

В. М. ШЕВКО, Б. А. КАПСАЛЯМОВ, Е. Я. КАЛАШНИКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

При дигидратном способе производства экстракционной фосфорной кислоты на 1 т P_2O_5 в кислоте получается (считая на сухой дигидрат) 6,58 т фосфогипса при переработке каратауских фосфоритов (24,5% P_2O_5) [1]. Количество фосфогипса, полученного при производстве экстракционной фосфорной кислоты, постоянно растет. В соответствии с [2] ориентировочное количество фосфогипса, находящегося в отвалах предприятий бывшего Союза, составило 108,4 млн т, а в 2000 г. прогнозное количество фосфогипса – не менее 325 млн т.

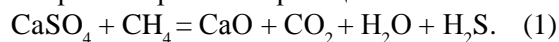
В США рост производства фосфогипса за 1990–2000 гг. увеличился на 58%. Повышение удельного веса фосфогипса отмечается и в последние годы. Аналогичная тенденция наблюдается в Европейском сообществе, здесь производство фосфогипса увеличилось в 2,7 раза. Из 10,6 млн т фосфогипса 7 млн т произведено в Германии [3].

Известны работы по получению из фосфогипса вяжущих материалов, строительного гипса, элементарной серы, извести и карбоната кальция.

Промышленная переработка фосфогипса на серную кислоту и цемент освоена фирмой «Хеми Ленц А. Г.» (Австрия) [1]. Промышленная переработка фосфогипса в Казахстане пока еще не освоена. Причем и в мировой практике до настоящего времени отсутствует промышленная переработка фосфогипса на известь и серную кислоту.

В настоящей работе приведены результаты исследований термодинамического моделирования возможности получения CaO из $CaSO_4$ в присутствии CH_4 , C, NH_3 , CO_2 , N_2 , CO, H_2 , H_2S , которые совместно с ранее опубликованной нашей работой [4] позволяют определить реакционную способность по отношению к $CaSO_4$. Исследования проводили с использованием программного комплекса «Астра», основанного на принципе максимума энтропии [5].

При изучении системы $CaSO_4$ - nCH_4 в качестве базовой рассматривалась реакция:



Кроме того, рассмотрены системы с числом молей $CH_4(n)$ 0,125; 0,25; 0,375; 0,5, 1,0 и 2,0. На рис. 1, а приведена информация о степени пере-

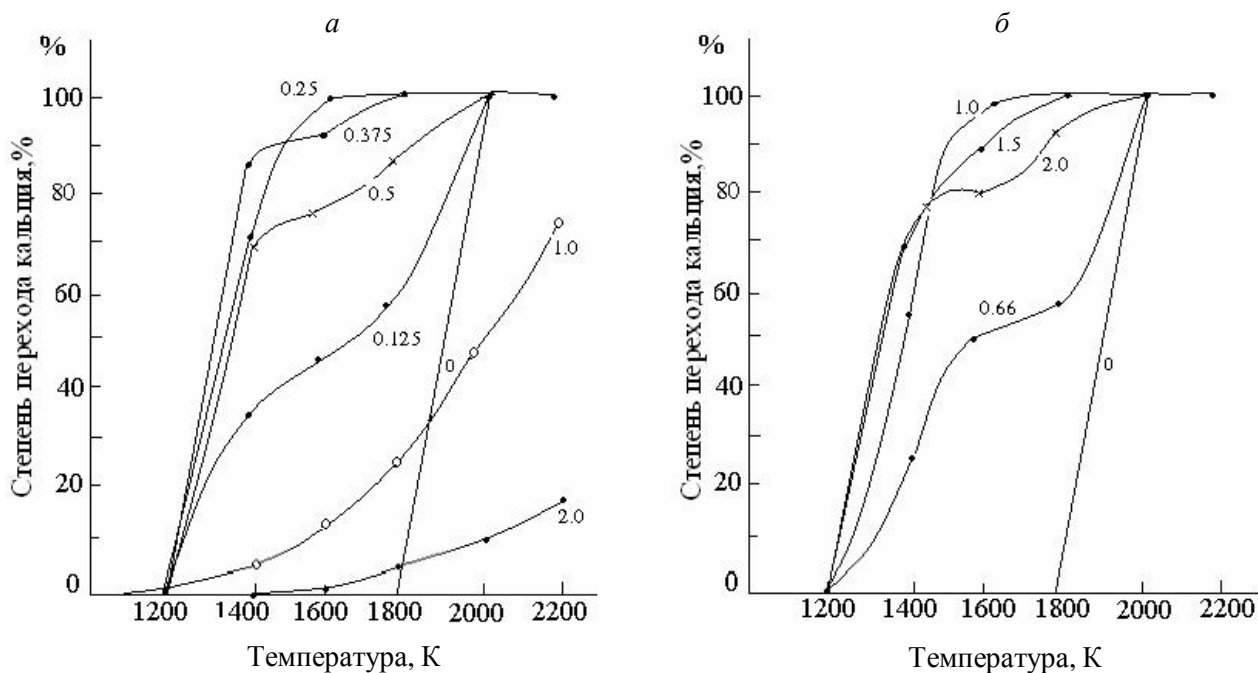
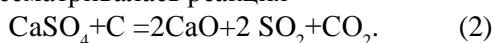


Рис. 1. Влияние температуры и числа молей восстановителей на степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO в системах $CaSO_4$ - nCH_4 (а) и $CaSO_4$ - nC (б). Цифры на графиках – числа молей CH_4 и C

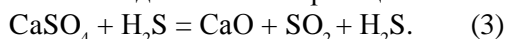
хода (α) Са из CaSO_4 в СаО в системе $\text{CaSO}_4\text{-nCH}_4$ с различным количеством n. Как следует из рис. 1, а, замеченная степень перехода α Са в СаО (не зависит от числа молей n) происходит при температуре $T > 1200$ К. При $n=1$ (реакция 1) до 2220К α Са в СаО не превышает 75%. При избытке CH_4 ($n=2$) α Са в СаО снижается до 14,6% ($T=2200\text{К}$). При $n=0,125, 0,25, 0,375$ и $0,5$ процесс становится более интенсивным. Причем более эффективен он при $n=0,25$. В этом случае α Са в СаО составляет 100% при $T=1600\text{К}$ и 90,3% при $T=1500\text{К}$.

В системе $\text{CaSO}_4\text{-mC}$ в качестве базовой реакции рассматривалась реакция



Кроме того, рассмотрены системы с числом молей углерода m, равным 0,5; 0,66; 1,5; 2,0. Как следует из рис. 1, б, наиболее эффективно и полно (при меньшей T) взаимодействие протекает при $m=1$ (реакция 2). При $T=1600\text{К}$ α Са в СаО равна 100%, а при $T=1500\text{К}$ α Са – 93,1%.

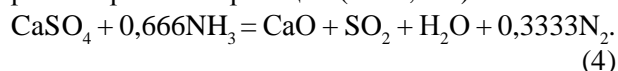
В системе $\text{CaSO}_4\text{-tH}_2\text{S}$ взаимодействие рассматривалось исходя из базовой реакции



Для определения влияния H_2S на процесс число молей t изменялось от 0,15 до 1,0. Как следует из рис. 2, а, при отклонении t от 1 α Са в СаО уменьшается при постоянной температуре.

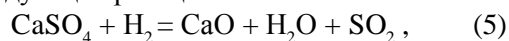
Наиболее эффективен при $t=0,5$ (реакция 3). При этом α Са в СаО равна 100% при $T=1800\text{К}$.

Информация о влиянии температуры и количества NH_3 на α Са в СаО в системе $\text{CaSO}_4\text{-fNH}_3$ приведена на рис. 2, б. Здесь в качестве базовой рассматривалась реакция (с $f=0,666$)



Из рис. 2 следует, что при отклонении n от $f=0,666$ процесс становится неэффективным. При этом степень достижения α Са в СаО приближается к 100% и перемещается в зону больших температур.

При определении влияния водорода на α Са в СаО из CaSO_4 в качестве базовой рассматривалась следующая реакция:



в которой j (число молей H_2) составляло 1. Кроме того, рассматривалось взаимодействие в системе $\text{CaSO}_4\text{-jH}_2$ с $j=0,5, 1,0, 1,5$ и 2,0. Полученная α Са в СаО приведена на рис. 3, из которого следует, что при избытке водорода ($j=1,5$ и 2) интенсивное образование СаО наблюдается уже при $T=1400\text{К}$ (при $j=1,5$ на 85,4% и при $j=2$ на 70,2%). При увеличении температуры более 1400К более эффективным становится процесс с $j=1$, который завершается приблизительно на 100% при $T=1600\text{К}$.

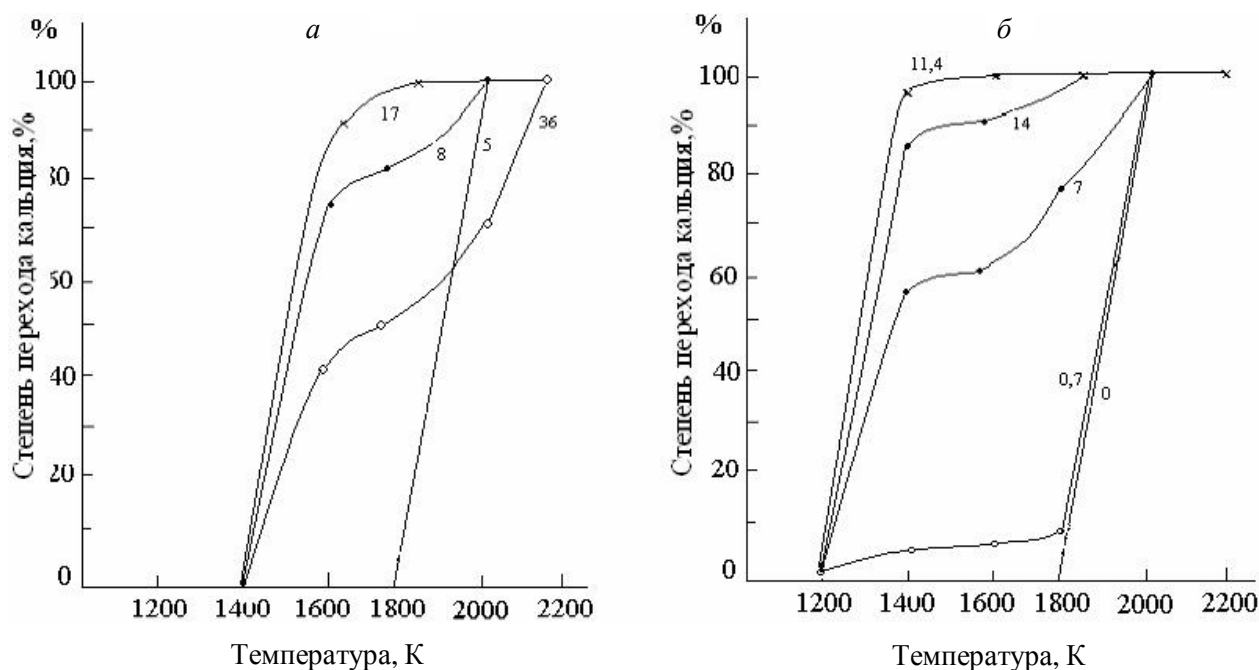


Рис. 2. Влияние температуры и числа молей восстановителей на степень перехода Са из CaSO_4 в СаО в системах $\text{CaSO}_4\text{-tH}_2\text{S}$ (а) и $\text{CaSO}_4\text{-fNH}_3$ (б)

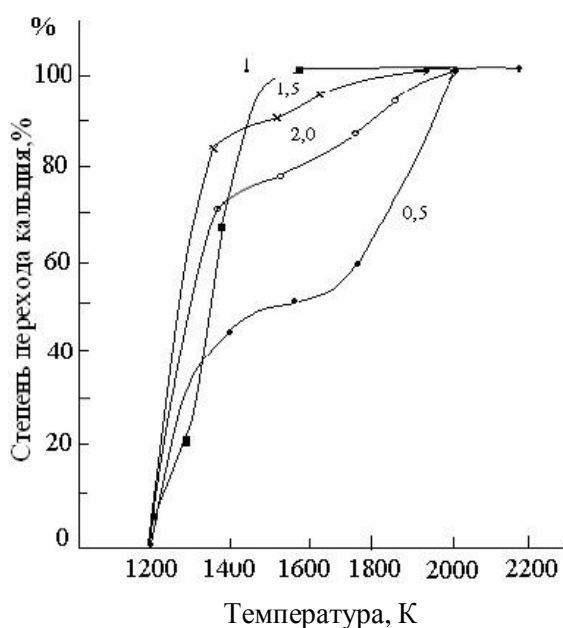


Рис. 3. Влияние температуры и числа молей на степень перехода Ca из CaSO₄ в CaO в системе CaSO₄+jH₂. Цифры на графиках – числа молей H₂

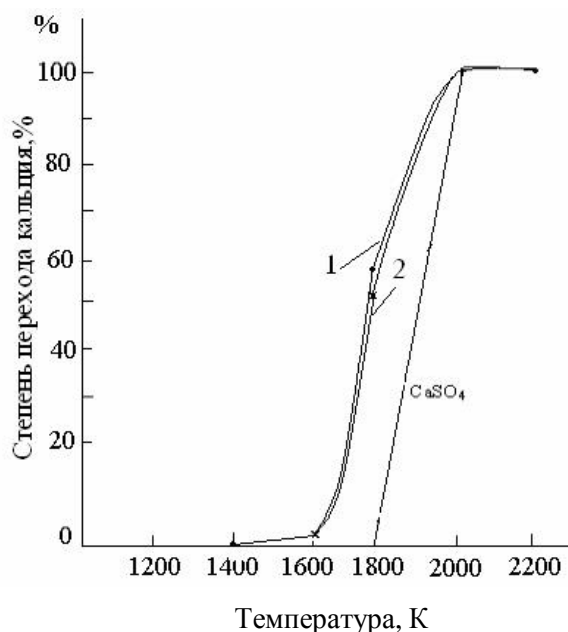


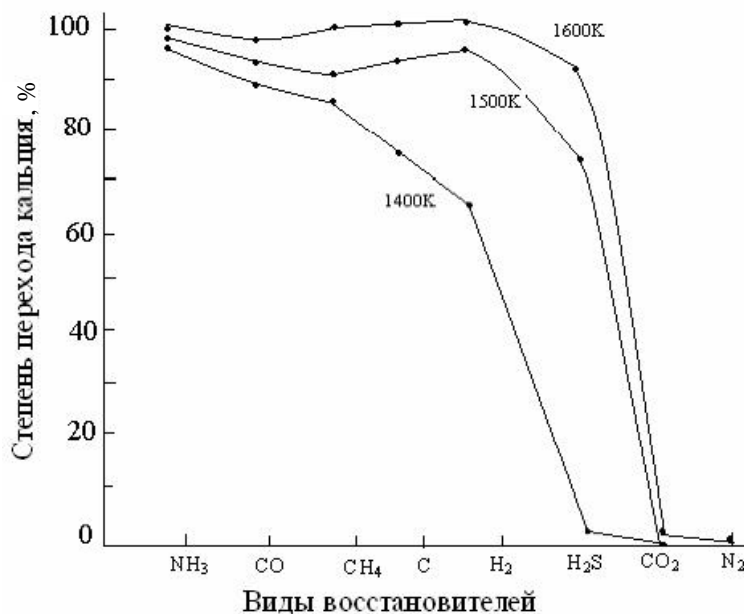
Рис. 4. Влияние температуры, CO₂, N₂ на степень перехода Ca из CaSO₄ в CaO. 1 – CO₂, 2 – N₂

В присутствии CO₂ (рис. 4) в системе CaSO₄-CO₂ α Ca в CaO при T=1800K составляет 57,2%, при T=1600K – 2,3%, при T=1400K – 0,09%. Подобно влияет и N₂ на взаимодействие в системе CaSO₄-N₂. α Ca в CaO здесь составляет при T=1800K 52,8%, T=1600K – 2,6%, T=1400K – 0,06%.

На рис. 5 приведена обобщенная информация о влиянии температуры и различных добавок к CaSO₄ для получения CaO, из которого следует,

что при T=1600K α Ca в CaO ≈ 100% может быть достигнуто в присутствии NH₃, CH₄, C и H₂. Для достижения α Ca в CaO не менее 95% можно использовать NH₃ (в температурной области 1400–1600K), CO (в температурной области 1500–1600K), H₂ (в температурной области 1500–1600K) и C при T≥1600K. При T=1400K реакционная способность добавок располагается в ряд: NH₃>CO>CH₄>C>H₂>H₂S>CO₂>N₂.

Рис. 5. Зависимость степени перехода Ca из CaSO₄ в CaO от температуры в присутствии различных добавок



ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев М.В., Бродский А.А. и др. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. Эвенчик С. Д. и Бродского А. А. М.: Химия, 1987. 464 с.
2. Новиков А.А., Эвенчик С.Д. // Труды НИУИФ "Использование фосфогипса в народном хозяйстве". 1983. Вып. 243. С. 7-17.
3. Нисневич М., Сиротин Г. Утилизация попутных продуктов горения угля в промышленности строительных материалов // Строительные материалы. 2003. №9. С. 39-41.
4. Шевко В.М., Калашиников Е.В., Капсалимов Б.А. Возможности получения CaO при взаимодействии CaSO₄ с H₂, C, CO, CH₄ // Труды Международной научно-практической конференции «Ауезовские чтения-4» и третьей научной конференции вузов Южного региона. Шымкент, 2004. С. 99-103.
5. Сняреву Б.Г. и др. Применение ЗВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.

Резюме

Термодинамическая моделью с помощью жогаргы температурада кальций сульфатының ыдырауы зерттелінді. Өр түрлі қоспалар арқылы CaSO₄-дан CaO алу туралы жалпы ақпарат берілген. T=1400K кезінде қоспалардың реакциялық қабілеті төмендегі қатар арқылы реттеленетіні көрсетілген: NH₃>CO>CH₄>C>H₂>H₂S>CO₂>N₂.

Summary

The process of thermodynamical modeling of high temperature dissolution of sulphat of calcium is investigated in the article. General information on influence of temperature and various additions to CaSO₄ needed to produce CaO is given. At T=1400K ability of additions to react is formed as follows: NH₃>CO>CH₄>C>H₂>H₂S>CO₂>N₂.

УДК 661.634.2.002.68

ЮКТУ им. М. Ауезова, г. Шымкент;

МКТУ им. Х. А. Ясави, г. Кентау;

«Казхиминвест», г. Тараз

Поступила 3.06.06г.

О. Т. ЖИЛКИБАЕВ, К. Д. ПРАЛИЕВ

СТЕРЕОХИМИЯ 3-ФЕНИЛ-2-АЗАБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАН-5-ОНОВЫХ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ АЛКАЛОИДОВ.

Сообщение VIII. СИНТЕЗ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ 2-[2-(3',4'-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)ЭТИЛ]-3-ФЕНИЛ-2-АЗАБИЦИКЛО[4.4.0]ДЕКАН-5-ОНА

В последние годы после обнаружения азабициклодекановых алкалоидов с разнообразной биологической активностью химия азабициклодеканов получила новый импульс в своем развитии. Привлекает внимание также диметоксифенилэтильный фрагмент, являющийся структурной единицей разнообразных полиметиленаминовых алкалоидов [1]. Сочетание в одной молекуле азабициклодеканового каркаса и диметоксифенилэтильной группы в синтезированных соединениях делает их близкими структурными аналогами таких природных алкалоидов и спазмолитиков, как R-лаудонозин, лобиналин, сальсолидин, папаверин, но-шпа и др. [2–14]. Они являются великолепными моделями для всестороннего изучения взаимосвязей структура – активность. Имеющиеся литературные данные по биологической активности азабициклодекановых алкалоидов, а также накопленный опыт по их синтезу открывают перспективы для создания новых более эффек-

тивных лекарственных препаратов направленного действия и агрохимикатов.

Подобный подход использовали при получении 2-[2-(3',4'-диметоксифенил)этил]-3-фенил-2-азабицикло[4.4.0]декан-5-она (3). Было также изучено влияние природы амина на изомерный состав продуктов циклизации. Синтез данного аминокетона осуществляли гетероциклизацией стирил-1-циклогексенилкетона (1) с 2-(3',4'-диметоксифенил)этиламино (гомовеатриламином) (2) в абсолютном этаноле. В результате реакции с 67 %-м выходом образуется смесь двух стереоизомеров (3 γ, β) со значительным преобладанием изомера 3 γ.

