

546

П30

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ПЕТРУШЕНКО Людмила Григорьевна

УДК 542.986:546.226

66.093.4(043.3)

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ ГИДРАТОВ СУЛЬФАТОВ
S-ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1983

Работа выполнена на кафедре химической технологии вакуумных материалов Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор
В.Н.ЯТЮВ

Официальные оппоненты - доктор химических наук
Е.А.ПРОДАН
- кандидат технических наук
В.М.ГОРЯЕВ

Ведущая организация - Рижский политехнический институт.

Защита состоится 23 мая 1983 г. в 14⁰⁰ часов на заседании специализированного совета (Б-056.01.04) в Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова по адресу: 220630, г.Минск, ул.Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " ____ " _____ 1983 года.

Ученый секретарь
специализированного совета,
канд.техн.наук, доцент

Е.М.Дятлова Е.М.ДЯТЛОВА

Актуальность работы. Гидраты сульфатов находят широкое применение в текстильной, бумажной, кондитерской, медицинской промышленности, при производстве вяжущих материалов, стекла, химических реактивов и других веществ. В основе производства ряда таких материалов лежат процессы, связанные с образованием или разложением гидратов сульфатов. Несмотря на большую практическую значимость и теоретический интерес, равновесные процессы гидратации и дегидратации сульфатов до настоящего времени детально не изучены. Не установлена стадийность этих процессов в зависимости от условий проведения эксперимента. Не определены термодинамические характеристики процессов дегидратации гидратов сульфатов и продуктов их дегидратации. Не установлена связь механизма процессов дегидратации с особенностями кристаллических структур гидратов сульфатов.

668199

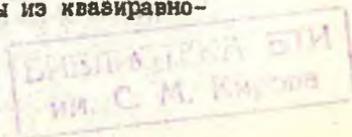
Настоящая работа выполнена в соответствии с "Планом научных исследований по естественным и общественным наукам на 1981-1985 годы", утвержденным Президиумом АН СССР от 25.12.81 г. по согласованию с ГКНТ при Совете Министров СССР (направление 2.17.7), а также в соответствии с "Координационным планом АН БССР по проблеме биосферы на 1981-1985 годы", утвержденным 04.08.81 г. (№ гос. регистрации 81011518) и Постановлением ЦК КПБ от 19.12.80 г. № 434 (программа 72.06 р.).

Цель работы - исследование механизма процессов дегидратации гидратов сульфатов в равновесных условиях*:

- изучение влияния давления паров воды на процессы дегидратации гидратов сульфатов;
- физико-химические исследования промежуточных и конечных продуктов дегидратации;
- определение термодинамических характеристик процессов и продуктов дегидратации;
- установление связи между особенностями кристаллических структур гидратов сульфатов и процессами их термической дегидратации;
- оптимизация процесса производства вяжущих воздушного твердения.

Научная новизна. Впервые изучены процессы дегидратации

* Под дегидратацией в равновесных условиях понимается процесс удаления воды при переходе системы из квазиравновесного состояния в равновесное.



гидратов сульфатов лития, бериллия, магния и кальция в равновесных условиях и установлен их ступенчатый характер. С использованием комплекса физико-химических методов исследования получены и проанализированы промежуточные и конечные продукты дегидратации этих солей. Установлены уравнения, описывающие процессы дегидратации гидратов сульфатов лития, бериллия, магния, кальция. С использованием тензиметрических и калориметрических данных определены термодинамические характеристики процессов дегидратации гидратов сульфатов, а также определены и уточнены термодинамические характеристики промежуточных продуктов дегидратации этих солей. Установлена связь между особенностями кристаллических структур гидратов сульфатов и термодинамическими характеристиками процессов их дегидратации.

Практические результаты работы. На основании результатов исследования установлено, что повышение степени дисперсности дигидрата сульфата кальция путем частичной замены гипсовой муки фосфогипсом приводит к снижению температуры варки гипсового вяжущего. Разработан и оптимизирован состав сырьевой смеси для получения строительного гипса. Изготовлена и испытана партия образцов газогипса на основе полученного вяжущего. Проведены опытно-промышленные испытания разработанных составов.

Подтверждена и исследована зависимость прочности вяжущего на основе сульфата магния от степени его гидратности.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и Белоруссии по проблемам строительных материалов и конструкций (г. Вильнюс, 1981 г.), на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского технологического института им. С. М. Кирова (1978-1983 гг.). По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ. На разработанные составы газогипса получено решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 3285692/29-33 от 22.04.82 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (195 наименований) и приложений. Содержание работы изложено на 291 странице машинописного текста, включая 71 рисунок, 14 таблиц.

Содержание работы

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили гидраты: $Li_2SO_4 \cdot nH_2O$, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а также промежуточные ($BeSO_4 \cdot 2H_2O$, $BeSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot H_2O$, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) и конечные продукты дегидратации. Исходные гидраты получены двукратной перекристаллизацией солей марки "хч". Дигидрат сульфата кальция использован в виде реактива марки "осч", природного гипса и фосфогипса. Кристаллические промежуточные гидраты и безводные сульфаты лития, бериллия, магния и кальция получены путем термической дегидратации исходных гидратов в равновесных условиях. Изучение процессов удаления воды из исходных гидратов сульфатов лития, бериллия, магния, кальция и продуктов их дегидратации проведено рентгенофазовым, химическим, тензиметрическим, калориметрическим, ИК-спектроскопическим и микроскопическим методами. Барограммы разложения гидратов получены тензиметрическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром.

Теплоты растворения сульфатов определены с помощью калориметра с изотермической оболочкой. Термограммы сняты на дериватографе марки Q-1500Д. Рентгенограммы получены на дифрактометре "Дрон-2" на излучении CuK_2 . Спектры поглощения в области частот $3800-400\text{ см}^{-1}$ записаны на спектрофотометре UR-20 с призмами из $NaCl$, KBr и $LiCl$. Микроскопический анализ проведен на стереоскопическом микроскопе МБС-1 с микрофотонасадкой МЭН-5. Физико-механические свойства вяжущих материалов определены в соответствии с ГОСТ 23789-79. Математическая обработка полученных экспериментальных и литературных данных проведена на ЭВМ "Мир-2" и "ЕС-1022".

I. Изучение процессов термической дегидратации гидратов сульфатов

I.1. Моногидрат сульфата лития

Как свидетельствуют данные тензиметрического метода исследования [рис.1(A)], на участке "а" барограмм разложения моногидрата сульфата лития 2-4 и всех последующих гидратов происходит выделение адсорбированной воды; на участке "б" - газовое расширение паров адсорбированной воды. Удаление гидратной воды из моногидрата сульфата лития соответствует экспоненциальная зависимость давления насыщенных паров воды (P) от температуры (T) (участок "в"), а тепловому расширению па-

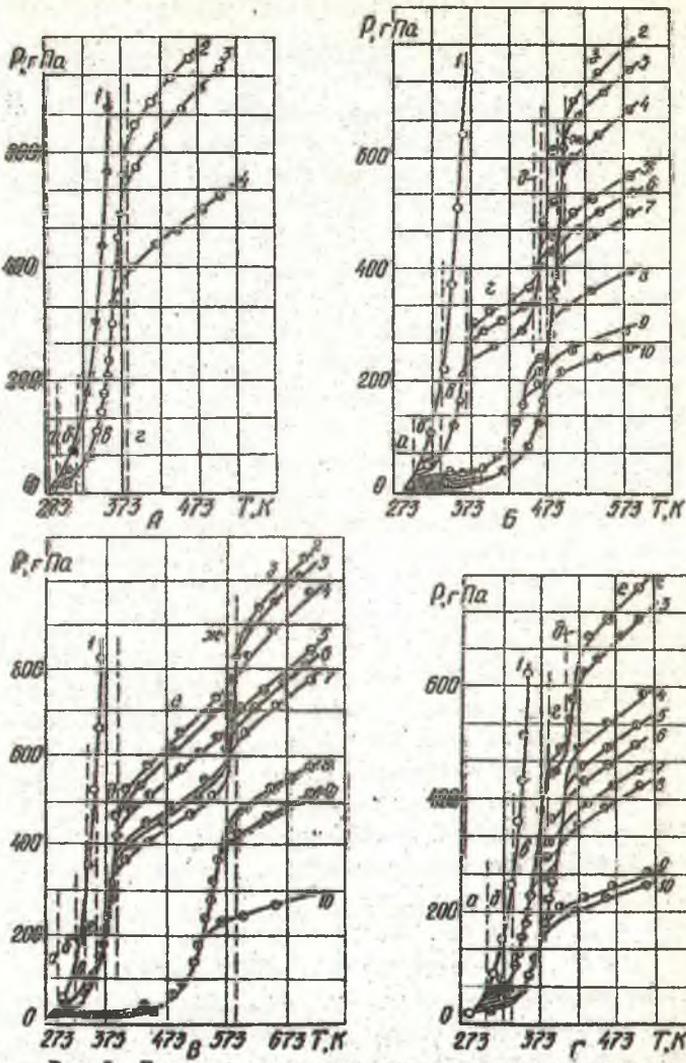


Рис. I. Барограммы разложения гидратов сульфатов:

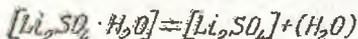
- А) $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ (2-4); Б) $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (2-4); $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ (5-7);
 $BeSO_4 \cdot H_2O$ (8-10); В) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (2-4); $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (5-7);
 $MgSO_4 \cdot H_2O$ (8-10); Г) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (2-4); фосфогипс (5-7);
 $\angle-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (8-10); I - давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой.

ров гидратной воды - участок "г".

Установлено, что процесс дегидратации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ обратим; экспоненциальные участки "в" на кривых 2-4 воспроизводятся при нагревании и охлаждении образцов. Получены изотермы, характеризующие продолжительность установления равновесия в системе при дегидратации и гидратации сульфата лития. На основании барограмм разложения $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ установлена зависимость

$$P_{гд} = (8,80 \pm 0,31) - \frac{3412 \pm 203}{T}$$

Продуктом дегидратации моногидрата сульфата лития является стабильный Li_2SO_4 . Поэтому процесс дегидратации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ в равновесных условиях может быть описан уравнением:



Процесс дегидратации моногидрата сульфата лития в условиях динамического нагревания протекает по аналогичной схеме; однако безводный сульфат образуется при температуре 453 К, в равновесных же условиях - в интервале температур 323-378 К*. Микроскопическим методом установлено, что при дегидратации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ как при динамическом нагревании, так и в равновесных условиях, габитус кристаллов существенно не изменяется.

1.2. Гидраты сульфатов бериллия

Процесс дегидратации тетрагидрата сульфата бериллия в равновесных условиях протекает с удалением последовательно двух (участок "в"), одного (участок "д") и одного (участок "ж") молей воды [рис. I(Б), кривые 2-4]. Температурным интервалам устойчивости промежуточных продуктов дегидратации соответствуют участки "г" и "е" на барограммах 2-4. Промежуточные продукты получены дегидратацией $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ в равновесных условиях при температурах 400 К и 483 К. Тензиметрическим методом изучен процесс их дегидратации [кривые 5-10, рис. I(Б)]. Как следует из рис. I(Б), экспоненциальные участки барограмм разложения промежуточных продуктов совпадают с аналогичными участками барограмм тетрагидрата.

На основании тензиметрического и комплекса физико-химических методов исследования установлено, что промежуточные

* Ввиду экспоненциального характера зависимости $P = f(T)$ приведены температурные интервалы дегидратации для области давлений до 1013 гПа.

продуктами дегидратации тетрагидрата сульфата бериллия в равновесных условиях являются ди- и моногидрат. Получены изотермы, характеризующие продолжительность установления равновесия в системе при дегидратации и гидратации сульфатов бериллия.

На основании результатов проведенных исследований получены уравнения процессов дегидратации гидратов сульфатов бериллия в равновесных условиях и рассчитаны соответствующие им зависимости $P = f(T)$:

$$[BeSO_4 \cdot 4H_2O] = [BeSO_4 \cdot 2H_2O] + 2(H_2O) \quad \lg P = (8,09 \pm 0,38) - \frac{3237 \pm 238}{T}$$

$$[BeSO_4 \cdot 2H_2O] = [BeSO_4 \cdot H_2O] + (H_2O) \quad \lg P = (7,26 \pm 0,39) - \frac{3589 \pm 214}{T}$$

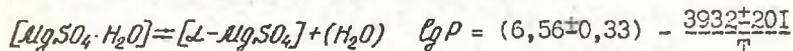
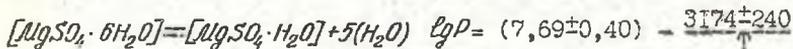
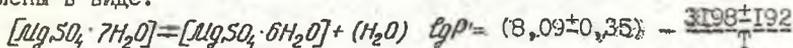
$$[BeSO_4 \cdot H_2O] = [2-BeSO_4] + (H_2O) \quad \lg P = (7,89 \pm 0,38) - \frac{4059 \pm 227}{T}$$

Продуктами дегидратации $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ в условиях динамического нагревания являются ди- и моногидрат, которые образуются при температурах, соответственно, 413 К и 513 К. В равновесных же условиях образование этих солей происходит в интервалах температур 338-373 К и 453-468 К. Микроскопическим методом установлено, что кристаллы тетрагидрата сульфата бериллия в условиях динамического нагревания в большей степени подвержены разрушению, по сравнению с гидратами сульфатов лития, магния и кальция.

1.3. Гидраты сульфатов магния

Барограммы разложения гептагидрата сульфата магния [рис. I(B), кривые 2-4] включают три экспоненциальных участка "в", "д" и "ж", которые соответствуют трем стадиям дегидратации. На первой стадии (участок "в") в газовую фазу переходит один моль гидратной воды, на второй стадии (участок "д") удаляются одновременно пять молей воды, на третьей (участок "ж") - один моль воды. Следует отметить, что температурный интервал устойчивости первого промежуточного продукта дегидратации (участок "г") значительно меньше ($\approx 20^\circ$) второго (участок "е"; $\approx 190^\circ$). Промежуточные продукты дегидратации были получены обезвоживанием $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в равновесных условиях при температурах 348 К и 473 К. Тензиметрическим методом изучены процессы их дегидратации [рис. I(B), кривые 5-10]. По аналогии с сульфатами бериллия, для сульфатов магния наблюдается совпадение экспоненциальных участков барограмм промежуточных продуктов дегидратации с аналогичными участками барограмм исход-

ного гептагидрата. На основании тензиметрических данных и результатов физико-химических методов исследования установлено, что промежуточными продуктами дегидратации гептагидрата являются гекса- и моногидрат. Уравнения процесса дегидратации гептагидрата сульфата магния по стадиям могут быть представлены в виде:



Следует отметить, что при давлениях выше 400 гПа и температурах выше 383 К возможен процесс диспропорционирования моногидрата.

В условиях динамического нагревания определены лишь две стадии, связанные с удалением первой (343 К) и последней молей воды (628 К). На этих стадиях образуются стабильные гекса- и моногидрат. Процесс дегидратации в интервале температур 353-503 К протекает с образованием смеси гидратов переменного состава. Особенностью процесса дегидратации $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ в указанном интервале температур является сохранение кристаллической структуры гексагидрата вплоть до ссединения, брутто-состав которого соответствует тетрагидрату. Микроскопическим методом установлено, что, в отличие от равновесных условий, процесс дегидратации $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ при динамическом нагревании сопровождается значительным разрушением кристаллов.

1.4. Гидраты сульфатов кальция

Тензиметрическим методом изучен процесс дегидратации дигидрата сульфата кальция (марки "осч" и фосфогипса). Обнаружено, что обезвоживание указанных солей происходит по одному механизму [рис.1(Г), кривые 2-7]. Гидратная вода из структуры дигидрата сульфата кальция выделяется в две стадии: на участке "в" происходит удаление полутора молей воды, на участке "д" - полмоля воды. Промежуточный продукт дегидратации получен обезвоживанием дигидрата в равновесных условиях при температуре 393 К. Результаты рентгенофазового, ИК-спектроскопического, химического, микроскопического и тензиметрического методов исследования показали, что продуктом дегидратации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ на первой стадии является L-полугидрат. На

основании этих данных получены уравнения процессов дегидратации гидратов сульфатов кальция в равновесных условиях:

$$[CaSO_4 \cdot 2H_2O] = [CaSO_4 \cdot 0,5H_2O] + 1,5(H_2O) \lg P = (7,87 \pm 0,34) - \frac{3169 \pm 247}{T}$$

$$[CaSO_4 \cdot 0,5H_2O] = [CaSO_4] + 0,5(H_2O) \lg P = (6,33 \pm 0,29) - \frac{2765 \pm 176}{T}$$

Процесс дегидратации дигидрата в условиях динамического нагрева протекает по аналогичным схемам, однако полугидрат и растворимый ангидрит образуются при температурах, соответственно, 443 К и 488 К; в равновесных же условиях - в интервалах температур 343-383 К и 403-423 К. Установлено влияние на процесс дегидратации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ степени его дисперсности. Процесс дегидратации фосфогидрата осуществляется при более низкой температуре (383 К). Микроскопическим методом изучено влияние скорости подъема температуры на гранулометрию продуктов дегидратации. Установлено, что при высокой скорости нагрева степень дисперсности продукта дегидратации возрастает.

2. Термодинамические характеристики процессов и продуктов дегидратации

На основании барограмм разложения гидратов сульфатов лития, бериллия, магния и кальция рассчитаны термодинамические характеристики процессов их дегидратации по стадиям (табл. I.1). Для подтверждения достоверности данных, полученных тензиметрическим методом, определены теплоты гидратации сульфатов лития и магния калориметрическим методом. Значения тепловых эффектов дегидратации гидратов сульфатов, полученные обоими методами, согласуются между собой. По значениям тепловых эффектов реакций дегидратации и их энтропий с использованием теплот образования и энтропий безводных солей рассчитаны термодинамические характеристики исходных гидратов сульфатов лития, бериллия, магния, кальция и промежуточных продуктов их дегидратации (табл. I.2).

Как следует из приведенных данных, процессы дегидратации сульфатов характеризуются большим разнообразием: одностадийность процесса дегидратации моногидрата сульфата лития и ступенчатый характер для гидратов сульфатов бериллия, магния, кальция; увеличение теплот дегидратации по стадиям в процессе обезвоживания гидратов сульфатов магния и бериллия, с одной стороны, и уменьшение для гидратов сульфатов кальция, с другой; возможность диспропорционирования низших гидратов

Т а б л и ц а I.1

Термодинамические характеристики процессов дегидратации гидратов сульфатов

Уравнение реакции дегидратации	Стадия	Тензиметрический метод		Калориметрический метод
		$\frac{\Delta H_{298}^0}{\text{кДж/моль } (H_2O)}$	$\frac{\Delta S_{298}^0}{\text{Дж/моль } (H_2O) \cdot K}$	
$[Li_2SO_4 \cdot H_2O] = [Li_2SO_4] + (H_2O)$	1	65,02±3,89	173,95±5,94	61,02±0,54
$[BeSO_4 \cdot 4H_2O] = [BeSO_4 \cdot 2H_2O] + 2(H_2O)$	1	61,70±4,56	160,24±7,36	60,70±0,51*
$[BeSO_4 \cdot 2H_2O] = [BeSO_4 \cdot H_2O] + (H_2O)$	2	67,95±4,10	145,89±7,49	65,14±0,62*
$[BeSO_4 \cdot H_2O] = [Ca-BeSO_4] + (H_2O)$	3	76,81±4,35	158,59±7,20	77,00±0,65*
$[MgSO_4 \cdot 7H_2O] = [MgSO_4 \cdot 6H_2O] + (H_2O)$	1	61,05±3,68	159,94±6,78	56,90±0,71
$[MgSO_4 \cdot 6H_2O] = [MgSO_4 \cdot H_2O] + 5(H_2O)$	2	60,39±4,60	153,01±7,57	58,79±0,50
$[MgSO_4 \cdot H_2O] = [Ca-MgSO_4] + (H_2O)$	3	73,98±3,85	134,40±6,40	72,01±0,63
$[CaSO_4 \cdot 2H_2O] = [Ca-0,5CaSO_4 \cdot 0,5H_2O] + 1,5(H_2O)$	1	60,38±4,72	156,17±6,53	55,44±0,76*
$[Ca-0,5CaSO_4 \cdot 0,5H_2O] = [Ca-0,5CaSO_4] + 0,5(H_2O)$	2	52,41±3,37	127,51±5,56	44,43±0,73*

* Литературные данные.

сульфатов магния; сохранение кристаллической структуры полугидрата сульфата кальция при его обезвоживании. Отмеченное разнообразие процессов дегидратации можно связать, очевидно, с особенностями кристаллических структур этих солей.

Т а б л и ц а 1.2

Термодинамические характеристики гидратов сульфатов

Наименование соединений	Экспериментальный метод		
	тензиметрический		калориметрический
	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	$1741,5 \pm 5,2$	$133,9 \pm 10,6$	$1734,7 \pm 1,8$
$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	$2436,9 \pm 5,8$	$207,9 \pm 12,0$...
$BeSO_4 \cdot 2H_2O$	$1822,8 \pm 5,4$	$150,9 \pm 12,2$...
$BeSO_4 \cdot H_2O$	$1520,0 \pm 5,6$	$108,1 \pm 11,9$...
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$3413,5 \pm 5,0$	$355,0 \pm 11,5$	$3396,4 \pm 2,0$
$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$3110,7 \pm 6,0$	$326,2 \pm 12,2$	$3097,7 \pm 1,8$
$MgSO_4 \cdot H_2O$	$1599,5 \pm 5,1$	$147,6 \pm 11,1$	$1594,5 \pm 1,9$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$2030,4 \pm 6,0$	$187,8 \pm 11,2$...
$\lambda-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	$1577,0 \pm 4,6$	$139,0 \pm 10,2$...

3. Закономерности процессов дегидратации гидратов сульфатов

С целью установления общих закономерностей процессов дегидратации проведен анализ литературных и полученных нами данных по строению координационных полиэдров гидратов и безводных сульфатов, а также их термодинамических характеристик.

На основании литературных данных установлено, что параметры SO_4 -тетраэдров в структурах сульфатов изменяются в пределах: длина связи $S-O[R(S-O)]$ от 0,141 нм до 0,154 нм; расстояние $O-O[R(O-O)]$ от 0,234 нм до 0,254 нм; угол OSO от 100° до 117° . На ЭВМ "Мир-2" рассчитаны их среднестатистические значения: $R(S-O) = (0,149 \pm 0,001)$ нм; $R(O-O) = (0,243 \pm 0,002)$ нм; $\angle OSO = 109^\circ \pm 1^\circ$ (для расчета использованы параметры 118 кристаллографически различных SO_4 -тетраэдров).

Степень отклонения координационного полиэдра от идеального определялась вычислением для каждого из них индексов искажения. Расчеты проведены для ≈ 120 структур. Установлено, что координационные полиэдры у безводных сульфатов более деформированы, чем у гидратов.

Параметры водородных связей в структурах гидратов сульфатов изменяются: $R(O...O)$ от 0,249 нм до 0,317 нм; $R(H...O)$ от 0,166 нм до 0,201 нм; $\angle O_w - H...O$ от 140° до 178° . Их среднестатистические значения, рассчитанные на ЭВМ "Мир-2", равны: $R(O...O) = (0,282 \pm 0,001)$ нм ($n^* = 495$); $R(H...O) = (0,184 \pm 0,001)$ нм ($n = 60$); $\angle O_w - H...O = 170^\circ \pm 1^\circ$.

На примере кристаллических структур гидратов сульфатов магния установлено, что в процессе дегидратации происходит искажение параметров молекул воды. Обнаружена зависимость между длиной связи $O-H$ молекулы воды и длиной водородной связи $H...O$ [$R(O-H) = 0,1074 \cdot e^{-0,55 \cdot R(H...O)}$], а также между длинами связей $H...O$ и $O...O$ [$R(H...O) = 4,4 \cdot e^{5,51 \cdot R(O...O)}$].

Приведенные выше результаты свидетельствуют о возрастании степени деформированности кристаллических структур при переходе от более к менее гидратированным и безводным сульфатам.

На основании полученных нами и литературных данных рассчитаны интегральные и дифференциальные теплоты дегидратации 184-х гидратов элементов IA-, IIA-подгруппы и III'-элементов Периодической системы. Установлено понижение дифференциальных теплот дегидратации по стадиям в ряду гидратов с $n_{H_2O} = 246$. При этом теплоты дегидратации низководных солей выше [$\approx (67-113)$ кДж/моль (H_2O)], чем высоководных [$\approx (44-87)$ кДж/моль (H_2O)], что свидетельствует об увеличении термической устойчивости гидратов в направлении низководных солей.

Среди изученных нами гидратов сульфатов S-элементов в соответствии с установленными выше закономерностями изменяются в процессе дегидратации кристаллические структуры гидратов сульфатов магния и бериллия.

Поведение гидратов сульфатов магния при нагревании можно, очевидно, объяснить, используя данные по структурам сульфатов III'-элементов. Это оправдано, т.к. сульфаты магния и III'-элементов (от III до VII) образуют изоструктурные ряды соединений. Для указанных изоструктурных солей нами получена зависимость теплот образования от степени их гидратности.

* Здесь и далее n - число параметров кристаллических структур, на основании которых определены их среднестатистические значения.

$\Delta H_{f,298}^{\circ} = -a_1 - 296,24 \cdot n_{H_2O}$ ($n_{H_2O} = 1+7$), где a_1 - коэффициент, зависящий от вида катиона. По этой зависимости рассчитаны теплоты образования гептагидрата сульфата магния и продуктов его дегидратации. Значения теплот образования сульфатов магния, полученных на основании обнаруженной зависимости и по тензиметрическим и калориметрическим данным, согласуются между собой.

Можно выделить ряд факторов, объясняющих повышенную термическую устойчивость моногидратов сульфатов магния и 3d-элементов:

- повышенная плотность объемной упаковки. Так, для гептагидрата сульфата магния объем элементарной ячейки и $R(Mg-Mg)$ равны, соответственно, 0,98 нм³ и 0,69 нм; для моногидрата - 0,40 нм³ и 0,38 нм;

- наличие более прочных водородных связей. В структурах высоководных сульфатов магния и 3d-элементов $R(O...O)$ составляет 0,280-0,283 нм; в структурах моногидратов - 0,274 - 0,277 нм;

- особое положение молекул воды в кристаллической решетке моногидрата, которое заключается в размещении их в цепи между двумя катионными полиэдрами.

Факторы, обуславливающие повышенную термическую устойчивость моногидратов сульфатов магния и 3d-элементов, можно считать, очевидно, справедливыми и для сульфатов бериллия.

Изменение кристаллических структур сульфатов лития и кальция в процессе дегидратации отличается от установленных закономерностей. Для моногидрата сульфата лития это связано с цепочечным расположением в кристаллической решетке молекул воды и водородных связей. Наличие цепочки из водородных связей и, как следствие, возможность перехода протона по ней активизирует процесс дегидратации $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, который протекает без образования промежуточных фаз.

Причиной отклонения поведения кристаллических структур гидратов сульфатов кальция от установленных закономерностей и, в частности, причиной уменьшения теплоты дегидратации полугидрата сульфата кальция [52,41 кДж/моль (H_2O)], по сравнению с дигидратом [60,38 кДж/моль (H_2O)], является различный характер и прочность связи молекул воды в кристаллических решетках этих солей. В структуре дигидрата молекулы воды входят в первую координационную сферу катиона и связаны с ним

прочной связью. В структуре же полугидрата молекулы воды располагаются в "каналах" и удерживаются только водородными связями. При дегидратации полугидрата изменения кристаллической структуры не наблюдается, что свидетельствует о цеолитном характере связей молекул воды в кристаллической решетке полугидрата.

4. Практическое использование и опытно-промышленная апробация результатов исследования

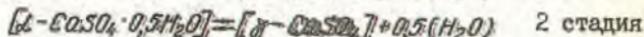
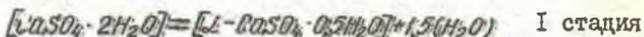
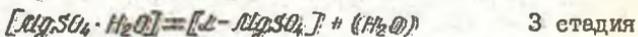
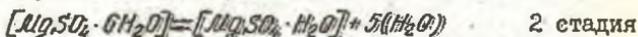
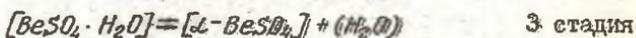
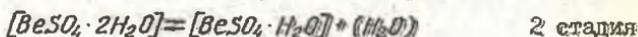
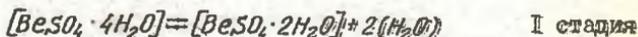
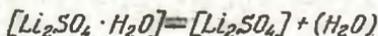
Результаты изучения процесса дегидратации использованы для улучшения качества и оптимизации технологии строительного гипса. С целью снижения температуры варки показана целесообразность частичной замены гипсовой муки более тонкодисперсным компонентом - фосфогипсом. Методом адаптивной системы стохастической оптимизации на ЭВМ "ЕС-1022" установлен оптимальный состав сырьевой смеси с учетом наибольшей плотности упаковки материала (гипсовая мука - 90%; фосфогипс - 10%). Вяжущее на основе оптимального состава характеризуется повышенной прочностью (Г-12). Опытное-промышленное апробирование оптимальной сырьевой смеси проведено на Минском заводе гипса и гипсовых изделий. Установлено, что частичная замена гипсовой муки фосфогипсом приводит к снижению температуры варки строительного гипса с 413 К до 393-403 К. Экономический эффект от внедрения сырьевой смеси оптимального состава составит более 87 тыс. руб.

Проведена серия опытов по получению и изучению физико-механических свойств изделий из газогипса на основе вяжущего оптимального состава. Газогипс с объемной массой 790-850 кг/м³ характеризуется прочностью при сжатии 3,5-4,0 МПа. На разработанные составы газогипса получено решение о выдаче авторского свидетельства по заявке № 3285692/29-33 от 22.04.82 г.

Подтверждена и исследована зависимость прочности вяжущего на основе сульфата магния от степени его гидратности. Материалы на основе низководных сульфатов магния характеризуются более высокими физико-механическими свойствами, чем на основе высоководных. Оптимальная композиция, формульный состав которой отвечает дигидрату, обладает прочностью при сжатии 37,6 МПа.

Выводы

1. С использованием тензиметрического, калориметрического, рентгенофазового, химического, микроскопического и ИК-спектроскопического методов исследования получены и идентифицированы промежуточные и конечные продукты дегидратации гидратов сульфатов *3d*-элементов. Установлено, что процессы дегидратации гидратов сульфатов в равновесных условиях протекают по схемам:



2. Тензиметрическим и калориметрическим методами определены тепловые эффекты $[44,27 \text{ кДж/моль}(H_2O)]$ и энтропии $[128 + 174 \text{ Дж/моль}(H_2O) \cdot K]$ процессов дегидратации гидратов сульфатов лития, бериллия, магния и кальция по стадиям. На основании полученных данных рассчитаны теплоты образования и энтропии моногидрата сульфата лития, полугидрата сульфата кальция, а также подтверждены и уточнены термодинамические характеристики гидратов сульфатов бериллия, магния, кальция и продуктов их дегидратации.

Для гидратов сульфатов магния и изоструктурных с ними гидратов сульфатов *3d*-элементов выявлена корреляционная зависимость между теплотами их образования и степенью гидратности. Определены теплоты образования промежуточных ($nH_2O = 1-7$) гидратов сульфатов магния и *3d*-элементов.

3. Установлено влияние особенностей кристаллических структур гидратов сульфатов (степени деформированности координационных полиэдров, положения молекул воды и водородных связей) на процессы их термической дегидратации. Получены корреляционные зависимости между параметрами кристаллических

структур гидратов сульфатов. При переходе от более к менее гидратированным сульфатам наблюдается тенденция увеличения деформированности координационных полиэдров и молекул воды.

4. Установленные закономерности протекания процессов дегидратации использованы для оптимизации технологии вяжущих материалов. Подтверждена и исследована зависимость прочности вяжущего на основе сульфата магния от степени его гидратности. Методом адаптивной системы стохастической оптимизации на ЭВМ "ЕС-1022" определен состав сырьевой смеси (90% гипсовой муки и 10% фосфогипса) для производства строительного гипса. Температура варки оптимального состава снижена до 393-403 К.

5. В результате опытно-промышленной апробации предложенного состава по оптимальной технологии получен строительный гипс повышенной прочности (Г-12). Экономический эффект в результате частичной замены гипсовой муки фосфогипсом при производстве строительного гипса по Минскому заводу гипса и гипсовых изделий составит более 87 тыс.руб.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Петрушенко Л.Г., Яглов В.Н., Комшилова О.Н. Изучение процесса дегидратации фосфогипса тензиметрическим методом. - Минск, 1980. - 22 с. - Рукопись предст. Белорус.технолог. ин-том им.С.М.Кирова. Деп. в ВНИИС 1980, № 1918.

2. Петрушенко Л.Г., Яглов В.Н. Особенности кристаллической структуры гидратов сульфатов. - Минск, 1980. - 45 с. - Рукопись предст. Белорус. технолог. ин-том им.С.М.Кирова. Деп. в ВИНТИ 27 авг. 1977, № 3096-79 Деп.

3. Петрушенко Л.Г., Комшилова О.Н., Яглов В.Н. Изучение процессов дегидратации гидратов сульфатов магния и кальция тензиметрическим методом. - Журн.физ.химии, 1981, т.55, вып.5, с.1332.

4. Петрушенко Л.Г., Яглов В.Н. Термодинамика процессов дегидратации гидратов сульфатов магния и $3d$ -элементов. - Минск, 1981. - 20 с. - Рукопись предст. Белорус. технолог. ин-том им.С.М.Кирова. Деп. в ОНИТЭХИМ 13 авг. 1981, № 759хп-ДВ1.

5. Петрушенко Л.Г., Яглов В.Н. Особенности перестройки кристаллической структуры гидратов сульфатов в процессе их дегидратации. - Минск, 1981. - 55 с. - Рукопись предст. Бе-

лорус. технолог, ин-том им.С.М.Кирова. Деп. в ОНИИТЭХИМ
26 янв. 1981, № 95хп-ДВ1.

6. Петрушенко Л.Г. Особенности кристаллохимии гидратов сульфатов и продуктов их дегидратации. - В кн.: Тезисы докладов XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций (г.Вильнюс, 2-4 дек. 1981 г.). Вильнюс, 1981, с.3.

7. Петрушенко Л.Г. Изучение процесса дегидратации гипса тензиметрическим методом. - В кн.: Тезисы докладов XI конференции молодых ученых и специалистов Прибалтики и БССР по проблемам строительных материалов и конструкций (г.Вильнюс, 2-4 дек. 1981 г.). Вильнюс, 1981, с.10.

8. А.с. ... (СССР). Сырьевая смесь для получения газо-гипса/ В.Н.Яглов, А.А.Кононов, Г.А.Бурак, Л.Г.Петрушенко. - Заявл. 22.04.81, № 3285692/29-33.

Людмила Григорьевна Петрушенко

Термическая дегидратация гидратов сульфатов S-элементов

Подписано в печать 18.04.83 АТ 16638. Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1. Тираж 100 экз.
Заказ 281. Бесплатно.

Отпечатано на ротапринте Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института имени С.М.Кирова
220630, Минск, Свердлова, 13.