

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.47+691.55

ИНТЕНСИВНАЯ СУШКА ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ
 ДВУВОДНОГО ГИПСА

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ПРИ
 ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 9 VIII 1971

Изучено изменение пропорциональных величин константы равновесия от температуры реакции дегидратации фосфогипса. На основе полученных данных вычислены значения теплового эффекта, энтропии и изобарного потенциала.

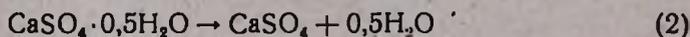
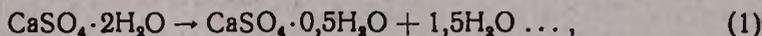
Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В предыдущих сообщениях [1,2] была изложена сущность ранее разработанного способа интенсивной сушки фосфогипса, который сводится к его дегидратации до состояния растворимого ангидрита. Последующее омешивание его с исходным фосфогипсом позволяет получить дегидрат требуемой влажности.

В настоящей работе излагаются результаты исследования по определению термодинамических величин, необходимых для изучения процесса дегидратации фосфогипса.

В ряде работ, обобщенных в [3], изложены результаты исследований по изучению термодинамических свойств природного гипса и продуктов дегидратации; данные же по изучению термодинамических величин процесса дегидратации фосфогипса в литературе отсутствуют.

В процессе термического разложения (выше 50°) дегидратация фосфогипса, как и обыкновенного гипса, происходит в 2 стадии:



Константы гетерогенного равновесия этих реакций:

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5} \cdot P_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \quad \text{и} \quad K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} \cdot P_{\text{CaSO}_4} / P_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}}$$

При исследуемых температурах в газовой фазе содержится ничтожное количество паров полуводного и двухводного гипса и ангидрита, так

что общее давление системы фактически определяется давлением паров дегидратационной воды:

$$P = P_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5} \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}$$

и для K_p можно принять:

$$K_p \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}, \quad K_p \approx P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,5} \quad (3)$$

Для проведения экспериментов нами использован фосфогипс, полученный из Воскресенского химического комбината [1], и для сравнения—реактивный гипс марки «х.ч.». Опыты по определению константы равновесия реакции (1) проводили по методике [4], на экспериментальной установке, представленной на рисунке 1.

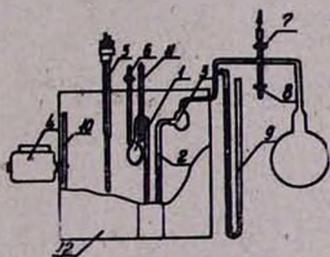


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1—эвакуированный сосуд; 2—манометрическая трубка; 3—резервуар; 4—мотор; 5—контактный термометр; 6, 7—кран в атмосферу; 8—кран к вакуум-наосу; 9—внешний манометр; 10—вентилятор; 11—термометр; 12—термостат.

Навеска фосфогипса, предварительно высушенная при 35—38° до постоянного веса, помещалась в вакуированный сосуд, емкостью 10 мл, 1, соединенный с манометрической трубкой, высотой 205 мм 2, второй конец которой соединен со стеклянным резервуаром 3, снабженным открытым манометром 9. Реактор погружался в воздушный термостат 12 со смотровым окном, снабженный вентилятором 10, нагревательным прибором и контактным термометром 5.

Перед началом опыта в реакторе создавалось разрежение. С повышением температуры выделялись пары воды. Уровень ртути в трубке выравнивался с помощью крана 8, а давление замерялось по показаниям внешнего манометра. Система выдерживалась при постоянной температуре до установления постоянных показаний манометра. Затем терморегулятор устанавливался на более высокую температуру. Когда в ходе дегидратации давление водяных паров в реакторе превышало атмосферное, замер давления производился по внутреннему манометру; уровень ртути манометрической трубки выравнивался с помощью крана 6. Равновесие системы, нарушаемое в момент открытия крана, быстро восстанавливалось.

Результаты измерений упругости паров воды для гипса и фосфогипса (реакция 1) показано в таблице. На основании полученных данных рассчитаны величины констант равновесия при различных температурах (табл.). Как видим, начало разложения фосфогипса замечается при 313°K, давление паров воды составляет 9,5 мм Hg, в то время, как диссоциация гипса начинается лишь при 333°K.

В дальнейшем при повышении температуры наблюдается быстрый рост давления паров воды у гипса; так, при 343, 353° давление составляет 167 и 261 мм Hg, а у фосфогипса, соответственно, 79,5 и 218,5 мм Hg.

Для подтверждения возможности применения закономерности (3) в случае дегидратации гипса и фосфогипса, используя экспериментально найденные значения $K_p = f(T)$, ΔS и литературные значения стандартных энтропий $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ для природного гипса [5], была подсчитана энтропия (кал/моль, град) газообразной воды [6], равная при 298,16°K 46,4 против 45,15 по данным [5].

Таблица

T°, K	P _{H₂O} , мм Hg		lg K _p	
	гипс	фосфогипс	гипс	фосфо-гипс
313	—	9,5	—	1,47
323	—	22,5	—	2,03
333	55	37,0	2,60	2,35
343	167	79,5	3,24	2,85
353	261	218,5	3,62	3,52
363	460	383,5	4,01	3,88
370	640	638,5	4,22	4,21
383	1120	1102,0	4,59	4,56
393	1600	1520,0	4,83	4,76

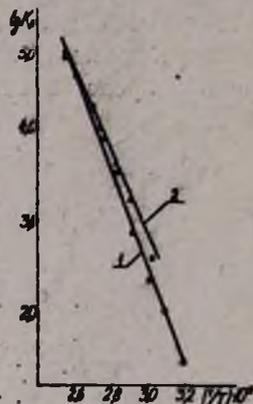


Рис. 2. Зависимость $\lg K_p$ от T^{-1} , K°; 1 — фосфогипс; 2 — препаративный гипс.

Полученный результат указывает на возможность применения $K_p \propto P_{\text{H}_2\text{O}}^{1,5}$ также для подсчета термодинамических величин при дегидратации фосфогипса.

Тепловой эффект (ΔH) реакции (1) определен графически с использованием уравнения:

$$\lg K_{p_2}/K_{p_1} = \Delta H/2,303 \cdot R (1/T_1 - 1/T_2) \dots \dots \quad (4)$$

Как видно из рисунки 2, экспериментальные данные хорошо укладываются в уравнение (4).

По тангенсу угла наклона прямой (рис. 2) определяется тепловой эффект реакции (1), который для фосфогипса и реактивного гипса, соответственно, составляет 24,6 и 20,7 ккал/моль. По данным [3] ΔH препаративного гипса при 298,16°K равен 20,35 ккал/моль.

Поскольку ΔH определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах $K_p - 1/T$, полученная величина является усредненной в интервале 313 + 393°K, что позволяет с незначительной ошибкой принять ΔH не зависящей от температуры. При этом обработка экс-

периментальных данных позволяет вывести зависимость константы равновесия реакции (1) от температуры:

$$K'_p = 5,57/T + 0,0476 T - 13,281.$$

На основании полученного уравнения вычисляется изменение изобарного потенциала (ΔZ) реакции (1) и энтропии (ΔS) в зависимости от температуры (рис. 3).

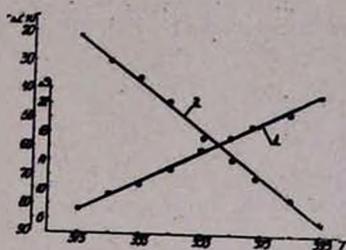


Рис. 3. Зависимость ΔZ (2) и ΔS (1) от T°, K .

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при организации сушки фосфогипса необходимо учесть его более низкую, по сравнению с природным гипсом, температуру диссоциации (40 против 60°), а для дегидратации природного гипса требуется больше тепла (24,6 против 20,7 ккал/моль).

ՅՈՍՅՈՒԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎ ՉՈՐԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

III. ՅՈՍՅՈՒԳԻՊՍԻ ԴԵԶԻԴՐԱՑԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԲԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄԵՄՈՒՔՑՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ, Ս. Ս. ԿԱՐԱՆԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հավասարակշռության պայմաններում, ֆոսֆոգիպսի դեհիդրատացիայի հետևանքով առաջացած գոլորշիների ճնշման շափումներով որոշված է հավասարակշռության հաստատունի համեմատական մեծությունը: Օգտագործելով այդ պրօբերները, որոշված է ռեակցիայի շերմային էֆեկտը, ինչպես նաև էնտրոպիայի և իզոբար պոտենցիալի փոփոխությունը՝ կախված պրոցեսի շերմաստիճանից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Л. Т. Багинова, Арм. хим. ж. 22, 355, 953 (1969).
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Л. Г. Багинова, Авт. свидет. № 245630, кл. 80 в, 6/01 (1969).
3. Термодинамические свойства гипса, перевод С. С. Печуро, ред. Берег, Москва, 1949.
4. Практикум по физической химии, ред. С. В. Горбачев, «Высшая школа», Москва, 1966, стр. 303.
5. М. Х. Каралетьянц М. Л. Каралетьянц, «Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ», «Химия», Москва, 1968, стр. 61, 109.
6. Э. А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, II, ИЛ, Москва 1962, стр. 928.