

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ CaO В СИСТЕМЕ CaSO_4 - mCH_4

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

Фосфогипс является многотоннажным и весьма обременительным отходом производства концентрированных простых и сложных удобрений. В настоящее время в отвалах предприятий СНГ находится более 300 млн. т фосфогипса. По данным, ежегодное мировое производство фосфогипса составляло 150—200 млн. т. На отдельных предприятиях количество получаемого фосфогипса достигло огромных величин. В частности в г.Таразе в отвалах накоплено более 6 млн.т. Ускорение инновационных методов переработки вторичного сырья, с наиболее полной утилизацией отходов, внедрение безотходной (малоотходной) технологии является неотъемлемой частью политики высоко развитого государства.

Таким образом, в настоящей статье приведено исследование взаимодействия CaSO_4 с CH_4 с получением CaO совмещением метода термодинамического исследования и моделирования эксперимента в температурном интервале 1300-1700K и числа молей CH_4 (m) в системе CaSO_4 - mCH_4 от 0,128 до 0,497.

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

THERMODYNAMIC MODELING OF EDUCATION CaO IN THE SYSTEM CaSO_4 - mCH_4

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

Phosphogypsum is многотоннажным and cumbersome waste of manufacture of the concentrated simple and complex fertilizers. Currently in the dumps of the enterprises of the CIS is more than 300 million tons of phosphogypsum. According to the annual world-wide production of phosphogypsum was 150-200 million tons in selected enterprises In the amount of phosphogypsum reached a huge quantities. In particular in Taraz in

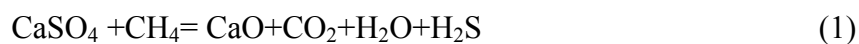
the dumps have accumulated more than 6 million tons Acceleration of innovative methods of recycling, with the most complete utilization of waste, introduction of wasteless (low-waste) technology is an integral part of the policy of a highly developed state.

Thus, in the present article contains a study of interaction CaSO_4 с CH_4 obtaining CaO combination of the method of thermodynamic research and simulation of the experiment in the temperature interval from 1300-1700K and the number of moles of CH_4 (m) in the system $\text{CaSO}_4 - \text{mCH}_4$ from of 0.128 to 0,497.

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

Считается [1], что экономическое и социальное развитие стран, потребляющих природные ресурсы, связано с необходимостью широкого вовлечения в хозяйственный оборот вторичных ресурсов, что является одним из важных направлений решения проблемы ресурсосбережения. 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 метана.

В настоящей работе на основе термодинамического моделирования [5,6] нами изучено исследование в системе $\text{CaSO}_4 - \text{mCH}_4$. В качестве базовой реакции рассматривалась реакция:

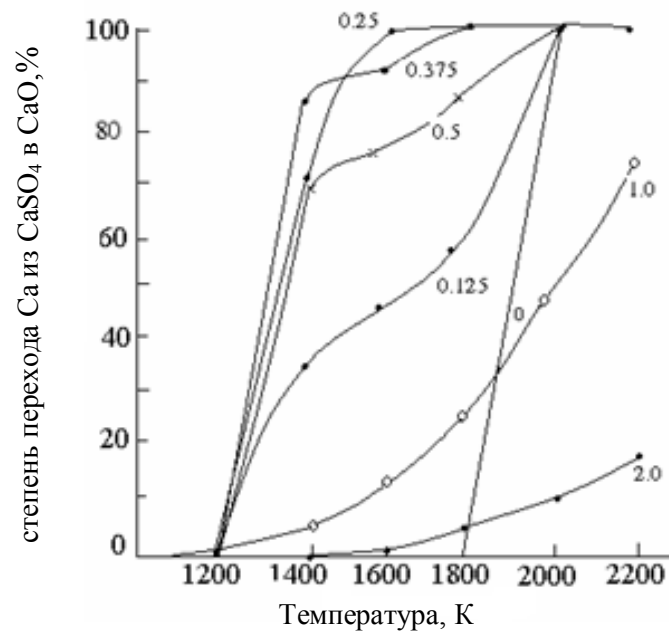


Были рассмотрены системы с числом молей $\text{CH}_4(\text{m})$ 0,125; 0,25; 0,375; 0,5, .1,0 и 2,0. На рисунке 1 приведена информация о степени перехода (α) Ca из CaSO_4 в CaO в системе $\text{CaSO}_4 - \text{mCH}_4$ с различным количеством m.

Как следует из рисунка 1 степень перехода α Ca в CaO имеет довольно сложный характер. Используя результаты данных термодинамического моделирования влияния числа молей метана 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 исследуемой системы. Интервалы изменения мольного количества CH_4 и температуры показаны в таблице 1. В качестве целевой выходной переменной (поверхности отклика) выбрана степень перехода Ca из CaSO_4 в CaO (α_{CaO}), %.

В качестве целевой выходной переменной выбрана степень перехода Ca из CaSO_4 в CaO (α_{CaO}), %.

Независимыми параметрами (факторами) являлись: Число молей CH_4 [кодированный вид – X_1 , натуральный – m]; Температура [кодированный вид – X_2 , натуральный – T, K].



Цифры на графиках- числа молей CH_4

Рисунок 1- Влияние температуры и числа молей степень перехода Ca из CaSO_4 в CaO

Таблица 1- Исходные данные для планирования экспериментов.

Факторы	Кодированный вид		Натуральный вид	
	X_1	X_2	m	T
Нижний уровень	-1	-1	0,182	1360
Верхний уровень	+1	+1	0,443	1640
Нулевой уровень	0	0	0,313	1500
Интервал варьирования	Δ	Δ	0,131	139
Плечо $+\alpha$	+1,44	+1,44	0,497	1700
Плечо $-\alpha$	-1,44	-1,44	0,128	1300

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

$$\alpha_{\text{CaO}} = 663,05 \cdot m + 1,92 \cdot T - 971,97 \cdot m^2 - 0,00059 \cdot T^2 - 1575,72 \quad (2)$$

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	m	T	$\alpha_{Ca}, \%_{\text{эксп}}$	$\alpha_{Ca}, \%_{\text{расчет}}$	Отклонение, %
1	0,182	1360	32,0	32,7	-2,2
2	0,443	1360	48,0	47,2	1,7
3	0,182	1640	77,5	74,7	3,6
4	0,443	1640	88,3	89,2	-1,0
5	0,5	1500	65,0	65,3	-0,5
6	0,13	1500	45,0	46,6	-3,4
7	0,313	1700	97,0	95,5	1,6
8	0,313	1300	34,5	35,5	-2,9
9	0,313	1500	91,0	89,1	2,1
10	0,313	1500	87,0	89,1	-2,4
11	0,313	1500	91,0	89,1	2,1
12	0,313	1500	89,0	89,1	-0,1
13	0,313	1500	90,0	89,1	1,0

Об одновременном влиянии температуры и числа молей метана на форму поверхности отклика- степень перехода Ca из CaSO_4 в CaO при взаимодействии CaSO_4 с CH_4 можно судить по рисунку 2, где представлена информация о влиянии температуры и числа молей CH_4 на форму поверхности отклика –степень перехода Ca из CaSO_4 в CaO.

Форма поверхности имеет выпукло-возрастающий 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-Г-Д-Ж-З-И-А (заштрихованная область) т.е. при $T \geq 1500\text{K}$ и числа молей CH_4 от 0,25 до 0,43. А полный переход Ca из CaSO_4 в CaO по линии Б-В-Г-Д, т.е. в температурной области $T \geq 1575\text{K}$ и числа молей CH_4 от 0,31 до 0,375.

Исследования совмещением методов термодинамического моделирования и рототабельного планирования эксперимента по восстановлению CaSO_4 до CaO метаном позволяют сделать следующие выводы:

-температура и число молей CH_4 влияют на степень протекания реакции

$\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 = \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ в соответствии с уравнением:

$$\alpha_{\text{CaO}} = 663,05 \cdot m + 1,92 \cdot T - 971,97 \cdot m^2 - 0,00059 \cdot T^2 - 1575,72$$

- полная степень перехода Ca из CaSO_4 в CaO при восстановлении метаном при температуре более 1500K и числа молей CH_4 от 0,25 до 0,43.

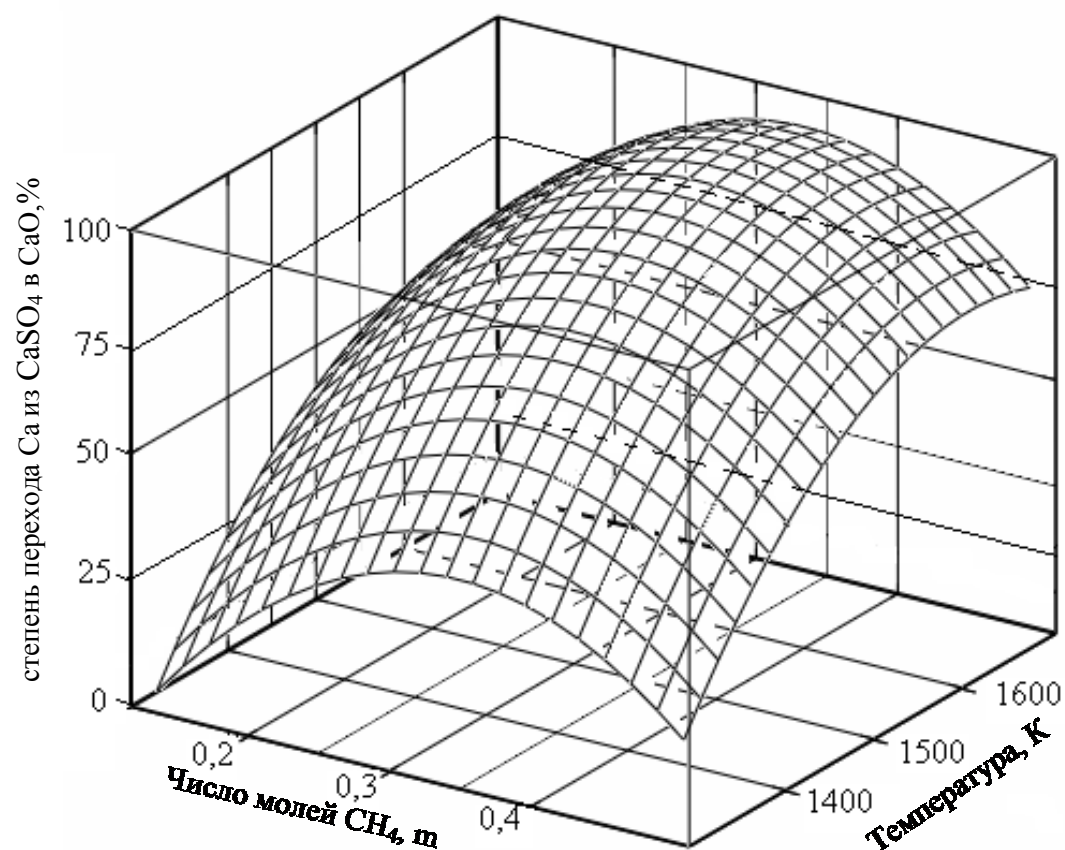
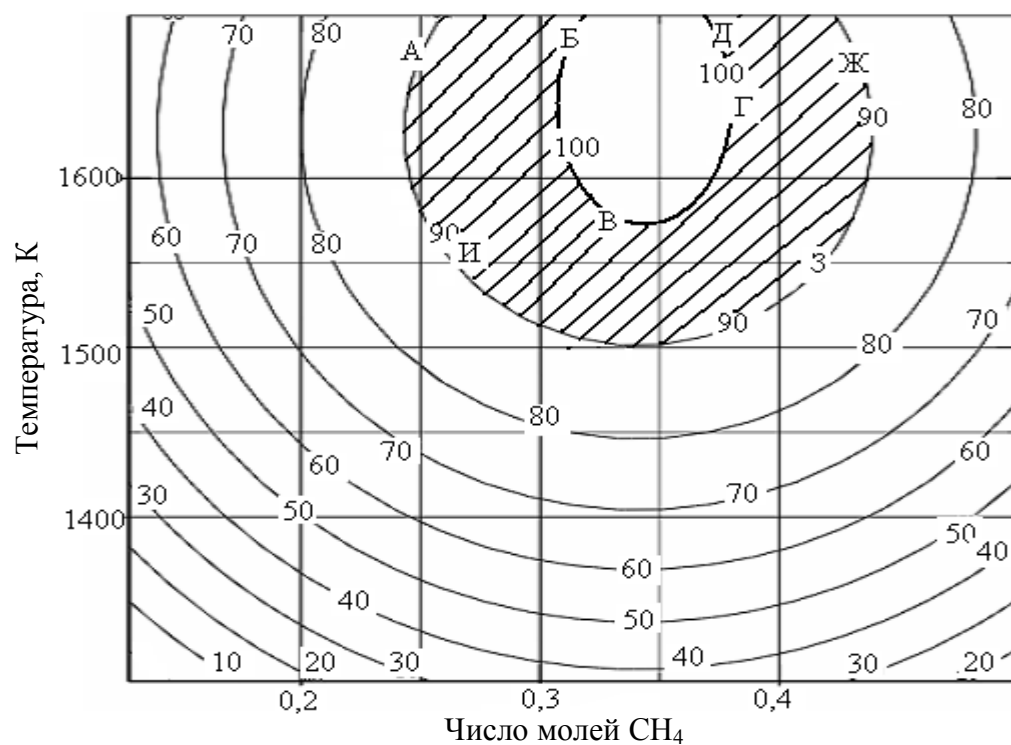


Рисунок 2- Влияние температуры и числа молей CH_4 на форму поверхности отклика – степень перехода Са из CaSO_4 в CaO



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

Рисунок 3- Влияние температуры и числа молей CH_4 на форму изолиний–степень перехода Са из CaSO_4 в CaO

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., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука , 1982.-263с.
6. Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов практическая реализация - М. : МГУ. Дис. докт.техн.наук. 1984 -292с