

differential-thermal analysis. It has been shown that an addition of ammonium chloride up to 4% activates considerably the process of ferrite formation, promoting its completion by the appearance of homogeneous complex oxides on the ferronickel spinel base.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Саркисян Л. Е. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 344.
2. Okamura T., Chitmozaka J. — Sci. Repts. Res. Insts., Tohoku Univ., 1950, vol. A2, p. 673.
3. Economos G., Cleveenger T. — J. Am. Cer. Soc., 1960, vol. 43, p. 48.
4. Blum S. L., Li P. C. — J. Am. Cer. Soc., 1961, vol. 44, p. 66.
5. Turnbull R. C. — J. Appl. Phys, 1961, vol. 32, p. 380.
6. Szabo Z. G., Batta J., Sallmost F. — International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, 1960.
7. Kleinert P. — Monatsberichte, 1963, Bd. 5, 5. 99.
8. Beretka J., Marrage A. — J. Nature, 1964, vol. 203, № 4944.
9. Третьяков Ю. Д. — Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
10. Третьяков Ю. Д. — Термодинамика ферритов. М., Химия, 1967, 304 с.
11. Саркисян Л. Е., Сафарян А. Б., Тер-Мкртчян Д. К. — Влияние газовой фазы на процессы образования нестехиометрических ферритовых соединений. — В кн.: Межвузовский сб. научн. тр., серия 18, вып. 3. Ереван, ЕрПИ, 1979, с. 51.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 359—365 (1986 г.)

#### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.934 : 661.842.532

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ (ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ФОСФОГИПСА) В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Г. О. ГРИГОРЯН, Л. Г. БАГИНОВА и Г. А. ПАРОНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1985

Изучен процесс гидратации труднорастворимого ангидрита, полученного дегидратацией при 400° апатитового и фосфоритового фосфогипсов, содержащих до 2,6% растворимого  $P_2O_5$ . Процесс гидратации проводился при общем количестве воды в смеси 30—52% и при добавке от 0,5 до 3,0% оксида кальция. Установлено, что полученные образцы ангидрита плохо гидратируются. Так, через 28 суток хранения апатитовый ангидрит без добавки гидратируется лишь на 70%. Добавка оксида кальция в виде  $Ca(OH)_2$  резко увеличивает скорость гидратации. Однопроцентная добавка оксида кальция приводит к 100% гидратации в случае апатитового ангидрита, а для фосфоритового ангидрита этот результат достигается при трехпроцентной добавке при 7-суточном хранении.

Получена графическая зависимость степени гидратации ангидрита от количества оксида кальция. Обсужден механизм гидратации.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами были сообщены результаты исследования процесса гидратации медленно гидратирующегося полугидрата сульфата кальция в присутствии гидроксида кальция [1]. Известно, что при дегидратации двугидрата сульфата кальция в зависимости от температуры обезвоживания образуются растворимые, слабо растворимые и трудно растворимые ангидриты [2,3]. При утилизации фосфогипса, в частности, его грануляции, решающее значение для разработки технологии получения гранулированного гипса с заданными физико-механическими свойствами имеет умение регулировать скорость гидратации обожженного гипса.

Для решения поставленной цели в данной работе был изучен процесс гидратации труднорастворимого ангидрита в зависимости от количества содержащегося в нем растворимого  $P_2O_5$ , количества добавляемой воды, необходимой для затворения и добавки гидроксида кальция.

Исходным сырьем для получения фосфоангидрита служили апатитовый и фосфоритовый фосфогипсы, химические составы которых приведены в табл. 1.

Химический состав фосфогипса (масс. %)

Таблица 1

Фосфогипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$P_2O_{5\text{общ}}$	$P_2O_{5\text{в.р.}}$	F	Нераств. остаток
Апатитовый	98,0	0,67	0,21	0,39	0,8
Фосфоритовый	85,3	1,89	0,56	0,39	11,8

Ангидрит был получен обжигом фосфогипса при  $400^\circ$  (в слое) в течение 25—30 мин, в количестве 400 г и высоте слоя 2 см. Полученный после обжига ангидрит имел насыпной вес 0,69 и 0,89 т/м<sup>3</sup> и удельную поверхность 5270 и 4515 г/см<sup>3</sup>, соответственно (apatитовый и фосфоритовый).

Процесс гидратации проводился по методике, описанной в работе [1].

### Экспериментальная часть

Добавка гидроксида кальция вводилась в ангидрит при затворении водой в количестве от 0,5 до 3% от массы фосфоангидрита. Результаты экспериментов представлены в табл. 2 и на рис. 1—3.

Из данных табл. 2 следует, что обожженный апатитовый фосфогипс без добавки гидроксида кальция после 28-суточного хранения гидратируется лишь на 70%, фосфоритовый—на 30%, а при 7-суточном хранении—на 37,5 и 26,25%, соответственно. Однако при добавке извести 0,5—1% через 14 суток получена практически 100-процентная гидратация для апатитового ангидрита.

При сравнении кривых (рис. 1 и 2) зависимости степени гидратации апатитового и фосфоритового ангидритов от количества добавляемого гидроксида кальция видно, что у них разный характер. Если для кривых гидратации апатитового ангидрита индукционный период акти-

вации мал (рис. 1), то при работе с фосфоритовым гипсом он сравнительно велик (рис. 2). В случае апатитового ангидрита изменение степени гидратации ( $\alpha$ ) от содержания гидроксида кальция выражается степенной функцией. Для ангидрита, полученного из фосфоритового гипса, эта функция сложная. В этом случае имеется индукционный период, далее рост значения  $\alpha$  происходит как и в случае апатитового ангидрита.

Таблица 2

Зависимость степени гидратации ( $\alpha$ ) от содержания добавки СаО и времени гидратации

Общее содержание воды, масс. %	Добавка СаО, масс. %	Степень гидратации, %							
		время							
		часы		сутки					
		0,3	3	1	2	3	7	14	28
<b>Апатитовый ангидрит</b>									
44,0	—	3,6	6,1	14,8	22,3	27,2	37,3	55,38	70
42,7	0,5	3,8	6,1	33,8	57,3	70,6	88,7	95,0	—
42,7	1,0	3,0	5,9	36,0	74,4	82,7	94,4	99,5	—
40,8	1,5	3,6	5,9	37,9	77,2	88,2	94,8	—	—
40,8	2,0	4,2	5,9	42,5	81,5	86,2	96,9	100	—
40,2	3,0	3,6	7,4	42,0	—	87,7	96,5	100	—
<b>Фосфоритовый ангидрит</b>									
40,7	—	2,2	5,9	11,6	—	20,2	26,25	—	30
40,5	0,5	3,9	5,7	15,9	—	22,1	31,1	—	—
40,1	1,0	3,6	7,95	25,1	—	38,1	49,9	—	—
37,8	1,5	2,7	9,6	51,7	—	68,0	83,0	—	—
38,8	2,0	2,7	11,4	63,4	—	87,2	91,1	—	—
36,9	3,0	4,9	9,1	67,2	—	92,5	94,6	—	—

Характер изменения кривой гидратации в этом случае объясняется наличием сравнительно большого количества (до 2,6 масс.%)  $P_2O_5$ , на нейтрализацию которого требуется время, а образующиеся при нейтрализации продукты реакции также являются замедлителями процесса гидратации [1]. Расход извести в случае фосфоритового ангидрита также высок. Практически 100-процентная гидратация при добавке 1,0% оксида кальция достигается при работе с апатитовым ангидритом через 6 суток, однако в случае фосфоритового ангидрита этот результат получен при добавке 3% извести. Влияние общего количества воды на процесс гидратации ангидрита представлено в табл. 3, из которой следует, что изменение количества воды от 29 до 52% мало влияет на изменение степени гидратации апатитового ангидрита. При увеличении количества воды затворения фосфоритового ангидрита предполагается реакция гидролиза фосфатных солей и образование из этих продуктов труднонейтрализуемых комплексных соединений типа  $CaFeAl_x(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ , замедляющих процесс гидратации.

С целью выявления влияния содержания растворимого  $P_2O_5$  в ангидрите на процесс гидратации изучен также процесс гидратации фос-

форитового ангидрида с содержанием 2,6% водорастворимого  $P_2O_5$ . Как следует из рис. 3, добавка гидроксида кальция до 1,5% не влияет на ход процесса, при добавке 1,5 и 3% через сутки степень гидратации соответственно составляет 20 и 41%; при содержании 0,56% водорастворимого  $P_2O_5$  степень гидратации—51 и 67%.

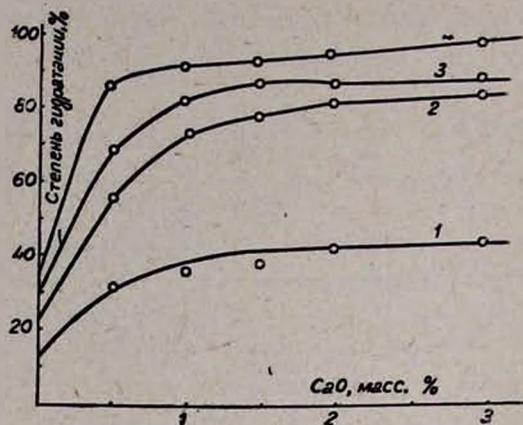


Рис. 1. Зависимость степени гидратации апатитового ангидрида от количества добавки  $CaO$  и времени: 1—сут., 2—2 сут., 3—3 сут., 4—7 сут.

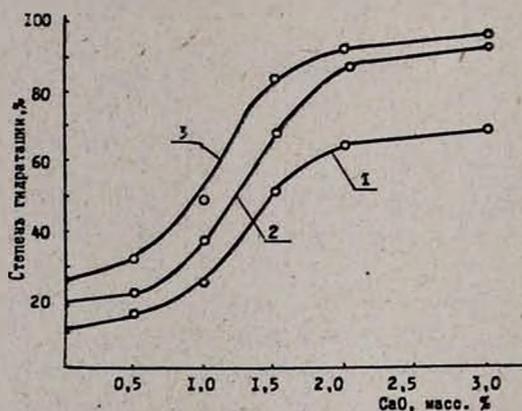


Рис. 2. Зависимость степени гидратации фосфоритового ангидрида от количества добавки  $CaO$  и времени: 1—1 сут., 2—3 сут., 3—7 сут.

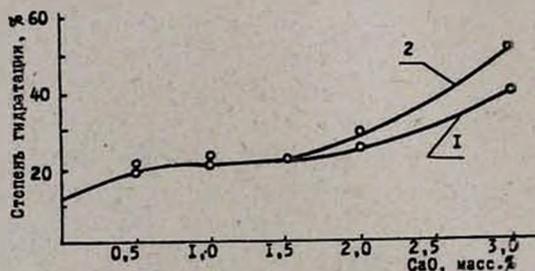


Рис. 3. Зависимость степени гидратации фосфоритового ангидрида ( $P_2O_5$ —2,6%) от количества добавки  $CaO$  и времени: 1—1 сут., 2—7 сут.

Зависимость степени гидратации от количества воды

Ангидрит	Общее кол-во воды, масс. %	Степень гидратации, %					Примечание
		время гидратации					
		часы	сутки				
			3	1	2	3	
Апатитовый	29	8,6	40	68	—	99	Ангидрит затворяется с добавкой 2% CaO
	40	7,4	42	80	87,2	96,9	
	52	6,3	30	74,8	—	100,0	
Фосфоритовый	30	16,1	75,1	91,9	—	99,1	
	37	9,1	67,2	—	88,2	92,6	
	52	5,8	51,8	85,2	90,6	99,5	

## Обсуждение результатов

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что степень гидратации фосфоангидрита зависит от количества гидроксида кальция и растворимого  $P_2O_5$  в ангидрите. Увеличение количества гидроксида кальция приводит к росту значения  $\alpha$ , а  $P_2O_5$ —наоборот.

Если принять, что модель дегидратированного фосфогипса—ангидрита состоит из однозамещенных цепочек— $Ca-SO_4-Ca-SO_4$ — [4], то для гидратации необходимо, чтобы атомы кальция увеличивали координационное число, что приводит к сдвигу указанной цепочки. Сочленение одномерных цепочек в направлении оси  $C$  завершается образованием полых каналов, в которых располагаются молекулы воды. Последняя входит в координационную сферу атомов кальция из цепочки, приводя к увеличению координационного числа  $Ca$  до девяти, что характерно для структуры полуводного гипса. Тем самым молекула активируется для гидратации.

Исходя из вышензложенной схемы нетрудно объяснить отрицательную роль растворимого  $P_2O_5$  в процессе гидратации. Адсорбированный на поверхности активных центров ангидрита  $P_2O_5$  уменьшает активность атомов кальция, препятствуя увеличению координационного числа кальция. При взаимодействии ангидрита с  $Ca(OH)_2$  растворимый  $P_2O_5$  взаимодействует с гидроксидом кальция, образуя нерастворимые соединения и способствуя освобождению молекулы ангидрита от  $P_2O_5$ .

Положительная роль  $Ca(OH)_2$  при гидратации труднорастворимого ангидрита объясняется образованием активного комплекса между  $CaSO_4$  и  $Ca(OH)_2$ , что способствует деформации цепочной структуры ангидрита, создавая полые каналы, в которых располагаются молекулы воды. Последнее приводит к увеличению координационного числа атомов кальция до девяти и удвоению периода идентичности цепочки ( $C=12,70 \text{ \AA}$ ).

ԴԻՎԱՐԱԼՈՒՅԾ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՅԱՏԻ ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ (ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻՏ  
ՄՏԱՑՎԱԾ) ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԿԱԼՑՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԸ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ և Գ. Ա. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ապատիտային և ֆոսֆորիտային ֆոսֆոգիպսից 400°-ում դեհիդրատացմամբ ստացված կալցիումի սուլֆատի անհիդրիտի հիդրատացման պրոցեսը, որը տարվել է 0,5—3,0% կալցիումի օքսիդը խառնելով մինչև 2,6% լուծելի P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> պարունակող կալցիումի սուլֆատին, 30—52% ընդհանուր խոնավության պարունակության պայմաններում:

Հաստատված է, որ ստացված անհիդրիտի նմուշները վատ են հիդրատացվում: Այսպես, ապատիտային ֆոսֆոգիպսից ստացված կալցիումի սուլֆատը (անհիդրիտ) հիդրատացվում է ընդամենը 70%-ով, կալցիումի օքսիդի ավելացումը մինչև 1% Ca(OH)<sub>2</sub>-ի ձևով խիստ մեծացնում է հիդրատացման արագությունը և վեց օրից հետո հիդրատացման աստիճանը հասցնում է 100%-ի, իսկ ֆոսֆորիտային ֆոսֆոգիպսից ստացված կալցիումի սուլֆատը համարում է հիդրատացման նման աստիճանի միայն մինչև 3% Ca(OH)<sub>2</sub> ավելացման դեպքում:

Իերված է կալցիումի օքսիդի քանակից հիդրատացման աստիճանի կախվածության գրաֆիկը: Տրված է հիդրատացման մեխանիզմի բացատրությունը:

INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF HARDLY SOLUBLE CALCIUM SULPHATE ANHYDRITE (OBTAINED FROM PHOSPHOGYPSUM), IN THE PRESENCE OF CALCIUM HYDROXIDE

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA and G. A. PARONIAN

The hydration process of hardly soluble anhydrite obtained by the dehydration of apatite and phosphorite phosphogypsum containing up to 2.6% of soluble P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has been investigated at 400°C. The hydration process has been carried out when the total amount of water in the mixture was from 30 to 50% and that of added calcium oxide from 0.5 to 3.0%.

It has been established that the samples of anhydrite thus obtained are poorly hydrated. Thus the apatite anhydrite was hydrated only by 70% when left for 28 days without any addition. The addition of calcium oxide in form of Ca(OH)<sub>2</sub> sharply increased the hydration rate. An addition of 1% of calcium oxide led to 100% hydration in the case of apatite anhydrite, while in that of phosphorite anhydrite this result was reached when an addition of 3% was used and left for seven days. A graphical dependence between the hydration degree of the anhydrite and the quantity of calcium oxide added has been obtained. An explanation of the hydration mechanism has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. О., Багинова Л. Г., Захарова А. П., Паронян Г. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 542.

2. Григорян Г. О., Сафарян М. А., Григорян К. Г., Гюлаширян Л. Н. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 19, с. 1034.
3. Силановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения полугидрата в гипс. Гипс и фосфогипс, НИУИФ. М., Госхимиздат, 1958.
4. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чирагов М. И., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, № 15, с. 1489.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 365—369 (1986 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+547.370

### СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, А. М. ТОРГОМЯН, Н. Н. ГОДОВИКОВ и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1985

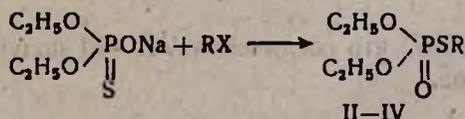
Синтезирован ряд тиолофосфатов с  $\beta, \gamma$ -непределной группой. Показано, что взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутил)тиофосфатов с трибутилфосфином, в отличие от аминов, сопровождается прототропной изомеризацией.

Библ. ссылок 2.

Ранее в поисках новых фосфорорганических средств защиты растений нами был получен ряд тиолофосфатов с  $\beta, \gamma$ -двойной связью [1].

Настоящее сообщение посвящено синтезу О,О-диэтил-S-(3-фенил-2-пропинил) (II), О,О-диэтил-S-(2-бутинил) (III), О,О-диэтил-S-(3-фенил-2-пропенил)тиофосфатов (IV) и тиолофосфатов VII—XI с  $\delta$ -замещенной  $\beta, \gamma$ -непределной группой.

Соединения II—IV получены взаимодействием О,О-диэтилтиофосфата натрия (I) с соответствующими галогенидами с выходами 50—60%. Реакция ни в одном случае не сопровождалась прототропной изомеризацией.



X = Br, Cl; R =  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  (II);  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  (III);  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  (IV).

В качестве исходных соединений в синтезе тиолофосфатов VII—XIII использованы описанные в предыдущем сообщении  $\delta$ -хлорсодержащие тиолофосфаты V и VI, полученные на основе 1,3-диенов [1]. Как и следовало ожидать, они оказались удобными реагентами для перехода к разнообразным функционально замещенным тиолофосфатам.

Так, тиолофосфат V, полученный на основе бутадиена, реагирует с пиперидином в эфирном растворе с образованием гидрохлорида пиперидина и соответствующего  $\delta$ -пиперидинотиолофосфата VIII с высоким выходом. Аналогично идет реакция с морфолином и диметиламином.