исходные термодинамические параметры всех компонентов исследуемых реакций представлены в табл. 1.

Исходные термодинамические параметры

Таблица 1

Вещество	ΔH_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , кал/моль·°К	$C_p = a + bT + c/T^2$, кал/моль·°К ⁻¹			Литература
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$\text{CaSO}_{4\text{ТВ}}$	342,40	25,50	16,78	23,60	—	[9]
$\text{SiO}_{2\text{ТВ}}$	205,40	10,20	14,40	2,04	—	[10]
$\text{C}_{\text{ТВ}}$	0	1,36	4,10	1,02	— 2,10	[9]
$\text{CaSiO}_{3\text{ТВ}}$	377,10	20,90	25,85	3,94	— 5,65	[10]
$\text{Ca}_2\text{SiO}_{4\text{ТВ}}$	539,40	30,50	27,16	16,60	—	[10]
$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5\text{ТВ}}$	688,10	40,30	49,85	8,62	— 10,15	[10]
$\text{SO}_{2\text{ГАЗ}}$	70,96	59,30	10,17	3,0	— 1,355	[9]
$\text{CO}_{\text{ГАЗ}}$	26,41	47,18	6,79	0,98	— 0,11	[9]
$\text{CO}_{2\text{ГАЗ}}$	94,05	51,06	10,55	2,16	— 2,04	[9]
$\text{O}_{2\text{ГАЗ}}$	0	49,00	7,52	0,81	— 0,90	[9]

Для исследуемых реакций на основе исходных термодинамических данных предварительно определялись изменения энтальпий, энтропий и коэффициентов уравнения $C = f(T) - a, b, c'$, представленные в

табл. 2, где указаны также интервалы температур, в которых проводилось более подробное исследование. Данные, приведенные в табл. 2, являлись отправными для выполнения всех термодинамических расчетов, представленных на рис. 1—4. Номера кривых на рисунках соответствуют номерам исследуемых реакций.

Таблица 2

Величины термодинамических параметров реакции

№ реакции	ΔH_{298}^0 реакц., ккал/моль	ΔS_{290}^0 реакц., кал/моль·г	$C_p = a + bT - c/T^2$, кал/моль·г			$\frac{M}{n+m}$	$\frac{n}{n+m}$	$\frac{m}{n+m}$	$\frac{m}{n}$	Интервал T, °K
			Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c' \cdot 10^{-5}$					
1	239,28	135,60	18,02	-38,23	-6,92	-0,2764	0,667	3	2	1300—1900
2	199,48	138,00	17,20	-35,78	-14,90					1000—1600
3	208,88	136,90	7,06	-25,83	-3,60					1000—1600
4	663,24	410,00	53,80	-108,01	-31,10					1100—1700
5	93,23	89,12	7,94	-19,56	-1,02	-0,3010	0,500	2	1	600—1200
6	73,33	90,32	7,53	-18,74	-5,01					450—1050
7	156,06	179,54	7,92	-26,72	-1,28					450—1050
8	252,39	268,96	23,67	-55,34	-8,23					500—1100
9	145,23	136,30	16,95	-37,90	-5,96	-0,2764	0,667	3	2	600—1200
10	105,43	138,70	16,13	-36,28	-13,94					400—1000
11	114,83	137,60	5,99	-25,50	-2,64					400—1000
12	381,09	412,10	50,59	-107,02	-28,22					450—1050

Как видно из табл. 2, при 298°K все исследуемые реакции эндотермичны. Эта закономерность сохраняется и при более высоких температурах (рис. 1 и 2).

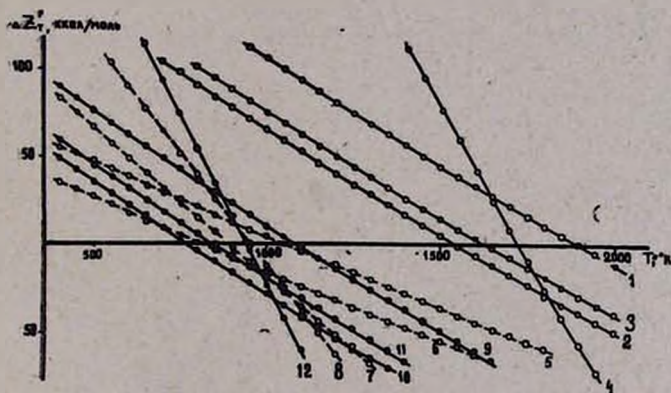


Рис. 1. Зависимость величины изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры для реакций (1—12).

Реакции (1—4), в которых не принимает участия углерод, термодинамически маловероятны до 1550°K. Для этой группы реакций наблюдается значительное положительное влияние добавок окиси кремния на процесс термической диссоциации сульфата кальция.

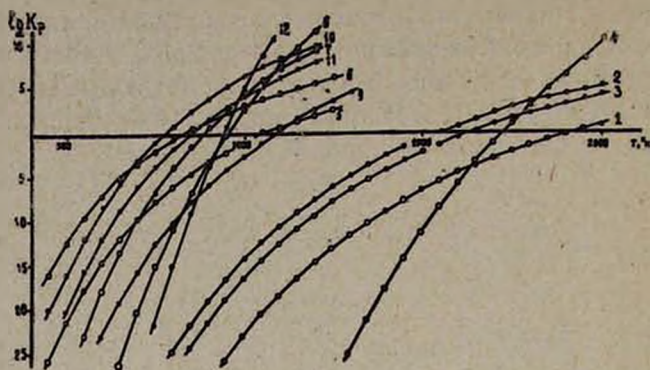


Рис. 2. Зависимость значений логарифмов констант равновесия от температуры для реакций (1—12)

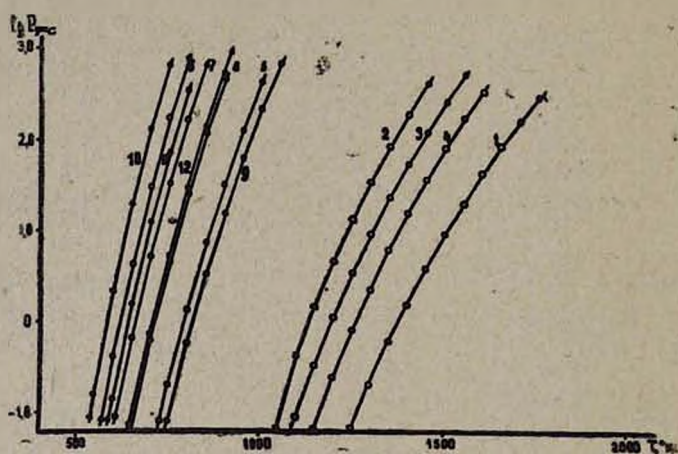


Рис. 3. Зависимость значений логарифмов давлений диссоциации от температуры для реакций (1—12).

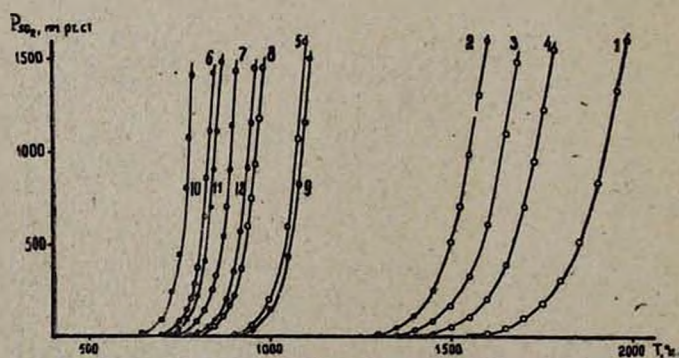


Рис. 4. Зависимость давления сернистого газа от температуры для реакций (1—12).

Увеличение соотношения SiO_2/CaO от 0 до 1,0 снижает температуру изменения знака величины изобарно-изотермического потенциала от 1920 до 1550°K. Аналогично влияние окиси кремния и для двух последующих групп реакций. Для второй группы температура уменьшается от 1060 до 820°, а для третьей—от 1100 до 770°K (табл. 3).

Таблица 3

Температура, при которой изменяется знак изобарно-изотермического потенциала для различных соотношений исходных компонентов

C/CaO	SiO_2/CaO			
	T, °K			
	0	0,33	0,5	1,0
0	1920	1720	1640	1550
1,0	1060	950	880	820
0,5	1100	940	850	770

В полном согласии с изменениями изобарно-изотермического потенциала находятся значения логарифмов констант равновесия. Так, одновременно с изменением знака изобарно-изотермического потенциала для исследуемых реакций меняется знак логарифма константы равновесия (рис. 1 и 2).

Влияние соотношения исходных компонентов реакций (1—12) на изменение температуры термической диссоциации сульфата кальция более заметно на рис. 3 и 4.

Соотношение реагентов, соответствующее реакции (10), по сравнению с соотношениями остальных исследуемых реакций наиболее благоприятно для процесса термической диссоциации сульфата кальция. При соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}=2:2:1$ термическая диссоциация CaSO_4 происходит уже при 770°K.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ՊՐԱՑԵՍԻ ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱՆ ԱՄԵԱՄՆԻ ԵՎ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲԱՅԱԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Նլնելով ելանյութերի և ստացված միացությունների հայտնի թերմոդինամիկական պարամետրերից, կատարված է կալցիումի սուլֆատի թերմիկ դիսոցման պրոցեսի թերմոդինամիկական ուսումնասիրությունը 300—2000°K շերմաստիճանային սահմաններում:

Ուսումնասիրված ռեակցիաների համար նշված են իզոբար-իզոթերմիկ պոտենցիալի փոփոխության մեծությունը, հավասարակշռային հաստատունի

լոգարիթմը, դիսոցման ճնշման մեծության լոգարիթմը, ինչպես և ծծմբային գազի ճնշման մեծությունը:

Պարզված է, որ ածխածնի և սիլիցիումի օքսիդի ավելացումը նշանակալի շահով իջեցնում է կալցիումի սուլֆատի թերմիկ դիսոցման ջերմաստիճանը (ամենարարինպատ հարաբերությունն է $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}=2:2:1$):

THERMODYNAMICS OF THE CALCIUM SULPHATE DISSOCIATION PROCESS IN THE PRESENCE OR ABSENCE OF CARBON AND SILICON OXIDE

E. M. MAKARIAN, E. M. KHECHUMIAN and G. H. GRIGORIAN

Thermodynamic investigations of the calcium sulphate dissociation process have been carried out on the basis of known thermodynamic parameters of the initial and final compounds. Isobar-isotherm potential changes, equilibrium constant and dissociation pressure logarithms, as well as gas pressure changes of sulphur oxide for the reactions under investigation have been estimated at a temperature range of 300—2000°K. It has been found that addition of carbon and silicon oxide decreases considerably the thermal dissociation temperature of calcium sulphate, for which the most favourable ratio of $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}$ was found to be 2:2:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ս. Մեծլով-Սետրոսյան, Վ. Ն. Բաբուշկին, VI միջառնար. կոնգրեսսը ընդհանուր քիմիայի քիմիայի, տոմ II, կն. 1, Տրոյնիզդատ, Մ., 1976 թր. 6.
2. Մ. Կ. Գալփերինա, Ն. Տ. Լյխինա, Տեկո և կերամիկա, № 3, 21 (1976).
3. Բ. Ը. Մելնիկ, Ե. Բ. Մելնիկով, Կրատկիյ նինճերնիյ սրաճոչնիկը ընդհանուր տեխոլոգիայի նեորգանիկեսկի վեշչեստվ, Իզդ. «Քիմիայ», Մ., 1968. թր. 144.
4. Ք. Յ. Տիմանովսկայա, Տ. Կ. Տրոյնիզդատ, Մ., 1969. թր. 59.
5. Գ. Օ. Գրիգորյան, Տ. Տ. Կարախանյան, Սրոմիշլ. Արմենիյ, № 5, 30 (1974).
6. Ե. Վ. Կիսելևա, Վեդենիե ընդհանուր քիմիկեսկոյ տեխոլոգիայի էլեկտրոճակուումնիյ մատերիալով և սրիբորով, շ. 1, Տերմոդինամիկեսկիե ըսչետի, Իզդ. ՄՔՏԻ նմ. Ը. Ի. Մենդելևա, Մ., 1969. թր. 129.
7. Վ. Ա. Կիրև, Մեթոդիյ թրակտիկեսկի ըսչետով ընդհանուր քիմիկեսկի ըսչետի, Իզդ. «Քիմիայ», Մ., 1975. թր. 66.
8. Վ. Ա. Կիրև, Կուրս ֆիզիկեսկոյ քիմիյ, Իզդ. «Քիմիայ», Մ., 1975. թր. 428.
9. Կ. Ս. Միշենկո, Ա. Ա. Ղազարյան, Կրատկիյ սրաճոչնիկը ֆիզիկո-քիմիկեսկի վելիչին, Իզդ. «Քիմիայ», Լ., 1965.
10. Վ. Յիտել, Տերմոքիմիայ սիլիկատով, Սրոմստրոյնիզդատ, Մ., 1957.