

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.

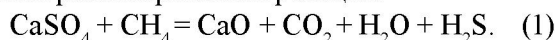
В США рост производства фосфогипса за 1990–2000 гг. увеличился на 58%. Повышение удельного веса фосфогипса отмечается и в последние годы. Аналогичная тенденция наблюдается в Европейском сообществе, здесь производство фосфогипса увеличилось в 2,7 раза. Из 10,6 млн т фосфогипса 7 млн т произведено в Германии [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  $CaSO_4$ -n $CH_4$  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-

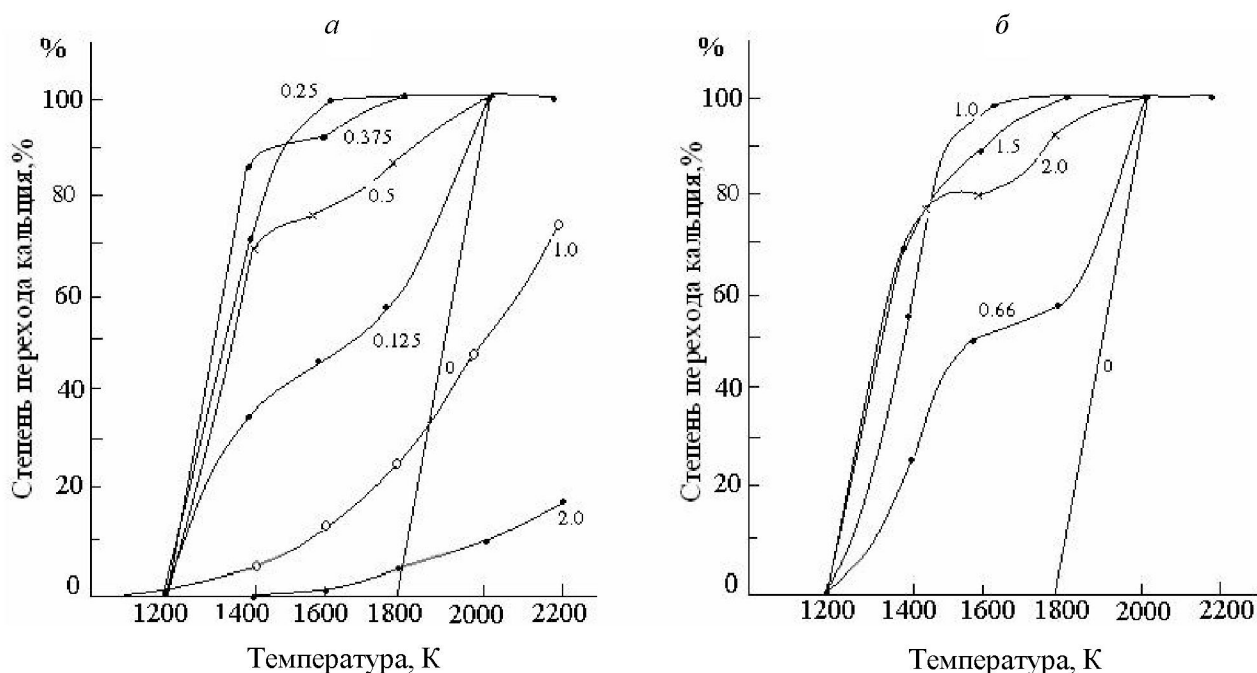
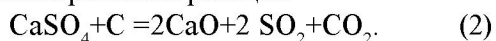


Рис. 1. Влияние температуры и числа молей восстановителей на степень перехода Ca из  $CaSO_4$  в CaO в системах  $CaSO_4$ -n $CH_4$  (а) и  $CaSO_4$ -mC (б). Цифры на графиках – числа молей  $CH_4$  и C

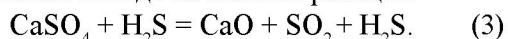
хода ( $\alpha$ ) Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO в системе  $\text{CaSO}_4$ - $n\text{CH}_4$  с различным количеством  $n$ . Как следует из рис. 1, а, замеченная степень перехода  $\alpha$  Ca в CaO (не зависит от числа молей  $n$ ) происходит при температуре  $T > 1200$  К. При  $n=1$  (реакция 1) до 2220К  $\alpha$  Ca в CaO не превышает 75%. При избытке  $\text{CH}_4$  ( $n=2$ )  $\alpha$  Ca в CaO снижается до 14,6% ( $T=2200\text{K}$ ). 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  $\alpha$  Ca в CaO составляет 100% при  $T=1600\text{K}$  и 90,3% при  $T=1500\text{K}$ .

В системе  $\text{CaSO}_4$ - $m\text{C}$  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  $T=1600\text{K}$   $\alpha$  Ca в CaO равна 100%, а при  $T=1500\text{K}$   $\alpha$  Ca – 93,1%.

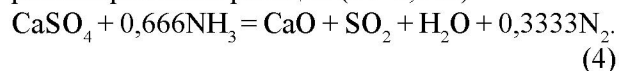
В системе  $\text{CaSO}_4$ - $t\text{H}_2\text{S}$  взаимодействие рассматривалось исходя из базовой реакции



Для определения влияния  $\text{H}_2\text{S}$  на процесс число молей  $t$  изменялось от 0,15 до 1,0. Как следует из рис. 2, а, при отклонении  $t$  от 1  $\alpha$  Ca в CaO уменьшается при постоянной температуре.

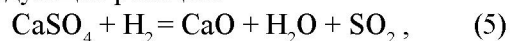
Наиболее эффективен при  $t=0,5$  (реакция 3). При этом  $\alpha$  Ca в CaO равна 100% при  $T=1800\text{K}$ .

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



Из рис. 2 следует, что при отклонении  $p$  от  $f=0,666$  процесс становится неэффективным. При этом степень достижения  $\alpha$  Ca в CaO приближается к 100% и перемещается в зону больших температур.

При определении влияния водорода на  $\alpha$  Ca в CaO из  $\text{CaSO}_4$  в качестве базовой рассматривалась следующая реакция:



в которой  $j$  (число молей  $\text{H}_2$ ) составляло 1. Кроме того, рассматривалось взаимодействие в системе  $\text{CaSO}_4$ - $j\text{H}_2$  с  $j=0,5, 1,0, 1,5$  и  $2,0$ . Полученная  $\alpha$  Ca в CaO приведена на рис. 3, из которого следует, что при избытке водорода ( $j=1,5$  и  $2$ ) интенсивное образование CaO наблюдается уже при  $T=1400\text{K}$  (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  $T=1600\text{K}$ .

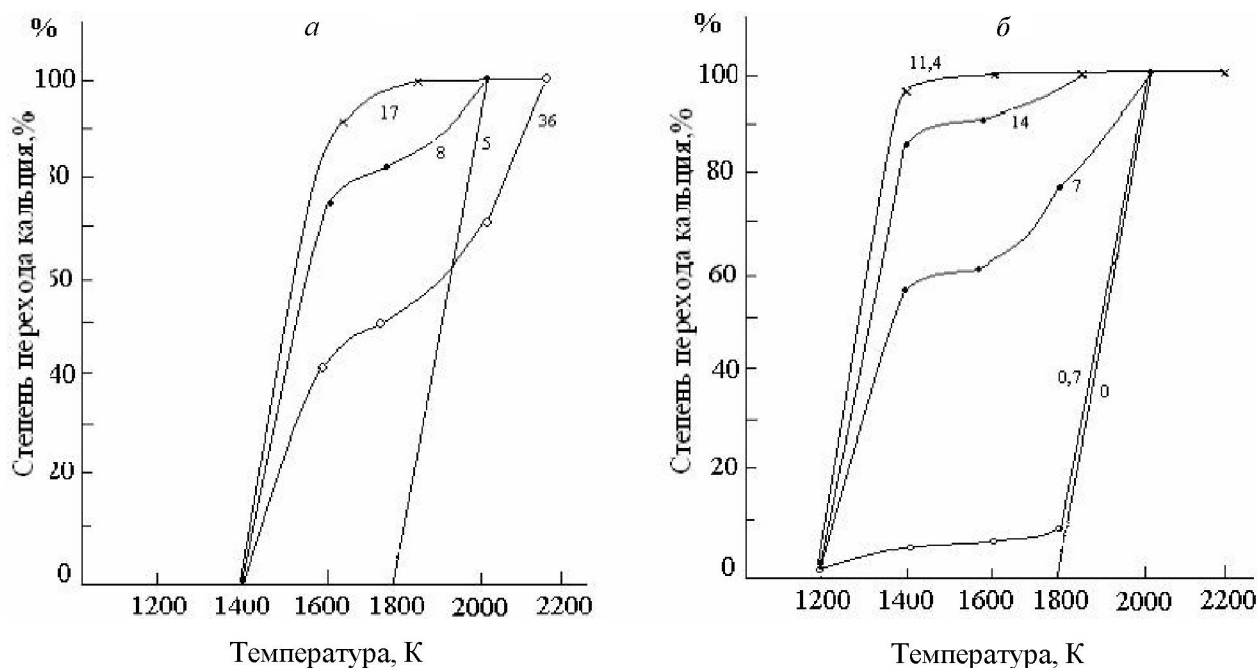


Рис. 2. Влияние температуры и числа молей восстановителей на степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO в системах  $\text{CaSO}_4$ - $t\text{H}_2\text{S}$  (а) и  $\text{CaSO}_4$ - $f\text{NH}_3$  (б)

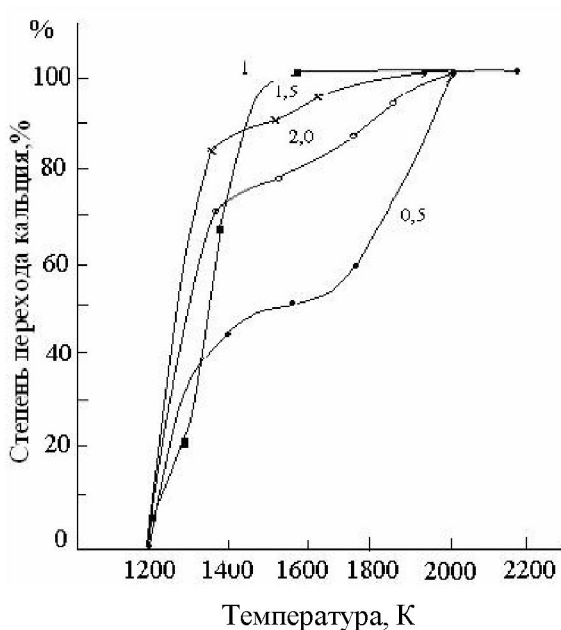


Рис. 3. Влияние температуры и числа молей на степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO в системе  $\text{CaSO}_4 + j\text{H}_2$ . Цифры на графиках – числа молей  $\text{H}_2$

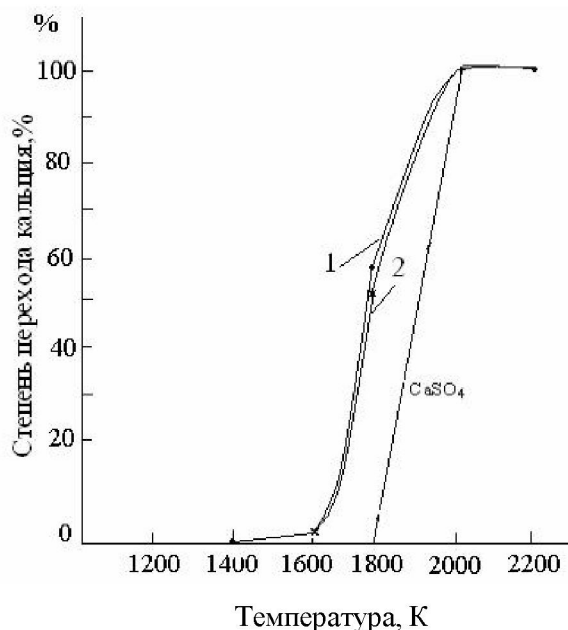


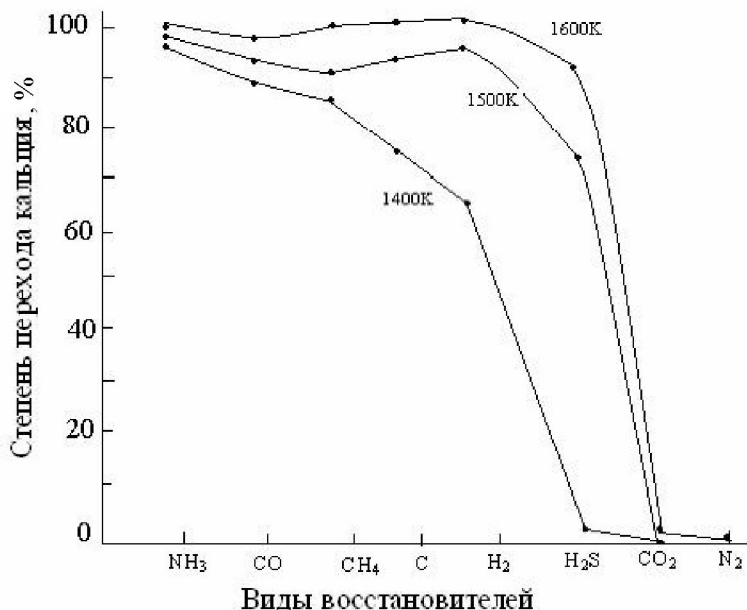
Рис. 4. Влияние температуры,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  на степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO. 1 –  $\text{CO}_2$ , 2 –  $\text{N}_2$

В присутствии  $\text{CO}_2$  (рис. 4) в системе  $\text{CaSO}_4\text{--CO}_2$   $\alpha$  Ca в CaO при  $T=1800\text{K}$  составляет 57,2%, при  $T=1600\text{K}$  – 2,3%, при  $T=1400\text{K}$  – 0,09%. Подобно влияет и  $\text{N}_2$  на взаимодействие в системе  $\text{CaSO}_4\text{--N}_2$ .  $\alpha$  Ca в CaO здесь составляет при  $T=1800\text{K}$  52,8%,  $T=1600\text{K}$  – 2,6%,  $T=1400\text{K}$  – 0,06%.

На рис. 5 приведена обобщенная информация о влиянии температуры и различных добавок к  $\text{CaSO}_4$  для получения CaO, из которого следует,

что при  $T=1600\text{K}$   $\alpha$  Ca в CaO  $\approx 100\%$  может быть достигнуто в присутствии  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , C и  $\text{H}_2$ . Для достижения  $\alpha$  Ca в CaO не менее 95% можно использовать  $\text{NH}_3$  (в температурной области 1400–1600K), CO (в температурной области 1500–1600K),  $\text{H}_2$  (в температурной области 1500–1600K) и C при  $T \geq 1600\text{K}$ . При  $T=1400\text{K}$  реакционная способность добавок располагается в ряд:  $\text{NH}_3 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{C} > \text{H}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2 > \text{N}_2$ .

Рис. 5. Зависимость степени перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  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., Калаишиков Е.В., Капсалямов Б.А. Возможности получения CaO при взаимодействии CaSO<sub>4</sub> с H<sub>2</sub>, C, CO, CH<sub>4</sub> // Труды Международной научно-практической конференции «Ауезовские чтения-4» и третьей научной конференции вузов Южного региона. Шымкент, 2004. С. 99-103.

5. Синярев Б.Г. и др. Применение ЗВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.

## Резюме

Термодинамикалық модельдеу көмегімен жоғарғы температурада кальций сульфатының ыдырауы зерттелінді. Әр түрлі қоспалар арқылы CaSO<sub>4</sub>-дан CaO алу туралы жалпы ақпарат берілген. T=1400K кезінде қоспалардың реакциялық қабілеті төмендегі қатар арқылы реттеленетіні көрсетілген: NH<sub>3</sub>>CO>CH<sub>4</sub>>C>H<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>S>CO<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>.

## 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 CaSO<sub>4</sub> needed to produce CaO is given. At T=1400K ability of additions to react is formed as follows: NH<sub>3</sub>>CO>CH<sub>4</sub>>C>H<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>S>CO<sub>2</sub>>N<sub>2</sub>.

УДК 661.634.2.002.68

ЮКГУ им. М. Ауезова, г. Шымкент;

МКТУ им. Х. А. Ясави, г. Кентау;

«Казхиминвест», г. Тараз

Поступила 3.06.06г.