

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ CaO В СИСТЕМЕ CaSO₄- mH₂

Капсалиямов Б.А., Колесников А.С., Аринова Д.Б., Стрюковский И.А., Кураев Р.М.

ТОО «Производственное объединение литейных заводов» 100018, Караганда, Октябрьский район, Октябрьская промышленная зона.

РГП на ПХВ «Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова», (160012, Казахстан, г.Шымкент, пр-т Тауке хана 5, e-mail: kas164@yandex.ru)

По мере развития промышленности фосфорсодержащих удобрений вопросы использования фосфогипса становятся все более актуальными по нескольким причинам: 1-транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение в них связано с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами; так, капитальные вложения по отчетным данным предприятий составляют примерно 12% от средней удельной стоимости сооружения собственно производства ЭФК (за рубежом-11%) и значительно увеличиваются при переходе на гидротранспортирование фосфогипса; эксплуатационные затраты по тем же данным составляют в среднем 17,6% от средней себестоимости переработки сырья. Затраты на удаление фосфогипса изменяются в зависимости от способа удаления и достигают в США 27 долларов на 1 т P₂O₅.

Таким образом, в настоящей статье приведено исследование взаимодействия CaSO₄ с H₂ с получением CaO. Методом параметрической оптимизации с использованием многоцелевого программного комплекса «Астра» показано, что полное взаимодействие CaSO₄ с H₂ происходит при T ≥ 1400K и числа молей H₂ от 0,5 до 2,0.

Ключевые слова: фосфогипс, планирование эксперимента, отход производства, оксид кальция, водород, термодинамическое моделирование.

THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF THE EDUCATION CaO IN THE SYSTEM CaSO₄ - mH₂

Kapsalyamov B.A., Kolesnikov A.S., Arinova D.B., Stryukovsky I.A., Kuraev R.M.

LLC «Production Association foundries» 100018, Karaganda, Oktyabrsky district, October industrial area.

RSE on the RB "South-Kazakhstan State University named after M.AUEZOVA" (160012, Kazakhstan, Shymkent, pr Tauke Khan 5, e-mail: kas164@yandex.ru)

With the development of industry of phosphate fertilisers, questions of use of phosphogypsum are becoming more important for several reasons: 1-transportation of phosphogypsum dumps and stored in them is

associated with higher capital investment and operating costs; capital investments according to the data reported by enterprises constitute about 12% of the average unit cost of construction of its own plant EPA (abroad-11%) and significantly increased during the transition to гидротранспортирование phosphogypsum; operating costs according to the make up of the average 17.6% of the average cost price of processing of raw materials. The cost of destruction of phosphogypsum vary depending on the method of removal and reach US \$ 27 per 1 t of P2O5.

Thus, In the present article contains a study of interaction CaSO_4 с H_2 obtaining CaO . The method of parametric optimization using the multipurpose software complex «Astra» is shown that the total interaction CaSO_4 с H_2 occurs at $T \geq 1400\text{K}$ and the number of moles of H_2 from 0.5 to 2.0.

Keywords: phosphogypsum, experiment planning, waste production, calcium oxide, hydrogen, thermodynamic modeling.

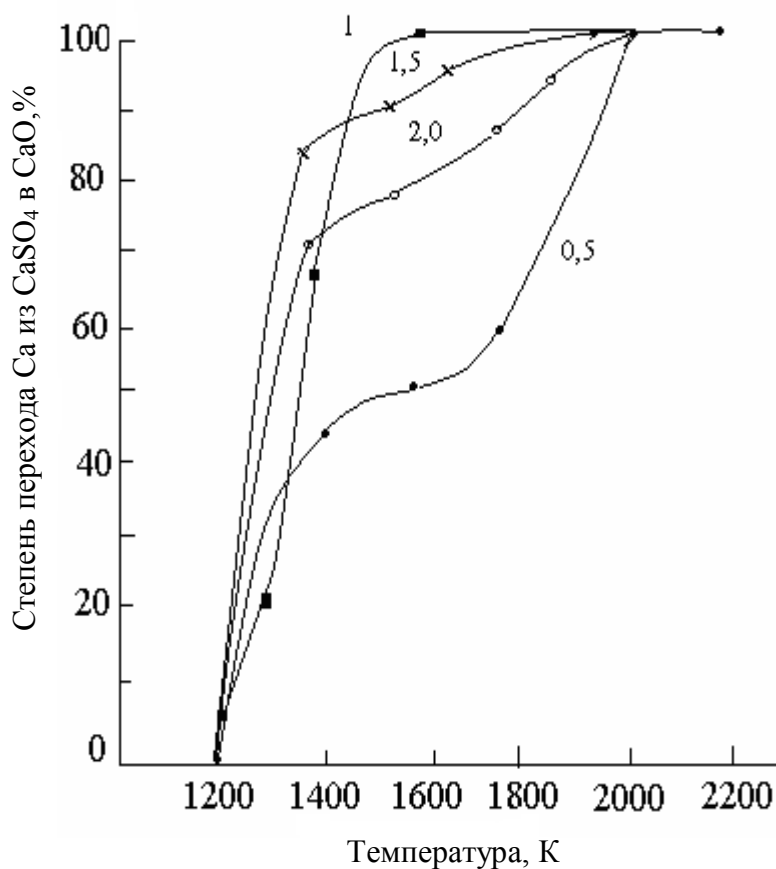
Для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади, иногда даже обрабатываемых земель; 1- хранение фосфогипса в отвалах, даже при нейтрализации растворимых примесей фосфогипса и правильной эксплуатации отвала, наносит вред окружающей среде, 2-негативное влияние отвалов фосфогипса на окружающую среду проявляется в загрязнении атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почвенно-растительного покрова вредными веществами, просачивающимися через экран, а также в результате вымывания их атмосферными осадками и пыления. Так, при сухом складировании (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 0,1% фтора, содержащегося в фосфогипсе; в пыли, выделяющейся на отвале, содержится в среднем 10 г фтора на 1 т фосфогипса (радиус распространения пыли до 1,5 км); примерно 10% фтора (по обследованным предприятиям) вымывается осадками. Поэтому решение вопросов, связанных с использованием фосфогипса, в ряде случаев становится условием осуществления строительства новых предприятий фосфорсодержащих удобрений и расширения или даже дальнейшей эксплуатации существующих предприятий. Такая же ситуация сложилась и за рубежом. В ранних работах [1,4], описаны способы переработки фосфогипса посредством взаимодействия его с углем. Однако при этом не учитывалось влияние летучих в его составе, в частности водорода.

На основе термодинамического моделирования [5] нами изучено исследование в системе $\text{CaSO}_4 - m\text{H}_2$. В качестве базовой реакции рассматривалась реакция:



При этом рассмотрены системы с числом молей водорода (m) в интервале от 0,5 до 2,0 и температуры (от 1300 до 1700K).

Как следует из рисунка 1 характер влияния « m » на степень перехода CaO имеет довольно сложный вид.



Цифры на графиках- числа молей H₂

Рисунок 1- Влияние температуры и числа молей степень перехода Ca из CaSO₄ в CaO

Используя результаты данных термодинамического моделирования влияния числа молей углерода на восстановление сульфата кальция до оксида кальция при различных температурах, посредством использования рототабельного планирования второго порядка [2,3] была поставлена задача определения формы поверхности отклика исследуемого взаимодействия. Интервалы изменения мольного количества H₂ и температуры показаны в таблице 1. В качестве целевой выходной переменной (поверхности отклика) выбрана степень перехода Ca из CaSO₄ в CaO (α_{CaO}), %.

Независимыми параметрами (факторами) являлись:

Число молей C [кодированный вид – X₁, натуральный – m]

Температура [кодированный вид – X₂, натуральный – T , К]

Таблица 1- Исходные данные для планирования экспериментов.

Факторы	Кодированный вид		Натуральный вид	
	X ₁	X ₂	<i>m</i>	<i>T</i>
Нижний уровень	-1	-1	0,73	1360
Верхний уровень	+1	+1	1,77	1640
Нулевой уровень	0	0	1,25	1500
Интервал варьирования	Δ	Δ	0,52	139
Плечо + α	+1,44	+1,44	1,985	1700
Плечо – α	-1,44	-1,44	0,515	1300

План и результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 2. На основании проведенных по плану табличных исследований найдено уравнение регрессии:

$$\alpha_{CaO} = 186,57 \cdot m + 1,502 \cdot T - 55,18 \cdot m^2 - 0,00046 \cdot T^2 - 0,0194 \cdot m \cdot T - 1241,67 \quad (2)$$

Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты оказались значимыми. Использование критерия Фишера также подтвердило адекватность математической модели.

Таблица 2- План проведения исследований, полученные результаты моделирования системой «Астра»

№ опыта	<i>m</i>	<i>T</i>	α _{Ca} , % _{эксп}	α _{Ca} , % _{расчет}	Отклонение, %
1	0,73	1361	39,0	39,9	-2,2
2	1,77	1361	65,5	63,0	3,9
3	0,73	1639	68,7	70,7	-2,9
4	1,77	1639	87,0	88,2	-1,3
5	1,99	1500	72,5	73,7	-1,7
6	0,51	1500	46,3	45,0	2,8
7	1,25	1697	95,0	91,3	3,9
8	1,25	1303	50,0	51,7	-3,3
9	1,25	1500	90,3	89,2	1,2
10	1,25	1500	92,0	89,2	3,0
11	1,25	1500	87,0	89,2	-2,5
12	1,25	1500	88,6	89,2	-0,7
13	1,25	1500	89,4	89,2	0,2

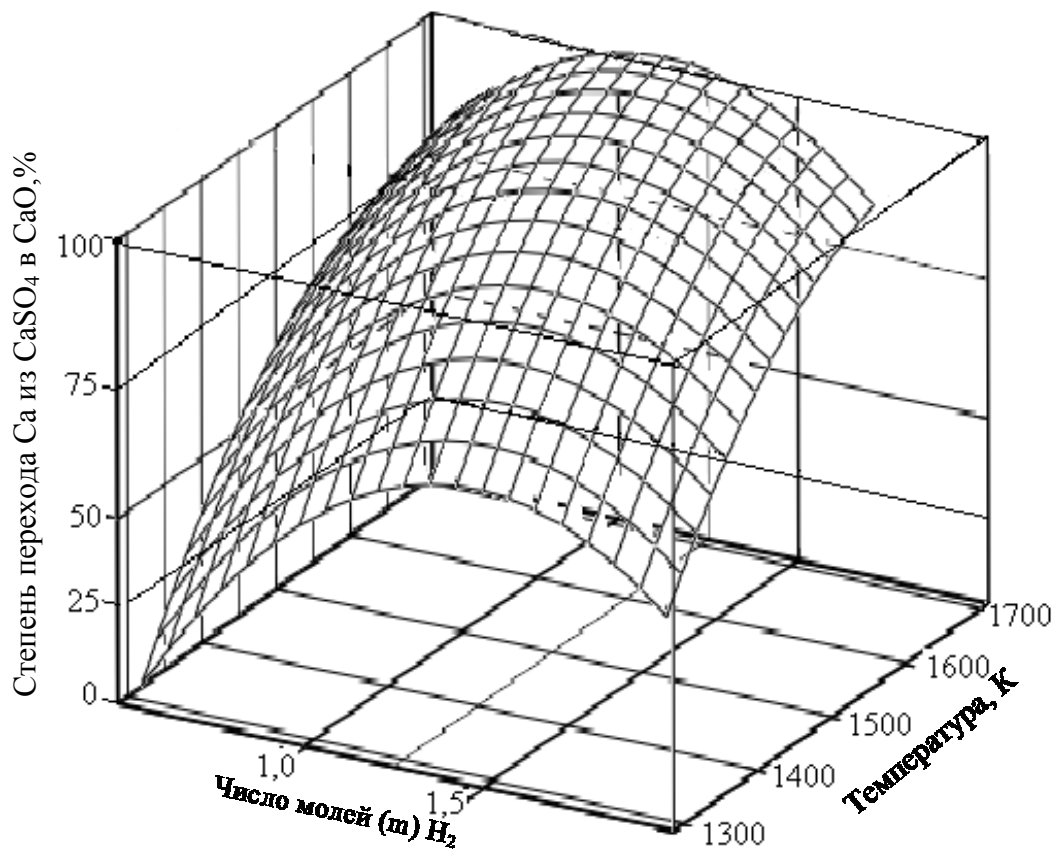
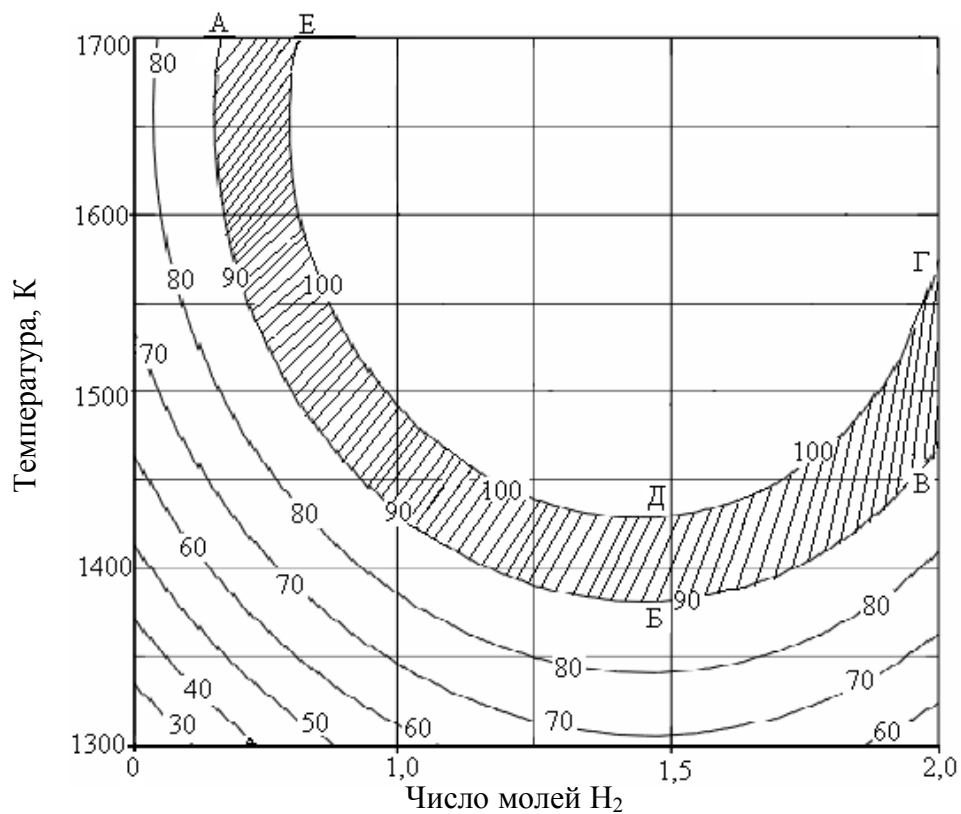


Рисунок 2- Влияние температуры и числа молей H_2 на форму поверхности отклика- степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO



Цифры на линиях- степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO , %

Рисунок 2- Влияние температуры и числа молей H_2 на форму изолиний-степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO

Как видно из таблицы отклонение расчетного результата от экспериментального не превышает 3,9%, что говорит о хорошей сходимости.

Об одновременном влиянии температуры и числа молей водорода на форму поверхности отклика- степень перехода Са из CaSO_4 в СаО при взаимодействии CaSO_4 с H_2 можно судить по рисунку 2, на котором представлена информация о влиянии температуры и числа молей H_2 на форму поверхности отклика- степень перехода Са из CaSO_4 в СаО. Форма поверхности имеет экстремальный характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 3. Как видно из рисунка реализация реакции (1) на уровне $\geq 90\%$ наблюдается в области А-Б-В (заштрихованная область) т.е. при $T \geq 1370\text{K}$ и числа молей С от 0,5 до 2,0, а полный переход Са из CaSO_4 в СаО- по линии Е-Д-Г, т.е. в температурной области 1430-1700К и числа молей углерода от 0,6 до 2,0.

Таким образом на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- степень протекания реакции: $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ в зависимости от температуры процесса и числа молей H_2 описывается уравнением:

$$\alpha_{\text{Ca}} = 186,57 \cdot m + 1,502 \cdot T - 55,18 \cdot m^2 - 0,00046 \cdot T^2 - 0,0194 \cdot m \cdot T - 1241,67$$

- полная степень перехода Са из CaSO_4 в СаО при восстановлении водородом происходит при температуре более 1430К и числа молей H_2 от 0,6 до 2,0.

Список использованной литературы

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. 464с.
2. Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. М.:Высшая школа. 1978-319с.
3. Батунер А.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.:Химия,1971.-124с.
4. НовиковА.А., Эвенчик С.Д. Труды НИУИФ “Использование фосфогипса в народном хозяйстве”. 1983. Вып. 243. С 7-17.
5. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусков Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука , 1982.-263с.