

РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СМЕСИ С КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

II. УСТАНОВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА

Е. М. ХЕЧУМЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1979

Изучены кинетические закономерности процесса разложения сульфата кальция. Показано, что процесс описывается уравнением Ерофеева-Колмогорова, т. е. процесс лимитируется диффузионными факторами и носит топокинетический характер. Графически определен порядок реакции (n) при 1000, 1100 и 1200°. Рассчитаны константы скорости реакции, на основании которых построена зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ и определено значение энергии активации.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

При разложении шихты сульфат кальция—кварцевый песок—углерод процессы протекают по сложному механизму и зависят от степени дисперсности исходных продуктов. Ранее [1] нами были установлены оптимальные параметры разложения сульфата кальция (фосфогипс) в смеси с кварцевым песком и углеродом.

В данной работе приводятся результаты кинетического анализа этих опытов, для чего было использовано обобщенное топокинетическое уравнение Ерофеева-Колмогорова [2]

$$\alpha = 1 - e^{-\beta \tau^n} \quad (1)$$

где α — доля прореагировавшего вещества; τ — продолжительность процесса, мин; n — порядок реакции; β — постоянная, характеризующая данный процесс.

Для твердофазных процессов это уравнение успешно было применено при изучении кинетики взаимодействия фосфогипса с нефелином [3], а также образования двух [4] и трехкальциевых [5] силикатов.

Уравнение (1) после логарифмирования примет вид:

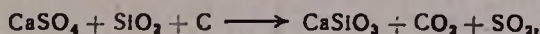
$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = n \lg \tau + \lg \beta + \lg \lg e \quad (2)$$

или

$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = \lg \frac{\beta}{2,3} + n \lg \tau \quad (3)$$

В координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ и $\lg\tau$ это уравнение прямой, где μ — тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, $\lg \frac{\beta}{2,3}$ — отрезок, отсекаемый на оси ординат экспериментальной прямой.

Используя экспериментальные данные по разложению кальция (табл. 1) по реакции



построен график зависимости $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg\tau$ (рис. 1)

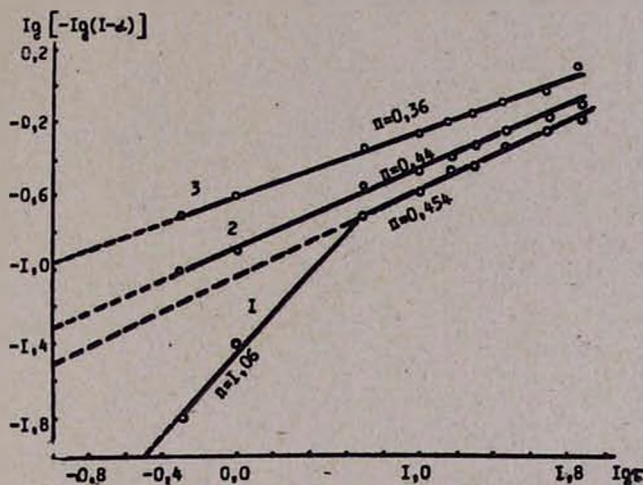


Рис. 1. Графо-аналитическая характеристика кинетики разложения сульфата кальция при: 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200°C.

Как видно из графика, полученные данные хорошо укладываются на прямую, что подтверждает применимость уравнения (1) при описании кинетики взаимодействия сульфата кальция с кварцевым песком при восстановительном обжиге в исследуемом интервале температур и продолжительности опыта.

Перелом на кр. 1 указывает на изменение кинетики процесса во времени при 1000°.

В работе [4] было сделано предположение, что реакция протекает в кинетической области, когда порядок реакции $\mu > 1$, и в диффузионной при $\mu < 1$. Согласно этому, реакция разложения сульфата кальция протекает в кинетической области при продолжительности опыта лишь до 5 мин. ($\mu=1,06$). Далее процесс лимитируется диффузионным явлением (рис. 1 кр. 1). Повышение температуры опыта до 1100 и 1200° приводит к резкому ускорению процесса в кинетической области, что сокращает кинетическую область, и процесс в основном лимитируется диффузионной областью $\mu=0,44$ и $0,36$, соответственно (кр. 2 и 3).

Таблица 1

Зависимость доли прореагировавшего сульфата кальция от времени

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\lg \tau$	Доля прореагировавшего CaSO_4 в пересчете на SO_3 от начального содержания его в шихте (α)	$1 - \alpha$	$\lg [-\lg (1 - \alpha)]$
1000	0,5	-0,301	0,0343	0,965	-1,812
	1	0,000	0,0864	0,913	-1,403
	5	0,698	0,358	0,642	-0,716
	10	1,000	0,468	0,532	-0,562
	15	1,170	0,566	0,434	0,441
	20	1,300	0,571	0,429	0,435
	30	1,470	0,666	0,334	-0,322
	40	1,600	0,735	0,265	-0,239
	60	1,780	0,778	0,222	-0,185
	0,5	-0,301	0,185	0,815	-1,052
1100	1	0,000	0,240	0,76	-0,924
	5	0,698	0,493	0,507	-0,530
	10	1,00	0,570	0,43	-0,436
	15	1,17	0,618	0,382	-0,379
	20	1,30	0,670	0,33	-0,317
	30	1,47	0,731	0,269	-0,247
	40	1,60	0,797	0,203	-0,159
	60	1,78	0,833	0,167	-0,109
	0,5	-0,301	0,389	0,611	-0,669
	1	0,00	0,47	0,53	-0,559
1200	5	0,698	0,658	0,342	-0,331
	10	1,00	0,707	0,293	-0,273
	15	1,17	0,771	0,229	-0,194
	20	1,30	0,829	0,171	-0,115
	30	1,47	0,85	0,15	-0,084
	40	1,60	0,886	0,114	-0,025
	60	1,78	0,95	0,05	0,114

Значения истинной константы скорости реакции (K), рассчитанной по уравнению Саковича [7], приведены в табл. 2.

$$K = n\beta^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Таблица 2

Кинетические параметры процесса

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg \frac{\beta}{2,3}$	$\lg \beta$	β	n	$\lg K$	K
1000	-2,5	-2,138	0,00728	1,06	-1,992	$1,02 \cdot 10^{-2}$
	-1,52	-1,158	0,0695	0,454	-2,893	$1,260 \cdot 10^{-3}$
1100	-1,30	-0,938	0,1153	0,44	-2,488	$3,25 \cdot 10^{-3}$
1200	-0,96	-0,598	0,2523	0,36	-2,105	$7,852 \cdot 10^{-3}$

На основании полученных значений константы скорости реакции построена зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ (рис. 2), из которой определена величина E , равная 34,0 ккал/моль.

Таким образом, проведенный кинетический анализ процесса образования волластонита из сульфата кальция при восстановительном обжиге шихты фосфогипс— SiO_2 —углерод показал, что процесс лимитируется диффузионными факторами и имеет топокинетический характер.

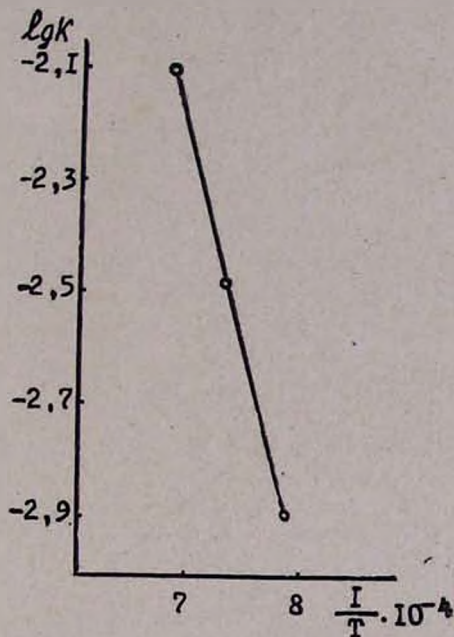


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ԿՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱՋԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԵՉ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

II. ՊՐԱՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՑԱՆ Ե Վ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են կվարցային ավազի ներկայությամբ կալցիումի սուլֆատի ջերմային քայքայման կինետիկական օրինաչափությունները: Ճույց է տրված, որ պրոցեսն ունի տոպոկինետիկական բնույթ և նկարագրվում է երոֆեն-Կոլմոզորովի հավասարումով: Հաշված են ուսկցիայի արագության հաստատունները, որոշված է ակտիվացման էներգիայի արժեքը:

DECOMPOSITION OF CALCIUM SULPHATE IN MIXTURES CONTAINING QUARTZ SAND IN A REDUCING MEDIUM

II. ESTABLISHMENT OF KINETIC REGULARITIES OF THE PROCESS

J. M. KHECHUMIAN and G. O. GRIGORIAN

The kinetic regularities of the calcium sulphate decomposition process have been studied. It has been shown that the process is described by the Yerofeyev—Kolmogorov equation, i. e. the process is limited by diffusion factors and displays topokinetic characteristics.

It has been found that the dependence of the reaction rate constant on temperature is not linear.

The apparent activation energy determined by means of kinetic constants was found to be 34 kkal/mole .

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюламирян, Дж. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. Б. В. Ерофеев, ДАН СССР, 52, 515 (1946).
3. А. С. Мельниченко, С. И. Вольфович, Р. Г. Азиев, Хим. пром., № 11, 857 (1976).
4. В. А. Пьячев, М. Ф. Чебуков, В. Н. Черепанова, Изв. АН СССР, неорг. материалы, 10, 1303 (1974).
5. В. А. Пьячев, В. Н. Черепанова, Химия и технология силикатов. Труды Уральского политехнического института, сер. 223; Свердловск, 1974.
6. К. И. Саснаускис, А. А. Развадуаскис, А. А. Баландис, А. И. Аугонис, Науч. труды высших учебных зав. Лит. ССР, Химия и химическая технология, XV (1973).
7. Г. В. Сакович, Н. П. Чижикова, Изв. вузов СССР, Химия и химическая технология, 4, 748 (1961).