МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЕЗОВА

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

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА И БАРИТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ФЕРРОСПЛАВОВ И КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

ШЫМКЕНТ – 2012

УДК 005.936.5:669.531.5:662.2-397.15
ББК 34.3
Ш - 37

Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Колесников А.С., Калашников Е.Я. Электротермическая переработка фосфогипса и барита с получением ферросплавов и карбида кальция (монография)- Шымкент, ЮКГУ им. М. Ауезова 2011. -232 стр.

ISBN 9965-19-174-3

В монографии приводятся результаты исследования закономерностей восстановления сульфатов и силикатов Са, Ва углеродом, метаном, водородом, оксидом углерода, карбидом кремния и кальция из простых и поликомпонентных систем, выполненых при помощи программного комплекса «Астра-4», кинетических исследований разложения фосфогипса и получения из огарка обжига карбида кальция и ферросплава, электрофизических особенностеой ванны электропечи при получении карбида кальция из фосфгипса. Приведены оптимальные параметры получения из фосфогипса, барита карбида кальция, ферросилиция и комплексного Fe-Si-Ca-Ba сплава.

Монография предназначена для студентов, магистрантов, аспирантов, докторантов специальностей 5В070900- «Металлургия», 5В072000- «Химическая технология неорганических веществ» а также для научно- и инженерно- технических работников, специализирующихся в области теории и технологии металлургических процессов, комплексной переработки техногенного сырья, экологии.

Рекомендовано к изданию Южно-Казахстанским государственным университетом им. М.Ауезова.

Рецензенты

Батькаев И.И. – доктор технических наук, профессор

Толукпаев Б.Ж. – директор филиала ТОО «Корпорация Казахмыс»-Карагандинский литейный завод

© ЮКГУ им. М. Ауезова
© Шевко В.М.
Капсалямов Б.А.
Колесников А.С.
Калашников Е.Я.

ISBN 9965-19-174-3

Содержание

Введение 6
1 Современное состояние использования и переработки фосфогипса 7
2 Получение комплексных ферросплавов, содержащих Si, Al, Ba, Ca из некондиционного природного и техногенного сырья 27
3 Термодинамические закономерности разложения и восстановления сульфатов, силикатов кальция и бария 32
3.1 Методика расчета изменения энергии Гиббса 32
3.2 Методика термодинамического моделирования взаимодействия в поликомпонентных системах с использованием программного комплекса «Астра» 34
3.3 Совместное восстановление Ca, Ba, Si из сульфатов и силикатов 38
3.4 Термодинамическое моделирование разложение сульфатов Ca и Ba 45
3.4.1 Система $xCaSO_4$-zC 45
3.4.2 Система $CaSO_4$-iH_2 51
3.4.3 Система $CaSO_4$-nCH_4 55
3.4.4 Системы $CaSO_4$-CO, $CaSO_4$-CO_2 60
3.4.5 Системы $CaSO_4$-H_2S, $CaSO_4$ -NH_3, $CaSO_4$ –N 63
3.5 Взаимодействие $CaSO_4$ с сульфидами цинка и свинца 65
3.5.1 Системы $nCaSO_4$ – ZnS, $mCaSO_4$ – ZnS-C, $CaSO_4$–ZnS-O_2 65
3.5.2 Системы $CaSO_4$-PbS, $CaSO_4$-PbS-C и $CaSO_4$-PbS-O_2 73
3.6 Разложение $BaSO_4$ в присутствии углерода, CO, CH_4, H_2, H_2S, BaS и S 82
3.7 Термодинамическое моделирование восстановления Ca и Ba из сульфатов 86
3.7.1 Система $BaSO_4$-$CaSO_4$-C 86
3.7.2 Системы $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-C и $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-Fe_2O_3-C 87
3.7.3 Системы $BaSO_4$-$SiC(CaC_2)$ и $CaSO_4$-$SiC(CaC_2)$ 91
3.7.4 Системы $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiC (CaC_2) 95
3.8 Термодинамическое моделирование образования силикатов Ba и Ca из сульфатов 97

3.8.1 Системы $CaSO_4$-SiO_2, $CaSO_4$-SiO_2-C 97
3.8.2 Системы $BaSO_4$-SiO_2, $BaSO_4$-SiO_2-C (CO), $BaSO_4$-Al_2O_3-C (CO) 97
3.8.3 Системы $BaSO_4$-$CaSO_4$ -SiO_2, $BaSO_4$- $CaSO_4$ - SiO_2-C 101
3.9 Термодинамическое моделирование восстановления Ca и Ba из силикатов 102
3.9.1 Система $CaO{\cdot}SiO_2$-nC 102
3.9.2 Системы $BaO{\cdot}SiO_2$-nC, $BaO{\cdot}SiO_2$-nC-mSiO_2 104
3.9.3 Системы $CaO{\cdot}SiO_2$-SiC, $CaO{\cdot}SiO_2$-CaC_2 109
3.9.4 Системы $BaO{\cdot}SiO_2$-SiC и $BaO{\cdot}SiO_2$-CaC_2 110
3.9.5 Системы $BaO{\cdot}SiO_2$-$CaO{\cdot}SiO_2$ –C (SiC, CaC_2) 112
3.10 Восстановление редкоземельных элементов из оксидов 116
4 Кинетические закономерности разложения фосфогипса и получения карбида кальция 124
4.1 Разложение фосфогипса в присутствии углеродсодержащего восстановителя 124
4.2 Разложение фосфогипса в присутствии сульфида цинка и углеродсодержащего восстановителя 132
4.3 Кинетика совместного формирования ферросплава и карбида кальция из фосфогипса 135
5 Электрофизические особенности ванны карбидной печи 141
6 Технология получения карбида кальция из фосфогипса 148
6.1 Переработка фосфогипса с совмещением в электропечи процессов разложения фосфогипса и получения карбида кальция. 148
6.1.1 Схема установки. Методика проведения опытов. 148
6.1.2 Определение оптимального состава шихты 151
6.2 Технология получения карбида кальция из фосфогипса с раздельной подачей кокса и угля с получением карбида кальция и ферросплава 164
6.3 Переработка фосфогипса в присутствии сульфида цинка 168
7 Технология получения Fe-Si-Ca-Ba содержащих ферросплавов 178
7.1 Оптимизация состава шихты по извлечению кремния в ферросплав 179
7.2 Оптимизация состава шихты по извлечению кальция в ферросплав 181
7.3 Оптимизация состава шихты по извлечению бария в ферросплав 184

7.4 Укрупненные испытания (в опытно-промышленных условиях) получения Fe-Si-Ca-Ba содержащего сплава 187
8. Полупромышленные испытания переработки фосфогипса 191
8.1 Схема установки. Методика проведения испытаний 191
8.2 Результаты испытаний 195
9 Экономические показатели разработанных технологий 200
9.1 Переработка фосфогипса 200
9.2 Технико-экономическая оценка получения Ba-Ca содержащего ферросплава из некондиционного сырья 211
Заключение 214
Список литературы 216
Приложение А. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $2CaSO_4$-C при P=0,1МПа 235
Приложение Б. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения состава газовой фазы в системе $2CaSO_4$-C при P=0,1МПа 238
Приложение В. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $3CaSO_4$-ZnS при P=0,1МПа 241
Приложение Г. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $CaO \cdot SiO_2$-SiC при P=0,1МПа 243
Приложение Д. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $BaO \cdot SiO_2$-SiC при P=0,1МПа 246

Введение

Экономическое и социальное развитие Казахстана, обладающего богатейшими запасами природных ресурсов, связано с необходимостью широкого вовлечения в хозяйственный оборот вторичных ресурсов, что является одним из важных направлений решения проблемы ресурсосбережения и вхождения страны в число 50-ти наиболее высокоразвитых стран мира. Ускорение внедрения инновационных методов переработки вторичного сырья, с полной утилизацией отходов, внедрение безотходных технологий является неотъемлемой частью политики высокоразвитого государства

При производстве экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау выход фосфогипса (считая на сухой дигидрат) составляет до 1,45 т. В последнее время ежегодное мировое производство фосфогипса составляет 150-200 млн. т, из которого только 20-28 млн.т. используется в сельском хозяйстве, производстве цемента, серной кислоты, гипсовых вяжущих, сульфата аммония. Тем не менее, процесс накопления фосфогипса превышает его использование. В Казахстане ориентировочное количество фосфогипса, находящегося в отвалах Таразского филиала ТОО «Казфосфат - Минеральные удобрения» составляет ≈ 7 млн.т. Несмотря на достаточно большое количество разработок по получению из фосфогипса различной продукции, фосфогипс ТОО «Казфосфата» в настоящее время не перерабатывается. Подобная ситуация связана с отсутствием комплексной безотходной технологией, предусматривающей извлечение и перевод в продукцию не только Ca, S, но и Fe, Si, РЗЭ, обладающей необходимой экономической целесообразностью. Имея в виду высокую эффективность рудной электротермии в технологии Si-Ca сплавов, карбида кальция перспективной технологией может стать электроплавка фосфогипса с получением карбида кальция, ферросплавов и SO_2- содержащих технологических газов - сырья для производства H_2SO_4.

В монографии приводятся результаты исследования авторов в области теории и технологии комплексной переработке фосфогипса и барита.

Часть работы была выполнена по гранту министерства образования и науки республики Казахстан.

1 Современное состояние использования и переработки фосфогипса

При производстве фосфорной кислоты экстракционным способом по реакции: $3Ca_3(PO_4)_2CaF_2+10H_2SO_4+20H_2O= =6H_3PO_4+10CaSO_4*20H_2O+2HF$ выход фосфогипса (дигидрата) на 1 т перерабатываемого сырья составляет 1,28-1,68 т. (таблица 1) [1-3]. По данным [4] в последнее время ежегодное мировое производство фосфогипса составляет 150-200 млн. т. (из которых в странах СНГ-25-30 млн. т.) На территории Таразского филиала ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» в настоящее время в отвалах находится около 5 млн. т. фосфогипса. Фосфогипс в основном (76%) хранится на суше, 10% его сбрасывается в моря и реки и только 14% используется для получения продукции или в отдельных областях без переработки [5].

Наиболее дешевым способом удаления фосфогипса считается сброс его в реки и моря. По данным различных авторов [6,7], если принять затраты, связанные с перекачкой фосфогипса в водоемы за 1, то при складировании на суше они увеличиваются в 3-8 раз. Во Франции [8-9] фосфогипс, получаемый на заводе фирмы «Rhone — Poulenc» в Гран Кивейи, вывозят самоходными баржами с открывающимся дном в устье реки Сены. В Швеции для сброса 230 тыс. т/год фосфогипса фирмой «Supra AB» в Лапдскрупе (после запрещения сброса фосфогипса в море по трубопроводу длиной 4,5 км) был сооружен в море искусственный остров площадью 375 тыс. $м^2$, на который подается пульпа фосфогипса [8, 10]. Аналогичные технические решения изучаются в Польше. Наибольший опыт в создании отвалов для 96,9% фосфогипса на суше накоплен в США [8, 12-14]. В Казахстане и СНГ фосфогипс хранится только в отвалах на суше (рисунок 1) [12].

Для определения рационального метода комплексной переработки фосфогипса нами проведен анализ патентной и специальной литературы, результаты которых представлены ниже.

Из фосфогипса получают низкомарочные (обжиговые, с тепловой обработкой 110-170^oC) и высокопрочные (автоклавные с тепловой обработкой 120-170^oC) гипсовые вяжущие.

Таблица 1- Химические составы фосфогипса [1-3]

Фосфогипс	Химический состав в пересчете на сухое вещество, %									
	CaO	SO_3	P_2O_5 (общ)	P_2O_5 (водн)	R_2O_3	Fe_2O_3	MgO	F	R_2O	н.о.
Из апатитовых концентратов										
Кольский	39-40	56-57	1,0-1,2	0,5-0,6	0,5-0,6			0,3-0,4		0,7-0,8
Ошурковский	38-39	54-56		0,7-0,8	0,6-0,7			0,3-0,4		
Ковдорский	39-41	55-56	1,4-1,5	0,8-0,9	0,15-0,15	0,55	0,03-0,08	0,27		3,0
Штафелитовый	38-39	54-55			0,2-0,3		0,2-0,25			3,0
Стремигородский	39-39,5	53-54	1,4-1,6	0,3-0,4	0,4-0,45			0,3-0,4		
Торчинский	40-41	55-56	0,85-0,95	0,15-0,2	0,3-0,5			0,8-1,0		1,0-1,5
Новополтавский	37,7-38,9	54,4-55,2	0,8-1,4	0,4-0,7		0,1		0,2-0,96		0,6-1,3
Белозиминский	38-39	53			1,2-1,5	0,4-0,6		0,2-0,3		3,0-3,5
Селегардский	38,6-40,2	55,2-56,8	0,9-1,3	0,27-0,65		2-3,2		0,14-0,4		0,94-9,8
Из фосфоритовых концентратов										
Каратауский (марки Р)	32,5	46,5	1,6	0,6	0,5	0,2		0,3		17
Из Чилисайских фосфоритов										
Из мытого	26,8	38,0	1,6	0,6	0,4	0,1		0,4		34,,0
Из мытого, обожженного	26,5	37,0	1,5	0,5	0,5	0,3		0,4	0,7	33,4
Из флотационного	33,5	49,0	1,2	0,6	0,4	0,2	0,3	0,7		15,0
Ракверский	33,5	48,5	0,9	0,2	0,2	0,05		0,85		
Сирийский	38-39	52-54	1,0-1,2	0,4-0,5	0,2			1,1-1,3		2,0
Марокканский	39,5	56,2	1,45	0,47	0,3			1,0		0,4
Тунисский	38-39	53-54	1,0	0,5	0,3-0,4					
Хубсугульский	38-39	54-55			0,2-0,3			0,2		
Из Буренханских фосфоритов										
Образец I	34-35	49-50		1,13	0,2-0,3	0,2		0,2		10,0
Образец II	33-34	47-48		1,3-1,4	0,8-0,9	0,2	1,55	0,2		13-14

К обжиговым вяжущим относятся и ангидритовые вяжущие, получаемые обжигом фосфогипса при 600-800^{o}С. Гипсовые

вяжущие состоят из полугидратной ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) или ангидритной ($CaSO_4$) форме. Вяжущие схватываются при взаимодействии полугидрата или ангидрита с водой, которая связывает молекулы кальция в твердый скелет. Присутствующие в фосфогипсе следы свободной фосфорной и серной кислот, растворимых солей монокальцийфосфата, дикальцийфосфата-замедляют твердение и снижают прочность вяжущих. Выделение фтористых газов приводит к коррозии оборудования. Неразложившееся фосфатное сырье и его примеси (SiO_2 , Al_2O_3) придают темный цвет получаемому гипсу. Поэтому перед получением гипсовых вяжущих, фосфогипс проходит стадию очистки, которые в достаточной мере освещены в литературе [3].

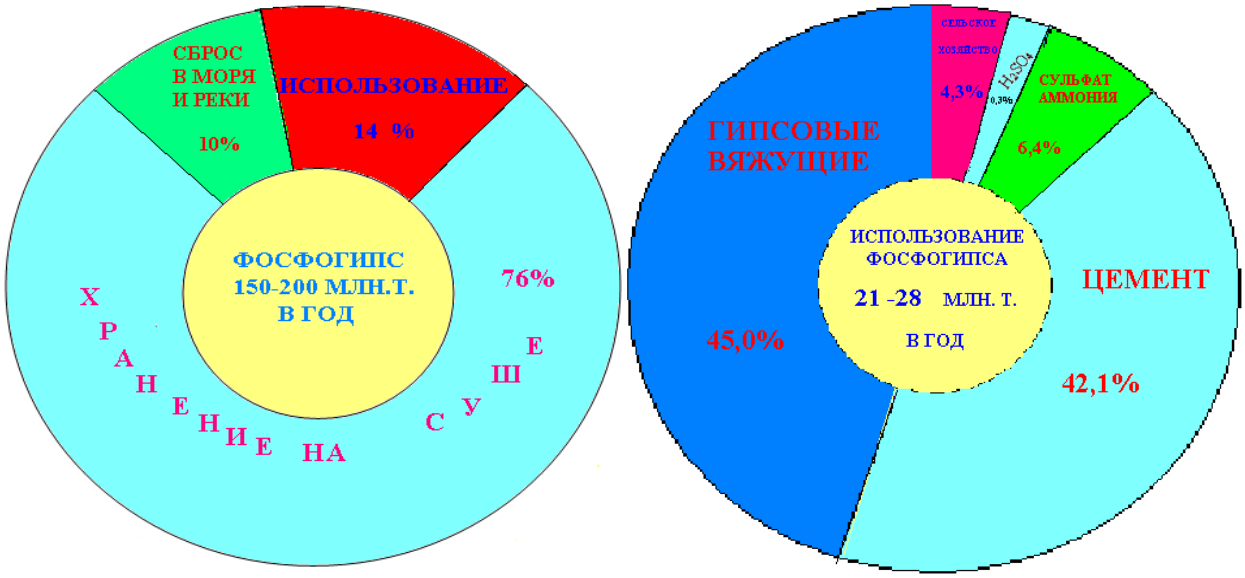


Рисунок 1− Объемы выпуска и использования фосфогипса

Приоритетная роль в практическом получении вяжущих из фосфогипса принадлежит Японии, Франции и Германии [3]. Французские фирмы «Rhone Poulenc» и «CdF Chimie» создали и внедрили в практику два оригинальных процесса получения гипсовых вяжущих [13, 14]. Качественное гипсовое вяжущее из очищенного фосфогипса получают как с применением помола дегидратированного материала, так и без него. В процессах фирм «Knauf», «Onoda» [15], «ICI» (Англия) [16], продукт после варки размалывают и шаровых мельницах. По технологиям фирм «Rhone Poulenc» [13], «CdF Clumie» [16, 17] помола не требуется. Отличительная черта процесса фирмы

«Salzgitter G.m.b.H.»- продувание горячих паров через обезвоженный продукт с последующей стабилизацией вяжущего в силосах**.** Зарубежные технологии производства обжиговых вяжущих из фосфогипса в большинстве случаев предусматривают дорогостоящую очистку фосфогипса от вредных примесей. Фирмой «Fertiliser Corp. of India» (Индия) разработан [3] способ получения строительного гипса, основанный на незначительной очистке фосфогнпса и одноступенчатом его обжиге во вращающейся печи. Получаемое вяжущее охлаждают, размалывают и классифицируют. В Болгарии создан метод получения вяжущих и экструзионных гипсовых изделий из фосфогипса, по которому фосфогипсовую пульпу нейтрализуют известковым компонентом без удаления основного количества примесей [17]. В опытно-промышленном масштабе освоена непрерывная технология фосфогипсового вяжущего и стеновых камней на его основе. [18, 19]. При разработке технологии исходили из необходимости создания специального теплового агрегата для дегидратации фосфогипса с учетом специфики состава и свойств этого материала. Высокая влажность и дисперсность фосфогипса явились предпосылками для его переработки автоклавными способами. Это приводит к исчезновению активно растущих граней и соответственно к образованию игольчатых кристаллов [20]. Процесс кристаллизации из растворов в целом, в частности процесс кристаллизации полугидрата, в решающей степени определяющий свойства вяжущего, — сложный процесс, зависящий от многих факторов, влияние которых в общем виде подробно описано в специальной литературе [21-24] несколько вариантов технологии получения автоклавных гипсовых вяжущих из фосфогипса:

-обработкой насыщенным паром под давлением исходного, промытого или брикетированного фосфогипса в аппаратах периодического действия;

-тепловой обработкой исходного фосфогипса в растворах кислот или солей, имеющих повышенную температуру (105-120°С) кипения, при атмосферном давлении; затем готовый продукт тщательно промывают и высушивают;

-переработкой (преимущественно непрерывным способом) фосфогипса в автоклаве в виде пульпы при постоянном переме-

шивании с последующей фильтрацией и сушкой готового продукта.

Обязательным является введение в пульпу добавок, обеспечивающих рост крупных кристаллов полугидрата. В соответствии с ранними работами [25] трудность удаления в этих условиях P_2O_5 объясняется внедрением фосфат-ионов в кристаллическую решетку гипса и полугидрата. Происходит и захват маточного раствора. Авторами [26] установлена связь между гидратационной активностью вяжущего, содержащего гидроксид кальция, и присутствием P_2O_5, внедренного в полугидрат сульфата кальция, из которого состоит вяжущее. Технология вяжущего, условно называемого авторами «щелочным», отработана в 1974—1975 гг. на опытной установке ВНИИстрома им. П. П. Будникова. На его основе ВНИИстромом совместно с МИСИ им. В.В. Куйбышева и УПИ им. С. М. Кирова по методикам, принятым для вяжущих из природного сырья [26, 27] подобраны составы гипсоцементо-пуццолановых, гипсоизвестково-шлаковых, гипсозольных и гипсобелито-пуццолановых вяжущих. В 1981-1982 гг. ВНИИстромом совместно с Воскресенским ПО «Минудобрения» и ВНИИКрнефтью технология щелочного вяжущего отработана в промышленных условиях, и с 1982 г. начат выпуск вяжущего в цехе переработки фосфогипса объединения [28]. Пути необходимой очистки фосфогипса от привносимых примесей, во избежание их вредного влияния на технологию и качество продукта, достаточно хорошо описаны в литературе [29-36]. В 1974 - 1975 гг. в ВНИИстроме им. П. П. Будникова был разработан эффективный способ прямого (без дополнительного смешения вяжущего с добавками) получения высокопрочного гипсового вяжущего повышенной водостойкости из апатитового и фосфоритового фосфогипса. По данным [37]потребность в вяжущем составляла около 10 млн. т/год с перспективой увеличения до 15 млн. т/год При обжиге гипсо- и полугидратсодержащего сырья при температуре более 500-700°С продукт обжига состоит в основном из нерастворимого ангидрита. Получаемый материал практически не гидратируется и, соответственно, не твердеет в обычных условиях. Однако, если к ангидриту добавить некоторые соединения, он приобретает способность схватываться и твердеть. Эти добавки

называют катализаторами твердения ангидритового вяжущего. В работе [38] в качестве катализатора твердения предложено использовать обожженную алунитовую породу, разлагающуюся на квасцы и сульфаты щелочных металлов, т. е. соединения, которые являются катализаторами твердения [37] Сделан вывод о возможности применения непромытого фосфогипса [38] , хотя по другим данным [52] обнаружено снижение прочности при содержании более 0,2% фтора или более 0,8% P_2O_5. Предложен [39] состав сырьевой смеси, включающей фосфогипс и материал, содержащий карбонат кальция и фтор, в количестве соответственно от 2 до 6% и от 1 до 3%, а также (а. с. 996365 СССР, 1983) смеси, содержащей 15—25% фосфомела и 1—5% кремнефторида натрия (остальное -фосфогипс). По данным исследований, выполненных в Индии, при нагревании фосфогипса от 650 до 850°С, внедренный в решетку сульфата кальция $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ превращается в $Ca_2P_2O_7$, который не оказывает отрицательного влияния на гидратацию ангидрита. Вместе с тем, обнаружено, что в области тех же температур фтор большей частью улетучивается (при содержании 0,44% фтора в исходном фосфогипсе — в вяжущем фтор не обнаружен). Однако отмечается возможность разрушения футеровки печи для обжига ангидритовых вяжущих. В ГДР было небольшое производство ангидритового вяжущего из природного гипсового камня методом двухкратного обжига [40]. Это вяжущее, известное также под названием «цемент Кина», получают путем обжига сырья до полугидрата (120−170°С), который пропитывают алюмокалиевыми квасцами, затем вновь обжигают до ангидрита (800−900°С), измельчают, а при использовании вновь смешивают с раствором квасцов [41]. Известно также положительное влияние алюмокалиевых квасцов при добавке в ангидритовое вяжущее однократного обжига при 700−900°С [42]. Продукт двухкратного обжига используется в основном для изготовления искусственного мрамора при реставрации уникальных зданий - памятников архитектуры. Гипсосодержащий отход предварительно брикетируют, а затем брикеты округлой формы разных размеров обжигают на специально разработанном агрегате с движущейся колосниковой решеткой [43, 44]. Отмечается возможность использования оборудования для обжига брикетированного (гранулированного)

фосфогипса, однако сведений о наличии промышленного производства нет. Наличие в фосфополугидрате внедренных примесей подтверждается исследователями [45, 46]. При производстве из полученного гипса автоклавных вяжущих его влажность не имеет значения; [47] Процесс производства вяжущих и его качество описаны также [48-50]. При содержании кислоты 0,4% (в пересчете на фтор) интервал минимальный, а при более высоком - увеличивается [50]. Для повышения качества «гипсового цемента» в ВНИИстроме им. П. П. Будникова предложена его предварительная механическая активация (измельчение). Прочность влажных (после формования), высушенных и водонасыщенных образцов из активированного фосфогипса значительно превышает прочность образцов из исходного, т. е. неактивированного фосфогипса. Анализ структуры, активированного фосфопгипса и прессованных образцов показал, что физико-технические свойства образцов определяются не столько удельной поверхностью и гранулометрической характеристикой частиц измельченного фосфогипса, сколько их морфологическими характеристиками. Белорусским политехническим институтом проверена и подтверждена высокая эффективность активации фосфогипса, используемого при изготовлении различных видов изделий фильтр-прессованием. Приводятся высокие показатели свойств изделий, полученных при использовании активированного фосфопшеа, а также смесей фосфогипса с цементом, гипсовым вяжущим и другими добавками [51]. В развитии работ П. П. Будникова, предложившего вводить в состав смеси гидратирующийся компонент, выполнен ряд исследований по созданию композиционных материалов и изделий, в которых структурообразующая способность фосфогипса используется в сочетании с применением других связок [52], в качестве которых предлагается использовать компоненты гндратационного твердения, смолы и другие соединения. Получены облицовочные прессованные плитки на основе фосфогипса и карбамидных смол. Предложено использование фосфогипса и фосфополугидрата в качестве активного структурообразующего компонента в составах экструзионных масс для изготовления погонажных гипсополимерных изделий.

Одним из направлений использования фосфогипса является его конверсия в сульфат аммония и карбонат кальция. Австрийской «Остеррейхише Штикштофверке АГ» и индийской фирмами «Фертилайзере Анд кемикл Траванкор ЛТД» разработана технология получения сульфата аммония из фосфогипса [53] по реакции:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + (NH_4)_2 SO_4 + 2H_2O. \quad (1)$$

В Индии по этой технологии существует действующее производство [53] . Исследования получения сульфата аммония из фосфогипса проводилось также в НИУИФе [54] Однако способ не был внедрен. Технология предусматривает также получение фосфомела на основе $CaCO_3$. Несмотря на сравнительную простоту способа и проведенные исследования по расширению использования сульфата аммония и мела [54], он связан с двумя недостатками:

-ограниченность использования сульфата аммония в качестве удобрения (из-а низкого содержания в нем питательных веществ) ;

-формирование загрязненного примесями фосфомела в т.ч. редкоземельные элементы, который в виду трудностей сбыта вывозится в отвал. Несмотря на то,что способ конверсии фосфогипса используется в Японии, Италии, США, Турции, Пакистане [55], а также разработанную технологию извлечения из фосфогипса РЗЭ [55], этот способ не имеет перспектив в виду того, что его приведенные затраты в 1,7 раза превышают затраты по раздельному получению сульфата аммония и мела. Азотные удобрения отличаются высокой растворимостью, поэтому при их использовании теряется 30—50 % азота, что кроме его потерь приводит к загрязнению водоемов. Для увеличения эффективности азотных удобрений и уменьшения их вредного влияния на окружающую среду целесообразно использовать формы с пониженной растворимостью. В связи с этим в работе [57] описано производство смеси фосфогипса с карбамидом. Так в Бел ТИ разработана технология получения NS-удобрения на основе реализации реакции:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + 4CO(NH_2)_2 = CaSO_4 \cdot 4CO(NH_2)_2 + 2H_2O. \quad (2)$$

Полученные удобрения, содержащие 14,3-29,8% азота, 14,1-28,3 оксида кальция, 8,2-15,3% серы позволили увеличить урожайность почв с недостатком серы на 49-94% и уменьшить содержание нитратов в клубнях картофеля на 14,5 мг (по NO_3^-). Еще одним направлением переработки фосфогипса является получение из него сульфата натрия по реакции:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3. \quad (3)$$

Технология была внедрена в Румынии [57].

На настоящее время во всем мире проведены и интенсивно продолжаются научно-исследовательские и опытные работы по различным направлениям и способам непосредственного использования фосфогипса в сельском хозяйстве, которые доказали техническую возможность и целесообразность его использования. Результаты этих работ частично реализованы [58-65]. В работах [66-70] приведена информация об использовании фосфогипса для химической мелиорации солонцовых почв вместо использования природного сыромолотого гипса в частности для химической мелиорации кислых почв в смеси с пылевидными известковыми материалами (известняковой мукой, сланцевой золой и др.) и для компостирования с органическими удобрениями вместо фосфоритной муки. Известно, что по распространенности в природе кальций занимает пятое место среди элементов. Его содержание в земной коре (по А. Н. Виноградову) -3,6%, в атмосфере, литосфере и гидросфере (по А. Е. Ферсману) -3,25%. В верхних горизонтах солонцов и по всей толще профиля дерново-подзолистых почв кальция содержится в 3 - 9 раз меньше, чем в земной коре [71]. На долю кальция, входящего в состав первичных минералов в дерново-подзолистых, темно-каштановых почвах и солонцах, приходится менее 1% [72, 73]. Поэтому важны изыскания источников пополнения запасов кальция в почвах, в том числе и за счет фосфогипса. Поэтому основным источником кальция для гипсования солонцов (85%) в настоящее время и на обозримую перспективу является фосфогипс [74]. По многолетним данным [75-82] поставка фосфогипса сельскому хозяйству всегда выполнялась не более чем на 60% от запланированного объема т. е. недопостав-

лялось около 1 млн. т/год. При этом долевое участие фосфогипса в смесях должно находиться на уровне 40%, что в пересчете на весь объем смесей составляет ~ 13 млн. т/год фосфогипса для повышения плодородия кислых почв (а. с. 695636 СССР, 1979). В СССР в свое время был разработан метод расчета продолжительности действия извести на основе определения баланса кальция в почвах хозяйства между смежными циклами их агрохимического обследования [83, 84]. Однако тем не менее скорость и направление процессов превращения и оборачиваемости соединений кальция в этих почвах требуют тщательного и глубокого изучения [85, 86]. Внесение солей кальция в виде гипса или фосфогипса на глубококарбонатных солонцах не везде дает заметный эффект. Поэтому технологию гипсования солонцов нельзя считать достаточно совершенной. Не смотря на то, что фосфогипс является отходом производства к нему предъявляются определенные технические требования. В процессе транспортировки фосфогипса проявляются его седиментационные свойства [41], что требует определенных расчетов и затрат. Нельзя сбрасывать со счетов то, что в фосфогипсе присутствует гидратная влага в связи с чем, использование его возможно, только по-сезонно в период с марта по октябрь. Все это накладывает определенные трудности как технические так организационные по использованию фосфогипса. Практически в Казахстане фосфогипс не нашел использования.

В США фосфогипс пытаются использовать в качестве заменителя известняка в дорожных основаниях. В частности, прошли испытания для этой цели «стабилизированного» фосфогипса — смеси его с летучей золой (30%) или портландцементом (10%) [53]. В СоюздорСТРОЙ [87] проведены исследования по использованию каратауского фосфогипса (Алмалыкского химзавода) для сооружения оснований под капитальные типы покрытий автомобильных дорог в качестве минерального наполнителя. В МАДИ разработаны составы фосфогипсополимерного вяжущего для ремонта цементобетонных дорожных и аэродромных покрытий. В качестве минерального вяжущего был использован полугидрат сульфата кальция (α-форма) марок Г-10 - Г-12, получаемый в Воскресенском ПО «Минудобрення», в качестве

органического — мочевиноформальдегидная смола «Крепитель М-3», вводимая в количестве 10—15% к массе фосфогипсового вяжущего. Исследования и испытания, в том числе натурные, подтвердили перспективность применения подобных составов, обладающих высокой прочностью (и быстрым ее достижением), хорошими адгезией к старому бетону, деформативностью и долговечностью. Они намного доступнее и дешевле эпоксидной смолы, рекомендованной для этой цели Самаркандским государственным университетом разработан новый теплоизоляционный материал на основе мочевиноформальдегидной смолы с использованием в качестве наполнителя фосфогипса вместо органических наполнителей (крахмал, древесные хлопья и т. д.) [4]. Работами ВНИИтеплоизоляции доказана возможность получения из фосфогипса волокнистого сульфата кальция (а. с. 610816 СССР, 1978, а. с. 688437 СССР, 1979), который может быть использован в качестве теплоизоляционного материала и как армирующая добавка к полимерным материалам, значительно улучшающая их физико-механические свойства и повышающая их огнестойкость. В СССР и за рубежом проведены исследования по использованию фосфогипса в качестве наполнителя в бумажной и лакокрасочной промышленности, промышленности пластмасс, а также в других отраслях народного хозяйства. Бумажная промышленность. Воскресенским ПО «Минудобрения» совместно с УкрНПОбумпромом разработаны технология наполнителя для бумаги - модифицированного фосфополугидрата и технология его применения в производстве бумаги и в мебельной промышленности (а. с. 829642 СССР, 1981; а. с. 854965 СССР, 1981; а. с. 1011657 СССР, 1983). Промышленное внедрение производства и использования нового наполнителя для бумаги сдерживается необходимостью решить проблему сточных вод бумагоделательного производства, в которых из-за относительно хорошей растворимости сульфата кальция (2,0—2,3 г/л) содержание его в водах значительно. Имеются работы использования фосфогипса в качестве наполнителя для бумаги, лакокрасочных материалов и в других областях (фирма «DSM», Нидерланды). Фирма «Kemira» (Финляндия) разработала на базе фосфогипса покрытие для бумаги (гипсовый пигмент). Белизна его 92—94%. В этом

покрытии 40% пигмента марки «Со Coat-Т», изготовляемого на заводе фирмы в г. Силинярви [88] на базе фосфогипса, полученного при переработке местного апатитового концентрата. Фирма «CdF Chimie AZF» (Франция) разработала и запатентовала технологию наполнителя для бумаги из фосфогипса (пат. США 4344925, 1982). Фосфогипс нашел применение и в лакокрасочной промышленности и производстве пластмасс [89]. ЛенНИИГипрохимом на основе фосфогипса, полученного при разложении Кольского апатитового концентрата в обычном дигидратном процессе, разработана технология белого наполнителя для лакокрасочной промышленности, промышленности пластмасс и других отраслей, названного термофосфогипсом (316 а. с. 1183517 СССР, 1985), который предназначен для замены традиционных белых наполнителей, получаемых из природного сырья — микробарита, кальцита, талька, каолина, а также для частичной замены пигментов — диоксида титана, оксида цинка. Однако он не нашел широкого применения. В Японии в 1987 г. было использовано 2498 тыс. т фосфогипса, в том числе 428 тыс. т в цементной промышленности, 1916 тыс. т - для производства гипсовых вяжущих и изделий, 154 тыс. т было экспортировано [90]. Предлагается получение из фосфогппса элементной серы путем разложения его анаэробными микроорганизмами вида Desulfovibrio [91].

В мировой практике построены и экспулатируются 3 предприятия по переработке фосфогипса с получением цемента и серной кислоты (таблица 2)

Таблица-2 Предприятия по получению серной кислоты из фосфогипса с попутным получением цемента

Страна, фирма	Мощность	Примечание
Австрия, “Chemiclinz A.G”	80 тыс. т/год	Работал с 1967г. Законсервирован в 1988г.
Австрия “Sentrachem LTD”	100 тыс.т./год	Работает с 1972 г.
Польша “Wisow”	Информация отсутствует	Фосфогипс используется с природным ангидридом

В основе этого способа являются реакции:

$$CaSO_4 + 2C \xrightarrow{t=900^oC} CaS + 2CO_2 \quad (4)$$

$$+$$

$$3CaSO_4 + CaS \xrightarrow{t=1200^oC} 4CaO + 4SO_2 \quad (5)$$

$$4CaSO_4 + 2C = 4CaO + 2CO_2 + 4SO_2. \quad (6)$$

Оксид кальция в зоне спекания в трубчатой вращающейся печи взаимодействует с вносимыми с шихтой оксидами Si, Al, Fe с образованием цементного клинкера. Необходимая для процесса температура обеспечивается сжиганием твердого, жидкого и газообразного топлива . Содержание SO_2 на выходе из обжиговой печи составляет ≈ 10% (поэтому из газа может быть получена серная кислота с концентрацией не ниже 92,5%). Портландцемент имеет пределы прочности при сжатии 45,0 и при изгибе – 7 МПа. Выход серы в SO_2 составляет 95%. Исследования по переработке фосфогипса на серную кислоту и цементный клинкер проводились в России [92], Германии и США [93]. В России исследовался процесс переработки фосфогипса во вращающейся печи ($Д_в \times L = 3,35 \times 85,4$ м) с получением клинкера с пределами прочности на сжатие 40-60МПа и переводом в газовую фазу 72% фтора (в виде HF). В Германии (фирмы «Largi G.m.BH» и «Babcock-BSH») для десульфуризации фосфогипса используются аппарат циркуляционного кипящего слоя. На опытной установке при температуре 1060°С степень разложенмя фосфогипса (в присутствии глины, песка и антрацита) составила 99%. В США фирмой «DavyMc Kac Ltd» на опытной установке был испытан способ переработки фосфогипса в присутствии колчедана с получением агломерата (для дорожного строительства) и серной кислоты [94]. В соответствии с данными [95] этот процесс является рентабельным.

Довольно большой объем научно-исследовательских работы с проведением полупромышленных испытаний связан с получением из фосфогипса извести и оксида серы (IV). Процесс описывается реакциями :

$$2CaSO_4 + C = 2CaO + 2SO_2 + CO_2 ; \quad (7)$$

$$CaSO_4 + CO = CaO + SO_2 + CO_2 ; \quad (8)$$

$$CaSO_4 + H_2 = CaO + SO_2 + H_2O . \quad (9)$$

При температуре 1850°С степень разложения фосфогипса составила 97-99%, фосфоизвесть содержала 70% CaO. Концентрация SO_2 в газах составляла 6,5%.

При переработке фосфогипса в печи КС (при Т=1070-1160°С) на опытной установке полученная известь содержала 58-68% $CaO_{(акт.)}$, 1-1,8% CaS и 4,9-6,2% $CaSO_4$. Степень разложения составила 94,6-95,8% при содержании SO_2 в газах 7,8-8,7%. В полузаводских условиях содержание $CaO_{(акт.)}$ увеличилось до 73+76%, а содержание в фосфоизвести CaS уменьшилось до 0,6%, $CaSO_4$ – до 0,5-1,2%. Т.е. в печи КС не происходит полной десульфурации фосфогипса. При этом фтор «размазывается» по продуктам, переходя на 58-62% в известь и на 42-58% в газовую фазу. Подобные результаты были получены в США (фирма «Kont-ISU Ins»). В двухступенчатой печи КС при Т=1200°С степень десульфурации составила 96-97%, а содержание SO_2 в газах -9%.

Известна серия работ по получению серы и кальцийсодержащей продукции из фосфогипса. Так в Италии разработан способ переработки фосфогипса, (в смеси с коксом и клинкеросодержащими добавками) в шахтной печи с получением серы и спека. При температуре с горящей золе 1100-1200°С степень десульфурации составила 60-80%. Спёк предлагается использовать в цементном производстве [96].Фирмой «Ке Мод» (США) разработан способ переработки фосфогипса на элементарную серу [97]. Процесс осуществляется в 4 стадии. Недостаток процесса – высокие капитальные вложения .

В Германии предложена двухступенчатая переработка фосфогипса на карбид кальция и SO_2 в электропечи [98]. На первой стадии в электропечи при Т= 800-1200°С (очевидно на колошнике) $CaSO_4$ восстанавливается до CaS :

$$2CaSO_4 + 2C = 2CaS + 2CO_2 ; \quad (10)$$

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO \ . \quad (11)$$

Затем, при Т=1900°С (очевидно в нижних горизонтах печи) происходит конвертирование CaS в CaC_2 и серу:

$$2CaS + 4C = 2CaC_2 + S_2 \ . \quad (12)$$

Однако подробных технологических параметров этого процесса (расход электроэнергии, литраж карбида кальция, степень десульфурации, содержание S в карбиде кальция, продолжительности процесса) в литературе не описано. Трудность реализации этого способа заключается в том, что получение карбида кальция по реакции (12) протекает лишь при T>2200°C. В ЛТИ и ЛенНИИгипрохиме разработан электротермический способ переработки фосфогипса с получением SO_2 и силикокальциевого шлака [95]. В основе способа является реакция :

$$CaSO_4 + SiO_2 \xrightarrow{t=1400\text{-}1500^oC} CaSiO_3 + SO_2 + 0{,}5O_2. \quad (13)$$

Для связывания выделяющегося кислорода в шихту вводят колчедан. При элетроплавке фосфор и фтор остаются в расплаве. Газы, содержащие 75-78% SO_2 используются для производства серной кислоты, а шлак рекомендуется использовать в качестве 20-60% добавки к портландцементному клинкеру, а также для производства стеновых камней , керамических изделий. Не смотря на это процесс характеризуется большим расходом электроэнергии 3150-3900 квт·ч на 1 т P_2O_5 в ЭФК, которые сопоставимы затратами на производство ТПК. Поэтому такая кислота не может быть использована в производстве фосфорных удобрений [99]. В виду большого содержания примесей в фосфогипсе, получение из него портладцемента с нормальными свойствами не возможно. Поэтому предложена технология получения из фосфогипса сульфоалюминатосиликатного цемента с переводом S в SO_2. Технология не имеет жестких ограничений по содержанию P_2O_5 в фосфогипсе и не предусматривает полное разложение $CaSO_4$. Шихта (фосфогипс+глина+ коксик) обжигалась при T=1250-1350°C до степени десульфуризации 70%. Концентрация SO_2 в отходящих газах составляла 9,3%. Клинкер имел следующие пределы прочности: при сжатии 18-39МПа, при изгибе 3-6МПа. Опытом фосфогипса в смеси с углем и кремнесодержащей добавкой при температуре 1200°C во вращающейся печи была получена активная гидравлическая добавка к портландцементу, со степенью разложения $CaSO_4$ на 94-98% (при отсутствии сульфида кальция) и содержащие на 0,9% CaO [100-105]. Гидравлическая добавка может быть

использована как наполнитель в бетонах. К термическим методам можно отнести использование фосфогипса при поризации огненно-жидкого шлака фосфорного производства с получением шлаковой пемзы [106]. Поризация фосфорного шлака основана на способности 1т фосфогипса выделять до 465л (273л H_2O, 127л SO_2, 65л O_2) газообразные вещества (H_2O, SO_3) при 1273-1373К по схеме:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{>393K} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \xrightarrow{>433K} CaSO_4 + \\ + 0{,}5H_2O \xrightarrow{>1173} CaO + SO_2 + 0{,}5O_2 \qquad (14)$$

Способ прошел стадию опытно-промышленных испытаний. Показано, что из шлак фосфорного производства возможно получить шлаковую пемзу с насыпной плотностью 500-600кг/м^3, а также шлакопемзобетона марок 50-100 плотностью 1200-1400кг/м^3.

Особенностью фосфогипса является присутствие в нем фосфора, фтора, редкоземельных элементов и, в некоторых случаях, радиоактивных элементов. Содержание фосфора при в пересчете на P_2O_5 в фосфогипсе от разложения фосфоритов Каратау составляет 1,6-2,2%. Фосфор в фосфогипсе содержится в виде неразложившегося фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2CaF_2$.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты от 4 до 16% фтора переходит в фосфогипс [107]. Фтор в фосфогипсе находится в виде Na_2SiF_6, K_2SiF_6, HF, CaF_2, H_2SiF_6. Содержание F в фосфогипсе составляет при разложении фосфоритов Каратау- 0,3%. При термообработке «сырого» фосфогипса (Т=900-1000^{o}С) не менее 80% фтора переходит в газовую фазу [108]. Для предварительного извлечения фтора разработана технология, включающая сушку, грануляцию фосфогипса с последующей подачей в него 2-3% серной кислоты и воды [109]. При сушке (Т=500-600^{o}С) такой системы не менее 70% фтора извлекается в газовую фазу. При термообработке сухого фосфогипса (Т=1150-1170^{o}С) 50-67% фтора остается в огарке (с содержанием 0,054-0,097%F), 30-45% переходит в пыль, 2-3% переходит в газ. Т.е. общая степень обесфторирования составила 95-97%. Отмывка газов от фтора от концентрации 10-700мг/м^3 до 1мг/м^3 может быть организована в промывных аппаратах,

орошаемых водой. (Предельно-допустимая концентрация HF перед конверсией газов должна не превышать 3 мг/л).

Фосфорную кислоту и кислые фосфорсодержащие соединения фосфогипса предложено нейтрализовать известью с образованием низкорастворимых соединений типа гидроксилапатита [110]. Этим методом возможен также перевод фтора во фторид кальция. Известен способ отмывки фосфогипса от фосфора при Т:Ж=1:2 [111] с уменьшением P_2O_5 до 1,3%.

Редкоземельные элементы в фосфогипсе представлены La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy. Содержание РЗЭ в фосфогипсе составляет 0,5%. Авторами [112-116] показаны результаты извлечения РЗЭ из фосфоизвести, которая была получена термическим разложением фосфогипса на диоксид серы и фосфоизвесть, и фосмела, полученного при конверсии фосфогипса карбонатом аммония для получения сульфата аммония. Фосфоизвесть получали прокаливанием фосмела при 1000°С в течение 3 ч. Затем фосфоизвесть обрабатывалась раствором NH_4C1 (10% избытка по отношению к его стехиометрическому количеству, считая на $CaC1_2$). При этом хлорид аммония активно взаимодействует с оксидами РЗЭ, в особенности с элементами цериевой группы (90% от суммы РЗЭ, содержащихся в фосфогипсе). Нерастворимый остаток — концентрат РЗЭ- отделяли от раствора $CaCl_2$. Он содержал 5,2—5,6% La_2O_3. Степень извлечения РЗЭ составляла 99,5% от их содержания в фосфогипсе. Выделение суммы РЗЭ из концентрата может быть произведено выщелачиванием минеральными кислотами с последующей экстракцией фосфорорганическими соединениями.

При сернокислотном разложении фосфоритов основная часть урана переходит в кислоту и только 10-15% урана переходит в фосфогипс [108]. Кольский апатит и некоторые другие фосфаты магматического происхождения содержат мало радиоизотопов. Содержание урана в фосфоритах зависит от геохимических и геологических условий их происхождения. Ион карбоната препятствует замещению кальция в решетке фторкарбонатапатита, поэтому фосфориты с высоким содержанием $CaCO_3$ обычно бедны ураном. Нами была отобрана проба фосфогипса в количестве 1 т и с помощью прибора РКСБ-104- «Прибор комбинированный для измерения

ионизирующих излучений» проведено измерение мощности полевой эквивалентной дозы гамма излучения фосфогипса. Исследования представленные в табл.3 показали, что среднее значение дозы гамма излучения не превышает фонового значения. Следовательно, фосфогипс Таразского филиала ТОО «Казфосфат» «Минеральные удобрения» не является радиоактивным материалом.

Таблица 3- Средние значения мощности полевой эквивалентной дозы гамма излучения фосфогипса и продуктов, полученных в результате его переработки в сравнении с фоновым значением окружающей среды

Наименование пробы	Фоновое значение окружающей среды	Фосфогипс	Ферросплав, полученный из фосфогипса	Ферросплав, полученный из фосфогипса при взаимодействии с сульфидом цинка	Карбид кальция, полученный из фосфо-гипса
Среднее значение дозы гамма излучения, мкр/ч	17,8	15,0	17,3	16,8	16,5

Таким образом, резюмируя выше проведенный обзор методов, использования и переработки фосфогипса в строительной индустрии, в производстве минеральных удобрений, в сельском хозяйстве, в дорожном строительстве, а также термические методы его переработки, следует отметить, что большинство из них тем не менее обладают рядом недостатков и несовершенств. В процессе получения гипсовых и ангидритовых вяжущих, присутствующие в фосфогипсе следы свободной фосфорной и серной кислот, растворимых солей монокальцийфосфата, дикальцийфосфата- замедляют твердение и снижают прочность вяжущих, а выделение фтористых газов приводит к коррозии оборудования и требует стадию очистки. Зарубежные технологии производства обжиговых вяжущих из фосфогипса в большинстве случаев предусматривают дорогостоящую очистку фосфогипса от вредных примесей. Исследования по расширению использования сульфата аммония и

мела из фосфогипса связаны с двумя недостатками: 1-ограниченность использования сульфата аммония в качестве удобрения (из-а низкого содержания в нем питательных веществ); 2-формирование загрязненного примесями фосфомела в т.ч. редкоземельные элементы, который в виду трудностей сбыта вывозится в отвал, здесь следует также добавить, что этот способ не имеет перспектив в виду того, что его приведенные затраты в 1,7 раза превышают затраты по раздельному получению сульфата аммония и мела, в том числе необходимо заметить, что азотные удобрения отличаются высокой растворимостью - при их использовании теряется 30—50 % азота, что кроме его потерь приводит к загрязнению водоемов. В процессе транспортировки фосфогипса для химической мелиорации солонцовых почв в сельском хозяйстве проявляются его седиментационные свойства –это требует определенных расчетов и затрат. Нельзя сбрасывать со счетов и то, что в фосфогипсе присутствует гидратная влага в связи с чем, использование его возможно, только посезонно в период с марта по октябрь. Это накладывает определенные трудности как технические так организационные по использованию фосфогипса. И как видно из этого практически в Казахстане фосфогипс в качестве реагента против эрозии почвы не нашел использования. В термических методах переработки фосфогипса, в частности в печи КС не происходит его полная десульфурация. При этом фтор «размазывается» по продуктам, переходя на 58-62% в известь и на 42-58% в газовую фазу. Предложенная в Германии двухступенчатая переработка фосфогипса на карбид кальция и SO_2 в электропечи сопряжена трудностью реализации заключающегося в том, что получение карбида кальция возможно лишь при $T>2200^{\circ}C$, а предложенный в Ленниигипрохиме процесс электротермической переработки фосфогипса на получение технологического газа с последующим производством серной кислоты характеризуется большим расходом электроэнергии 3150-3900 квт·ч на 1 т P_2O_5 в ЭФК, которые сопоставимы с затратами на производство ТПК. Поэтому такая кислота не может быть использована в производстве фосфорных удобрений. В целом большая часть образуемого фосфогипса как в Казахстане, так и в мире не используется, а в нашей стране он хранится в отвалах на суше,

нанося непоправимый урон окружающей природной среде вследствии разноса ветром мелкодисперсных частиц.

На современном этапе, проблему переработки фосфогипса следует решать с новых позиций, рассматривая его недостатки как полезные свойства, принимая фосфогипс как поликомпонентное сырье, содержащее Ca, Si, S из которого, например возможно получение и карбида кальция, и среднекремнистых ферросплавов, а также серосодержащих технологических газов – сырья для воспроизводства серной кислоты в производстве ЭФК с созданием предпосылок безотходной замкнутой технологии и комплексности использования природного и техногенного сырья.

2 Получение комплексных ферросплавов, содержащих Si, Al, Ba, Ca из некондиционного природного и техногенного сырья

К комплексным сплавам в соответствии с [117] относятся комплексные ферросплавы содержащие несколько компонентов, температура плавления которых, за редким исключением, ниже температуры плавления чистого металла, облегчающее его растворение при введении в жидкую сталь и приводящее к уменьшению угара ведущего элемента. Такими комплексными ферросплавами, широко применяемыми в последние годы в металлургии являются ферросиликоалюминий (ФСА), сочетающий в себе функции стандартного ферросилиция и алюминия, а также кальций- и барийсодержащие сплавы применяемые при модифицировании и микролегировании стали. Учитывая то, что Казахстан обладает большими запасами природного и техногенного сырья (углистых отходов, баритов и т.п.) освоение производства комплексных ферросплавов на основе кремния, алюминия, бария получило широкое распространение. В соответствии с исследованиями [118-125], считается, что процесс совместного восстановления оксидов бария и кремния углеродом является сложным и протекает с образованием ряда промежуточных продуктов.

Большой вклад в развитие научной базы получения комплексных ферросплавов в Казахстане сделан работами ученых Карагандинского химико-металлургического института имени Ж.Н.Абишева [126-129] Так вопросы создания физико-химических основ, технологии производства товарного ферросиликомарганца в ферросилициевых печах на марганцеворудном сырье с разработкой концепции диверсификации производства сплавов описаны в работе [130]. В работе [131] показана эффективность использования сплава ферросиликоалюминия в качестве восстановителя при прямом легировании стали марганцем. Авторами [132] изучена термодинамика углеродотермических восстановительных процессов формирования сплавов на основе Fe-Si-Ba-Al. В работе [133] термодинамический анализ получения Fe-Si-Ba-C сплавов углетермическим способом выполнялся посредством расчетного механизма теории регулярных растворов, с учетом взаимного влияния элементов указанной системы на

восстановительный процесс. Тем не менее, известные данные по энергиям взаимообмена противоречивы. Например, по данным Бурылева Б.П. [134] энергия взаимообмена Q_{FeCa} равно 90000 Дж/г- атом, а по данным [135] -120790 Дж/г-атом. Не имеется сведений об энергиях взаимообмена бария с элементами системы железо-кремний (включая алюминий). Поэтому авторами [136] для расчетов в системе Fe-Si-Ba использованы скорректированные данные [135] и собственные оценочные величины. Показано, что механизм восстановления кремния в системах Si-Fe-C, Si-Fe-Ba-C остается однотипным и идентичным, с учетом данных работ [137, 138] распространяют их и на другие системы на основе Si-Fe-C. Результаты полупромышленных и промышленных испытаний технологии выплавки железо-кремниевых сплавов с барием были осуществлены с применением баритовых руд Жайремского и Ачисайского горнообогатительных комбинатов, а также Кутень-булукского и Комбобассорского месторождений, относящихся к двум характерным видам: баритокварцитовым (месторождение Жайрем, Кутень-булук, Комбобассор) и баритокарбонатным (Ачисайское) приведены в [139]. Для первого вида баритовых руд характерно высокое содержание кремнезема и низкое - оксида кальция, а для ачисайских, наоборот, низкое содержание кремнезема и высокое - карбонатов кальция и магния. Отмечается, что баритокварцитовые руды (типа руд месторождения Ачисай) пригодны для выплавки сплавов системы Fe-Si-Ba-Ca, а баритовые руды типа жайремских целесообразны для производства сплавов на основе Fe-Si с барием. Из серии промышленных испытаний наиболее показательными являются результаты выплавки 65%-го ферросилиция в закрытой электропечи мощностью 21 МВ·А при напряжении 172-182В и силе тока 42,0-44,4 кА, т.е. на режимах, используемых для выплавки стандартного ферросилиция ФС65. При этом шлаки ФС75Ба4 содержат повышенное содержание BaO (27,46%) по сравнению со шлаками от выплавки ФС65 (9,24%). Они перегреты и имеют высокую жидкотекучесть при выпуске. В среднем химический состав опытного металла составил (% по массе): Si 64,0; Ba 1,52; A1 1,9, а для базового ФС65 - 65,6% Si и 1,8 A1. Извлечение элементов в ФС75Ба4 составляет 73,5% для бария и 89,0% для кремния. При выплавке

ферросилиция с барием удельный расход электроэнергии (7694 кВт-ч/т) больше, чем при выплавке ФС65 (6989 кВт-ч/т); выше температура металла, а также синхронно с барием растет содержание алюминия плавленного металла и расход электроэнергии в пределах 7350-7750 кВтч/физ.т. [140-144]. Способ получения барийсодержащего сплава, включающий восстановление бария из окиси кремнием или алюминием описан в [145]. Однако при этом идет низкое извлечение бария и высокий расход материалов, в частности металлического восстановителя. В соответствии с патентом ФРГ № 1608240 кл. С 22 С 1/02, 1976, способ получения барийсодержащего сплава, включает нагрев и металлотермическое восстановление сульфата бария. При этом восстановление осуществляют алюминием или его сплавами, например с магнием или кальцием, тем не менее и при этом способе наблюдается высокий расход материалов, в том числе дорогостоящего металлического восстановителя, связанный с необходимостью перевода в шлаковую фазу кислорода сульфата бария, и неудовлетворительные санитарные условия производства из-за перехода серы сульфата бария в газовую фазу. В противоположность выше сказанным способам следующий способ обладает некоторыми преимуществами [146], в частности способ получения барийсодержащих сплавов для раскисления и модифицирования стали и чугуна. Данный способ получения барийсодержащего сплава, включает нагрев и металлотермическое восстановление сульфата бария, отличающийся тем, что, с целью снижения расхода материалов и улучшения санитарных условий, сульфат бария предварительно нагревают с углеродом и окисью кальция в соотношении 1 : (0,1-0,5) : 5 : (0,3-0,7) при температуре 900-1400°С в течение 30-60 минут, затем нагревают материал до расплавления одновременно с загрузкой металлического восстановителя и извести равными порциями в 2-6 приемов. При этом в интервале температур 900-1400°С получает развитие реакция оксисульфидизации: $BaSO_4 + 7C + 2CaO = BaO + CaS + CaC_2 + 5CO$. В результате протекания этой реакции сульфат бария переходит в окисное состояние, а сера остается в продукте в виде сульфида кальция. В работах [147-152] проведен комплекс физико-химических исследований по созданию научных основ и технологии выплавки комплексного сплава - ферросиликоалюминия из техногенного

сырья (из углеотходов), в результате которого установлены оптимальная область процесса сплавообразования в интервале температур 2373-2573К и оптимальное соотношение компонентов SiO_2/Al_2O_3 исходной шихте в пределах 4,2-5,7 (мол. ед.). Крупно-лабораторными плавками на печи 200кВ-А доказана принципиальная возможность выплавки ФСА с использованием золы ГРЭС и углистой породы (Ас=51-70%) с получением сплавов с содержанием (% по массе): Si 46-64 и 60-63; A1 15-23 и 20-25, соответственно. В опытно-промышленных условиях на печах 1,2МВ-А, 5МВ-А и 7МВ-А разработана технология выплавки ФСА с содержанием Si до 64% и Al до 25% при извлечении ведущих элементов в сплав (%): Si-87-92 и A1-79-83. Показана эффективность применения сплавов ФСА (Si 55-65%, AI 10-25%) в производстве конверторных и литейных сталей [153-156]

Разработке новых технологий производства комплексных сплавов на основе Si, Al, Ba, Mn посвящены также следующие работы [157-165]. Здесь на основе изучения физико-химических и технологических характеристик исследуемых шихтовых материалов подготовлены расчетные составы сплавов. Результаты проведенных исследований показали, что реакционная способность углеотходов, определяемая по скорости взаимодействия углерода отходов с двуокисью углерода CO_2 (по ГОСТ 10089- 73), возрастает от 0,303 до 2,49 $см^3$/г.с. по мере увеличения содержания золы в отходах с 60 до 90%. Для компенсации недостатка . на углерода в шихтах с углеотходами высокой зольности рекомендуется применять вместо кокса углеотходы экибастузского угля зольностью 47-52% и содержанием до 36% нелетучего углерода. При этом степень восстановления металлов из шихт с использованием углеотходов, зольностью 60-65% составляет порядка 73-78%. На основе результатов полного термодинамического анализа и физико-химических свойств шихтовых материалов проведены серии крупнолабораторных и опытно-промышленных испытаний по отработке технологических режимов процесса выплавки и установления кремниевого модуля и массообменного углеродного коэффициента. Проведенные опытные испытания показали стабильность технологического режима и увеличение производительности печи при выплавке сплавов на основе: Si-Al.

Si-Al-Mn при строгом соблюдении в шихте $К_с$=0,92-0,96%, а при выплавке Si-Al-Ba 0,96-1,02%. Для нейтрализации избыточного углерода требуется использование кварцита или кварцита с добавлением баритов и маргацевой руды, в соотношениях: кварцита к бариту от 2:1 до 1,5:1, кварцита к марганцевой руде 1:1, что очевидно интенсифицирует процесс получения комплексных ферросплавов.

3 Термодинамические закономерности разложения и восстановления сульфатов, силикатов кальция и бария

3.1 Методика расчета изменения энергии Гиббса

Расчет ΔG_T^o проводили в температурном интервале 300-2100К по уравнению:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T_1} \Delta Cp_1 dT \pm L_{ФП_1} + \ldots + \int_{T_i}^{T} \Delta Cp_i dT - T(\Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T_1} \frac{\Delta Cp_1}{T} dT \pm \frac{L_{ФП_1}}{T_1} \pm \ldots + \int_{T_i}^{T} \frac{\Delta Cp_i}{T} dT) \quad (15)$$

где ΔH_{298}^o - тепловой эффект химической реакции при 298К, представляющий разницу между суммой теплоты образования продуктов и исходных компонентов реакции:

$$\Delta H_{298}^o = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (\Delta H_{298}^o)_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (\Delta H_{298}^o)_{(нач)}; \quad (16)$$

ΔCp - изменение теплоемкости системы, представляющие собой разницу между теплоемкостями конечных и исходных реагентов:

$$\Delta Cp = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n Cp_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n Cp_{(нач)}. \quad (17)$$

Обычно теплоемкость веществ зависит от температуры по следующему уравнению:

$$Cp = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \quad (18)$$

Для расчета $\int_{T_1}^{T_2} \Delta CpdT$ необходимо ΔCp выразить посредством уравнения 18 в виде:

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta CpdT = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot T + \Delta c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta a dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta b \cdot 10^{-3} dT + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c \cdot 10^5 \cdot T^{-2} dT; \quad (19)$$

где Δa - разница между суммой коэффициентов “a” конечных веществ и суммой коэффициентов “a” исходных компонентов:

$$\Delta a = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n a_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n a_{(исх)} ; \quad (20)$$

Δb - разница между суммой коэффициентов “b” конечных веществ и суммой коэффициентов “b” исходных компонентов:

$$\Delta b = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n b_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n b_{(исх)} ; \quad (21)$$

Δc - разница между суммой коэффициентов “c” конечных веществ и суммой коэффициентов “c” исходных компонентов:

$$\Delta c = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n c_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n c_{(исх)} ; \quad (22)$$

ΔS^o_{298} - энтропия реакции при 298К, подсчитывается как разница стандартных энтропий продуктов и исходных компонентов реакции:

$$\Delta S^o_{298} = \sum_{n=1}^{n} \gamma_n S^o_{298})_{(кон)} - \sum_{n=1}^{n} \gamma_n (S^o_{298})_{(исх)} ; \quad (23)$$

$L_{ФП}$ - теплота фазовых переходов (для продуктов) берется со знаком + (плюс), а для исходных — (минус).

Количество интегралов в уравнении 1 зависит от количества фазовых переходов от 298 до Т. Необходимые для расчета термодинамические параметры были взяты из [166-168]. Некоторые термодинамические параметры для силицидов железа были получены нами расчетным способом, а теплота плавления некоторых силицидов рассчитана нами по методике, опубликованной Г. Морачевским [169].

3.2 Методика термодинамического моделирования взаимодействия в поликомпонентных системах с использованием программного комплекса «Астра»

До появления ЭВМ термодинамические расчеты сложных многокомпонентных систем было невозможно осуществить из-за трудностей вычислительного характера – необходимости совместного решения многих уравнений высоких степеней. С появлением ЭВМ и программ для термодинамических расчетов состава газовой и конденсированной фаз появилась возможность получать количественные данные о составе равновесной конденсированной и газовой фазы для сложных систем, включающих десятки элементов и многие сотни соединений. При составлении программы расчетов столь сложных систем [170] сделан ряд упрощающих допущений: об идеальности газовой фазы (применяется уравнение Менделеева-Клапейрона), не учитывается объем конденсированной фазы и поверхностное натяжение на границе раздела фаз (следовательно, его вклад в свободную энергию компонентов). Принимается, что отдельные компоненты конденсированной фазы не образуют между собой, а также с газовой фазой растворов.

В основу алгоритма многоцелевого программного комплекса Астра положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии [171, 172]. Этот метод предоставляет уникальную возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия.

Исходные допущения могут быть сформулированы следующим образом:

-рассматриваются системы в состоянии внешнего и внутреннего термодинамического равновесия (полного или локального);

-рассматриваются замкнутые системы, т.е. не обменивающиеся веществом с окружающей средой;

-присутствие газовой фазы обязательно: газовая фаза описывается уравнением состояния идеального газа;

-поверхностные эффекты на границе раздела фаз не учитываются, растворимость газов в жидких и твердых фазах отсутствует;

-конденсированные вещества образуют однокомпонентные несмешивающиеся фазы либо включаются в состав идеальных конденсированных растворов.

В программном комплексе Астра 4/рс предусмотрена возможность учета некоторых неидеальностей:

-исключение из числа учитываемых компонентов равновесия любых индивидуальных веществ;

- возможность назначать (фиксировать) концентрации одного или нескольких веществ с последующим расчетом равновесия по оставшейся части системы;

- рассмотрение неидеальных конденсированных растворов путем задания избыточной энергии Гиббса;

- учет собственного объема, занимаемого конденсированными веществами.

Впервые использовать максимум энтропии в качестве критерия равновесия изолированной системы предложил В. Гиббс. [173] Своей работой Гиббс показал полную несостоятельность принципа Бертолле для аналога равновесия реакции по ее тепловому эффекту. В поисках основы универсального расчета поликомпонентных систем в работах [174-176] был сформулирован принцип максимума энтропии как единой основы способа расчета равновесного состояния. Исходя из современных представлений статистической физики энтропия связана со степенью упорядочности энергетического состояния микрочастиц (атомов, молекул, ионов) рабочего тела. При этом равновесному состоянию в макроскопической системе соответствует наименее упорядочное, наиболее хаотичное состояние из всевозможных распределений частиц по уровням энергий. Такое распределение при большом числе частиц является наиболее вероятным и может быть рассчитано на основании закона теории вероятности. При помощи законов статистической физики можно найти число дискретных состояний, которыми реализуется данное микросостояние. Сопоставление этой величины с энтропией, позволяет установить, что энтропия является мерой состояния системы. Поэтому и максимум энтропии отвечает условиям равновесия

рассматриваемой совокупности частиц. Равновесие закрытой системы, со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной системы (М.,моль/кг), температура (Т) и давление (Р). Удельный объем (V) и внутренняя энергия (U) при этом остаются независимыми переменными, т.е. dV=0 и dU=0 или V=const. Постоянство полной внутренней энергии выражает закон сохранения энергии для равновесных систем, не совершающих механическую работу по отношению к окружающей среде. При установлении равновесия происходит выравнивание термодинамических параметров системы по объему и такое изменение состава, при котором заселение энергетических уровней микрочастиц будет соответствовать наиболее вероятному. Связь между вероятностью состояния системы и ее энтропией позволяет сформулировать экстремальное условие, определяющее равновесное состояние системы в виде:

$S = S_{max}$ при M_i=const, U = const

При этом S энтропия всей системы определяется выражением:

$$S = \sum_{i=1}^{K} (S_i^o - R_0 Ln \frac{R_o \times T}{V} \times M_i) \times M_i + \sum_{r=1}^{R} S_r^o \times M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} S_{n_1}^o \times M_{n_1} -$$

$$- \sum_{n_1=1}^{N_1} R_o \times M_{n_1} Ln \frac{M_{n_1}}{M_{x_1}} + \sum_{n_2=1}^{N_2} S_{n_2} \times M_2 - \sum_{n_2=1}^{N_2} R_o \times M_{n_2} \times Ln \frac{M_{n_2}}{M_{x_2}} \to S_{\max} \quad . \quad (24)$$

Внутренняя энергия U определяется из уравнения:

$$U - \sum_{i=1}^{K} M_i U_i - \sum_{r=1}^{R} M_r U_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} U_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} U_{n_2} = 0 \quad . \quad (25)$$

В приведенных уравнениях: К – количество газообразных компонентов в равновесной системе; R- количество конденсированных компонентов, образующих отдельные фазы; N_1 и N_2- количество компонентов 1-го и 2-го конденсированных растворов; Mx_1 и Mx_2- количество молей веществ в 1-ом и 2-ом конденсированных растворах; U_i, Un_1, Un_2-полная внутренняя

энергия индивидуальных веществ, отнесенная к 1 молю и включающая в себя энтальпию образования:

$$U_d = \int_{T_0}^{T} C_{Va} \times dT + \Delta H_f^0(T_0)_a \quad . \tag{26}$$

Удельный объем определяется соотношением:

$$V - \frac{R_0 \times T}{P} \times \sum_{i=1}^{K} M_i = 0 \quad . \tag{27}$$

Приведенные уравнения могут рассматриваться как ограничения или связи, накладываемые на область допустимых значений переменных при установлении химического или фазового равновесия при достижении максимума энтропии системы. Дополнительные ограничения термодинамических степеней свободы обусловлены постоянством массы химических элементов и электронейтральностью всей системы:

$$-[эл_j] + \sum_{i=1}^{K} n_{j_i} \times M_i + \sum_{r=1}^{R} n_{j_r} \times \sum_{n_1=1}^{N_1} n_{j_{n_1}} \times M_{n_1} + \sum_{m_2=1}^{N_2} n_{j_{n_2}} \times M_{n_2} = 0 \quad . \tag{28}$$

где: nji, njr, njn_1, njn_2,- стехиометрические коэффициенты, т. е. числа атомов j- го элемента в соответствующем индивидуальном веществе- компоненте системы, (j=1. 2. ….m).

Параметры равновесия термодинамической системы могут быть определены посредством решения задачи об нахождении экстремума с учетом перечисленных связей. Для решения этой задачи составляется функция Лангранжа:

$$\begin{aligned} Л = &\left[\sum_{i=1}^{K}\left(S_i^0 - R_0 \ln\frac{R_0 T M_i}{V}\right)M_i + \sum_{r=1}^{R} S_r^0 M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1}\left(S_{n_1}^0 - R_0 \ln\frac{M_{n_1}}{M_{x_1}}\right)M_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2}\left(S_{n_2}^0 - R_0 \ln\frac{M_{n_2}}{M_{x_2}}\right)M_{n_2}\right] + \\ &+\left[-U + \sum_{i=1}^{K} U_i M_i + \sum_{r=1}^{R} U_r M_r + \sum_{n_1} U_{n_1} M_{n_1} + \sum_{n_2} U_{n_2} M_{n_2}\right]\lambda_u + \left[PV - R_o T \sum_{i=1}^{K} M_i\right]\lambda_{PV} + \sum_{i=1}^{K} n_{ei} M_i \lambda_e + \\ &+\left(-[эл_j] + \sum_{j=1}^{K} n_{ji} M_i + \sum_{k=1}^{K} n_{jk} M_k + \sum_{n_1}^{N_1} n_{jn_1} M_{jn_1} + \sum_{n_2}^{N_2} n_{n_2} M_{n_2}\right)\lambda_j + \left(M_{X_1} - \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1}\right)\lambda_{x_1} + \left(M_{X_2} - \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2}\right)\lambda_{x_2} \end{aligned} \tag{29}$$

В этом выражении λi (j=1. 2. ….m), λe, λu, λPV, λx_1, λx_1- неопределенные множители Лангранжа. Для отыскания экстремума величины S, производится дифференцирование

полученной функции Лангранжа по всем независимым переменным (M_i (i=1,2,.....,K), M_r (r=1,2,……R), Mx_1, Mn_1 (n_1=1,2,……N_1), Mx_2 , Mn_2 (n_2=1,2,……N_2), λ_j (j=1,2,……m), λ_e, λ_u, λ_{pv}, λx_1, λx_2, P, T, U) и найденные выражения приравниваются к нулю. Из приведенных параметров только V и U могут рассматриваться как зависимые переменные, поскольку их величины при всех рассматриваемых превращениях остаются неизвестными, хотя в общем случае и неизвестными величинами. Подробно метод решения этой задачи изложен в литературе. Необходимо отметить только, что в результате преобразований и частичных подстановок получается совокупность $R+N_1+N_2+m+7$ уравнений, описывающих свойства и состав исследуемой многокомпонентной, многофазной системы. Полученная система уравнений является трансцендентной. Для ее решения используется метод Ньютона – метод последовательных приближений. Метод, требуя минимальную информацию о самой системе и о ее окружении, представляет уникальную возможность обобщенного описания высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимой от условий и способов достижения равновесия. Основу информации о базе данных составляют термодинамические свойства индивидуальных веществ, систематизированных в институте высоких температур РАН и Национальном бюро стандартов США [177-180]. Выходными параметрами комплекса являлись 18 параметров, в том числе состав газовой, конденсированных фаз и параметры, позволяющие определить распределение элементов между участниками реакции.

3.3 Совместное восстановление Ca, Ba, Si из сульфатов и силикатов

Получение комплексного Ca-Ba-Si-Fe сплава характеризуется одновременным восстановлением Ca, Ba из сульфатов в присутствии SiO_2 и Fe. На первом этапе нами по изменению ΔG проведено исследование термодинамической вероятности восстановления Ca, Ba, Si с образованием силицидов кальция (CaSi, Ca_2Si, $CaSi_2$), железа (FeSi, Fe_3Si, Fe_5Si_3, $FeSi_2$) и бария. Результаты расчетов приведены в таблицах 4-6, из

которых следует, что температура начала ($T_{нач}$) совместного восстановления Ba с формированием силицидов Fe и Ca находится в интервале 1657 - 1791К. При этом $T_{нач}$ зависит от атомного отношения Fe/Si и Ca/Si в ферросплаве.

Таблица 4- Влияние температуры на изменение $\Delta G_T°$ образования Ba, силицидов железа и CaSi в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-C-Fe

№ реакции	Реакции	Fe/Si в силициде	$\Delta G_T°$, кДж, при температуре (К)							$T_{нач}$, К
			1073	1673	1723	1773	1823	1873	2073	
1	$CaSO_4$+$BaSO_4$+$2SiO_2$+8C+3Fe= =Ba+ CaSi+ Fe_3Si+8CO+$2SO_2$	3	1041,5	7,7	-74,7	-155,5	-234,5	-310,8	-592,4	1678
2	$CaSO_4$+$BaSO_4$+$4SiO_2$+12C+5Fe= =Ba+ CaSi+ Fe_5Si_3+12CO+$2SO_2$	1,67	1488,8	46,9	-71,0	-188,1	-304,5	-418,7	-869,5	1693
3	$CaSO_4$+$BaSO_4$+$2SiO_2$+8C+Fe= =Ba+CaSi+ FeSi+8CO+$2SO_2$	1	1067,3	42,8	-42,2	-126,9	-211,3	-294,7	-623,3	1702
4	$CaSO_4$+$BaSO_4$+$3SiO_2$+10C+5Fe= =Ba+ CaSi+ $FeSi_2$+10CO+$2SO_2$	0,5	1379,0	155,4	55,7	-43,2	-141,7	-239,2	-623,6	1751

Таблица 5- Влияние температуры на изменение $\Delta G_T°$ образования Ba, силицидов железа и Ca_2Si в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-C- Fe

№ Реакции	Реакции	Fe/Si в силициде	$\Delta G_T°$ кДж, при температуре (К)						$T_{нач}$, К
			1073	1673	1773	1823	1873	2073	
5	2$CaSO_4$+$BaSO_4$+$2SiO_2$+10C+3Fe= = Ba+Ca_2Si+Fe_3Si+10CO+$3SO_2$	3	1310,8	-33,6	-246,6	-350,0	-450,6	-828,6	1657,5
6	2$CaSO_4$+$BaSO_4$+$4SiO_2$+14C+ 5Fe= =Ba+Ca_2Si+Fe_5Si_3+14CO+ +$3SO_2$	1,67	1758,2	5,4	-279,3	-	-558,5	-1105,7	1674,9
7	2$CaSO_4$+$BaSO_4$+$2SiO_2$+10C+Fe= =Ba+Ca_2Si+FeSi+10CO+ +$3SO_2$	1	1336,7	1,4	-218,1	-326,8	-434,5	-859,6	1796,2
8	2$CaSO_4$+$BaSO_4$+$3SiO_2$+12C+Fe= =Ba+Ca_2Si+$FeSi_2$+12CO++$3SO_2$	0,5	1648,3	114,0	-134,4	-257,2	-379,0	-859,9	1715,6

Так, из рисунка 2 следует, что при постоянном отношении Ca/Si в силициде кальция увеличение отношения Fe/Si от 0,5 до 3,0. $T_{нач}$ уменьшается, а при постоянном Fe/Si $T_{нач}$ увеличивается с уменьшением отношения Ca/Si от 2 до 0,5. Те же закономерности соблюдаются и для Т=1873К (рисунок 3), за исключением отношения Fe/ Si = 1,666, т.е. для образования силицида Fe_5Si_3. Однако, если ΔG_{1873} ° привести к моль O_2, тогда экстремум в зависимости ΔG_{1873}=f(отношение Fe/Si) практически исчезает и зависимости $\Delta G_{1873}°$=f(Fe/Si), представленные на рисунке 4, имеют вид:

При формировании Ca_2Si $\Delta G_{1873}°$=-32,848-23,69(Fe/Si)+5,39•$(Fe/Si)^2$;
При формировании CaSi $\Delta G_{1873}°$=-21,36-31,75(Fe/Si)+7,22•$(Fe/Si)^2$;
При формировании $CaSi_2$ $\Delta G_{1873}°$=-10,6-32,25(Fe/Si)+7,84• •$(Fe/Si)^2$.

Таблица 6- Влияние температуры на изменение $\Delta G_T°$ образования Ba, силицидов железа и $CaSi_2$ в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-C-Fe

№ Реакции	Реакции	Fe/Si в силициде	ΔG_T ° кДж, при температуре (К)							$T_{нач}$, К
			1073	1673	1723	1773	1823	1873	2073	
9	$CaSO_4$+$BaSO_4$+3 SiO_2+10C+3Fe= = Ba+ $CaSi_2$+ Fe_3Si+10CO+2SO_2	3	1041,5	7,7	-74,7	-155,5	-234,5	-310,8	-592,4	1677,6
10	$CaSO_4$+$BaSO_4$+5 SiO_2+14C+5Fe= =Ba+ $CaSi_2$+ Fe_5Si_3+14CO+2SO_2	1,67	1488,8	46,9	-71,0	-188,1	-304,5	-418,7	-869,5	1692,8
11	$CaSO_4$+$BaSO_4$+2SiO_2+10C+Fe= =Ba+ $CaSi_2$+FeSi+10CO+2SO_2	1	1067,3	42,8	-42,2	-126,9	-211,3	-294,7	-623,3	1698,1
12	$CaSO_4$+$BaSO_4$+4SiO_2+12C+Fe= =Ba+ $CaSi_2$+ $FeSi_2$+12CO+2SO_2	0,5	1379,0	155,4	55,7	-43,2	-141,7	-239,2	-623,6	1756,3

Наряду с прямым восстановлением Ba, Ca, Si из сульфатов в присутствии SiO_2 и Fe, необходимо рассмотреть возможность образования силикатов Ca и Ba из сульфатов с последующим совместным их восстановлением. В таблице 4 приведена информация о возможности образования силикатов Ba и Ca из сульфатов, из которой следует, что в отсутствии углерода совместно CaO-SiO_2 и BaO-SiO_2 формируются при T >1580K, а в присутствии углерода - при T >847 K. Т.е. образование силикатов Ba и Ca происходит при меньшей температуре, в сравнении с восстановлением сульфатов. В связи с этим нами исследована возможность совместного восстановления Si, Ba, Ca из силикатов. Результаты расчета ΔG_T ° приведена в таблицах 7-10 и на рисунке 5, из которых следует, что температура начала восстановления зависит от соотношения Fe/Si, Ca/Si в силициде и изменяется от 2033 до 2317 K.

В исследуемых системах довольно хорошо просматривается тенденция уменьшения $T_{нач}$ при увеличении атомарного отношения Fe/Si в силицидах, которая подчиняется уравнениям:

При формировании Ca_2Si $T_{нач}$ =2391,7–155,29(Fe/Si);
При формировании CaSi $T_{нач}$ = 2000,8+590,5(Fe/Si)-342,25$(Fe/Si)^2$;
При формировании $CaSi_2$ $T_{нач}$=2059,9+347,8(Fe/Si)-219,3 $(Fe/Si)^2$.

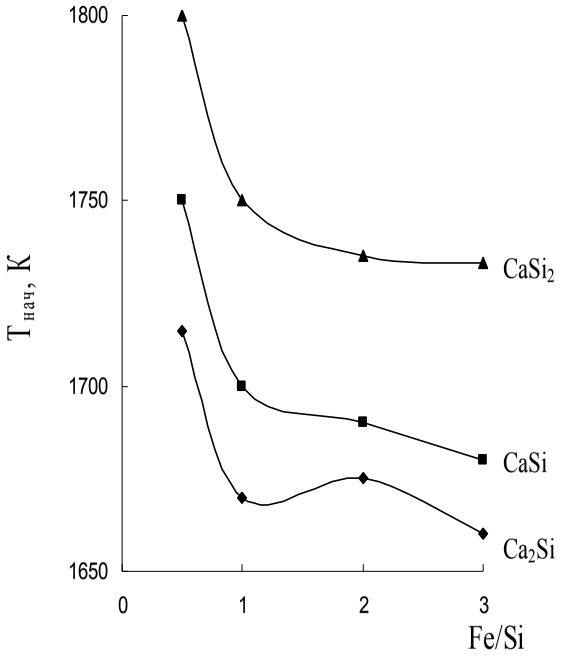


Рисунок 2 – Влияние мольного соотношения Fe/Si в силициде железа и Ca/Si в силициде кальция на температуру начала совместного восстановления сульфата кальция и бария углеродом

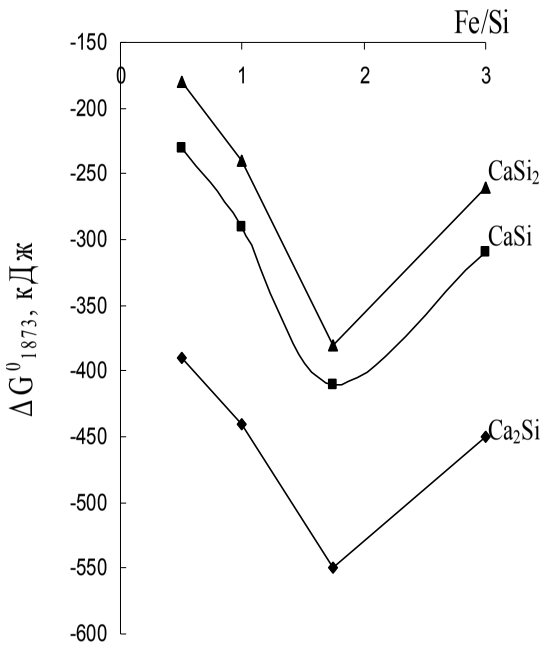


Рисунок 3 – Влияние мольного соотношения Fe/Si в силициде железа и Ca/Si в силициде кальция на ΔG^0_{1873} совместного восстановления сульфата кальция и бария углеродом

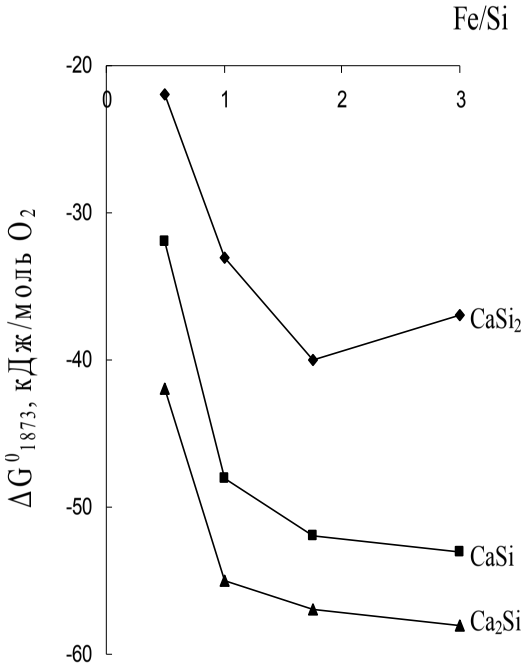
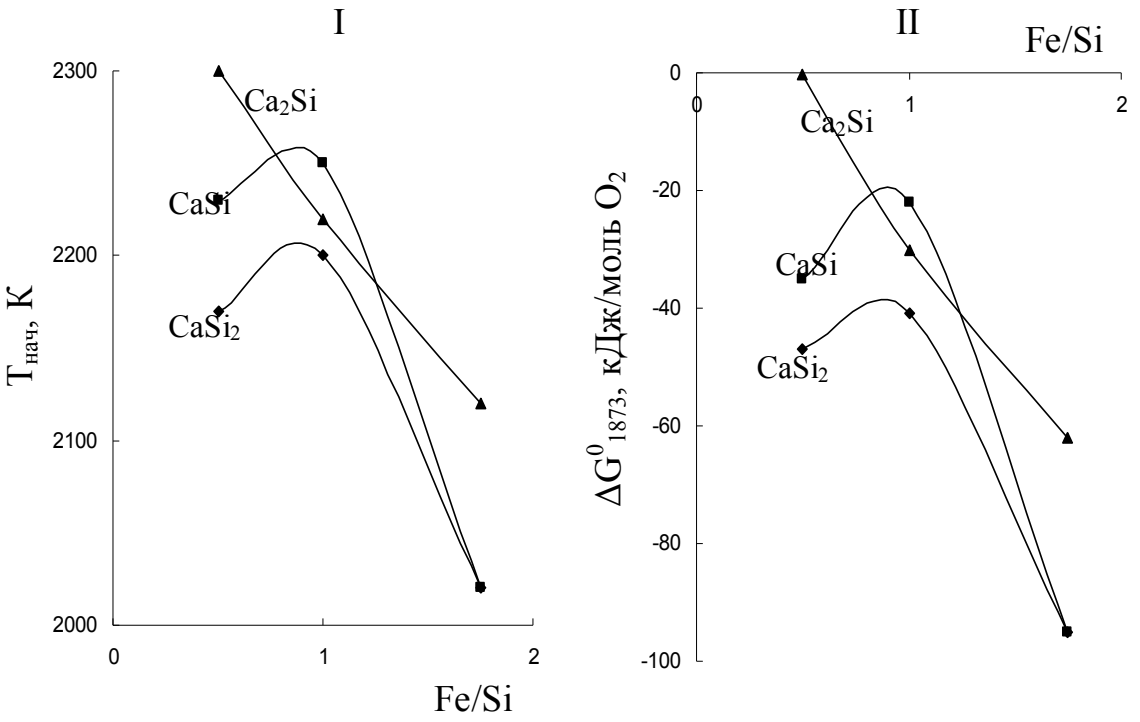


Рисунок 4 – Влияние мольного соотношения Fe/Si в силициде железа и Ca/Si в силициде кальция на ΔG^0_{1873} восстановления смеси сульфата кальция и бария углеродом, приведенную к 1 молю кислорода



I – $T_{нач}$=f Fe/Si; II – ΔG^0_{1873} реакции на 1 моль O_2

Рисунок 5 – Влияние мольного соотношения Fe/Si в силициде железа и Ca/Si в силициде кальция на $T_{нач}$ и ΔG^0_{1873} совместного восстановления силикатов Ba и Ca в присутствии углерода

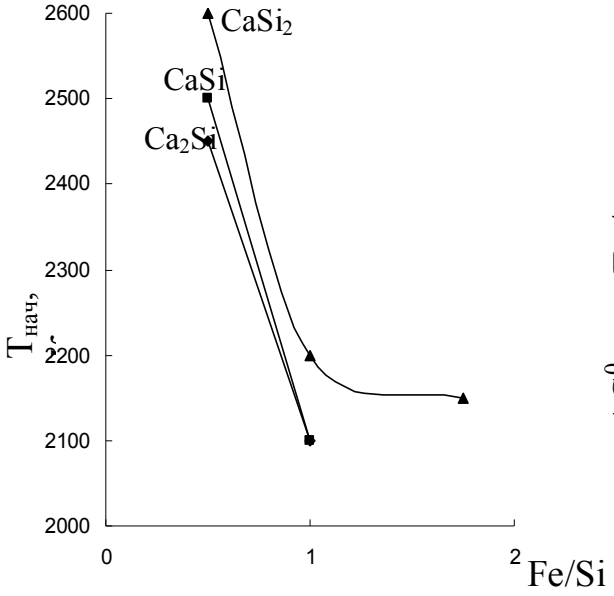


Рисунок 6 – Влияние соотношения Fe/Si и Ca/Si в ферросплаве на $T_{нач}$ восстановления силикатов Ba и Ca карбидом кремния

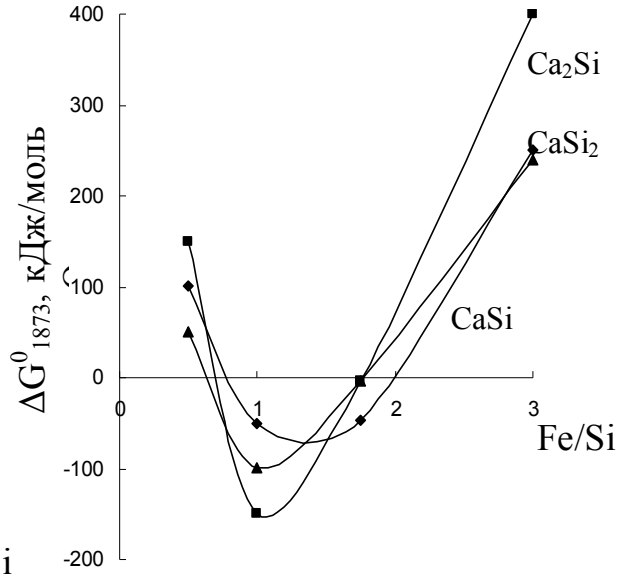


Рисунок 7 – Влияние соотношения Fe/Si и Ca/Si в ферросплаве на ΔG^0_{1873}, (кДж/моль O_2) восстановления силикатов Ba и Ca карбидом кремния

Таблица 7 - Влияние температуры на ΔG_T ° образования силикатов Ca и Ba из смеси сульфатов

№	Реакция	ΔG_T ° кДж, при температуре, К								$T_{нач}$, К
		773	823	873	923	1573	1623	1873	2073	
13	$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2=$ $=BaSiO_3+CaSiO_3+2SO_2+O_2$	430,1	403,0	376,0	349,2	14,2	-10,3	-130,6	-220,4	1579,9
14	$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2+2C=$ $=BaSiO_3+ +CaSiO_3+2SO_2+2CO$	70,0	33,8	-1,9	-37,6	-419,0	-518,8	-681,4	-804,7	847,1

Таблица 8- Влияние температуры на ΔG_T° образования Ba, силицидов железа и Ca в системе $CaO\cdot SiO_2$-Ba-SiO_2-SiO_2-C-Fe

№	Реакции	Fe/Si в силициде	ΔG_T °, кДж, при температуре, К							$T_{нач}$, К
			1073	1573	1973	2073	2173	2273	2323	
15	$CaSiO_3+BaSiO_3+2SiO_2+5Fe+10C=$ $=Ba+CaSi+Fe_5Si_3+10CO$	1,67	1632,7	769,5	98,2	-64,8	-226,9	-388,3	-468,8	2033
16	$CaSiO_3+BaSiO_3+Fe+6C=$ $= Ba+CaSi+ FeSi+6CO$	1,0	1211,2	696,1	283,7	181,3	79,4	-21,8	-72,34	2251
17	$CaSiO_3+BaSiO_3+SiO_2+Fe+8C=$ $=Ba+CaSi+FeSi_2+8CO$	0,5	1522,8	841,5	311,0	181,0	51,77	-76,8	-140,8	2213

Таблица 9- Влияние температуры на ΔG_T° образования Ba, силицидов железа и Ca в системе $CaO\cdot SiO_2$-Ba-SiO_2-SiO_2-C-Fe

№	Реакции	Fe/Si в силициде	ΔG_T °, кДж, при температуре (К)							$T_{нач}$, К
			1073	1573	1973	2073	2173	2273	2323	
18	$2CaSiO_3+BaSiO_3+SiO_2+5Fe+llC=$ $=Ba+Ca_2Si+Fe_5Si_3+llCO$	1,67	1988,9	1035,4	293,8	113,0	-66,8	-246,0	-335,3	21,35
19	$2CaSiO_3+BaSiO_3$ $2Fe+9C=$ $=Ba+Ca_2Si+2FeSi+9CO$	1,0	1796,3	1023,9	398,7	242,8	87,6	-66,8	-143,7	2229,7
20	$2CaSiO_3+BaSiO_3+Fe+9C=$ $=Ba+Ca_2Si+FeSi_2+9CO$	0,5	1879,0	1107,4	506,6	358,9	211,8	65,5	-7,3	2317,9

Побочными продуктами производства сплавов, содержащих Ca, Si, Ba являются SiC, который обладает высокой восстановительной способностью. Поэтому представляет интерес определения реакционной способности SiC по отношению к силикатам Ca и Ba. Влияние температуры на ΔG_T ° восстановления смеси силикатов Ca и Ba в присутствии SiC приведено в таблице 11, из которой следует, что температура начала восстановления для рассмотренных реакций располагается

в температурной области 2079-2622К. Увеличение отношения Fe/Si в силициде железа понижает температуру начала процесса (рисунок 6), а при уменьшении отношения Ca/Si в силициде кальция она возрастает.

Таблица 10- Влияние температуры на изменение $\Delta G_T°$ образования Ba, силицидов железа и $CaSi_2$ в системе $CaO·SiO_2$-$BaSiO_2$-SiO_2-C-Fe

№	Реакции	Fe/Si в силициде	$\Delta G_T°$, кДж, при температуре (К)							$T_{нач}$, К
			1073	1573	1973	2123	2223	2273	2323	
21	$CaSiO_3+BaSiO_3+3SiO_3+5Fe+12C=$ $=Ba+CaSi_2+Fe_5Si_3+12CO$	1,67	1950,4	920,1	116,8	-176,0	-370,0	-466,7	563,3	2032
22	$CaSiO_3+BaSiO_3+SiO_2+Fe+8C=$ $=Ba+CaSi_2+FeSi+8CO$	1,0	1528,8	846,7	302,3	100,2	-33,5	-100,2	-166,8	2197
23	$CaSiO_3+BaSiO_3+2SiO_2+Fe+10C=$ $=Ba+CaSi_2+FeSi_2+10CO$	0,5	1840,5	992,1	329,6	86,2	-74,9	-155,2	-235,3	2176

Таблица 11- Влияние температуры на изменение $\Delta G_T°$ восстановления силикатов Ba и Ca карбидом кремния

№	Реакции	Fe/Si в силициде	$\Delta G_T°$, кДж, при температуре (К)						$T_{нач}$, К
			1273	1773	1973	2073	2473	2673	
24	$CaSiO_2+BaSiO_2+9SiC+33Fe=$ $= Ba+CaSi+HFe_3Si+9CO$	3,0	1058,3	265,0	234,4	351,4	2281,8	4553,4	-
25	$CaSiO_2+BaSiO_2+9SiC+UFe =$ $=Ba+CaSi+llFeSi+9CO$	1,0	1379,3	578,8	198,7	10,6	-738,9	-1111,7	2079
26	$CaSiO_2+BaSiO_2+15SiC+9Fe =$ $=Ba+ CaSi+ 9FeSi_2+9CO$	0,5	3012,9	1757,8	1273,5	1033,7	79,6	-395,8	2507
27	$CaSiO_2+BaSiO_2+6SiC+21Fe =$ $=Ba+ CaSi+ 7Fe_3Si+6CO$	3,0	728,7	201,2	173,1	243,3	1455,8	2893,9	-
28	$CaSiO_3+BaSiO_3+6SiC+7Fe =$ $=Ba+ CaSi+7FeSi+6CO$	1,0	933,0	400,9	150,4	26,5	-466,4	-711,2	2095
29	$4CaSiO_3+BaSiO_3+15SiC+8Fe=$ $=Ba+4CaSi+8FeSi_2+15CO$	0,5	2917,3	1663,3	1178,3	938,1	-17,5	-493,5	2465
30	$CaSiO_3+BaSiO_3+6SiC+18Fe=$ $= Ba+CaSi_2+6Fe_3Si+6CO$	3,0	-	322,1	269,1	314,8	1296,4	2500,6	-
31	$CaSiO_2+BaSiO_2+6SiC+10Fe =$ $=Ba+ CaSi+ 2Fe_5Si_3+6CO$	1,67	-	402,2	201,1	102,2	-293,3	-491,9	2176
32	$CaSiO_2+BaSiO_2+6SiC+6Fe =$ $=Ba+CaSi_2+6FeSi+6CO$	1,0	-	-	-	129,0	-351,2	-589,9	2204
33	$CaSiO_2+BaSiO_2+6SiC+3Fe=$ $=Ba+ CaSi_2+ 3FeSi_2+6CO$	0,5	-	-	-	477,2	142,2	-95,4	2622

В расчетах на 1 моль O_2 системы на графиках$\Delta G_{1873}=f(T)$ образуется минимум на уровне Fe/Si=l,0 (рисунок 7).

Сравнение результатов рисунка 6 и рисунка 5 свидетельствует о том, что по отношению к смеси силикатов Ba и Ca восстановительная способность углерода несколько выше, чем у SiC.

Карбид кальция способен восстанавливать Ba, Si из силикатов в температурной области 2600-2800К (таблица 12). Расчеты показывают, что температура восстановления Ba, Ca, Si карбидом кальция уменьшается в ряду $CaSi_2$, CaSi и Ca_2Si.

Таблица 12- Влияние температуры на изменение ΔG_T° (кДж) восстановления силикатов Ba и Ca карбидом кальция

№	Реакции	Fe/Si в силициде	ΔG_T°, кДж, при температуре (К)					$T_{нач}$, К
			1773	2573	2673	2773	2873	
34	$CaSiO_3+3BaSiO_3+6CaC_2+Fe = 3Ba+6Ca+CaSi_2+HFeSi_2+12CO$		1843,0	391,0	214,7	39,6	-134,4	2796
35	$CaSiO_3+3BaSiO_3+6CaC_2+2Fe = 3Ba+6Ca+CaSi_2+2FeSi+12CO$		1751,0	234,3	49,9	-133,2	-224,4	2699
36	$CaSiO_3+3BaSiO_3+6CaC_2+6Fe = 3Ba+6Ca+CaSi_2+2Fe_3Si+12CO$		1694,6	999,1	1079,9	1217,4	1419,8	-
37	$CaSiO_3+5BaSiO_3+12CaC_2+10Fe = 5Ba+14Ca+CaSi_2+2Fe_5Si_3+24CO$		3349,4	387,25	26,1	-333,8	-691,8	2680
38	$CaSiO_3+5BaSiO_3+9CaC_2+Fe = 5Ba+6Ca+4CaSi+FeSi_2+18CO$		2487,7	367,1	110,6	-143,9	-336,5	2716
39	$CaSiO_3+BaSiO_3+3CaC_2+Fe = Ba+3Ca+CaS_2+FeSi+6CO$		805,6	45,6	-47,0	-139,2	-230,8	2622
40	$CaSiO_3+BaSiO_3+3CaC_2+3Fe = Ba+3Ca+CaSi+Fe_3Si+6CO$		777,0	413,4	467,9	536,6	636,7	-
41	$CaSiO_3+3BaSiO_3+6CaC_2+5Fe = 3Ba+6Ca+CaSi+Fe_5Si_3+12CO$		1613,4	155,1	-22,3	-193,8	-374,3	2660
42	$CaSiO_3+5BaSiO_3+9CaC_2+Fe = 5Ba+2Ca+4Ca_2Si+FeSi_2+l8CO$		2337,6	280,6	31,9	-215,1	-460,2	2686
43	$CaSiO_3+5BaSiO_3+9CaC_2+Fe = 5Ba+5Ca_2Si+FeSi+l8CO$		2170,0	110,2	-138,9	-386,1	-631,5	2617
44	$CaSiO_3+5BaSiO_3+9CaC_2+3Fe = 5Ba+5Ca_2Si+Fe_3Si+l8CO$		2141,0	492,6	439,6	289,4	235,9	-
45	$CaSiO_3+3BaSiO_3+6CaC_2+6Fe = 3Ba+5Ca+Ca_2Si+Fe_5Si_3+12CO$		1576,2	133,5	-42,0	-216,7	-390,3	2649

3.4 Термодинамическое моделирование разложение сульфатов Ca и Ba

3.4.1 Система $xCaSO_4$-zC

На рисунке 8 приведено распределение элементов в системе при x и z =1 (базовая реакция $CaSO_4 + C = CaO + SO_2 + CO$). При

низких температурах (500, 600 К) в системе образуется $CaCO_3$, сера в виде S_k, S_8, S_7, S_6, S_5) и процесс, например при 600К описывается уравнением:

$$CaSO_4 + C = 0{,}6631\ CaCO_3 + 0{,}3369CaSO_4 + 0{,}4127S_k + 0{,}042S_8 + +0{,}0155S_7 + 0{,}0091S_6 + 0{,}0096S_5 + 0{,}326CO_2 + 0{,}01CaS. \quad (30)$$

При Т =1200 К в системе появляется CaO, взаимодействие описывается уравнением:

$$CaSO_4 + C = 0{,}0152CaO + 0.4929CaS + 0{,}4919CaSO_4 + 0{,}013SO_2 + +0{,}0123CO + 0{,}9875CO_2. \quad (31)$$

Высокий (>80 %) переход Ca из $CaSO_4$ в CaO наблюдается при Т>1800К. При этом, например, при Т = 2000 К процесс описывается уравнением:

$$0{,}0152CaO + 0.4929CaS + 0{,}4919CaSO_4 + 0{,}013SO_2 + 0{,}0123CO + 0{,}9875\ CO_2 = 0{,}9946CaO + 0{,}0054CaS + 0{,}21217S_2 + 0{,}6899SO_2 + 0{,}0574SO + +0{,}0015S + 0{,}0026CaS - 0{,}417CO + 0{,}5812CO_2. \quad (32)$$

Т.е. в системе $xCaSO_4$–zC при x и z =1 первоначально (от 500 - 600К) формируется $CaCO_3$ (при Т>600К) затем образуется CaS, который при Т>1200К переходит в CaO вследствии протекания до 1400К реакции: $3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$, а при более высоких температурах по реакции: $2CaS + 3CO_2 = CaO + 3CO + SO_2$. Имеется в виду не высокую степень образования CaO из системы $CaSO_4$-C, нами рассмотрена система $xCaSO_4$–zC при x =2 (базовая реакция: $2CaSO_4 + C = 2CaO + 2SO_2 + CO_2$), в которой число молей углерода (z) было равно 0,5; 0,66; 1,0; 1,5; 2,0. Как следует из рисунка 9 и приложения А наиболее эффективно и полно (при меньшей Т) взаимодействие протекает при z=1. При Т=1600К газовая фаза содержит 66,57% SO_2 ; 33,23% CO_2; 0,16% CO; 0,03% SO; 0,003% S_2 (Приложение Б). Как следует из рисунка 10 характер влияния «m» на степень перехода CaO имеет довольно сложный вид. Поэтому нами на основании результатов термодинамического моделирования по влиянию числа молей углерода на восстановление сульфата кальция до CaO при различных температурах, посредством использования рототабельного

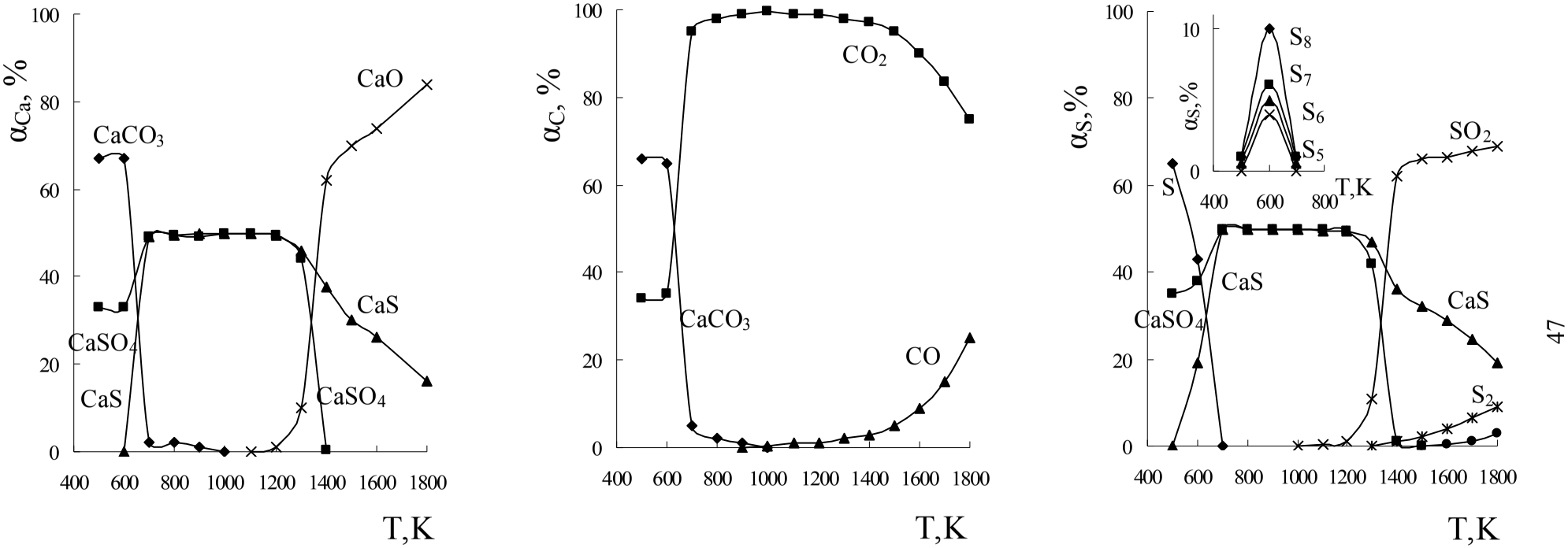
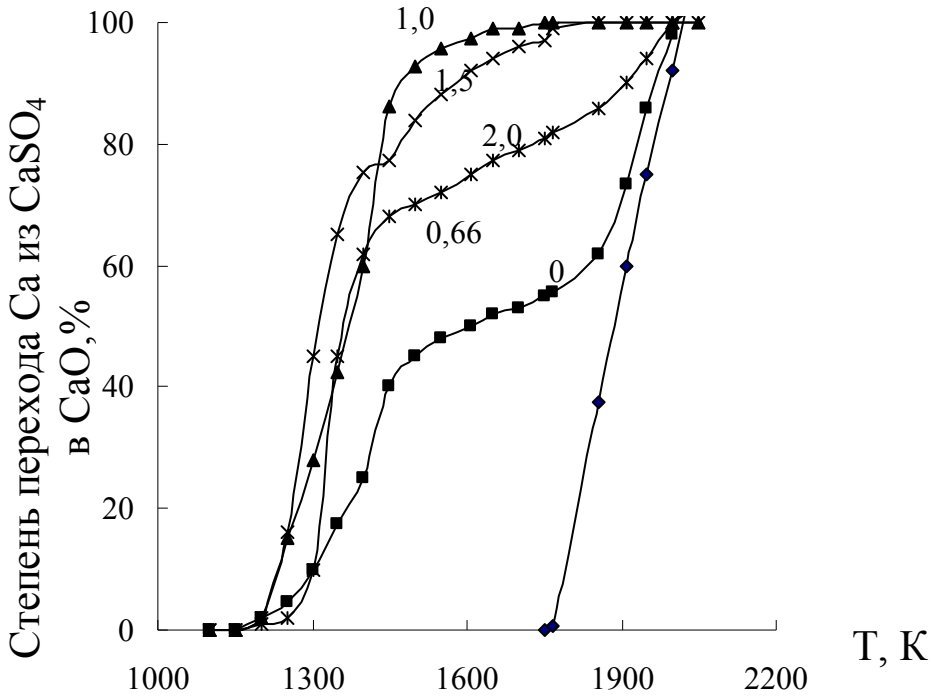


Рисунок 8-Влияние температуры на степень распределения (α) элементов в системе $xCaSO_4 – zC$ при P=0,1МПа и x,z=1



Цифры на графиках – числа молей углерода

Рисунок 9- Влияние температуры и числа молей углерода на степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO в системе $xCaSO_4 – zC$ при P=0,1МПа, x=2

планирования второго порядка [171, 181] была поставлена задача определения формы поверхности отклика исследуемого взаимодействия.

Интервалы изменения мольного количества С и температуры показаны в таблице 13. В качестве целевой выходной переменной (поверхности отклика) выбрана степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO (α_{CaO}),%. Независимыми параметрами (факторами) являлись: число молей С [кодированный вид – X_1, натуральный – m]; температура [кодированный вид – X_2, натуральный – T, К]

Таблица 13- Исходные данные для планирования экспериментов

Факторы	Кодированный вид		Натуральный вид	
	X_1	X_2	M	T
Нижний уровень	-1	-1	0,865	1461
Верхний уровень	+1	+1	1,785	1739
Нулевой уровень	0	0	1,325	1600
Интервал варьирования	Δ	Δ	0,46	139
Плечо + α	+1,44	+1,44	1,976	1797
Плечо – α	-1,44	-1,44	0,674	1403

План и результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 14. На основании проведенных по плану исследований найдено уравнение регрессии в натуральном виде:

$$\alpha_{CaO}=424,68\cdot m+0,554\cdot T-75,38\cdot m^2-0,000101\cdot T^2-0,121\cdot m\cdot T-11,65. \quad (33)$$

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

Таблица 14- План проведения исследований, полученные результаты моделирования системой «Астра»

№ опыта	m	T	$\alpha_{Ca},\%_{эксп}$	$\alpha_{Ca},\%_{расчет}$
1	0,865	1461	39	40,2
2	1,785	1461	82	84,5
3	0,865	1739	74	75,3
4	1,785	1739	88	88,6
5	1,976	1600	79	78,5
6	0,674	1600	37	37,7
7	1,325	1797	100	100,0
8	1,325	1403	75	72,2
9	1,325	1600	90	90,0
10	1,325	1600	92	90,0
11	1,325	1600	88	90,0
12	1,325	1600	89	90,0
13	1,325	1600	90	90,0

Об одновременном влиянии температуры и числа молей углерода на форму поверхности отклика - степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO при взаимодействии $CaSO_4$ с C можно судить по рисунку 10, на котором представлена информация о влиянии температуры и числа молей C на форму поверхности отклика – степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO

Форма поверхности имеет экстремальный характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 11. Как видно из рисунка реализация реакции (1) на уровне ≥90% наблюдается в области А-Б-В т.е. при Т ≥ 15450К и числа молей

С от 1,0 до 1,75, а полный переход Са из $CaSO_4$ в CaO при . в темпере более 1800 К и числа молей углерода от 1,3 до 1,5 [130].

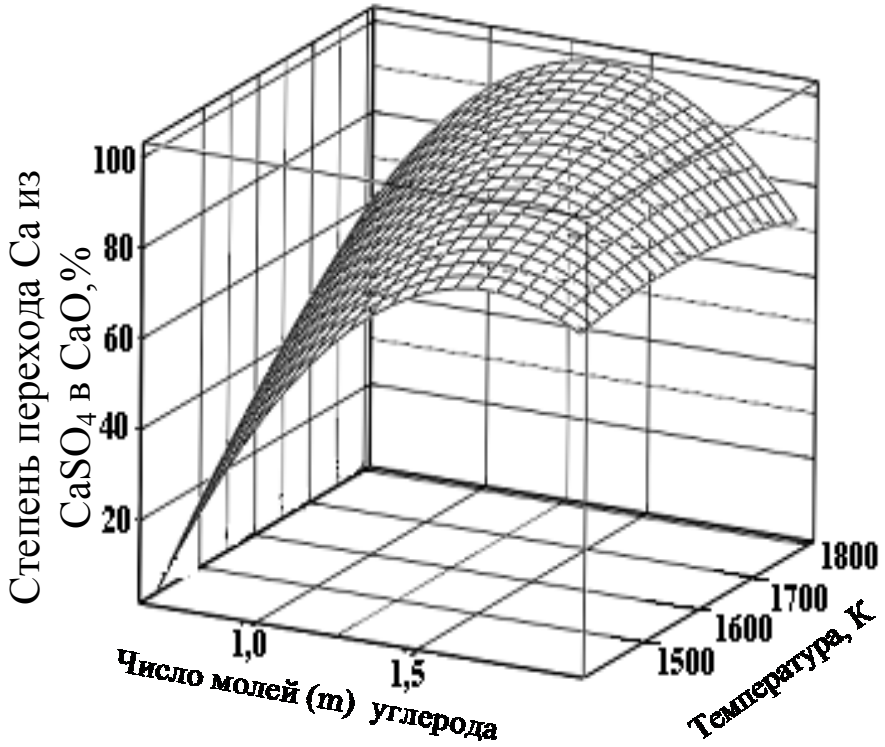
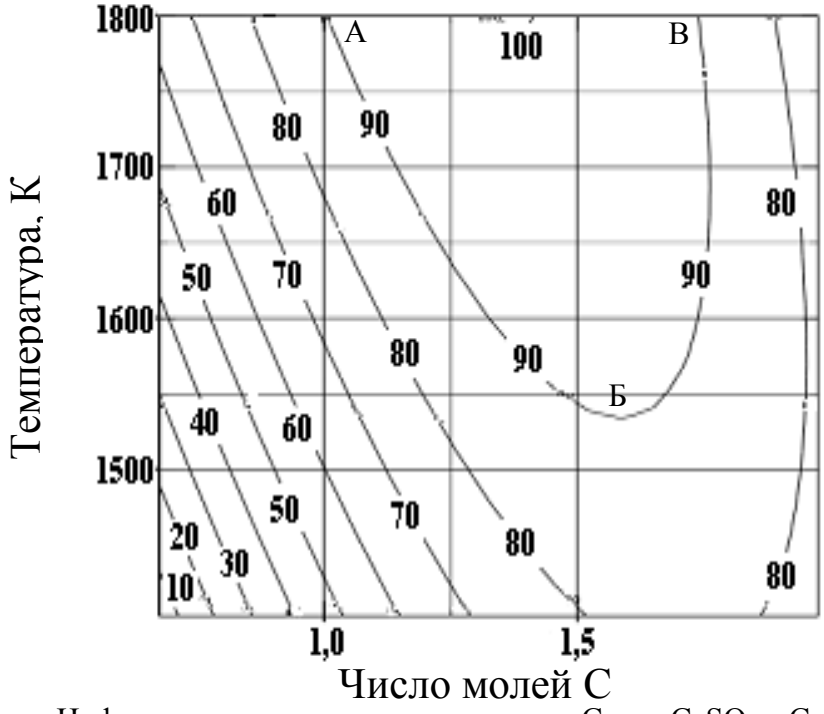


Рисунок 10- Влияние температуры и числа молей С на форму поверхности отклика –степень перехода Са из $CaSO_4$ в системе $2CaSO_4$ – mC при Р=0,1МПа



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

Рисунок 11- Влияние температуры и числа молей С на форму изолиний–степень перехода Са из $CaSO_4$ в системе $2CaSO_4$ – mC при Р=0,1МПа

3.4.2 Система $CaSO_4$-iH_2

На рисунке 12 приведена информация о влиянии температуры на разложение $CaSO_4$ в системе $CaSO_4$-iH_2 при i=1 (базовая реакция $CaSO_4+H_2=CaO+H_2O+SO_2$) из которого следует, что в температурном интервале 500-1000К основным продуктом частичного взаимодействия $CaSO_4$ с H_2 по кальцию является CaS, а по водороду H_2O. Так, при Т=1000К химическое уравнение взаимодействия имеет вид:

$$CaSO_4 + H_2 = 0{,}752CaSO_4 + 0{,}246CaS + 0{,}4962H_2 + 0{,}002CaO \quad (26)$$

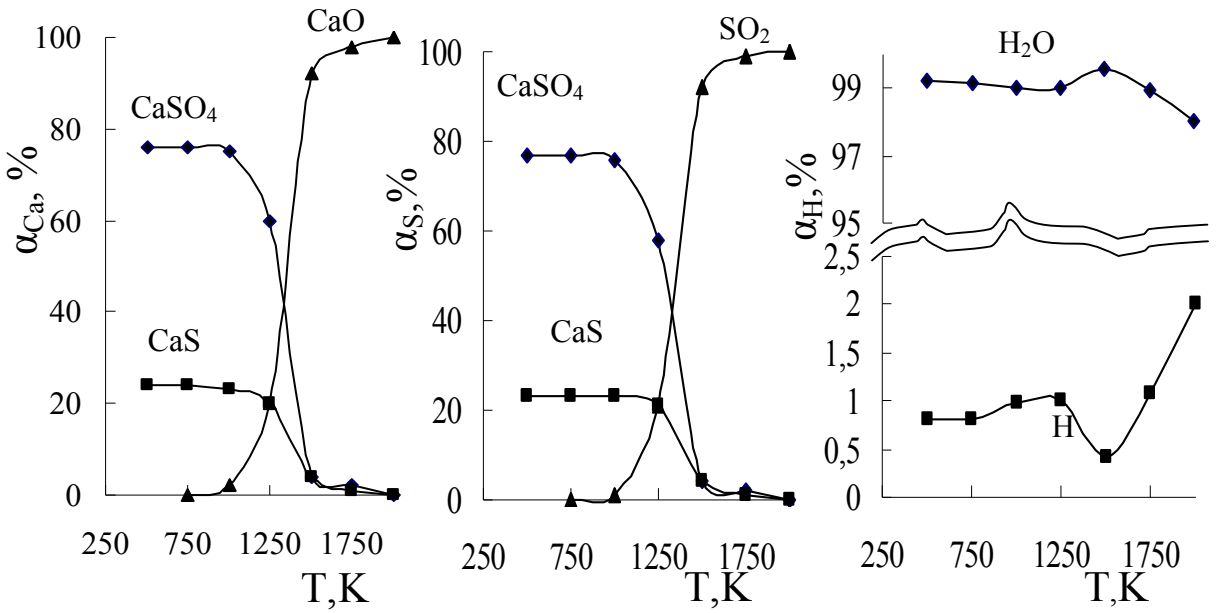


Рисунок 12-Влияние температуры на степень распределения (α) элементов в системе $CaSO_4$ –H_2 при Р=0,1МПа

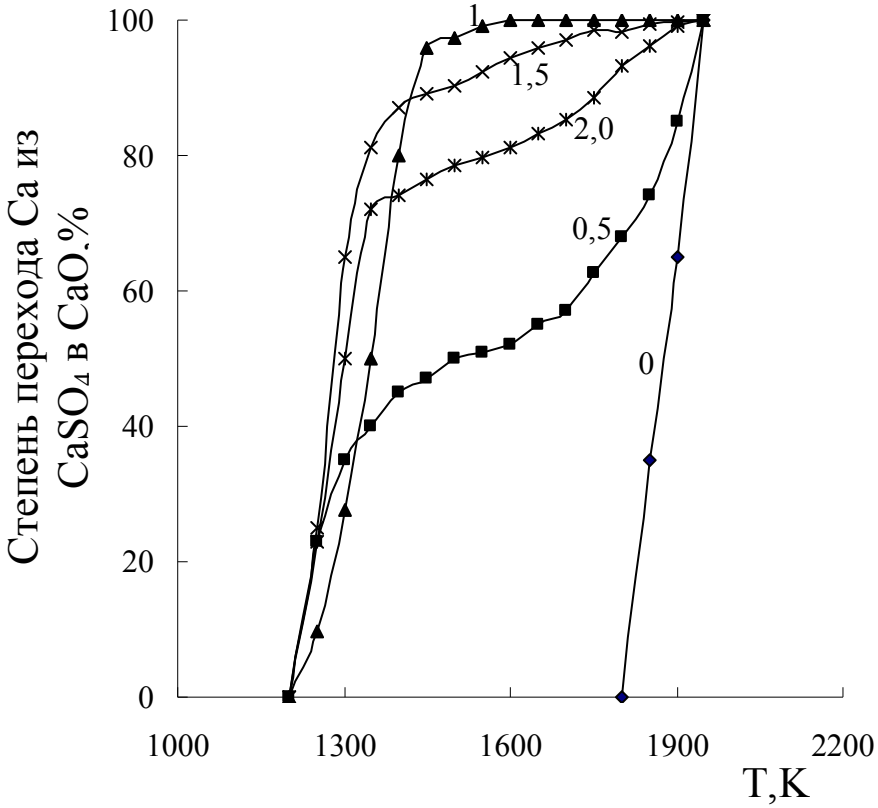
Начиная с 1000К, и выше становится, заметен переход Са из $CaSO_4$ в CaO. При 1500К этот процесс практически завершается с переходом серы преимущественно в SO_2 и он описывается уравнением:

$$CaSO_4+H_2=0{,}989CaSO_4+0{,}011CaS +0{,}4982H_2O + \\ +0{,}0017H_2+ 0{,}988SO_2 \quad (35)$$

При этом газовая фаза содержит 49,85% SO_2; 49,92% H_2O; 0,17% H_2; 0,03% SO; 0,002% H_2S. Наряду с базовой реакцией в которой i (число молей H_2) составляло 1 нами рассматривалось взамодействие в системе $CaSO_4$-iH_2 с i=0,5; 1,0; 1,5 и 2,0.

Полученная α Ca в CaO приведена на рисунке 13, из которого следует, что при избытке водорода (i =1,5 и 2) интенсивное образование CaO наблюдается уже при T=1400K (при i =1,5 на 85,4% и при i =2 на 70,2%). При увеличении температуры более 1400K более эффективным становится процесс с j =i, который завершается приблизительно на 100% при T=1600K.

Как следует из рисунка 13 характер влияния количества водорода на степень перехода CaO имеет довольно сложный вид.



Цифры на графиках - числа молей H_2

Рисунок 13- Влияние температуры и числа молей H_2 на степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4 – iH_2$ при P=0,1МПа

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 [171, 181] была поставлена задача определения формы поверхности отклика исследуемого взаимодействия. Интервалы изменения мольного количества H_2 и температуры показаны в таблице 15. В качестве целевой выходной переменной (поверхности отклика) выбрана степень

перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO (α_{CaO}), %. Независимыми параметрами (факторами) являлись: число молей С [кодированный вид – X_1, натуральный – m]; температура [кодированный вид – X_2, натуральный – T, К].

Таблица 15- Исходные данные для планирования экспериментов.

Факторы	Кодированный вид		Натуральный вид	
	X_1	X_2	m	T
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 16.

Таблица 16- План проведения исследований, полученные результаты моделирования системой «Астра»

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

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

На основании проведенных по плану табличных исследований найдено уравнение регрессии:

$$\alpha_{CaO}=186,57\cdot m+1,502\cdot T-55,18\cdot m^2-0,00046\cdot T^2-$$
$$-0,0194\cdot m\cdot T-1241,67. \qquad (36)$$

Об одновременном влиянии температуры и числа молей водорода на форму поверхности отклика- степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO при взаимодействии $CaSO_4$ с H_2 можно судить по рисунку 14, на котором представлена информация о влиянии температуры и числа молей H_2 на форму поверхности отклика – степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO.

Форма поверхности имеет куполообразный характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 15. Как видно из рисунка реализация реакции (1) на уровне ≥90% наблюдается в области АБВГД т.е. в интервале температур 1520-1675К и числа молей от 1,2 до 1,7, а полный переход Са из $CaSO_4$ в CaO при m=1,45 и при Т=1605К.

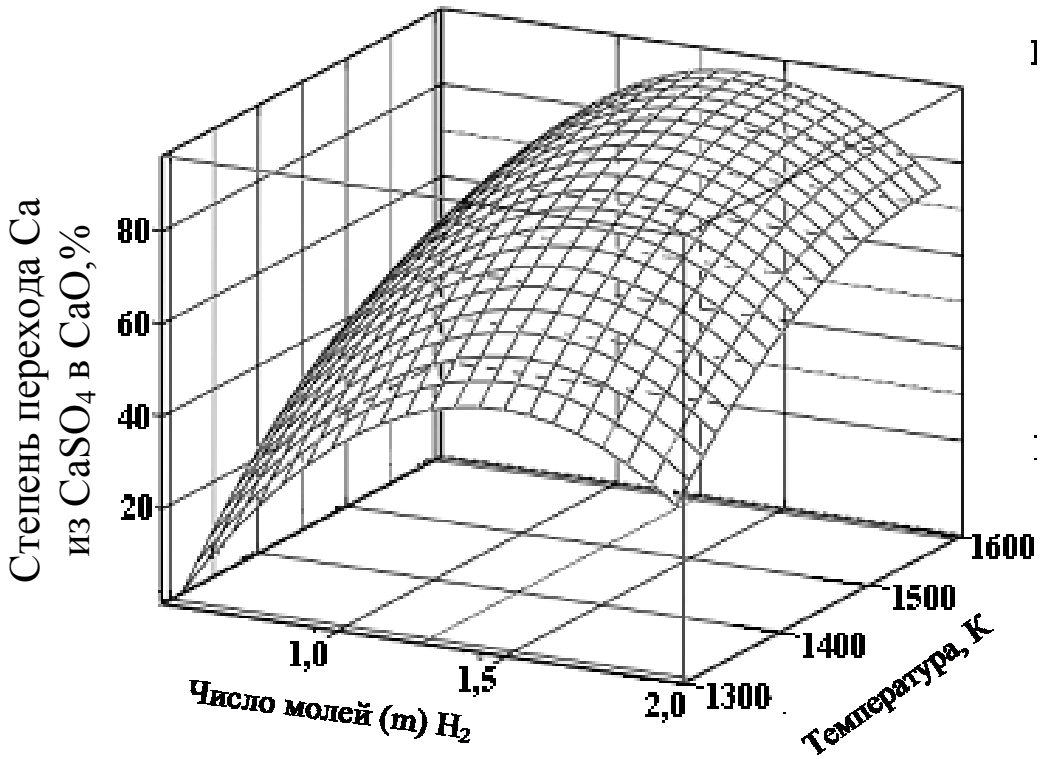
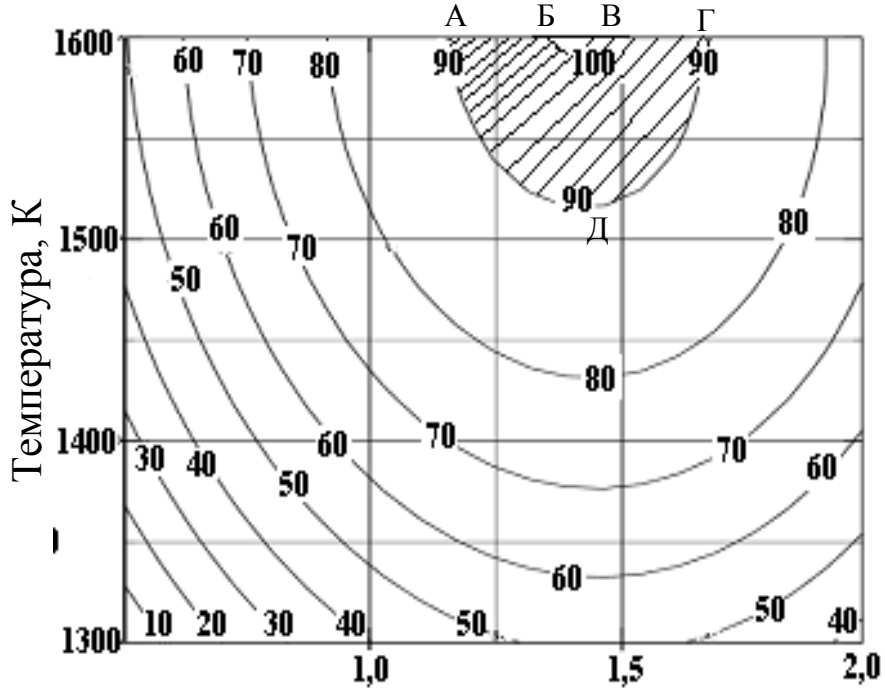


Рисунок 14- Влияние температуры и числа молей H_2 на форму поверхности отклика - степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4$ – H_2 при Р=0,1МПа



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

Рисунок 15- Влияние температуры и числа молей H_2 на форму изолиний– Са из $CaSO_4$ в CaO степень перехода в системе $CaSO_4$ –H_2 при Р=0,1МПа

3.4.3 Система $CaSO_4$-nCH_4

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

$$CaSO_4 + CH_4 = CaO + CO_2 + H_2O + H_2S. \quad (37)$$

На рисунке 16 приведена информация о влиянии температуры на разложение $CaSO_4$ для базовой реакции из которого следует, что при низких температурах в системе формируются $CaCO_3$, затем (при Т>600К)- CaS с максимумом перехода Са в CaS (≈100%) при Т=1200К. CaO в системе образуется при Т>1400К. Только при Т=2500К степень перехода Са в CaO составляет ≈100%. Кроме базовой системы были рассмотрены системы с числом молей CH_4(m) 0,125; 0,25; 0,375; 0,5; 1,0 и 2,0.

Как следует из рисунка 17 замеченная степень перехода α Са в CaO (не зависит от числа молей n) и происходит при

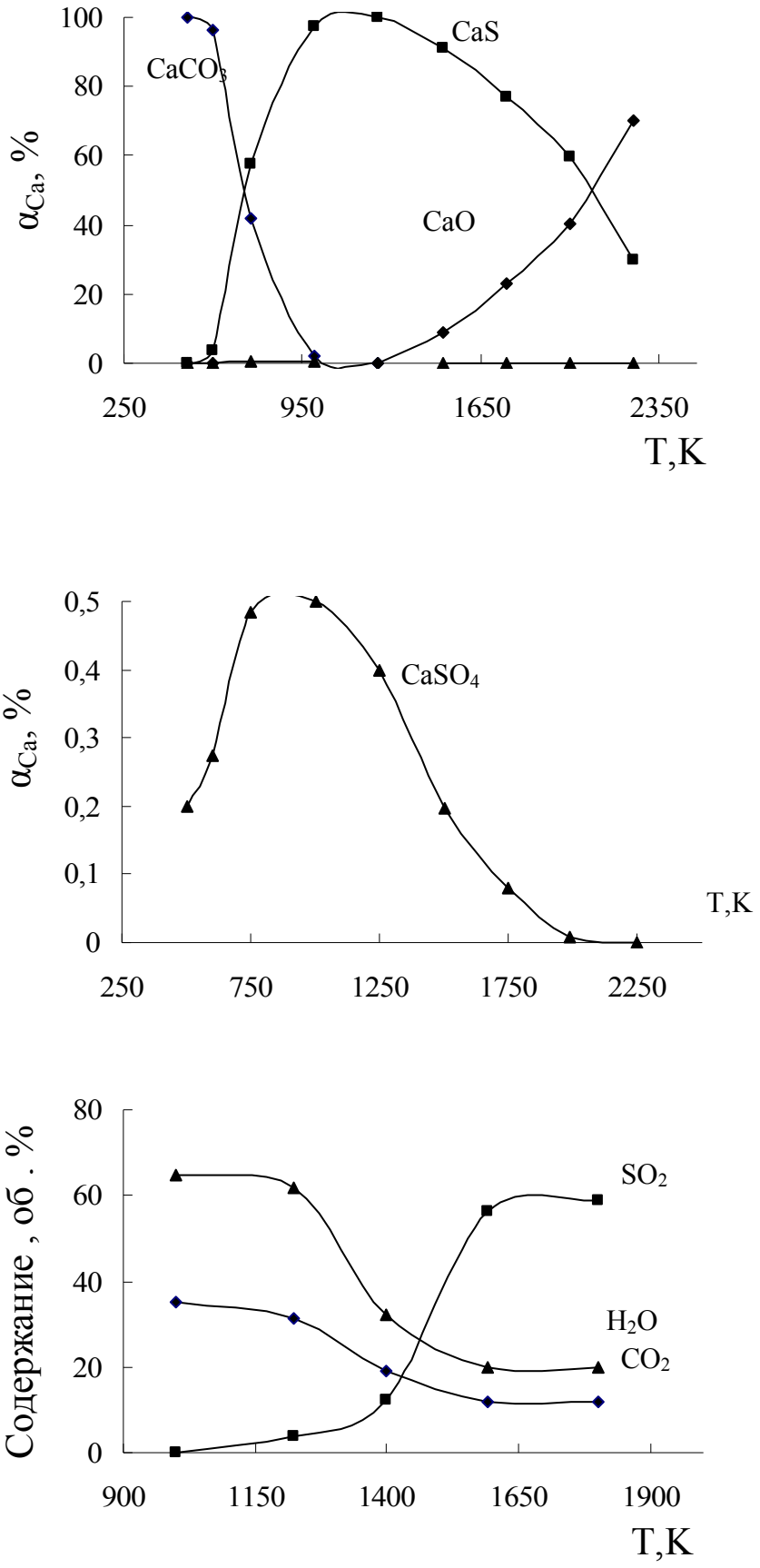
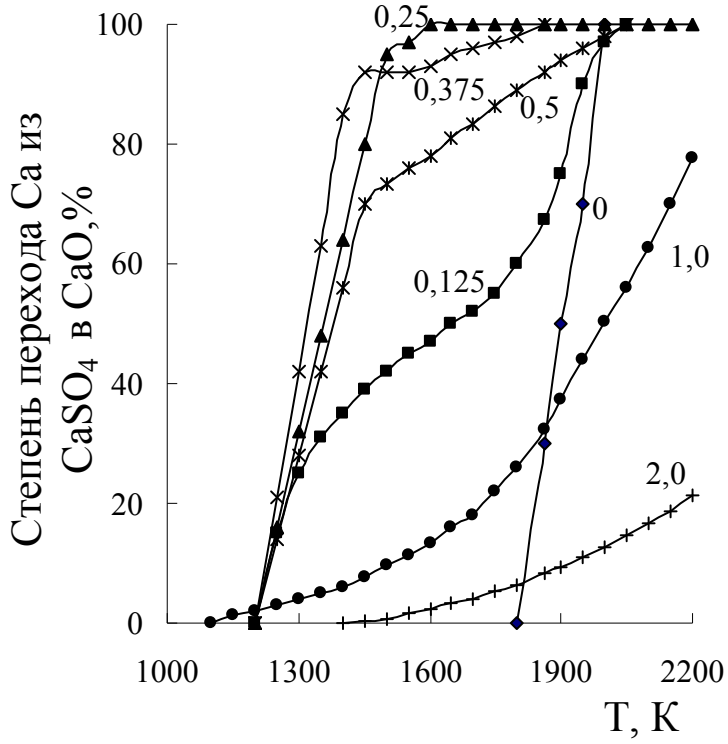


Рисунок 16-Влияние температуры на степень распределения (α) элементов (I) и содержание компонентов в газовой фазе (II) в системе $CaSO_4$ –CH_4 при P=0,1МПа

температуре Т>1200К. При n=1 (реакция 28) до 2220К αCa в CaO не превышает 75%. При избытке CH_4 (n=2) αCa в CaO снижается до 14,6% (Т=2200К). При n= 0,125; 0,25; 0,375 и 0,5 процесс становится более интенсивным. Причем более эффективен он становится при n=0,25. В этом случае αCa в CaO составляет 100% при Т=1600К и 90,3% при Т=1500К. О развитии разложения $CaSO_4$ при Т>1300К свидетельствует состав газовой фазы системы $CaSO_4$ –0,25CH_4. При Т>1480К преобладающим компонентом в газовой фазе является SO_2 (рисунок 16)



Цифры на графиках – числа молей CH_4

Рисунок 10- Влияние температуры и числа молей степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4$ –CH_4 при Р=0,1МПа

Так при Т=1500К газовая фаза содержит % 56,96 SO_2; 28,54 H_2O; 14,18CO_2; 0,14 CO; 0,11H_2; 0,04; 0,001 SO_3; $0,4\cdot10^{-3}$ S_2O; $0,2\cdot10^{-4}$ S; $0,1\cdot10^{-3}$ COS; 0,002 S_2.

На основе полученных данных термодинамического моделирования влияния числа молей метана на восстановление сульфата кальция до оксида кальция при различных температурах, посредством использования рототабельного планирования второго порядка была поставлена задача определения формы поверхности отклика исследуемой системы.

Интервалы изменения мольного количества CH_4 и температуры показаны в таблице 17. 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, К].

Таблица 17- 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 + α	+1,44	+1,44	0,497	1700
Плечо – α	-1,44	-1,44	0,128	1300

План и результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 18.

Таблица 18- План проведения исследований, полученные результаты моделирования системой «Астра»

№ опыта	m	T	$\alpha_{Ca},\%_{эксп}$	$\alpha_{Ca},\%_{расчет}$
1	0,182	1360	32,0	32,7
2	0,443	1360	48,0	47,2
3	0,182	1640	77,5	74,7
4	0,443	1640	88,3	89,2
5	0,5	1500	65,0	65,3
6	0,13	1500	45,0	46,6
7	0,313	1700	97,0	95,5
8	0,313	1300	34,5	35,5
9	0,313	1500	91,0	89,1
10	0,313	1500	87,0	89,1
11	0,313	1500	91,0	89,1
12	0,313	1500	89,0	89,1
13	0,313	1500	90,0	89,1

На основании проведенных по плану табличных исследований найдено уравнение регрессии:

$$\alpha_{CaO} = 663{,}05 \cdot m + 1{,}92 \cdot T - 971{,}97 \cdot m^2 - 0{,}00059 \cdot T^2 - 1575{,}72 \; . \qquad (38)$$

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

Об одновременном влиянии температуры и числа молей метана на форму поверхности отклика- степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO при взаимодействии $CaSO_4$ с CH_4 можно судить по рисунку 18, где представлена информация о влиянии температуры и числа молей CH_4 на форму поверхности отклика – степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO.

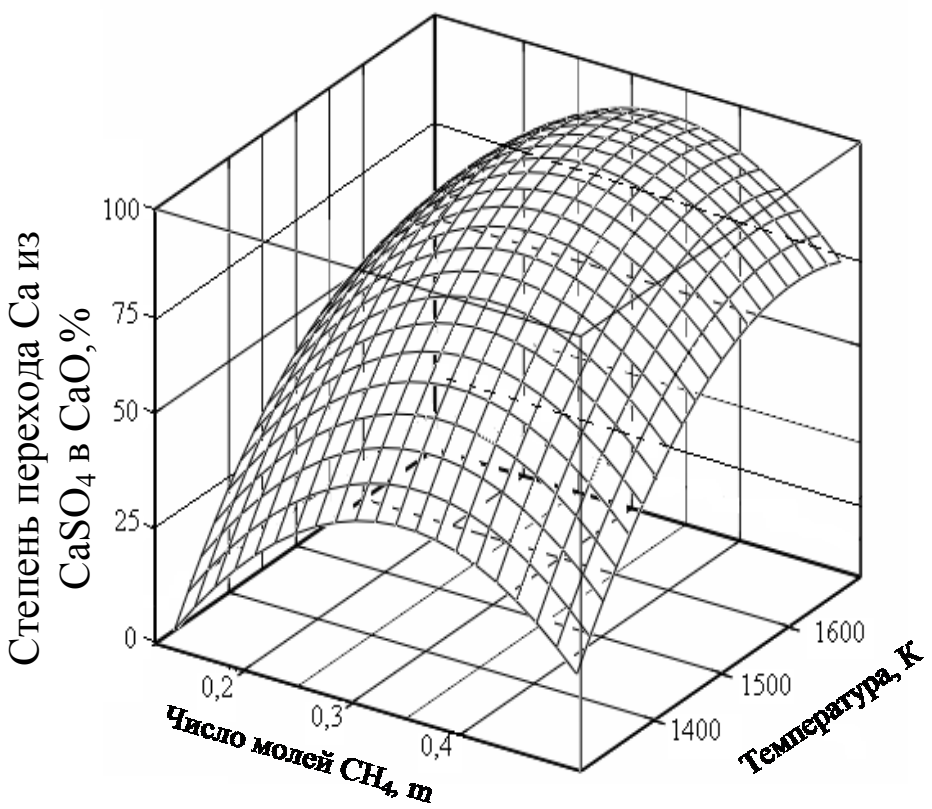
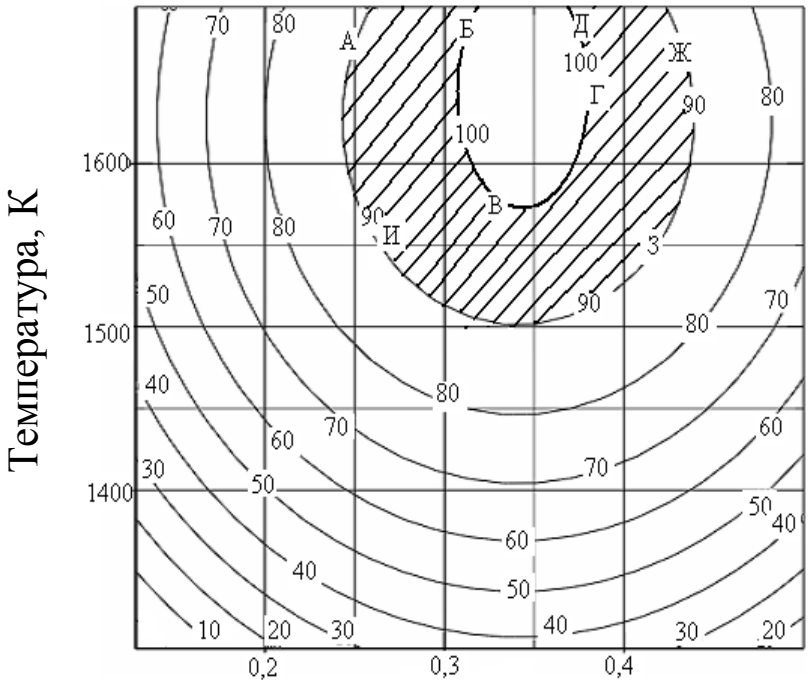


Рисунок 18- Влияние температуры и числа молей CH_4 на форму поверхности отклика – степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4$ –CH_4 при Р=0,1МПа

Форма поверхности имеет выпукло-возрастающий характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 19.

Как видно из рисунка 19 реализация реакции (29) на уровне ≥90% наблюдается в области А-Б-В-Г-Д-Ж-З-И-А (заштрихованная область) т.е. при Т ≥ 1500К и числа молей CH_4 от 0,25 до 0,43. А полный переход Са из $CaSO_4$ в CaO по линии Б-В-Г-Д, т.е. в температурной области Т ≥ 1575К и числа молей CH_4 от 0,31 до 0,375.



Число молей CH_4

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

Рисунок 19- Влияние температуры и числа молей CH_4 на форму изолиний–степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4$ –CH_4 при Р=0,1МПа

3.4.4 Системы $CaSO_4$-CO, $CaSO_4$-CO_2

Термодинамическое моделирование взаимодействия $CaSO_4$ с CO показывает, что в этой системе процесс связан с образованием CaS, $CaCO_3$, CaO, SO_3, SO_2, CaS, S_k, S_8, S_7, S_6, S_5, CO_2, O_2. Распределение Са, С, S в системе $CaSO_4$-CO приведено на рисунке 20. Как следует из этого рисунка в температурном интервале 400-600К в системе образуются $CaCO_3$, а также сера и CaS. Так при температуре 600К взаимодействие в системе описывается уравнением:

$$CaSO_4 + CO = 0{,}673\ CaSO_4 + 0{,}327 CaCO_3 + 0{,}0013\ S_5 + 0{,}0149 S_6 + 0{,}01658\ S_8 + 0{,}656\ CO_2 + 0{,}02\ CaS\ . \quad (39)$$

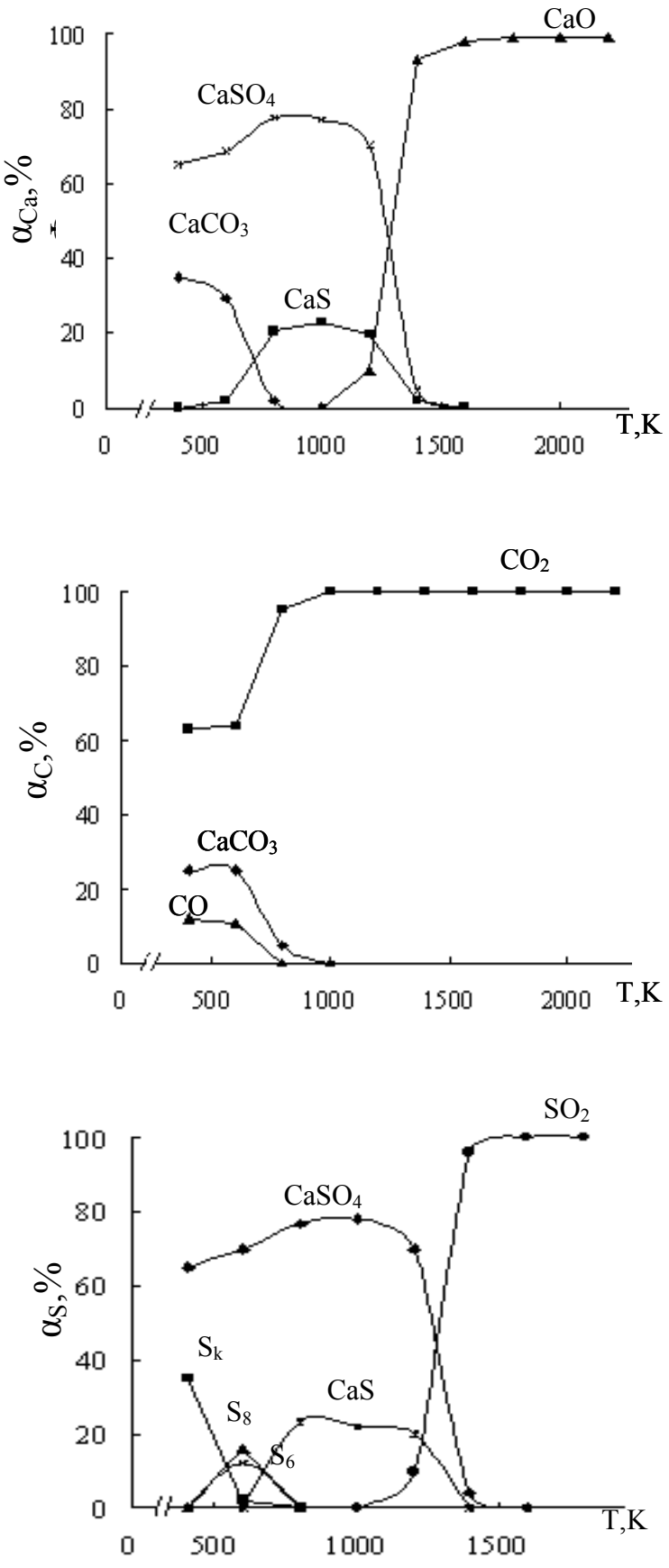


Рисунок 20-Влияние температуры на степень распределения (α) элементов в системе $CaSO_4$ – CO при P=0,1МПа

При 1200К когда CaO еще не образуется в больших количествах взаимодействие происходит по схеме:

$CaSO4 + CO = 0{,}742\ CaSO4 + 0{,}243CaCO_3 + 0{,}00065S2 + 0{,}9862CO2 + 0{,}013\ CO + 0{,}0001CaS + 0{,}015CaO.$ (40)

При 1400К и выше Са переходит в CaO и взаимодействие, например при 1600К, происходит по схеме:

$CaSO4 + CO = 0{,}997\ CaO + 0{,}003CaSO4 + 0{,}996SO2 + 0{,}0032CaSO4 + + 0{,}9964CO2 + 0{,}0036CO.$ (41)

SO2 в газовой фазе отмечается при T>1200К. При увеличении температуры разложение CaSO4 увеличивается и концентрация возрастает (рисунок 21) При T=1500К газовая фаза содержит 49,88% SO2; 49,72%CO2; 0,46%CO.

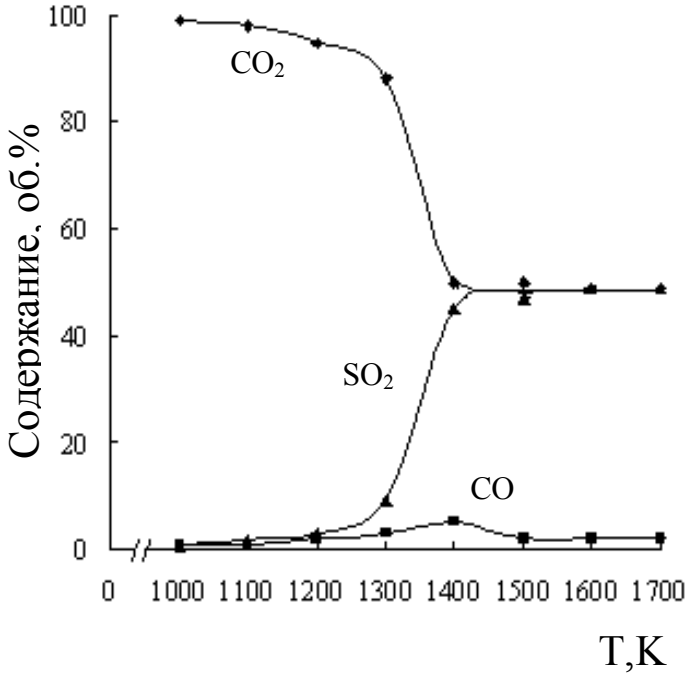
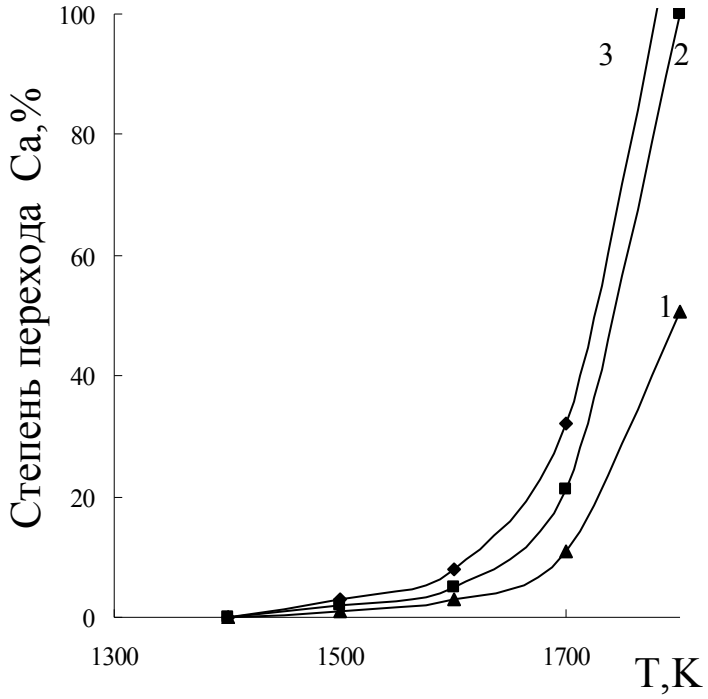


Рисунок 21-Влияние температуры на содержание компонентов в газовой фазе в системе $CaSO_4$ – CO при P=0,1МПа

В присутствии CO_2 (рисунок 22) в системе $CaSO_4$ - mCO_2 α Ca в CaO зависит от m и T. При m=1 $T_{пол.}CaO$=1870К, а при m=3 $T_{пол.}CaO$=1760К. При этом зависимость $T_{пол.}CaO$=f(T, m) имеет вид : $T_{пол.}CaO = 2{,}9898\exp 0{,}0034^{m}$.



1 m=1; 2-m=2; 3-m=3

Рисунок 22- Влияние температуры и числа молей CO_2 (m) на степень перехода Ca из $CaSO_4$ в системе $CaO\text{-}mCO_2$

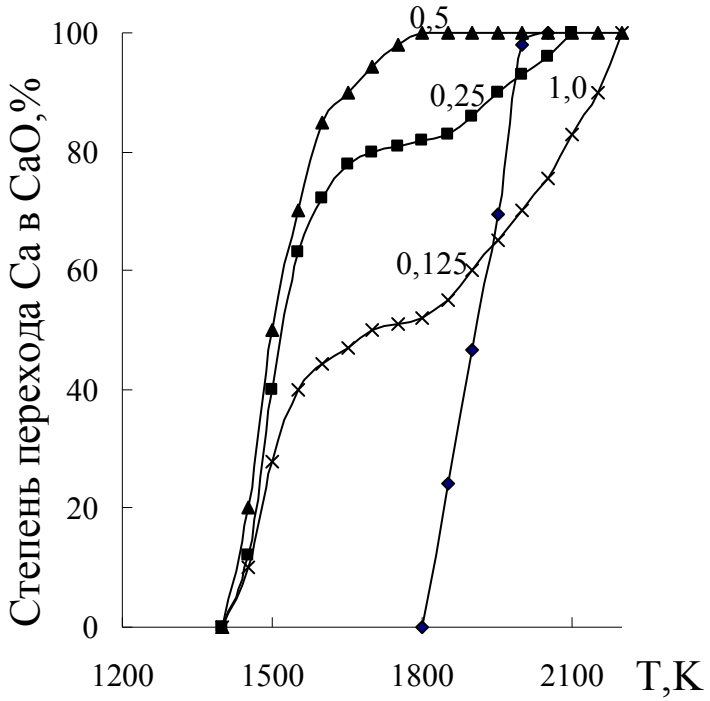
3.4.5 Системы $CaSO_4$-H_2S, $CaSO_4$ -NH_3, $CaSO_4$ –N

В системе $CaSO_4$-H_2S взаимодействие рассматривалось исходя из мольного соотношения $H_2S/CaSO_4$. Для определения влияния H_2S на процесс отношение $H_2S/CaSO_4$ изменялось от 1 до 0,125. Как следует- из рисунка 23 наиболее полно процесс проходит при отношении $H_2S/CaSO_4$=0,5. При этом α_{Ca} в CaO=100% отклоняется при T =1800K.

Информация о влиянии температуры и количества NH_3 на α Ca в CaO в системе $CaSO_4$ -fNH_3 приведена на рисунке 24. Здесь в качестве базовой рассматривалась реакция (с f=0,666):

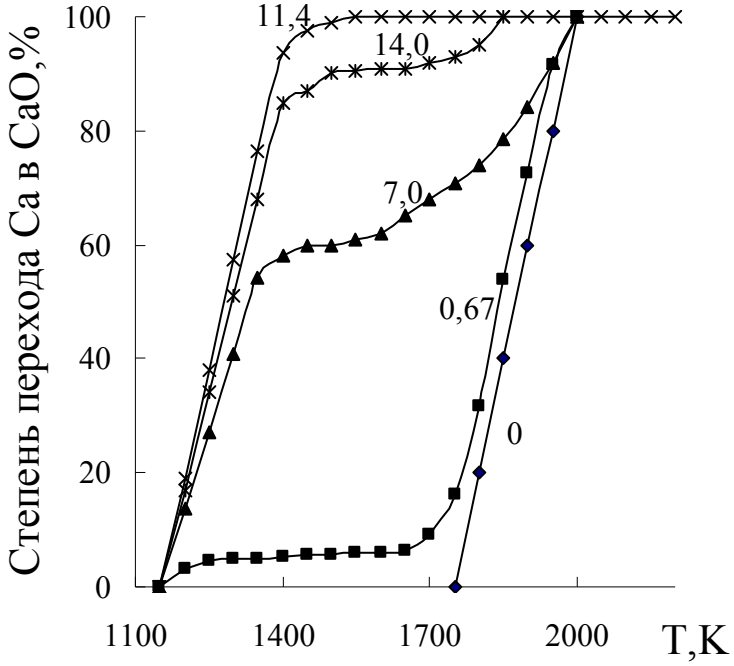
$$CaSO_4 + 0{,}666NH_3 = CaO + SO_2 + H_2O + 0{,}3333N_2 . \qquad (42)$$

Из рисунка следует, что при отклонении n от f=0,666 процесс становится не эффективным. При этом степень достижения α Ca в CaO приближается к 100% и перемещается в зону больших температур.



Цифры на графиках- мольное отношение $H_2S/CaSO_4$

Рисунок 23- Влияние температуры (Т) и мольного отношения $H_2S/CaSO_4$ на степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4$ - H_2S



Цифры на графиках- числа молей NH_3

Рисунок 24- Влияние температуры (Т) и числа молей восстановителей на степень перехода Са из $CaSO_4$ в CaO в системе $CaSO_4$ - f NH_3

Необходимо отметить, что довольно полно CaO формируется из системы $3CaSO_4 – CaS$. Так, при P=0,1МПа при T=1500К степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO согласно реакции $3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$ составляет 99,4%, а при T=1500 - 99,9%. В таблице 19 приведена обобщенная информация о влиянии температуры и различных добавок на мольное разложение $CaSO_4$. Из которого следует, что реакционная способность веществ располагается в ряд: $NH_3>H_2>CH_4>C$, $CO> H_2S>CO_2$.

Таблица 19- Температура полного перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO

Система	$CaSO_4$	$CaSO_4$- CO_2	$CaSO_4$- H_2S	$CaSO_4$- C	$CaSO_4$- CO	$CaSO_4$- CH_4	$CaSO_4$- H_2	$CaSO_4$- NH_3
T,К	1885	1760	1700	1570	1570	1565	1560	1500

Таким образом, реакционная способность добавок к $CaSO_4$ при получении CaO располагается в ряд: $NH_3> H_2> CH_4>$(C, CO)> CO_2 [182, 183].

3.5 Взаимодействие $CaSO_4$ с сульфидами цинка и свинца

Сульфат кальция термически довольно стойкое соединение с $T_{пл}$= 1560-1580С [184-186]. «Кажущаяся» энергия активации ($E_{каж}$) разложения $CaSO_4$ составляет 403кДж/моль. Уменьшить температуру его разложения с получением CaO можно в присутствии не только восстановителей, но и сульфидов. В настоящем разделе рассматриваются вопросы теоретического обоснования взаимодействия $CaSO_4$ с ZnS и PbS, результаты которого могут послужить основой нового способа переработки фосфогипса.

3.5.1 Системы $nCaSO_4 – ZnS$, $mCaSO_4 – ZnS$-C, $CaSO_4$–ZnS-O_2

Предварительно (расчетом ΔG_T^o) было установлено, что реакции

$$3CaSO_4+ZnS=ZnO+3CaO+4SO_2, \quad (43)$$

$$3CaSO_4+ZnS+C=Zn+3CaO+4SO_2+CO_2, \quad (44)$$

$$4CaSO_4+ZnS+C=ZnO+4CaO+5SO_2+CO, \quad (45)$$

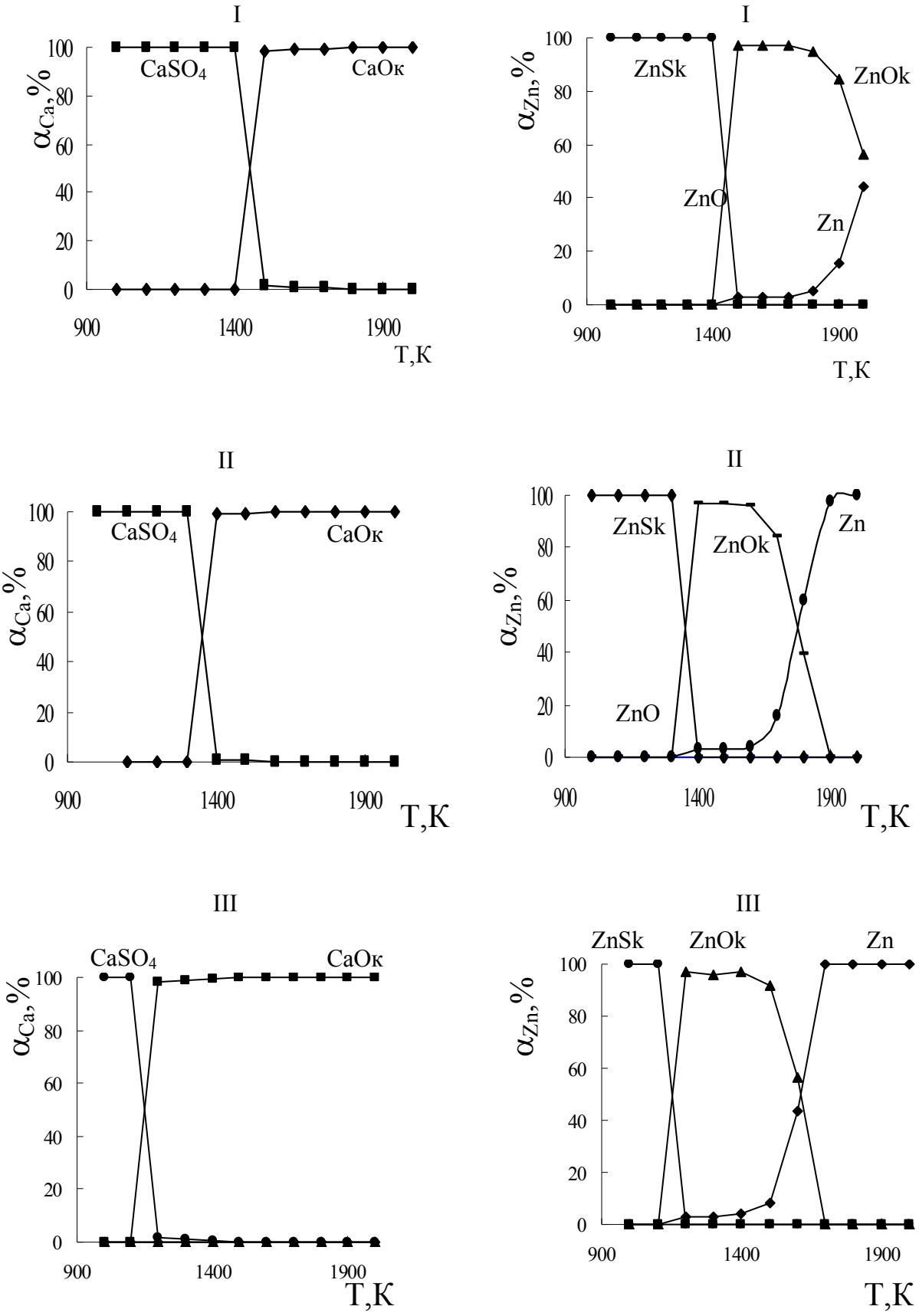
соответственно возможны при T≥1460К, T≥1416К, T≥1337К. На рисунке 25 и приложении В приведена информация о распределении Zn и Ca в системе $3CaSO_4$ – ZnS из которого следует, что в зависимости от давления изменяется температура полного перехода Ca в CaO (T_{CaO}). Так, при P=0,1 МПа эта температура составляет 1500К, при P=0,01 МПа – 1400 К и при P=0,001 МПа уменьшается до 1200К. Более сильно выражается влияние температуры и давления на поведение цинка. В системе он представлен ZnS, ZnO и Zn. Причем переход цинка в газообразный Zn становится значительным при высоких температурах (>1600 К). Уменьшения давления от 0,1 до 0,001 МПа позволяет уменьшить минимальную температуру практически полного (≥96 %) перехода Zn в ZnO (T_{ZnO}). Это температура меняется следующим образом:

P=0,1 МПа T=1500 К
P=0,01 МПа T=1400 К
P=0,001 МПа T=1200 К

Причем зависимость $T_{ZnO}=f(P)$ имеет вид: $T_{ZnO}= =1280,2\cdot\exp[1,651\cdot P]$

Учитывая то, что целевым назначением работы является определение условий максимального извлечения Ca в CaO, а Zn в ZnO, находим, что оптимальными параметрами процесса являются: температура – 1200-1250 К, давление – 0,001 МПа. Эти параметры обеспечивают степень перехода Ca в CaO на 98,5–99 %, Zn в ZnO на 96–96,7 %.

Состав газовой системы $3CaSO_4$ – ZnS также зависит от температуры и давления. Так, при P=0,1 МПа и T=1500 К она содержит: 99,08 % SO_2; 0,13 % SO; 0,72 % Zn; 0,05 % S_2; $0,68\cdot10^{-2}$ S_2O. При уменьшении давления до 0,001МПа, газовая фаза при 1250К содержит 99,19% SO_2; 0,78 % Zn; $0,74\cdot10^{-4}$ S_2O; $0,24\cdot10^{-3}$% SO_3; $0,64\cdot10^{-3}$% S_2.



I-давление-0,1МПа, II- давление-0,01МПа, III- давление-0,001МПа

Рисунок 25- Влияние температуры и давления на степень распределения кальция и цинка в системе $3CaSO_4$-ZnS

В системе $3CaSO_4$ – ZnS-C (при m=3) в зависимости от температуры и давления присутствуют следующие элементы и соединения: $CaSO_4$, ZnS, $CaCO_3$, CaS, ZnO, Zn, SO_2, SO_3, SO, S_2O, $S_{2,}$, S, CO, CO_2, COS, CaO, O_2, O, Ca. Первоначально при P=0,1 МПа, T=1000K из $CaSO_4$ и C формируется CaS (рисунок 26).

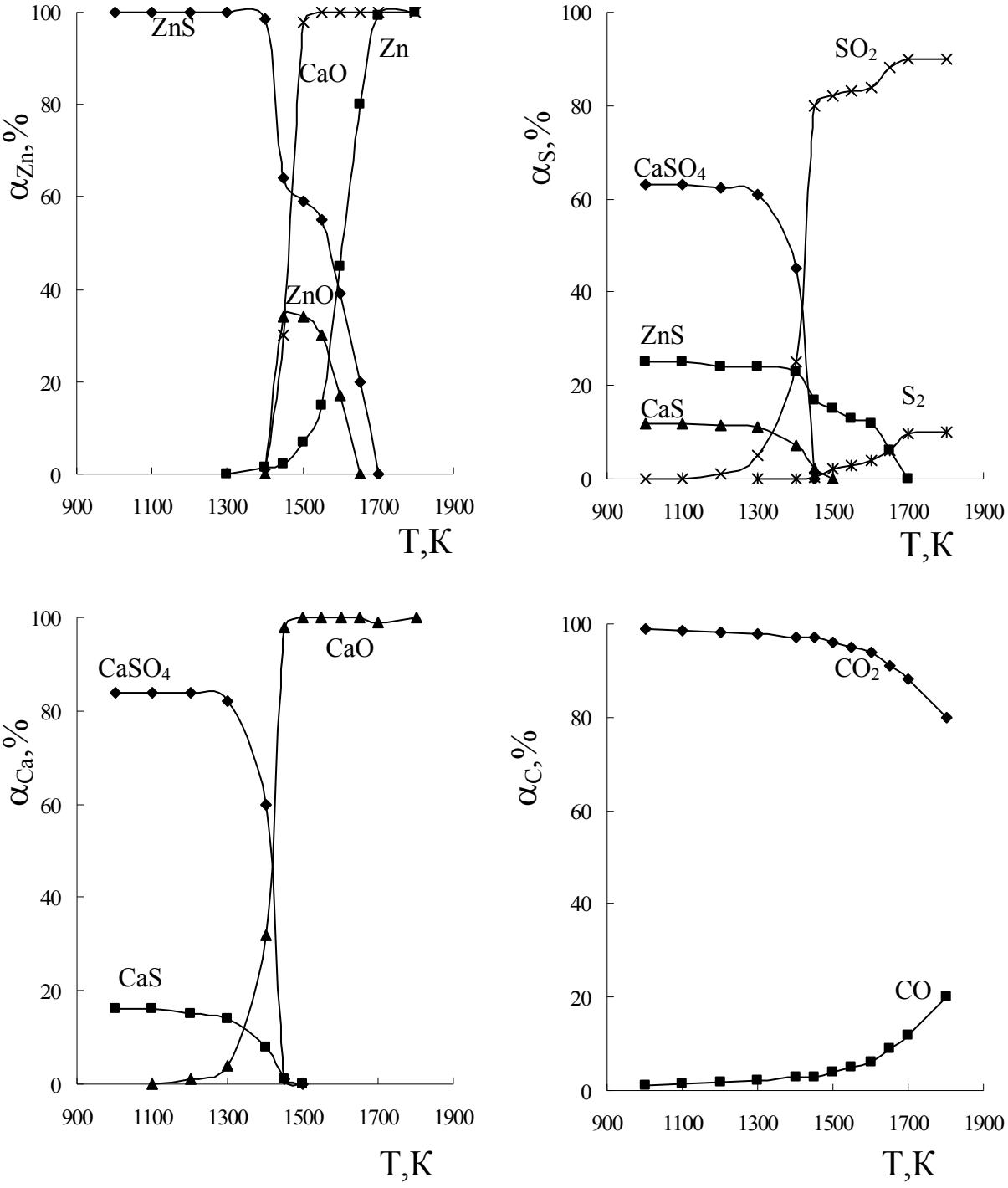


Рисунок 26- Влияние температуры на степень распределения элементов в системе $3CaSO_4$-ZnS-C при P=0,1МПа

Затем (в температурном интервале 1200-1400К) вследствие взаимодействия $CaSO_4$ с CaS начинает формироваться CaO ($CaSO_4+CaS=4CaO+4SO_2$). При Т=1450К происходит полное взаимодействие $CaSO_4$ с ZnS с образованием 33% ZnO. Восстановление Zn при Т=1450-1650К до 74% связано с реакцией $ZnO+ZnS=Zn+SO_2$. Полное формирование Zn при Т=1700К связано с окислением ZnS оксидом углерода (IV) ($ZnS+CO_2=Zn+CO+0,5SO_2+0,25S_2$).

На основании найденного распределения элементов определены химические уравнения взаимодействия в системе $3CaSO_4$ – ZnS-C (таблица 20).

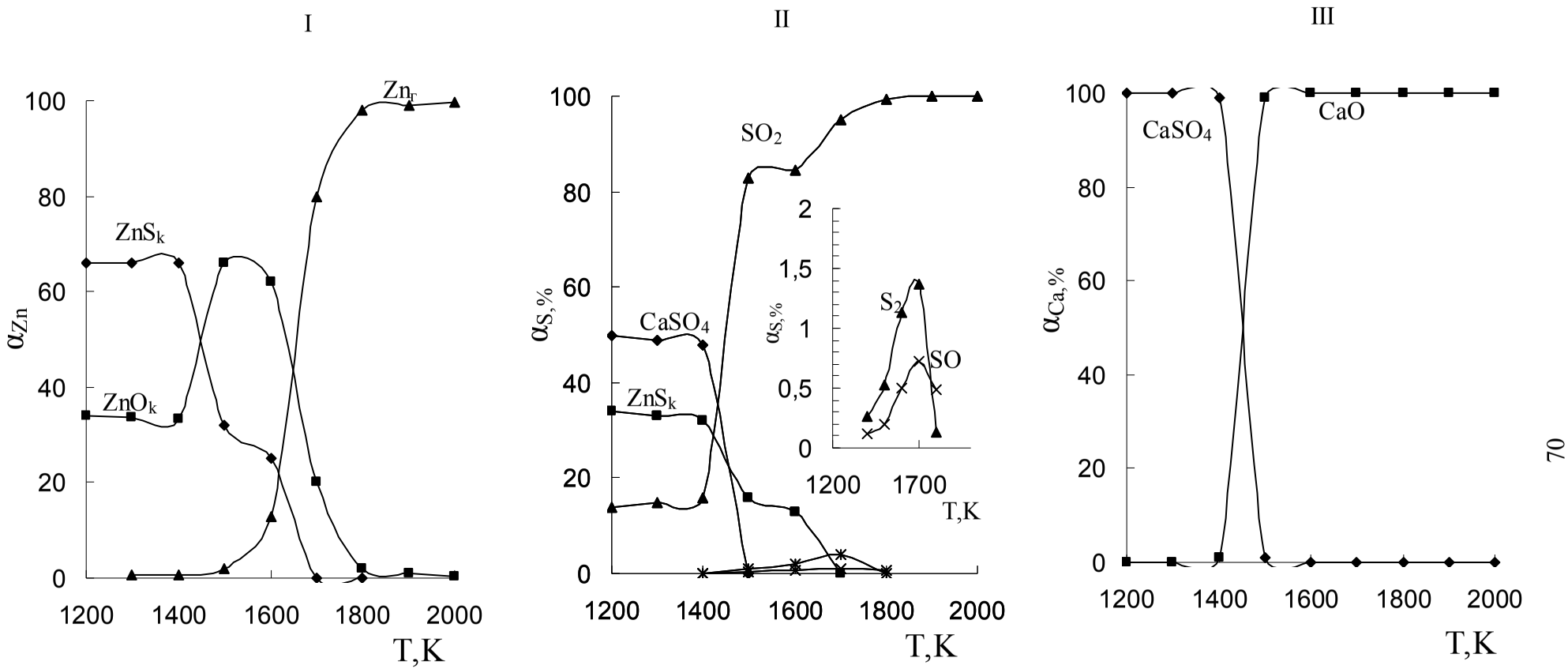
Таблица 20- Уравнения взаимодействия в системе $3CaSO_4$-ZnS-C при Р=0,1 МПа

Т, К	Уравнение
1000	$3CaSO_4 + ZnS+C = ZnS+2,5CaSO_4 +0,5CaS+CO_2$
1400	$ZnS+2,5CaSO_4 +0,5CaS+CO_2=1,8CaSO_4+0,95CaO+$ $+0,25CaS+0,97CO_2+0,24CO+0,917SO_2+0,996ZnS+0,004Zn$
1500	$1,8CaSO_4 +0,95CaO+0,25CaS+0,976CO_2+0,24CO+$ $+0,917SO_2+0,996ZnS+0,004Zn=4CaO +0,596ZnS+$ $+0,3368ZnO+0,0667Zn+3,345SO_2+0,024S_2+$ $+0,9646CO_2+0,0354CO$
1650	$4CaO +0,596ZnS+0,3368ZnO+0,0667Zn+3,345SO_2+$ $+0,024S_2+0,9646CO_2+ 0,0354CO=4CaO +0,259ZnS+$ $+0,7411Zn+3,531SO_2+0,083S_2+0,9026CO_2+0,0974CO$
1700	$4CaO +0,259ZnS+ +0,7411Zn+3,531SO_2+0,083S_2+$ $+0,9026CO_2+0,0974CO=4CaO +0,997Zn+0,003ZnS+$ $+3,56SO_2+0,052SO+0,1632S_2+0,8604CO_2+0,1396CO$

На рисунке 27 приведена информация о влиянии температуры на степень распределения элементов в системе ZnS-–$CaSO_4$–O_2. При этом в качестве базовой рассматривалась реакция:

$$ZnS+CaSO_4+0,5O_2=Zn+CaO+2SO_2. \quad (46)$$

Т.е. исследовалась возможность получения элементного цинка и SO_2 без восстановителя.



I - распределение Zn; II - распределение S; III- распределение Ca

Рисунок 27-Влияние температуры (Т,К) на степень распределения (α) Zn, S, Ca в системе $ZnS– CaSO_4 –0,5O_2$ при Р=0,1МПа

Из рисунка 27 следует, что при Р= 0,1МПа произошло полное разложение $CaSO_4$ до CaO. Однако полное восстановление и переход Zn в газовую фазу происходит при Т>1830К. Взаимодействие в системе происходит по схемам:

1200К (частичное окисление ZnS до ZnO кислородом)

$$ZnS+CaSO_4+0{,}5O_2=0{,}333ZnO+0{,}667ZnS+CaSO_4+0{,}333SO_2. \quad (47)$$

1500К (окисление ZnS кислородом от диссоциации $CaSO_4$: $CaSO_4 \leftrightarrow CaO + SO_2 + 0{,}5O_2$)

$$0{,}333ZnO+0{,}667ZnS+CaSO_4+0{,}333SO_2=0{,}64ZnO+0{,}32ZnS+$$
$$+0{,}034Zn+0{,}0053S_2+1{,}67SO_2+CaO. \quad (48)$$

1700К (взаимодействие ZnS с ZnO с образованием Zn)

$$0{,}64ZnO+0{,}32ZnS+0{,}09Zn+0{,}005S_2+1{,}67SO_2+CaO=0{,}81Zn+$$
$$+0{,}19ZnO+0{,}02SO+0{,}04S_2+1{,}9SO_2+CaO. \quad (49)$$

1800К (образование элементного газообразного Zn при взаимодействии ZnO с S_2)

$$0{,}81Zn+0{,}19ZnO+0{,}02SO+0{,}04S_2+1{,}9SO_2+CaO=$$
$$=0{,}99Zn+0{,}01ZnO+0{,}016SO+CaO+1{,}094SO_2. \quad (50)$$

Таким образом, в системе ZnS– $CaSO_4$ –$0{,}5O_2$ полная отгонка Zn со 100% образованием CaO возможна при Т>1800К (при этом газовая фаза будет содержать 32,1%Zn; 67,4 SO2, а конденсированная 98,1% CaO и 1,9% Zn (рисунок 27). При Т= 1700К в системе возможно получение конденсированной фазы, содержащей 16,2% ZnO и 83,8% CaO (рисунок 28) с одновременной отгонкой 81%Zn. Газовая фаза при этом будет содержать 29,8% Zn, 1,4% S_2, 0,8% SO_4, 68,0% SO_2 .

Для выбора рациональных условий максимального перехода кальция в CaO и цинка в газообразное состояние (или в $ZnO_к$) были построены зависимости, представленные на рисунке 29, из которого следует, что для рассматриваемых систем полный переход Ca в CaO происходит при Т=1500К (р=0,1МПа). Поэтому метод переработки (а точнее систему из которой извлекается CaO, ZnO или Zn) зависит от поведения цинка.

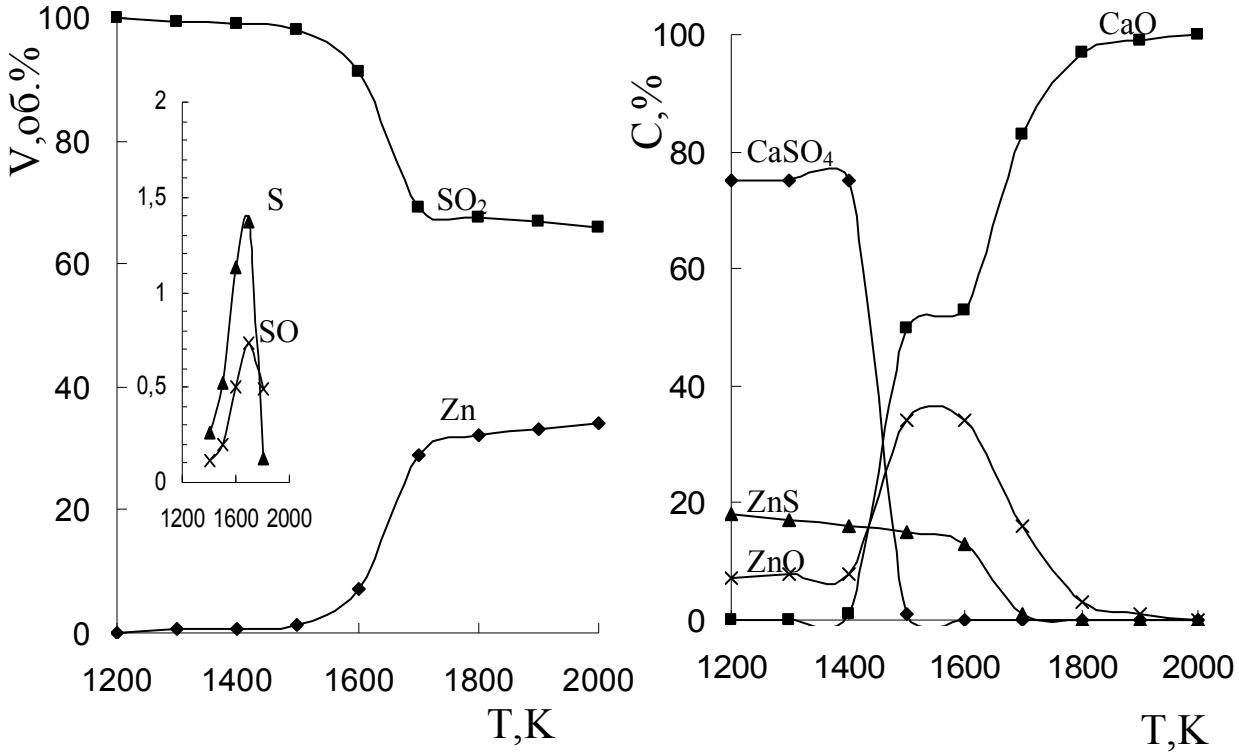
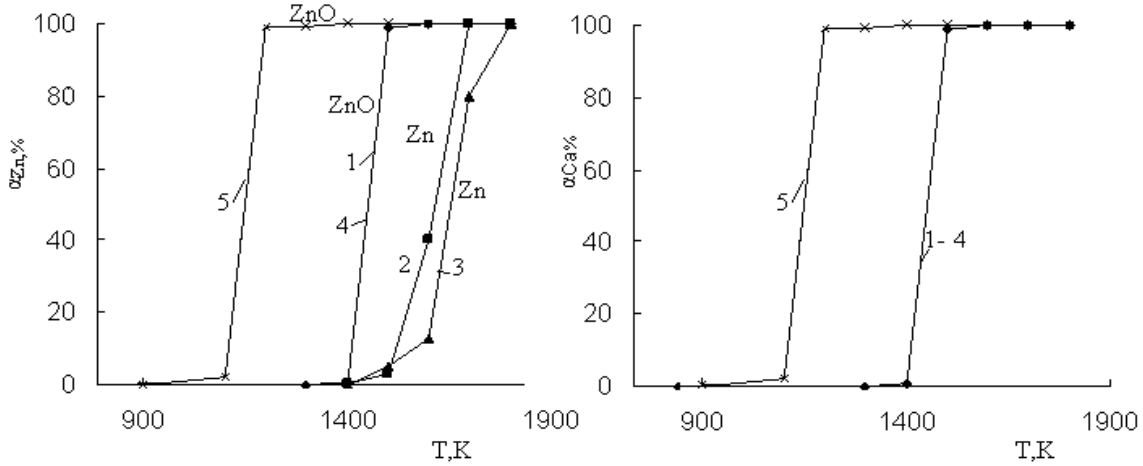


Рисунок 28-Влияние температуры (Т) на содержание компонентов в газовой (V) и конденсированной (С) фазе системы $ZnS– CaSO_4 –O_2$ при Р=0,1МПа

Для реализации предварительного обжига процесс необходимо проводить при Т≥1500К (р=0,1МПа) (или Т≥1200°С при Р=0,001МПа) с использованием системы $ZnS– 3CaSO_4$ или $ZnS–5CaSO_4–C$ с получением огарка ZnO и содержащего CaO.



Системы 1- $3CaSO_4– ZnS$, 2- $3CaSO_4– ZnS-C$, 3- $CaSO_4– ZnS- O_2$, 4- $5CaSO_4– ZnS-C$, 5- $CaSO_4– ZnS$ при Р=0,001МПа

Рисунок 29-Влияние температуры на степень перевода Zn и Ca в целевые продукты

Для максимального извлечения Zn в газовую фазу в элементном состоянии и перевода Ca в CaO, процесс необходимо проводить при T=1700K из системы ZnS– $CaSO_4$ –C. При уменьшении давления до 0,001МПа этот процесс можно проводить при T=1400K.

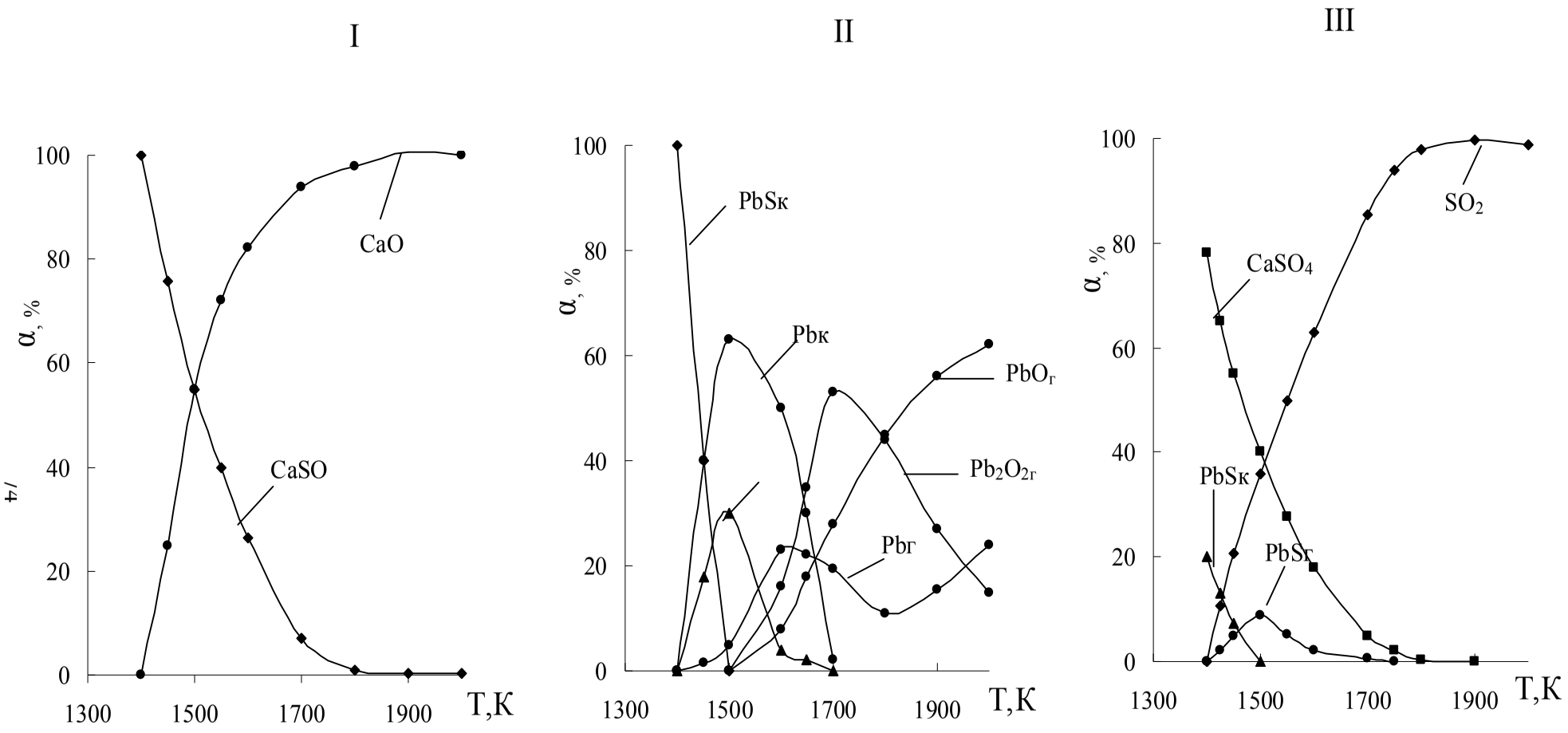
3.5.2 Системы $CaSO_4$-PbS, $CaSO_4$-PbS-C и $CaSO_4$-PbS-O_2

В работе [187] рассмотрено взаимодействие $CaSO_4$ с PbS (с соотношением $CaSO_4$:PbS = 1:1) в условиях быстрого нагрева (60 град./мин.) в присутствии кислорода воздуха с определением скорости, $E_{каж.}$ процесса (183 Кдж/моль) и температуре начала диссоциации (1080-1160^oC). Тем не менее механизм разложения $CaSO_4$ в присутствии PbS еще окончательно не ясен. В настоящей работе нами приводятся результаты взаимодействия в системе $nCaSO_4$ – PbS (n-1и 3). При n=3 прогнозируемая реакция имеет вид:

$$3CaSO_4 + PbS = 3CaO + 4SO_2 + PbO \qquad (51)$$

Исследованием этой реакции выяснялась возможность получения CaO, PbO в виде конденсированных продуктов в процессе обжига $CaSO_4$ с отгонкой SO_2. Температурная область исследований составила 1300 – 2000K.

На рисунке 30 приведена информация о влиянии температуры на степень распределения (α) кальция, свинца, серы в системе $3CaSO_4$ – PbS .(Необходимо отметить, что число соединений и элементов принимающих участие в реакции составляет в зависимости от температуры 16: PbS, PbS_2, PbO, Pb_2O_2, PbO_2, Pb, CaO, $CaSO_4$, S, S_2, SO, SO_2, S_2O, SO_3, C_2, и O). Как следует из приведенного материала полный переход Ca из $CaSO_4$ в CaO и серы в SO_2 завершается при температуре 1800K. До T= 1300K в системе $3CaSO_4$-PbS отмечается взаимодействие. Ca из $CaSO_4$ переходит в CaO на $6{,}2\cdot10^{-5}$% , а Pb из PbS в $Pb_к$ на 8,9%. При T= 1400K процесс также не имеет большого развития (α_{Pb} в $Pb_к$ составляет $8{,}8\cdot10^{-4}$%). Температура 1%-ой степени образования CaO составляет 1402,2K, а $Pb_к$-1401,4K. α_{Ca} в CaO составила 47,42%. Сера при этой температуре на 53,22% перешла в SO_2, 39,54% ее осталось в $CaSO_4$ и 7,25% в газообразном PbS.



I- распределение Ca, II- распределение Pb, III- распределение S

Рисунок 30- Влияние температуры (Т) на степень распределения (α) элементов в системе $3CaSO_4$ –PbS при давлении 0,1 МПа

Механизм поведения свинца в системе довольно сложен. Блочно влияние Т на поведение Pb выглядит следующим образом:

$$PbS_K \xrightarrow{1500K} Pb_K, PbS_Г, Pb_Г, \xrightarrow{1660K} Pb_K, Pb_Г, Pb_2O_{2Г}, PbO_Г, PbS_Г,$$
$$\xrightarrow{1700-1900K} Pb_2O_{2Г}, PbO_Г, Pb_Г. \quad (52)$$

Т.е. полное превращение Pb сульфида свинца происходит при Т≥1700К. Отсутствие в значительных количествах элементной серы свидетельствует, что элементный свинец образуется не за счет разложения PbS (таблице 21), а вследствии взаимодействия с $CaSO_4$ продуктом которого является SO_2 и CaO.

Таблица 21- Влияние температуры на степень образования свинца из PbS (α) при давлении 0,1 мПа

Т,К	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
α %	0,00009	0,00088	70,223	71,826	17,27	10,526	16,46	23,06

Исходя из полученного распределения элементов нами были получены химические уравнения, характеризующие различные температурные стадии взаимодействия PbS с $CaSO_4$:

Т=1500К

$$3CaSO_4+PbS=0,6411\cdot Pb_к+0,0,0611\cdot Pb_г+0,29\cdot PbS_г+$$
$$+0,0046\cdot PbO_г+0,0013\cdot Pb_2O_{2г}+0,0002\cdot Pb_{2г}+1,4226\cdot CaO_к+$$
$$\underbrace{+1,5774\cdot CaSO_4+2,1288\cdot SO_2+0,0005\cdot SO+0,0001\cdot S_2.}_{\text{Продукты (Т=1500К)}} \quad (53)$$

Т=1600К

$$\text{Продукты (Т=1500К)}=0,5009\cdot Pb_к+0,2158\cdot Pb_г+0,0351\cdot PbS_г+$$
$$+0,0833\cdot O_г+0,0816\cdot Pb_2O_{2г}+0,008\cdot PbO_{2г}+2,1765\cdot CaO_к+$$
$$\underbrace{+0,8235\cdot CaSO_{4к}+3,14\cdot SO_2+0,0004\cdot SO.}_{\text{Продукты (Т=1600К)}} \quad (54)$$

Т=1800К

$$\text{Продукты (Т=1600К)}=0,1052\cdot Pb_г+0,4577\cdot PbO_г+0,0001\cdot PbS_г+$$
$$+0,2183\cdot Pb_2O_2+0,0003\cdot PbO_2+3\cdot CaO+3,9987\cdot SO_2+0,0002\cdot SO+$$
$$\underbrace{+0,0011\cdot SO_3.}_{\text{Продукты (Т=1800К)}} \quad (55)$$

T=2000K

Продукты (T=1800K)=0,2304·$Pb_г$ +0,0004·$PbS_г$+0,0002·$Pb_{2г}$+
+0,6242· $PbO_г$+0,072·Pb_2O_2+0,0005·PbO_2+3·CaO+3,9921·SO_2+
+0,0011·SO+0,00008·SO_3. (56)

Из приведенных уравнений следует, что взаимодействие в системе $3CaSO_4$ – PbS не описывается химическим уравнением (42) в температурном интервале 1500 -2000К.

По мере увеличения температуры наблюдаются преимущественные следующие формы свинца: PbS 1400К→Pb 1500К→Pb_2O_2 1700К→ PbO (>1790К). При T=1800К, когда α_{Ca} в CaO =100% свинец на 45,77% находится в виде $Pb_г$, а также в виде газообразных PbO, Pb_2O_2. При этом газовая фаза содержит об.% : 82,677 SO_2; 9,4739 PbO; 2,1798 Pb; 4,5213 Pb_2O_2; 0,0878 SO_3; 0,0168 SO; 0,0067 PbO_2; 1,0312 O_2 ; 0,0014 Pb_2 и 0,0012 O.

Для определения влияния соотношения $CaSO_4$ / PbS на разложение $CaSO_4$ и поведение свинца нами исследована система $CaSO_4$ – PbS, т.е., при n=3 и соотношения $CaSO_4$ / PbS=1. Было установлено, что начало образования CaO в системе отмечается при T =1400К (0,0018%), а при температуре 1% образования CaO соответствует ≈1450К. Полный переход Ca из $CaSO_4$ в CaO составляет 1500К.

Из таблицы 22 следует, что до T=1400К в системе свинец остается в PbS. При температуре 1500К в системе наблюдается образование $Pb_к$, $Pb_г$, $PbO_г$, $Pb_2O_{2г}$, Pb_2. Очевидно, образование элементного Pb связано частичным окислением PbS кислородом (от разложения $CaSO_4$) до оксидов и взаимодействием их с сульфидом свинца. В температурном интервале 1500-2000К сера преимущественно (от 74,61 до 72,76%) переходит в SO_2.

Таблица 22- Влияние температуры на степень распределения свинца в системе PbS - $CaSO_4$ при давлении 0,1 МПа

T,K	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$PbS_к$	99,86	-	-	-	-	-	-
$Pb_г$	0,0012	5,04	12,76	31.63	42,79	44,44	46,27
$Pb_к$	0,0008	44,997	35,533	12,434	-	-	-
$Pb_2O_{2(г)}$	-	0,08	0,32	1,05	0,85	0,30	0,15
$PbO_г$	-	0,244	0,913	3,023	4,341	4,361	4,421
$PbS_{(г)}$	0,13	49,53	50,11	51,50	51,50	50,49	48,87

В меньшей мере (от 24,78 до 24,45%) сера переходит в $PbS_г$. Незначительное количество (от 0,41 до 2,79%) серы переходит в S+SO+S_2O+S_2+S_3+SO_3+PbS_2. Для системы при 1800К (когда все

свинецсодержащие компоненты находятся в газообразном состоянии) уравнение взаимодействия имеет вид:

$$PbS + CaSO_4 = 0{,}5164PbS_г + 0{,}4278Pb_г + 0{,}0022Pb_{2(г)} + 0{,}0434PbO_г + \\ + 0{,}0038Pb_2O_2 + CaO + 1{,}4673SO_2 + 0{,}0063SO + 0{,}00006S_2. \quad (57)$$

Из полученных результатов следует, что уменьшение отношения $CaSO_4$ / PbS от 3 до 1,0 позволяет уменьшить температуру полного перехода Са в СаО от 1800 до 1500К. Однако, на температуру полного перехода соединений свинца ($Pb_г$, $S_г$, PbO, Pb_2O_2) равную 1800К отношение $CaSO_4$ / PbS не влияет.

В системе $CaSO_4$ –PbS- C (базовая реакция: $3CaSO_4 + PbS + C = 3\ CaO + Pb + SO_2 + CO_2$)при давлении равном 0,1 МПа полный переход Са из $CaSO_4$ в СаО наблюдается при Т=1500К (рисунок 31). Процесс не описывается базовым уравнением. Извлечение свинца в газовую фазу в виде $Pb_г$, $PbS_г$, $PbO_г$ происходит при Т >1700К. Уменьшение давления в этой системе до 0,01МПа позволяет при 1400К разложить весь $CaSO_4$ до СаО и сформировать газообразные PbS, Pb и PbO.

Исследования взаимодействия в системе $CaSO_4$ – PbS - O_2 проводились в соответствии с прогнозируемой реакцией:

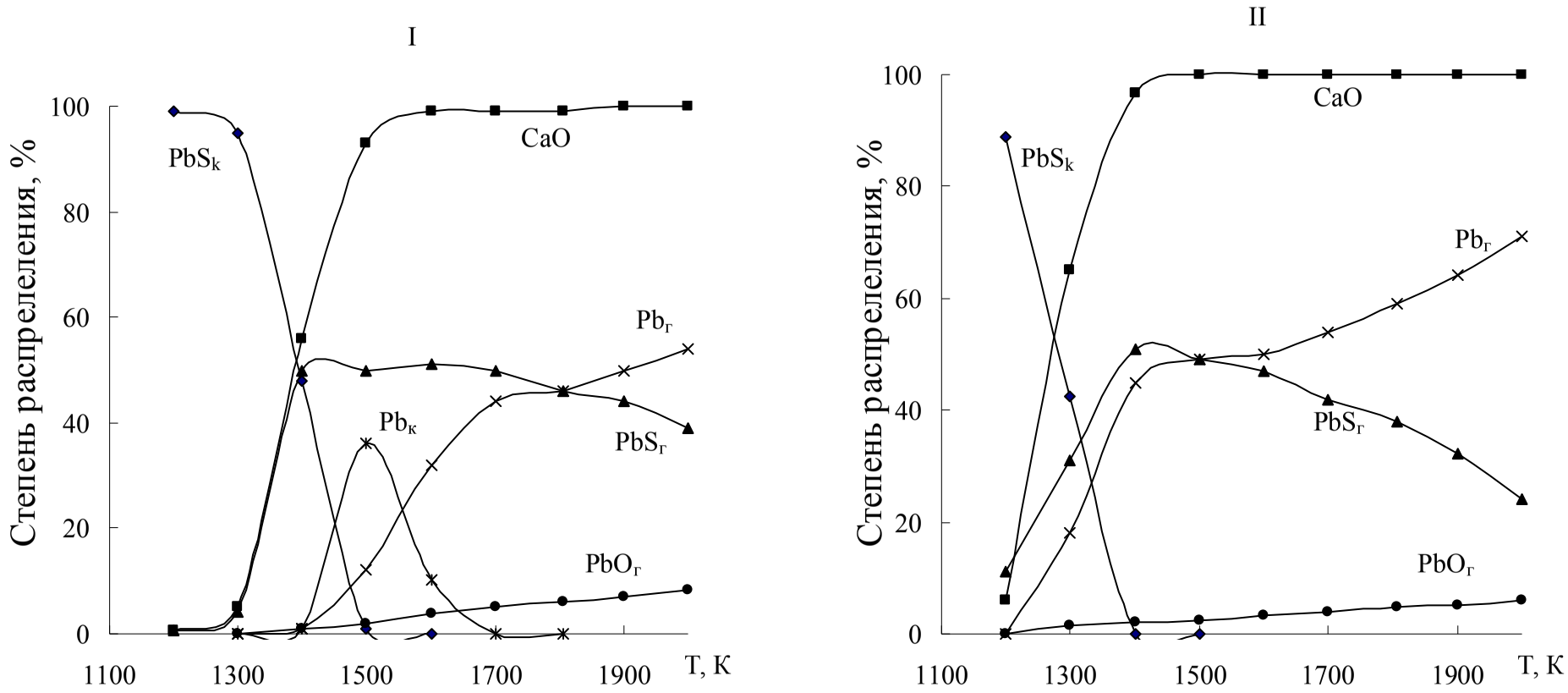
$$CaSO_4 + PbS + 0{,}5O_2 = Pb + CaO + 2SO_2. \quad (58)$$

Исследования проводились в интервале температур 1000 - 2000К и давлении 0,1МПа. На рисунке 32 приводятся результаты исследований по распределению Са, Pb и S в изучаемой системе, из которого следует, что температура полного перехода Са из $CaSO_4$ в СаО составляет 1590К. Расчетная температура начала образования СаО (по температуре 1% степени образования СаО) соответствует -1450,3К.

До Т=1400К основная масса серы связана с $CaSO_4$. При Т>1400К сера, преимущественно находится в системе в виде SO_2.

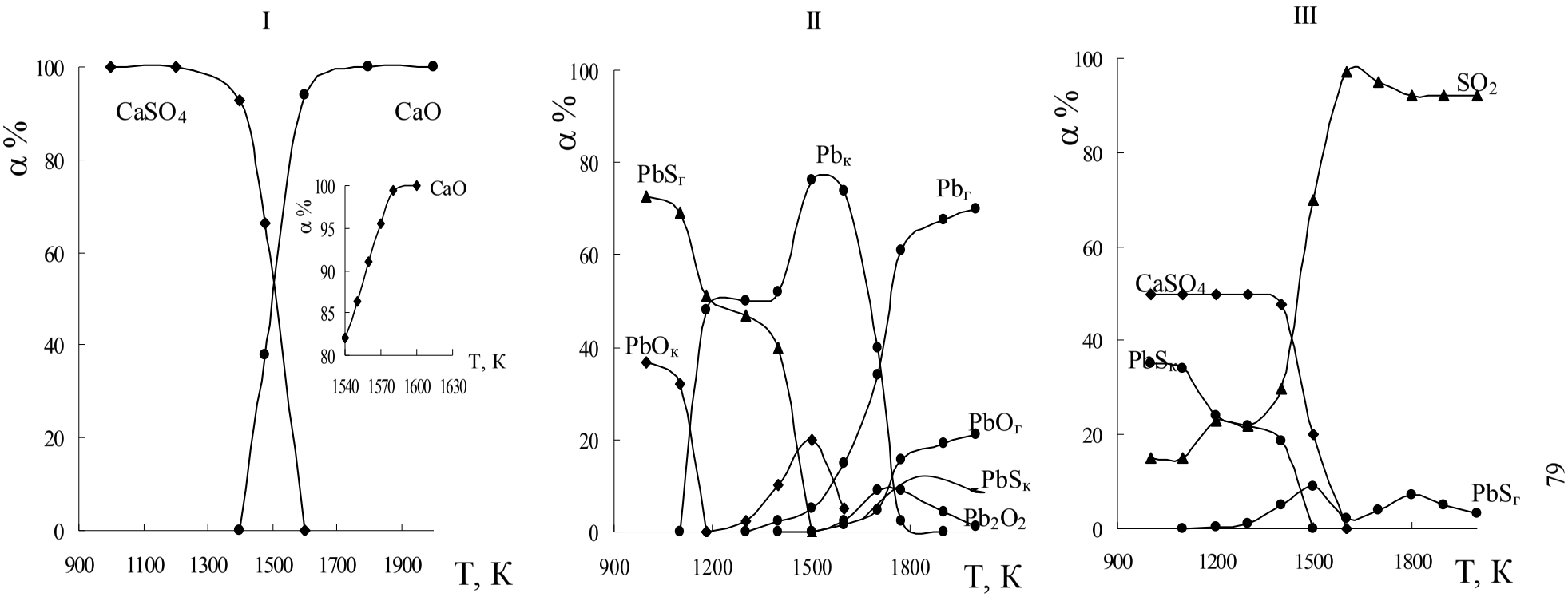
Довольно сложно поведение свинца, который в зависимости от температуры представлен Pb, PbO, Pb_2O_2, PbO_2, PbS, PbS_2, Pb. Блочно наблюдается следующее влияние температуры на поведение свинца:

$$PbS_К \xrightarrow{1000-1100К} PbS_К, PbO_К \xrightarrow{1100-1200К} PbS_К, PbO, Pb_К \xrightarrow{1200-1400К} \\ PbS_К, Pb_К, PbO_Г \xrightarrow{1400-1500К} PbS_К, PbS_Г, Pb_К, Pb_Г, PbO_Г \xrightarrow{1500-1800К} Pb_К, \\ Pb_Г, PbS_Г, PbO_Г, Pb_2O_2 \xrightarrow{1800-2000К} Pb_Г, PbO_Г, Pb_2O_{2Г}, PbS. \quad (53)$$



I- P=0,1МПа; II-P=0,01МПа

Рисунок 31 - Влияние температуры и давления на степень распределения Pb и Ca в системе $CaSO_4$- PbS- C



I-распределение Ca; II- распределение Pb; III- распределение S

Рисунок 32- Влияние температуры (Т) на степень распределения элементов в системе $CaSO_4$- PbS- O_2 при давлении 0,1 МПа

В температурном интервале 1000-1100К $CaSO_4$ не оказывает влияния на PbS, который окисляется до PbO:

$$PbS+0,5O_2=0,6666\cdot PbS_к+0,3334\cdot PbO_к+0,3333\cdot SO_2. \quad (60)$$

Затем, при Т≥1100К начинается образование элементного свинца. Однако химизм его образования зависит от температуры. В температурном интервале 1100-1200К он образуется за счет взаимодействия PbO с PbS (например при Т=1200К):

$$0,6666\cdot PbS_к+0,3334\cdot PbO_к=0,5\cdot Pb_к+0,5\cdot PbS_к+0,1666\cdot SO_2. \quad (61)$$

В температурном интервале 1200-1400К в системе PbS-$CaSO_4$–O_2 восстановление Pb не происходит (таблица 23). Наблюдается только переход конденсированного PbS в газообразный. Начиная с 1400К взаимодействие в системе возобновляется, в том числе и восстановление элементного Pb. Однако полного восстановления Pb не происходит. Часть свинца связывается в газообразные оксиды PbO_2 и Pb_2O_2 и остается в виде $PbS_г$ вплоть до 2000К. Причем максимум восстановления Pb (до $Pb_г$ + $Pb_к$) происходит при Т=1600К и составляет 86,93%.

Таблица 23- Влияние температуры на образование элементного свинца в системе $CaSO_4$-PbS-$0,5O_2$ при давлении 0,1 МПа

Т,К	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$Pb_к$	49,97	49,87	49,57	76,07	73,51	40,51	-	-	-
$Pb_г$	0,03	0,13	0,53	4,07	13,42	34,01	62,24	66,65	69,04
$Pb_к$+ $Pb_г$	50,00	50,00	50,00	80,14	86,93	78,52	62,24	66,65	69,04

Второй этап восстановления свинца (Т≥1400К) совпадает с участием в этом процессе $CaSO_4$. При Т= 1500К взаимодействие в системе описывается уравнением:

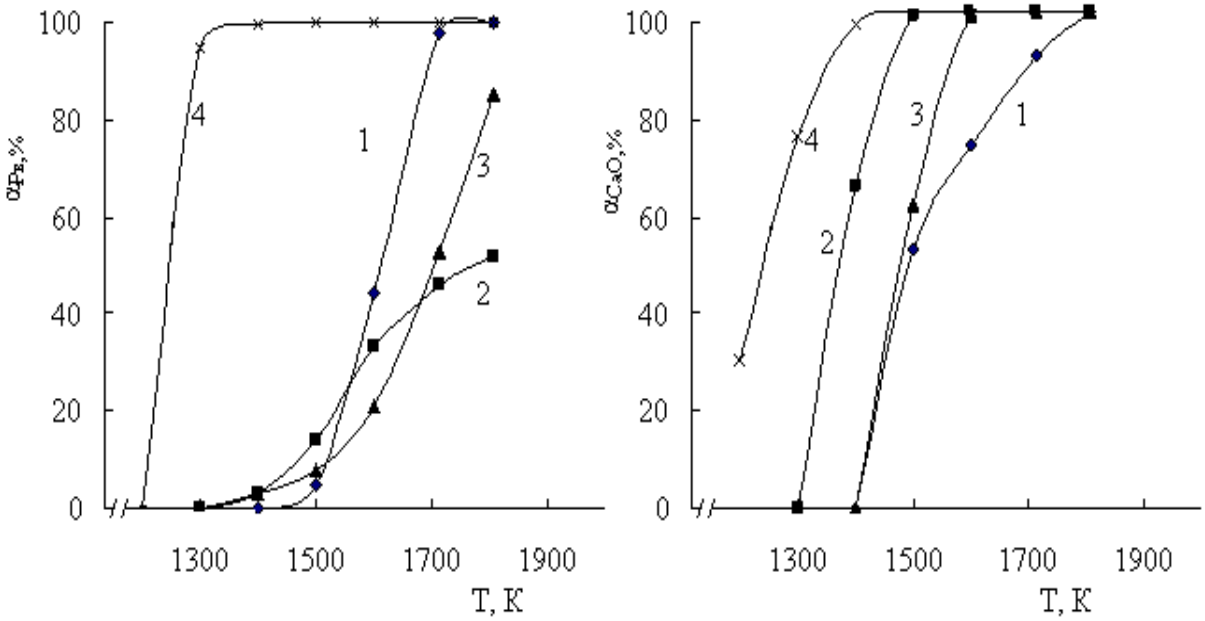
$$CaSO_4+0,5\cdot Pb_к+0,5\cdot PbS_к+0,1666\cdot SO_2(3)+0,3333\cdot SO_2(2)=$$
$$=0,7351\cdot Pb_к+0,1342\cdot Pb_г+0,1307\cdot PbS_г+0,6146\cdot CaO+0,3854\cdot CaSO_4+$$
$$+1,4186\cdot SO_2. \quad (62)$$

П(4)

Т.е. при Т=1500К процесс еще не осложнен образованием газообразных оксидов свинца. При Т≥1500К происходит образование газообразных PbO и Pb_2O_2 (Например при Т=1600К соответственно 3,65 и 5,09%). При Т=1800К, когда исчезает конденсированная фаза элементного свинца, взаимодействие происходит по схеме:

$$П(4)=0{,}6144\cdot Pb_г+0{,}1239\cdot PbS_г+0{,}1611\cdot PbO_г+ 0{,}0463\cdot Pb_2O_2+$$
$$+0{,}004\cdot Pb_2+CaO+1{,}8694\cdot SO_2+0{,}0031\cdot SO+0{,}006\cdot SO_3+$$
$$+0{,}0004\cdot S+ 0{,}0009\cdot S_2 + 0{,}0003\cdot S_2O + 0{,}026\cdot 0_2 \qquad (63)$$

Оптимальный режим переработки сульфата кальция совместно с PbS должен обеспечивать полный переход Са из $CaSO_4$ в CaO с одновременной отгонкой в газовую фазу свинца в виде элементного и оксидного (PbO и Pb_2O_2). Эти условия при Р=0,1МПа соблюдаются только при Т=1760К для системы $3CaSO_4$-PbS. В двух других случаях (несмотря на 100% выход CaO) газовая фаза загрязнена сульфидом свинца. Уменьшение давления до 0,001МПа позволит реализовать взаимодействие $3CaSO_4$ с PbS при температуре 1400К (рисунок 33)



Системы 1- $3CaSO_4$– PbS, 2- $CaSO_4$– PbS-C,
3- $CaSO_4$– PbS- O_2, 4- $3CaSO_4$– PbS при Р=0,001МПа

Рисунок 33-Влияние температуры на степень перевода кальция в CaO и свинца в газообразные продукты (Pb, PbO, Pb_2O_2) при Р=0,1МПа

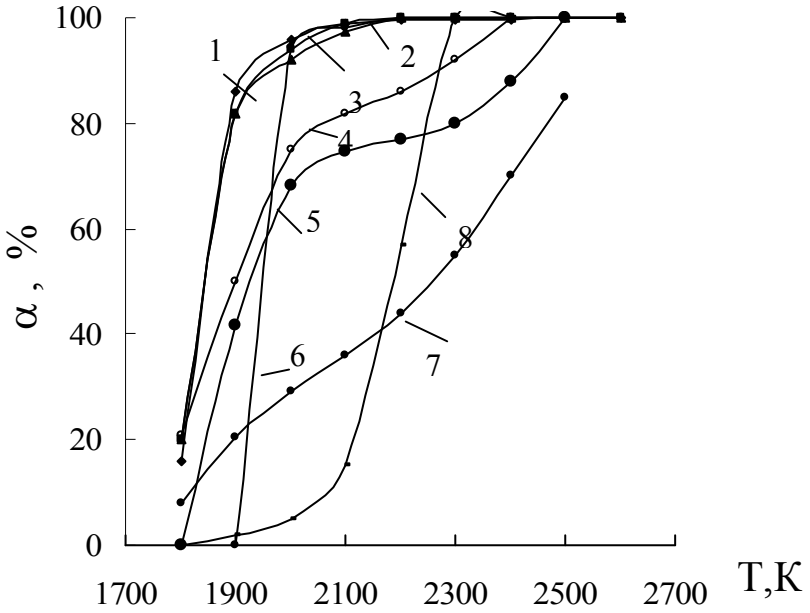
3.6 Разложение $BaSO_4$ в присутствии углерода, CO, CH_4, H_2, H_2S, BaS и S

$$BaSO_4+C=BaO+CO+SO_2 \quad (64)$$
$$BaSO_4+CO=BaO+CO_2+SO_2 \quad (65)$$
$$BaSO_4+H_2=H_2O+SO_2 \quad (66)$$
$$3BaSO_4+CH_4=3BaO+H_2O+CO+SO_2 \quad (67)$$
$$3BaSO_4+H_2S=3BaO+H_2O+4SO_2 \quad (68)$$
$$3BaSO_4+BaS=4BaO+4SO_2 \quad (69)$$
$$2BaSO_4+S=2BaO+3SO_2 \quad (70)$$

Кроме того, была рассмотрена реакция разложения $BaSO_4$:

$$BaSO_4=BaO+SO_2+0{,}5O_2 \quad (71)$$

Полученные результаты по степени распределения Ba в $\sum(BaO_{конд.}+BaO_{газ})$ приведены на рисунке 34, из которого следует, что собственно разложение $BaSO_4$ отмечается при T=1800K и заканчивается при T=2400K.



1- BaS, 2-CO, 3-H_2, 4-C, 5-S, 6-H_2S, 7-CH_4, 8-без восстановителя.

Рисунок 34- Влияние температуры (T) и типа восстановителя на степень образования (α) BaO из $BaSO_4$

Неэффективным является восстановление $BaSO_4$ в присутствии CH_4. Далее при T=2600K восстановление до конца не происходит. Оно проходит хуже, чем собственно разложение

$BaSO_4$. Лишь при T<2160K присутствие CH_4 оказывается более эффективным. Однако, при этом степень разложения не превышает 35%. Низкая степень восстановления $BaSO_4$ до BaO в присутствии CH_4 обосновывается чрезмерным развитием процесса образования BaS. Влияние температуры на этот процесс выглядит следующим образом:

T,K	1700	1900	2100	2200	2400	2500	2600
Степень образования BaS, %	91,68	83,32	71,80	64,59	44,38	29,24	14,17

Подобная картина наблюдается и в присутствии углерода. До T=2270 K присутствие C эффективно влияет на восстановление $BaSO_4$ до BaO, составляя 79,33% при T = 2270 K. Затем, (при T>2270 K) восстановление $BaSO_4$ до BaO в присутствии C становится не эффективным. И процесс заканчивается только при T=2400K. Более эффективными восстановителями являются H_2 и CO (таблица 24) Так, в присутствии H_2 уже при 2000K степень образования BaO составляет 96,49%, а при T= 2200K - 100%.

Таблица 24 - Влияние температуры на степень восстановления (%) $BaSO_4$ до BaO в присутствии некоторых веществ.

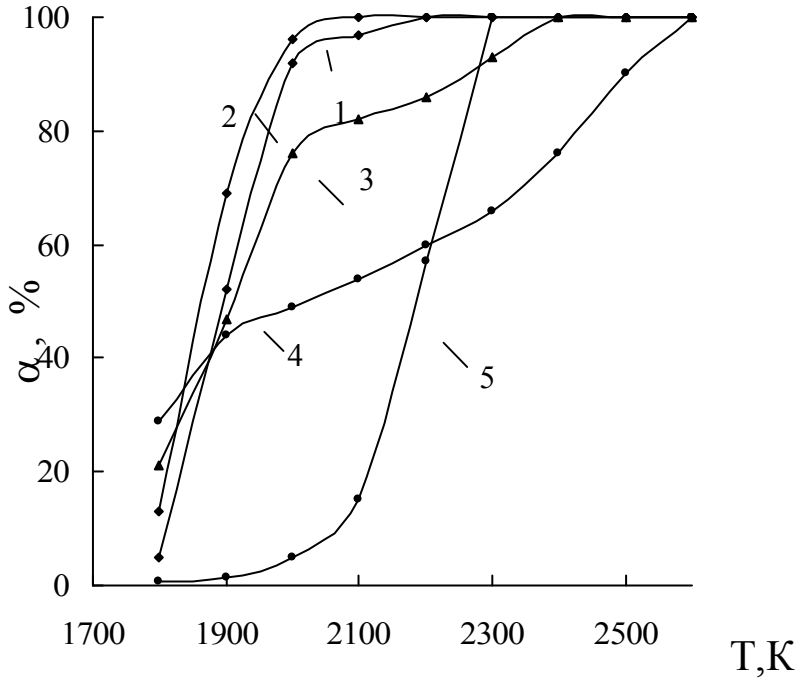
Вещество	Температура K			
	1900	2000	2100	2200
Без добавок	1,67	5,90	15,72	57,69
BaS	84,85	97,8	99,92	100,00
S	36,65	65,74	73,43	76,12
H_2S	1,14	96,36	98,80	100,00
H_2	81,94	96,49	98,69	100,00
C	49,72	76,70	81,33	86,06
CO	82,96	91,23	96,81	100,00
CH_4	16,67	24,11	28,32	35,41

Несколько хуже, чем H_2 восстанавливает $BaSO_4$ до BaO оксид углерода (II). Сероводород до 1900K не восстанавливает $BaSO_4$,

однако при T≥2000-2200K он уже восстанавливает $BaSO_4$ до 96,36-100%. При этом наиболее полно BaO образуется при взаимодействии $BaSO_4$ с BaS. Уже при T=1900K взаимодействие протекает на 89,85%. Полученные результаты позволяют определить ряд реакционной способности рассмотренных веществ по отношению к $BaSO_4$ с образованием BaO:

$BaS>H_2>H_2S>CO>C>S>CH_{4т}$ (при T=2000K)
$BaS>H_2S>H_2>CO>C>S>CH_4$ (приT=2100K)
$(BaS,H_2,H_2S,CO)>C>S>CH_4$ (при T=2200K)

Имея в виду, что основным наиболее распространенным видом восстановителя является углерод нами рассмотрено влияние количества углерода в реакции (28) на образование BaO из $BaSO_4$. При этом число атомов углерода (n) системе $BaSO_4$-nC изменялось от 0 до 1,5 (0; 0,5; 0,67; 1,0; 1,5). На рисунке 35 приведена информация о влиянии температуры и числа атомов углерода на восстановление $BaSO_4$ до BaO.



1-n=0,5 , 2-n=0,67 , 3-n=1, 4-n=1,5 , 5-n=без C

Рисунок 35 - Влияние температуры (T) и числа молей углерода (n) на степень образования (α) BaO из $BaSO_4$

Первоначально было установлено, что независимо от числа «n» при T=1700K восстановление $BaSO_4$ до BaO не происходит.

Полученные данные свидетельствуют о различном влиянии «n» на процесс в зависимости от температуры. Так, при Т=1800К увеличение «n» от 0,4 до 1,5 приводит к возрастанию степени образования BaO от 5,32% до 30,75%. Затем картина изменяется и при n=1,5 восстановление становится неэффективным даже в сравнении с термической диссоциацией $BaSO_4$ при Т>2204К. Об эффективности влияния «n» на восстановление $BaSO_4$ можно судить по температуре достижения 100%, которая изменяется следующим образом:

Число атомов С		0,0	0,5	0,67	1,0	1,5
Температура восстановленмя, К	100%	>2300	>2140	>2100	>2400	>2600

Т.е.наиболее эффективно восстановление $BaSO_4$ происходит при «n»= 0,67. В этом случае BaO образуется при 1900К на 68,98%, при 2000К-96,0%, 2100-99,34% и при Т > 2100К = 100%. Неэффективность восстановления $BaSO_4$ в присутствии 1,5 атомов углерода связано с образованием BaS (55,69%, при 1900К, 9,32% -2500К). Необходимо отметить, что в присутствии 0,67 атомов углерода первичной стадией взаимодействия $BaSO_4$ с С является образование при 1400К не только BaS но и $BaCO_3$, максимум которого относится к1700К (4,67%). Следовательно, восстановление $BaSO_4$ в присутствии 0,67 атомов углерода, изменением температуры характеризуется следующими этапами:

$$BaSO_4 + 0{,}67\ C \xrightarrow{1400\text{-}1700} BaSO_4, BaS, BaCO_3 \xrightarrow{1700\text{-}1800} BaSO_4, BaS, BaO \xrightarrow{1800\text{-}2100} BaO, BaS \xrightarrow{2100\text{-}2600} BaO.$$

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- температура и число молей CH_4 влияют на степень протекания реакции $CaSO_4+CH_4= CaO+CO_2+H_2O+H_2S$ в соответствии с уравнением: a_{Cao}=663,05-Т+7,92-Г-971,97-$т^2$-0,00059-T^2 -1575,72;
- полная степень перехода Са из CaSO4 в CaO при восстановлении метаном при температуре более 1500К и числа молей СКЦ от 0,25 до 0,43;
- температура и число молей С оказывают влияние на степень протекания реакции: $2CaSO4+C=2CaO+2SO_2+CO_2$ в

соответствии с уравнением: α_{Ca}=424,68·m+0,554·T-75,38·m^2-0,000101·T^2-0, 121·m·T-711,65

- полная степень перехода Ca из $CaSO_4$ в CaO при восстановлении углеродом осуществляется при температуре более 1430К и числа молей С от 0,6 до 2,0;
- степень протекания реакции: $CaSO_4+H_2=CaO+H_2O+SO_2$ в зависимости

от температуры процесса и числа молей H_2 описывается уравнением: α_{Ca}=186,57·m+l,502·T-55,18m^2-0,00046-$T^2$0,019·m·T--1241,67;

- полная степень перехода Ca из CaSO4 в CaO при восстановлении водородом происходит при температуре более 1430К и числа молей H_2 от 0,6 до 2,0;
- заметное восстановление $BaSO_4$ до BaO при помощи BaS, H_2S, S, C, CH_4, CO происходит при T>1800К; реакционная способность восстановителей при 2100К изменяется в ряду: BaS> >H_2S>H_2>CO>C>S>CH_4;
- в присутствии углерода восстановление $BaSO_4$ до BaO зависит от числа атомов углерода и температуры; наиболее эффективно восстановление $BaSO_4$ до BaO происходит при числе атомов углерода равным 0,67 т.е. из системы $BaSO_4$ –0,67 С; увеличение числа атомов углерода до 1,5 приводит к уменьшению степени восстановления $BaSO_4$ вследствие образования BaS;
- восстановление $BaSO_4$ углеродом при увеличении температуры от 1400 до 2600К проходит ступенчато с образованием $BaCO_3$, BaS и затем - BaO.

3.7 Термодинамическое моделирование восстановления Ca и Ba из сульфатов

3.7.1 Система $BaSO_4$-$CaSO_4$-C

В рассматриваемой системе в качестве базовой рассмотрена реакция:

$$BaSO_4+CaSO_4+4C=Ba+Ca+2SO_2+4CO \qquad (72)$$

Результаты исследований показывают, что при T=1500К барий из системы перешел полностью в BaS, кальций на 83,9%

перешел в CaS и на 16,1% - в CaO, т.е. в системе взаимодействие описывается уравнением:

$$BaSO_4+CaSO_4+4C=BaS+0{,}839CaS+0{,}161CaO+3{,}554CO_2+ +0{,}446CO+0{,}161SO_2 \quad (73)$$

При увеличении температуры Ca переходит из CaS в CaO. Так, при T=2100K в системе взаимодействие описывается уравнением:

$$BaS+0{,}839CaS+0{,}161CaO+3{,}554CO_2+0{,}446CO+0{,}161SO_2= =CaO+0{,}9987BaS+0{,}001BaO+2{,}286CO+1{,}706CO_2+ +0{,}5949SO_2+0{,}1SO+0{,}142S_2 \quad (74)$$

BaO в системе появляется в заметных количествах только при T>2400K, а элементный Ba (газообразный) формируется в небольших количествах при T≥2800K (например, при T=2800K – 0,95%). Образование элементного Ca в системе не имеет существенного развития, составляя, например при T=2800K только 0,69%.

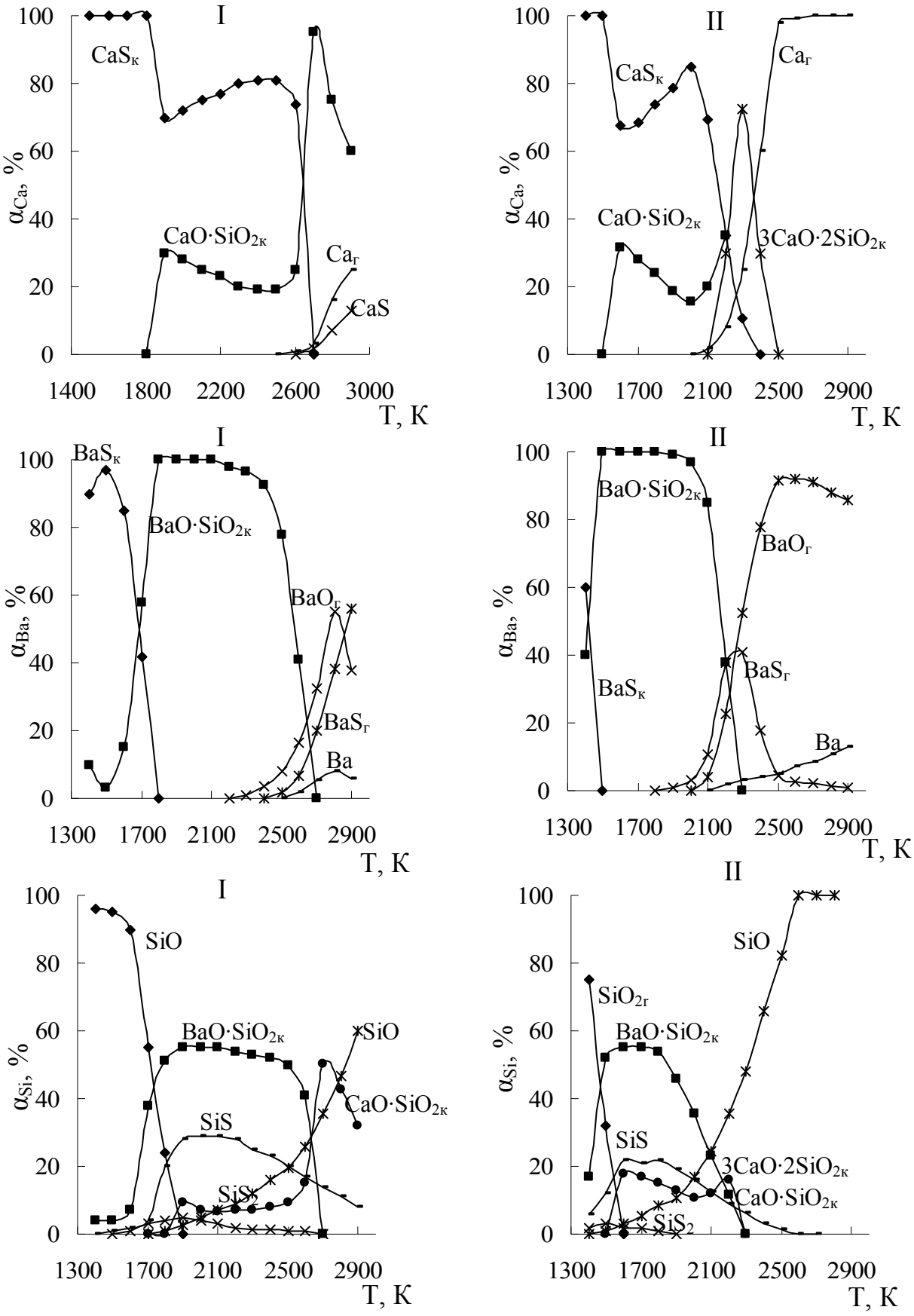
Следовательно, в рассматриваемой системе образование в значительных количествах элементных Ba и Ca невозможно.

3.7.2 Системы $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-C и $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-Fe_2O_3-C

Рабочее тело для расчета равновесия в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-C было составлено исходя из реакции:

$$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2+8C=Ba+Ca+2Si+2SO_2+8CO \quad (75)$$

На рисунке 36 приведена информация о влиянии температуры и давления на распределение Ca, Ba и Si в рассматриваемой системе, из которого следует, что барий в системе представлен в виде $BaO\cdot SiO_2$, BaS, BaO, Ba, кальций – в виде $CaO\cdot SiO_2$, $3CaO\cdot SiO_2$, CaS, Ca, кремний – в виде $BaO\cdot SiO_2$, $CaO\cdot SiO_2$, $3CaO\cdot SiO_2$, SiO_2, SiS, SiS_2. Элементный Ba в системе появляется при T>2300K (P=0,1МПа) и T>1900K (P=0,001МПа). Ba формируется газообразным. Независимо от давления кремний в системе не формируется. Восстановление кремния из SiO_2



I – P=0,1МПа; II – P=0,001МПа

Рисунок 36 – Влияние температуры и давления на степень распределения Ca, Ba и Si в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$ – SiO_2-C

проходит до газообразных SiO и SiS_2, SiS_3. В заметных количествах кальций в системе формируется при T>2000К (P=0,001МПа) и T>2600К (P=0,1МПа). Обобщенные уравнения взаимодействия в системе при P=0,001МПа и T=2400К имеют вид:

$$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2+8C=0{,}227Ca+0{,}2576Ca_3Si_2O_7+0{,}0575Ba+$$
$$+0{,}5487BaO+0{,}3938BaS+1{,}402SiO+0{,}093SiS+7{,}912CO+0{,}088CO_2$$
$$+0{,}58S+0{,}3632S_2+0{,}1724SiO+0{,}0124SO_2 \quad (76)$$

В системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-Fe_2O_3-C анализ проводился исходя из прогнозируемой реакции:

$$BaSO_4+CaSO_4+Fe_2O_3+SiO_2+9C=Ca+Ba+Si+2Fe+9CO+2SO_2 \quad (77)$$

Исследования проводились в температурном интервале 1500-2700К и давлений 0,1-0,001МПа. Результаты исследований приведены в таблицах (25, 26) из которых следует, что в рассматриваемой системе продукты взаимодействия содержат: $BaO\cdot SiO_2$, BaS, BaO, Ba, $CaO\cdot SiO_2$, $3CaO\cdot 2SiO_2$, CaS, Ca, CaO, Fe, FeS, SiS, SiS_2, SO_2, SO, S_2, S, CO, CO_2. При температуре 1500К взаимодействие в системе происходит по уравнению:

$$BaSO_4+CaSO_4+Fe_2O_3+SiO_2+9C=BaO\cdot SiO_2+CaS+FeS+Fe+$$
$$+8CO+CO_2 \quad (78)$$

Т.е. происходит разрушение сульфатов, восстановление $CaSO_4$ до CaS, образование силиката Ba с восстановлением и сульфидированием железа.

В заметных количествах (>1%) BaO формируется при T>2400К, а элементные барий и Ca в системе формируются при T>2700К. Элементный Si в системе отсутствует, а восстановление SiO_2 до SiO наблюдается при T>2600К. Практически полное восстановление Fe (97,8%) отмечается при T=2400К.

Уменьшение давления до 0,001МПа позволяет уменьшить температуру восстановления Ca и Ba до 2200К. Однако элементный Si в системе не формируется и уравнение химического взаимодействия имеет вид (например, при 2400К):

$$BaSO_4+CaSO_4+Fe_2O_3+SiO_2+9C=0{,}147Ca+0{,}774BaO+0{,}1936BaS+$$
$$+0{,}0098CaS++0{,}427SiO+0{,}0007CaO+0{,}0214FeS+0{,}9765Fe+$$
$$+8{,}761CO+0{,}2385CO_2+0{,}5912S+0{,}2865(3CaO\cdot 2SiO_2)+0{,}3184S_2+$$
$$+0{,}0324Ba+0{,}4342SO+0{,}0784SO_2 \qquad (79)$$

Таблица 25 – Влияние температуры на распределение элементов в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$ – SiO_2-Fe_2O_3 при P=0,1 МПа

Элемент, соединение	Температура, К							
	1500	1800	2000	2300	2400	2500	2600	2700
Барий								
Ba	0	0	0,0001	0,004	0,014	0,065	0,272	1,054
BaO	0	0,0005	0,015	0,429	1,110	4,083	12,862	33,223
BaS	0	0,0008	0,018	0,430	1,079	2,904	7,649	19,807
$BaO\cdot SiO_2$	99,857	99,857	99,857	99,135	97,974	92,946	79,216	45,914
Кремний								
$BaO\cdot SiO_2$	100	100	100	99,276	97,934	93,078	79,329	45,980
SiO	0	0	0	0,034	0,151	0,372	1,040	3,878
SiS	0	0	0	0,002	0,013	0,026	0,068	0,275
$3CaO\cdot 2SiO_2$	0	0	0	0,686	1,898	0	0	0
$CaO\cdot SiO_2$	0	0	0	0	0	6,517	19,552	49,837
Кальций								
$CaS_к$	100	100	100	98,959	97,11	93,324	79,886	48,259
Ca	0	0	0	0,006	0,022	0,097	0,378	1,362
CaS	0	0	0	0,005	0,019	0,061	0,183	0,535
$CaO\cdot SiO_2$	0	0	0	0	0	6,514	19,544	49,816
$CaO_к$	0	0	0	0	0	0	0	0
$3CaO\cdot 2SiO_2$	0	0	0	1,029	2,846	0	0	0
Железо								
Fe	0,00007	0,013	0,170	3,246	7,464	15,899	32,816	67,788
$FeS_к$	49,552	48,954	46,122	18,590	0	0	0	0
$Fe_к$	50,447	51,027	53,654	77,157	90,416	80,860	62,171	24,136
FeS	0	0,004	0,051	0,987	2,071	3,122	4,759	7,603

Таблица 26 – Влияние температуры на распределение элементов в системе $BaSO_4$-$CaSO_4$–SiO_2-Fe_2O_3-C при P=0,001 МПа

Элемент, соединение	Температура, К							
	1500	1800	2000	2300	2400	2500	2600	2700
Барий								
Ba	0	0	0,029	2,444	3,279	3,116	2,594	3,191
BaO	0	0,050	2,385	56,29	77,37	88,431	94,64	95,01
BaS	0	0,093	2,100	28,17	19,34	8,453	2,763	1,797
$BaS_к$	0,142	0,140	30,588	0	0	0	0	0

$BaO{\cdot}SiO_2$	99,858	99,858	64,897	13,086	0	0	0	0
Кремний								
$BaO{\cdot}SiO_2$	100	100	64,990	13,104	0	0	0	0
SiO	0	0	0,035	21,805	42,696	69,154	99,115	99,218
$3CaO{\cdot}2SiO_2$	0	0	34,973	64,133	56,210	29,924	0	0
Кальций								
$CaS_к$	100	100	47,532	0	0	0	0	0
Ca	0	0	0,022	3,465	14,662	46,641	90,615	97,143
CaS	0	0	0,007	0,364	0,987	1,786	1,667	1,145
$CaO_к$	0	0	0	0,011	0,069	0,389	1,393	1,712
$CaO_к$	0	0	0	0	0	6,316	6,324	0
$3CaO{\cdot}2SiO_2$	0	0	52,438	96,160	84,281	44,868	0	0
Железо								
Fe	0,007	1,463	19,18	96,40	97,65	98,49	98,86	99,01
$FeS_к$	47,92	0,089	0	0	0	0	0	0
$Fe_к$	52,07	98,001	78,47	0	0	0	0	0
FeS	0,003	0,446	2,318	3,470	2,153	1,180	0,543	0,333

3.7.3 Системы $BaSO_4$-$SiC(CaC_2)$ и $CaSO_4$-$SiC(CaC_2)$

В качестве прогнозируемых рассматривались следующие реакции:

$$BaSO_4+2SiC=Ba+2Si+SO_2+2CO \quad (80)$$
$$BaSO_4+CaC_2=Ba+Ca+SO_2+2CO \quad (81)$$
$$CaSO_4+2SiC=Ca+2Si+SO_2+2CO \quad (82)$$
$$CaSO_4+CaC_2=2Ca+SO_2+2CO \quad (83)$$

На рисунках 37, 38 приведена информация о влиянии температуры на распределение Ba, Si, Ca в системах $BaSO_4$-SiC и $BaSO_4$-CaC_2, из которых следует, что в системе $BaSO_4$-SiC происходят следующие температурные переходы по барию:
$BaSO_4 \xrightarrow{1900-2200\,K} BaO{\cdot}SiO_2$, $BaS \xrightarrow{2600>T>2200\,K} BaO{\cdot}SiO_2$, BaS, Ba $\xrightarrow{\geq 2600\,K}$ Ba, BaS, т.е. барий начинает восстанавливаться из $BaO{\cdot}SiO_2$ при T≥2200K, а в последующем (T>2400K) он восстанавливается из BaS.

Элементный кремний в системе формируется при T≥2300K. При этом Si переходит также в SiO и SiS. Температурная последовательность перехода Si при этом имеет следующий характер:
$SiC \xrightarrow{1900-2300\,K}$ SiC, SiS, $BaO{\cdot}SiO_2$, $O \xrightarrow{2600>T>2300\,K}$ SiC, SiS, SiO, $Si \xrightarrow{3000>T>2600\,K} Si_к$, SiS, SiO, Si_2C.

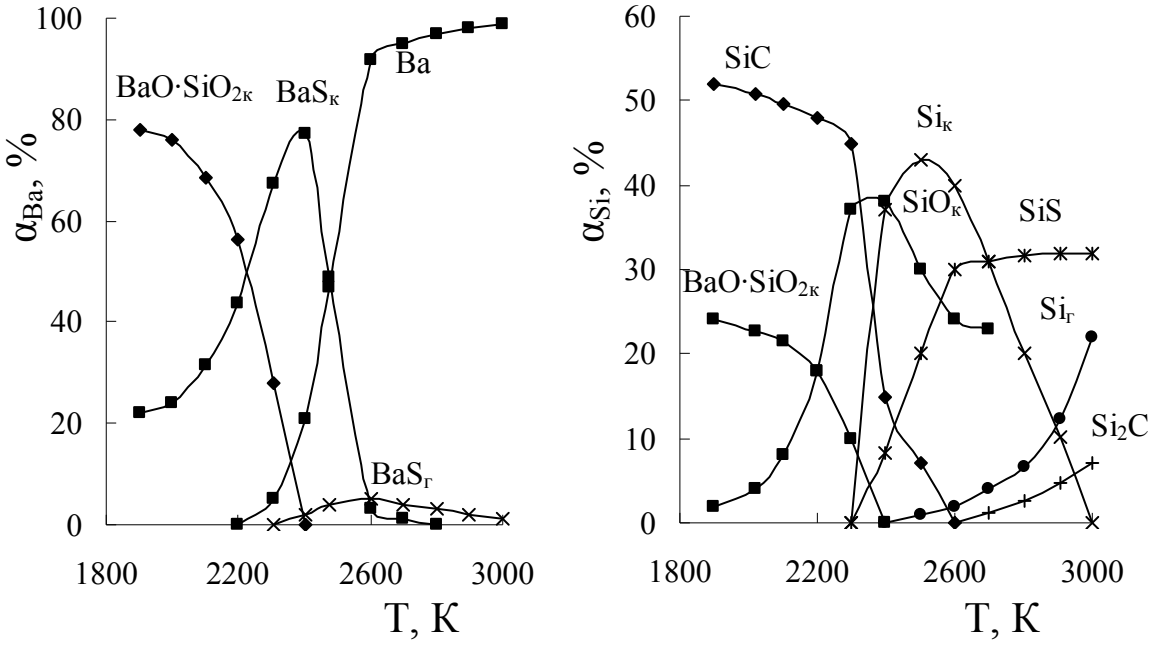


Рисунок 37 – Влияние температуры на степень распределения Ba и Si в системе $BaSO_4$ – SiC при P=0,1МПа

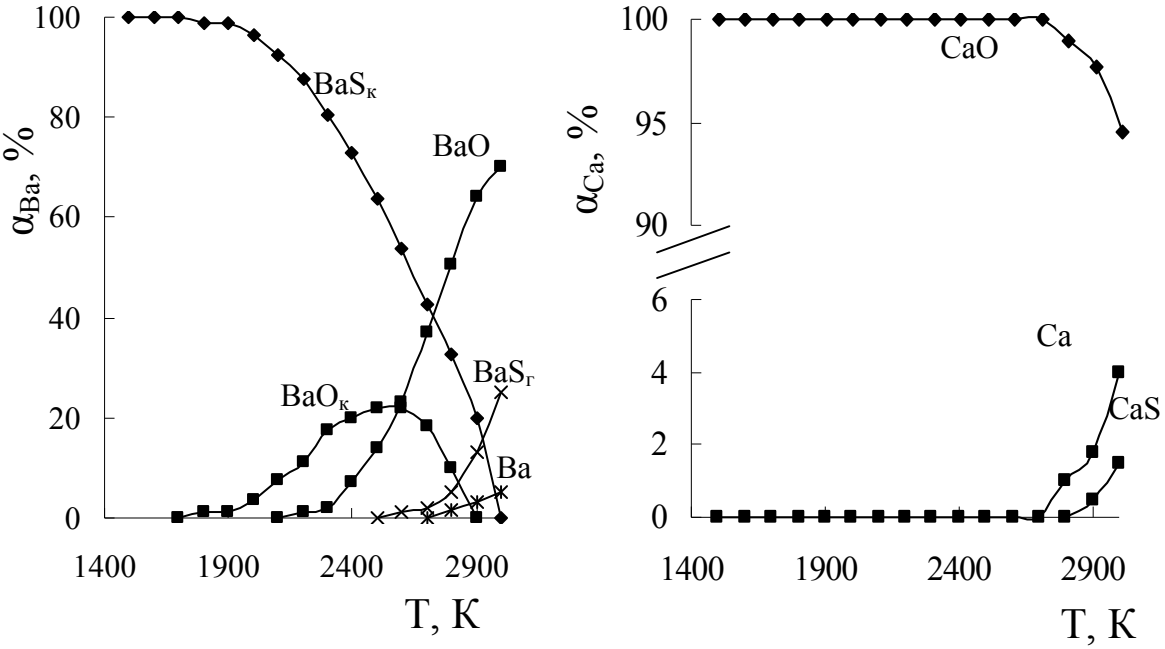


Рисунок 38 – Влияние температуры на степень распределения Ba и Ca в системе $BaSO_4$ – CaC_2 при P=0,1МПа

Т.е. первоначально восстановление Si происходит из смеси $BaO \cdot SiO_2$, а затем, при T>2400K - из SiC и SiO. При T=2400K взаимодействие в системе происходит по схеме:

$$BaSO_4+2SiC=0{,}273Ba+0{,}715BaS_к+0{,}728Si+0{,}7682SiO+$$
$$+0{,}1688SiS+1{,}6734CO+0{,}0032Si_2C \qquad (84)$$

В продуктах реакции отсутствует SO_2, SO и сера преимущественно переходит в газовую фазу в виде SiS.

В системе $BaSO_4$-CaC_2 элементный барий в заметных количествах формируется при T>2600K и восстановление $BaSO_4$ происходит только до монооксида (BaO) при T>1900K. В этой системе температурные изменения переходов Ba имеют вид: $BaSO_4 \xrightarrow{1500-1900\,K} BaS \xrightarrow{2600>T>1900\,K} BaO$, $BaS \xrightarrow{T>2600\,K} Ba$, BaS, BaO и взаимодействие (например при T=2400K) описывается уравнением:

$$BaSO_4+CaC_2=0{,}2145BaO+0{,}7863BaS+CaO+1{,}4936CO+$$
$$+0{,}5064CO_2+0{,}1172SO_2+0{,}0519SO+0{,}0184S_2+0{,}006S \qquad (85)$$

Из сопоставления результатов восстановленных Ba из 2-х расширенных систем следует, что SiC является более активным восстановителем (в сравнении с CaC_2) по отношению к $BaSO_4$.

На рисунке 39 приведена информация о распределении в системе $CaSO_4$-SiC, из которого следует, что для Ca и Si наблюдаются следующие температурные изменения:

$CaSO_4 \xrightarrow{1000-1700\,K} CaS \xrightarrow{2200>T>1700\,K} CaS$, $CaO \cdot SiO_2 \xrightarrow{2400>T\geq 2200\,K} Ca$, CaS, $CaO \cdot SiO_2 \xrightarrow{2600>T\geq 2400\,K} CaO \cdot SiO_2$, Ca.

$SiC \xrightarrow{1000-1700\,K} SiC, SiO_2, \xrightarrow{1900>T\geq 1700\,K} SiC, SiS, SiO, SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2 \xrightarrow{2200\leq T>1900\,K} SiC, SiS, SiO, CaO \cdot SiO_2 \xrightarrow{2500\leq T>2400\,K} SiS$, $SiO, Si \xrightarrow{T>2500\,K} SiS, SiO, Si, Si_2, Si_2C$.

Т.е. Ca и Si в системе формируются при T>2200K. Причем максимум образования $Si_к$ (45,4%) наблюдается при T=2500K. При T=2400K химическое уравнение взаимодействия в системе имеет вид:

$$CaSO_4+2SiC=0{,}2634Ca+0{,}812Si+0{,}7365CaS+1{,}83CO+$$
$$+0{,}169SiC+0{,}84SiO_2+0{,}1758SiS \qquad (86)$$

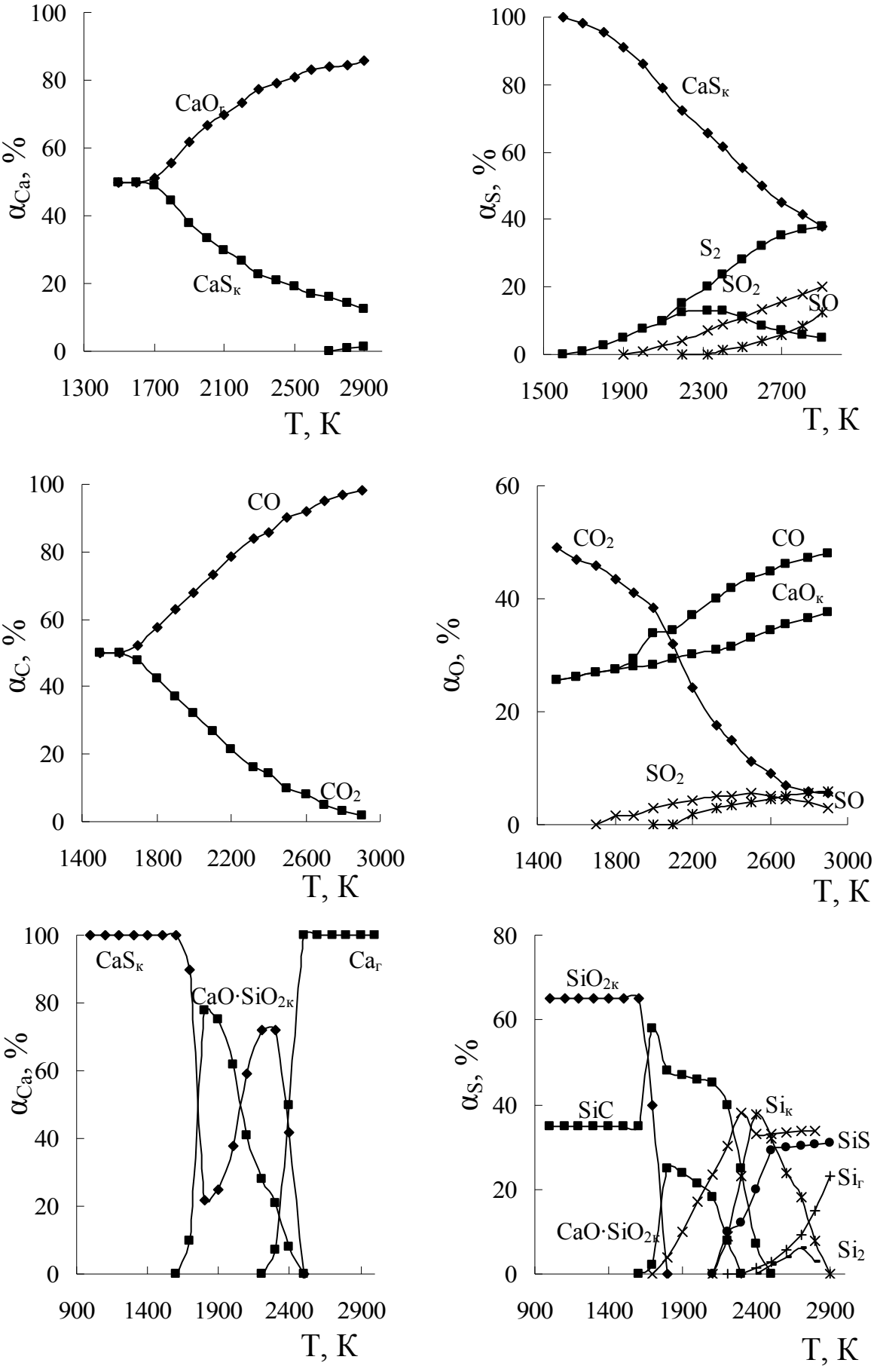


Рисунок 39 – Влияние температуры на распределение элементов в системе $CaSO_4 – CaC_2$ при P=0,1МПа

Из приведенного уравнения следует, что в отличие от прогнозируемых продуктов, в рассматриваемой системе не формируются оксиды S. Сера переходит в CaS и газообразный SiS.

В системе $CaSO_4$-CaC_2 отмечаются следующие температурные области, связанные с превращениями кальцийсодержащих соединений (рисунок 39):
$CaSO_4$-$CaC_2 \xrightarrow{2600>T>1500\,K}$ CaO, CaS $\xrightarrow{3000=T\geq2600\,K}$ CaO, CaS, Ca. Причем основной фазой является CaO. Элементный Ca в системе практически не образуется (степень образования элементного Ca при 3000К составляет только 0,53%). Взаимодействие в системе происходит не по прогнозируемой схеме, а более сложным образом с формированием CaO, CaS, SO, SO_2, S_2, S, CO, CO_2. Так, например при Т=2500К взаимодействие в системе описывается уравнением:

$$CaSO_4+CaC_2=1{,}466CaO+0{,}534CaS+0{,}01994SO_2+0{,}09482SO+$$
$$+0{,}1256S_2+0{,}02346S+1{,}736CO+0{,}264CO_2 \qquad (87)$$

3.7.4 Системы $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiC (CaC_2)

В системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiC восстановление Ba, Ca и Si при Т>2200К (рисунок 40) до этой температуры взаимодействие, например при Т=2100К происходит по схеме:

$$BaSO_4+CaSO_4+4SiC=BaO\cdot SiO_2+0{,}7852CaO\cdot SiO_2+0{,}2146CaS+$$
$$+0{,}1584SiS+0{,}111SiO+1{,}27SiC+2{,}16CO \qquad (88)$$

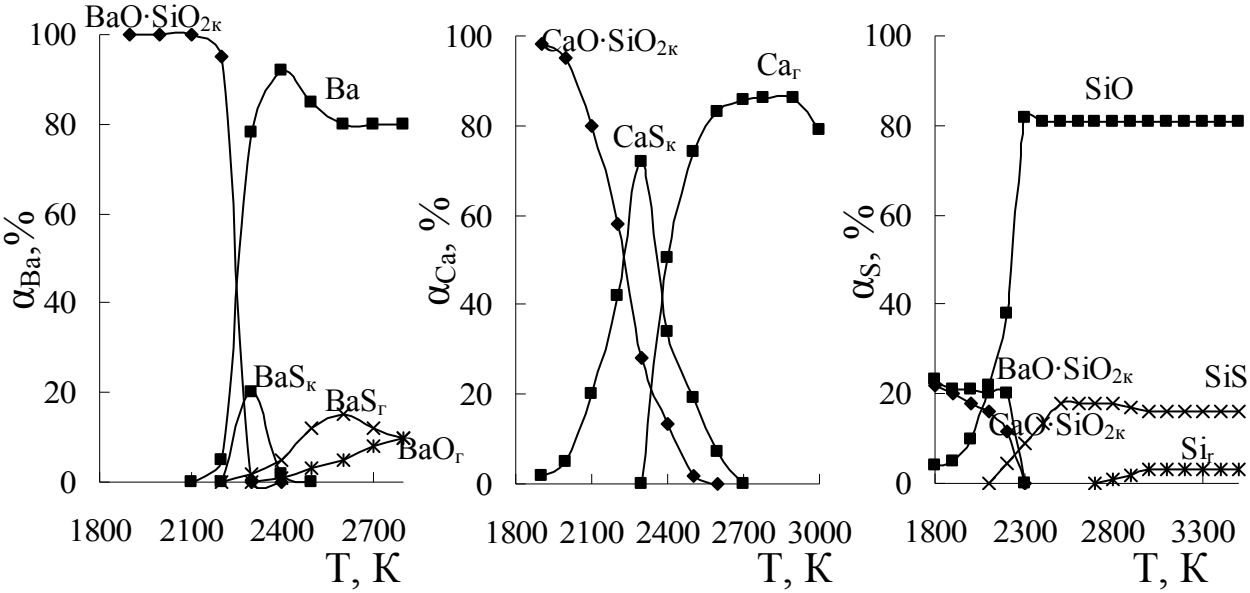


Рисунок 40 – Влияние температуры на степень распределения Ca, Ba и Si в системе $BaSO_4$ – $CaSO_4$-SiC при Р=0,1МПа

Восстановление Ba происходит из $BaO \cdot SiO_2$, Ca – из $CaO \cdot SiO_2$ и $CaS_к$. Максимум восстановления Ba отмечается при 2500К (85,27%), Ca – 2700К (99,58%), а Si – 2300К (8,58%). Уравнение взаимодействия в системе при 2400К имеет вид:

$$BaO \cdot SiO_2 + 0{,}7852CaO \cdot SiO_2 + 0{,}2146CaS + 0{,}1584SiS + 0{,}111SiO + \\ + 1{,}27SiC + 2{,}16CO = 0{,}7629Ba_к + 0{,}0147BaO + 0{,}222BaS + 0{,}7031Ca + \\ + 0{,}2966CaS + 0{,}0688Si + 0{,}833SiO + 0{,}0967SiS + 4CO. \quad (89)$$

В системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-CaC_2 восстановление Ba и Ca наблюдается при T>2700К (рисунок 41). При более низкой температуре, например 2200К, взаимодействие происходит по уравнению:

$$BaSO_4 + CaSO_4 + 2CaC_2 = BaS + 2{,}388CaO + 0{,}612CaS + 2{,}74CO + \\ + 1{,}36CO_2 + 0{,}16SO_2 + 0{,}044SO + 0{,}1686S_2 + 0{,}007S \quad (90)$$

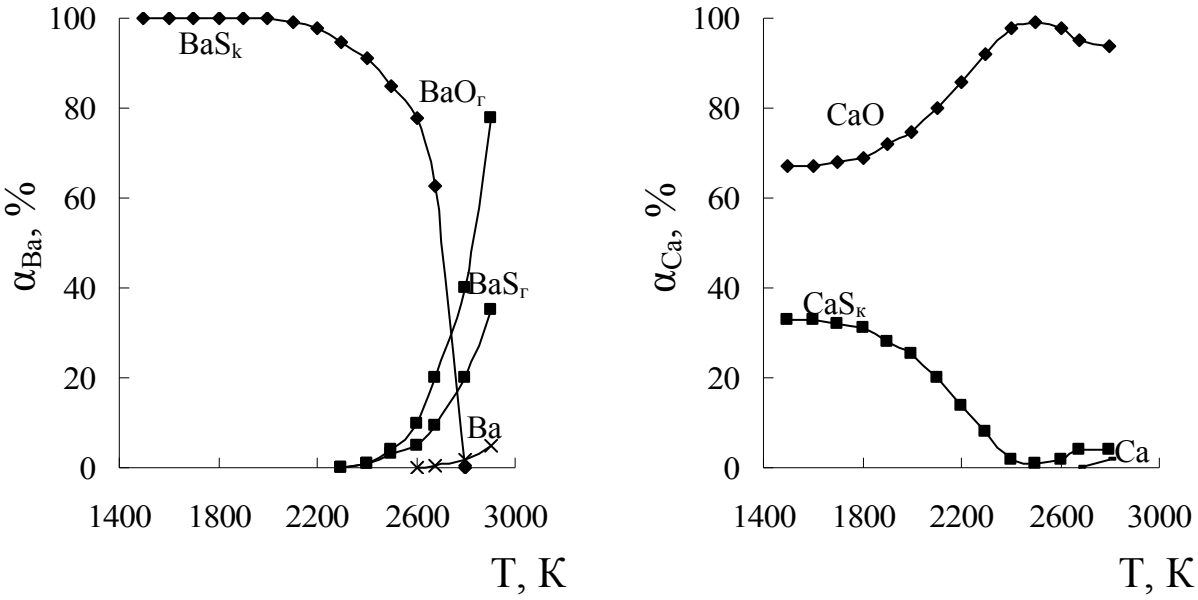


Рисунок 41 – Влияние температуры на степень распределения Ca и Ba в системе $BaSO_4$ – $CaSO_4$ -CaC_2 при P=0,1МПа

Максимум восстановления Ba (3,1%) отмечается при T=3000К, Ca (6,63%) – при 3000К. При заметном восстановлении Ba и Ca, например при 2800К, взаимодействие описывается уравнением:

$$BaS + 2{,}388CaO + 0{,}612CaS + 2{,}74CO + 1{,}36CO_2 + 0{,}16SO_2 + 0{,}044SO + \\ + 0{,}1686S_2 + 0{,}007S = 0{,}621BaS + 0{,}36BaO + 0{,}0088Ba + 2{,}874CaO +$$

$+0{,}1069CaS+0{,}0126Ca+3{,}752CO+0{,}248CO_2+0{,}1092SO_2+0{,}306SO+$
$+0{,}325S_2+0{,}1784S$ (91)

Из сравнения восстановления Ba, Ca и Si из системы $BaSO_4$-$CaSO_4$ следует, что SiC является более активным восстановителем, чем CaC_2.

3.8 Термодинамическое моделирование образования силикатов Ba и Ca из сульфатов

3.8.1 Системы $CaSO_4$-SiO_2, $CaSO_4$-SiO_2-C

В качестве базовых рассмотрены реакции:

$$CaSO_4+SiO_2=CaO\cdot SiO_2+SO_2+0{,}5O_2\ ; \quad (92)$$
$$CaSO_4+SiO_2+C=CaO\cdot SiO_2+SO_2+CO. \quad (93)$$

В системе $CaSO_4$-SiO_2 образование силиката кальция - $CaO\cdot SiO_2$ отмечается при температуре 1600К, а газовая фаза, например при Т=1600К содержит 66,082% SO_2; 0,875% SO_3; 33,041%O_2; $0{,}19\cdot10^{-3}$ %SO и $0{,}83\cdot10^{3}$ % O.

В системе $CaSO_4$-SiO_2-C уже при Т=1000К формируется $CaO\cdot SiO_2$ (≈100%) и взаимодействие описывается уравнением:

$CaSO_4+SiO_2+C=CaO\cdot SiO_2+0{,}017SO_2+0{,}227S_2+0{,}008S_3+$
$0{,}0055COS+0{,}9921CO+0{,}0023CO_2$ (94)

Газовая фаза системы, например при 1600К содержит: 28,79% SO_2; 0,31% COS; 0,016% S_4; 56,94% CO_2; 0,134% CO; 13,1% S_2; 0,034% S_5; 0,47% S_3; 0,18% S_2O.

3.8.2 Системы $BaSO_4$-SiO_2, $BaSO_4$-SiO_2-C (CO), $BaSO_4$-Al_2O_3-C (CO)

В качестве базовых (прогнозных) рассмотрены реакции:

$$BaSO_4+SiO_2= BaO\cdot SiO_2+SO_2+0{,}5O_2 \quad (95)$$
$$BaSO_4+SiO_2+C=BaO\cdot SiO_2+SO_2+CO; \quad (96)$$
$$BaSO_4+Al_2O_3+C=BaO\cdot Al_2O_3+SO_2+CO; \quad (97)$$
$$BaSO_4+SiO_2+CO=BaO\cdot SiO_2+SO_2+CO_2; \quad (98)$$

$$BaSO_4+Al_2O_3+CO=BaO\cdot Al_2O_3+SO_2+CO_2 \qquad (99)$$

В системе 95 силикобарий ($BaO\cdot SiO_2$) начинает образовываться при Т>1600К, составляя ≈100% при Т=1700К.

На рисунках 42,43 приведена информация об образовании силиката и алюмината бария в системах $BaSO_4$-SiO_2–С и $BaSO_4$-Al_2O_3-С из которых следует, что формирование $BaO\cdot SiO_2$ происходит при меньшей температуре в отличие от $BaO\cdot Al_2O_3$.

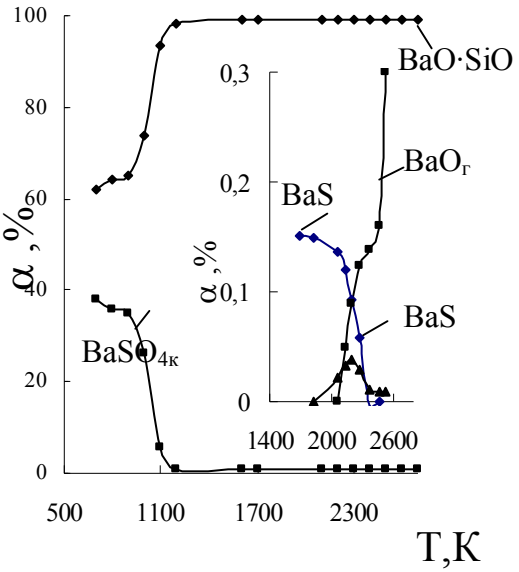


Рисунок 42 - Влияние температуры (Т) на степень распределения Ва (α) системе $BaSO_4$-SiO_2-С при давлении 0,1 МПа

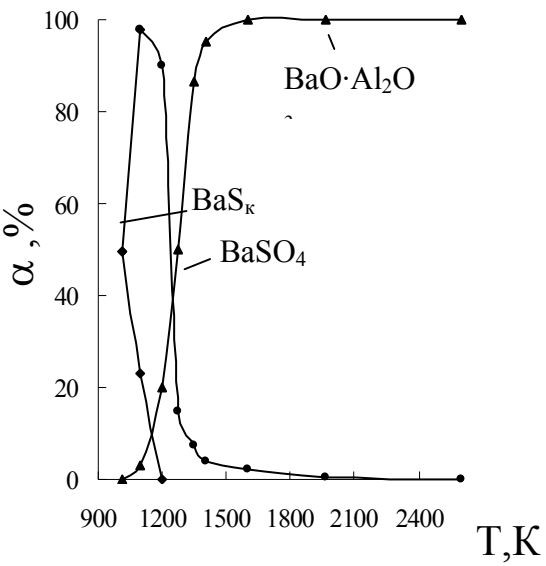


Рисунок 43 - Влияние температуры (Т) на степень распределения Ва (α) в системе $BaSO_4$-Al_2O_3-С при давлении 0,1 МПа

Практически полное образование $BaO\cdot SiO_2$ (99,86%) заканчивается при температуре 1100К, а $BaO\cdot Al_2O_3$ только при температуре 1400К. Необходимо отметить, что ввод углерода в систему $BaSO_4$- SiO_2 позволяет уменьшить минимальную температуру полного перехода Ва в $BaO\cdot SiO_2$ на 600 градусов (от 1700 до1100К), а в системе $BaSO_4$ - Al_2O_3 на 400 градусов (от 1800 до 1400К).

В таблице 27 приведено изменение распределения Ва в $BaO\cdot SiO_2$ и Ва в $BaO\cdot Al_2O_3$ в системах $BaSO_4$ - $SiO_2(Al_2O_3)$- CO, из которой следует, что в присутствии SiO_2 силикат Ва формируется при гораздо меньшей температуре, в сравнении с $BaO\cdot Al_2O_3$.

Таблица 27 - Влияние температуры на степень перехода Ba из $BaSO_4$ в $BaO{\cdot}SiO_2$ и $BaO{\cdot}Al_2O_3$ в системах $BaSO_4$-SiO_2-CO, $BaSO_4$-Al_2O_3-CO при P=0,1 МПа

Система	Температура, К									
	700	900	1000	1100	1200	1300	1400	1600	2000	2600
$BaSO_4$-SiO_2-CO	29,9	32,9	38,9	77,7	99,8	99,9	100	100	100	99,8
$BaSO_4$-Al_2O_3-CO	0,00	0,00	0,00	3,91	28,8	48,8	90,9	99,4	100	99,6

Полный переход Ba из $BaSO_4$ в $BaO{\cdot}SiO_2$ в присутствии CO происходит при 1200К, и в $BaO{\cdot}Al_2O_3$ – при 1600К. Т.е. ввод CO в системы $BaSO_4$ - SiO_2 и $BaSO_4$ - Al_2O_3 позволяет уменьшить минимальную температуру полного перехода Ba в $BaO{\cdot}SiO_2$ на 500 градусов (от 1700 до 1200К) и в $BaO{\cdot}Al_2O_3$ – на 200 градусов (от 1800 до 1600К).

Об эффективности образования силиката и алюмината Ba в присутствии C и CO можно судить сравнивая показатели рисунков 42 и 43 с показателями таблицы 24. Это сравнение показывает, что в присутствии углерода формирование $BaO{\cdot}SiO_2$ происходит более полно, нежели в присутствии CO. Взаимодействие $BaSO_4$ с SiO_2 в присутствии CO увеличивает минимальную температуру полного образования $BaO{\cdot}SiO_2$ от 1100 до 1200К, а в системе $BaSO_4$-Al_2O_3 ввод CO вместо углерода увеличивает эту температуру от 1400 до 1600К. Исходя из этого, нами более тщательно были исследованы системы $BaSO_4$-SiO_2–C и $BaSO_4$-Al_2O_3–C, в частности было исследовано влияние температуры на состав газовой фазы. Установлено, что в системе $BaSO_4$-SiO_2-C газовая фаза, в зависимости от температуры состоит из 24 компонентов: S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8, SO_2, SO_3, SO, S_2O, CO, CO_2, COS, CS_2, O_2, O, BaO, BaS, SiO, SiO_2, Ba, SiS. Влияние температуры на содержание основных компонентов в газовой фазе системы $BaSO_4$-SiO_2-C приведено на рисунке 44, из которого следует, что основными ее компонентами являются CO_2, CO, SO_2, S_2 и COS. Присутствие CO_2, S_2 и COS свидетельствует о том, что взаимодействие в рассматриваемой системе происходит не по реакции (95), а по более сложному химизму, особенности которого изменяются при увеличении температуры. Исходя из полного состава газовой фазы, приведенного в таблице 28, следует, что при сравнительно невысокой температуре (700-800К) взаимодействие происходит с заметным образованием мономеров серы (S_8, S_7, S_6, S_5, S_3, S_2), CO_2 и COS.

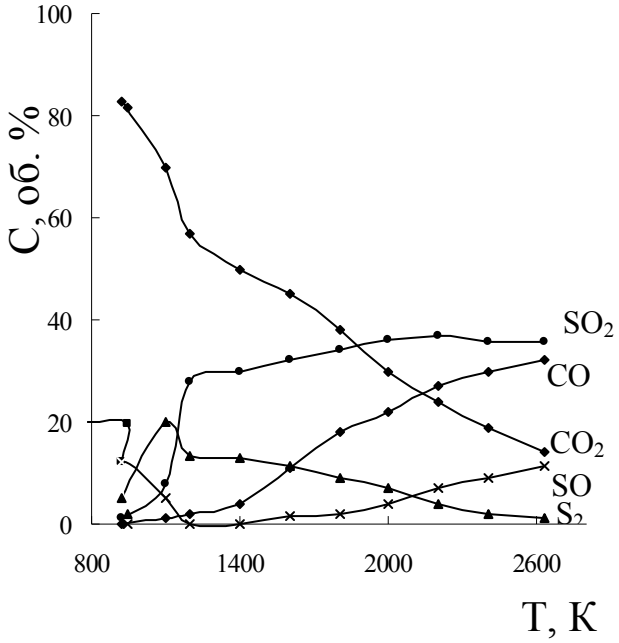


Рисунок 44 - Влияние температуры (Т) на содержание компонентов в газовой фазе (С) системы $BaSO_4$-SiO_2-C

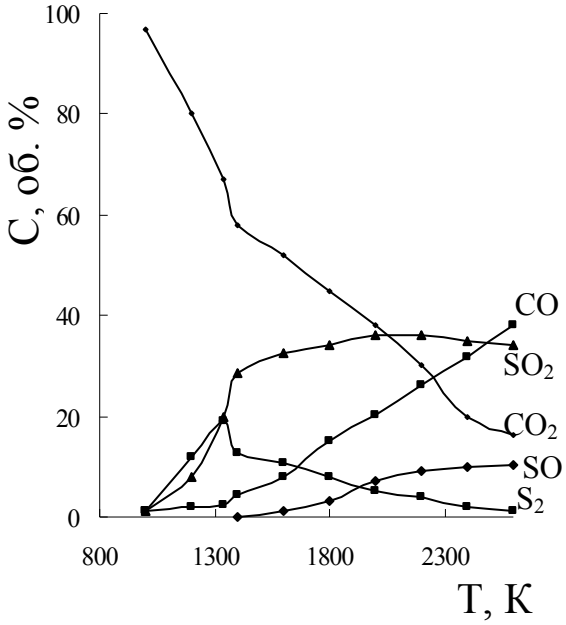


Рисунок 45- Влияние температуры (Т) на содержание компонентов в газовой фазе (С) системы $BaSO_4$-Al_2O_3-C

Таблица 28 - Влияние температуры на содержание компонентов в газовой фазе об.% системы $BaSO_4$-SiO_2 - C при P=0,1 МПа

Компонент	Температура, К					
	700	800	1100	1600	2200	2400
SO_2	$0{,}6\cdot10^{-3}$	0,036	28,86	32,40	37,18	36,94
SO	$<0{,}1\cdot10^{-4}$	$<0{,}1\cdot10^{-4}$	0,0083	0,54	5,48	8,31
SO_3	отс.	отс.	отс.	0,00007	отс.	отс.
S	$<0{,}1\cdot10^{-4}$	$<0{,}1\cdot10^{-4}$	$<0{,}1\cdot10^{-4}$	0,004	0,223	0,46
S_2	1,117	7,222	13,36	10,971	4,54	2,70
S_3	0,148	0,85	0,28	0,043	$0{,}2\cdot10^{-4}$	отс.
S_4	0,053	0,023	0,0045	0,00006	отс.	отс.
S_5	0,934	1,90	0,005	отс.	отс.	отс.
S_6	2,773	1,971	0,00016	отс.	отс.	отс.
S_7	1,631	0,91	0,00004	отс.	отс.	отс.
S_8	1,357	0,43	0,00002	отс.	отс.	отс.
S_2O	$0{,}9\cdot10^{-4}$	0,009	0,199	0,23	0,113	0,083
CO	0,1196	0,21	0,413	9,20	27,41	30,80
CO_2	80,893	79,79	56,513	46,30	24,83	20,49
COS	10,85	6,44	0,349	0,307	0,002	$<0{,}1\cdot10^{-4}$
CS_2	0,113	0,046	0,00024	0,00028	отс.	отс.
O_2	отс.	отс.	отс.	0,0003	0,003	0,023
O	отс.	отс.	отс.	0,00004	0,0014	0,0122

Затем, например, при Т=1100К становится заметным содержание в газовой фазе SO_2,(28,86%); S_2(13,36%). При дальнейшем увеличении температуры, содержание SO_2 и S_2 уменьшается, а CO, SO и SO_2 – возрастает. Однако даже при

2200 – 2400К газовая фаза содержит небольшое количество вещества барий-кремний содержащих компонентов. Например, при Т=2400К газовая фаза содержит; об. % : BaO – 0,069; BaS – 0,0076; Ba – 0,00018; SiO – 0,093; SiO_2 – 0,00021.

Влияние температуры на состав газовой фазы системы $BaSO_4$- Al_2O_3 - С приведено на рисунке 45, из которого следует, что характер изменения содержания основных компонентов (CO_2, CO, SO_2, SO, S_2,) подобен системе $BaSO_4$-SiO_2 - С. Однако в системе $BaSO_4$-Al_2O_3-С практически не образуются мономеры серы и в небольшом количестве CS_2, COS.

3.8.3 Системы $BaSO_4$-$CaSO_4$ -SiO_2, $BaSO_4$- $CaSO_4$ - SiO_2-С

В системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2 в качестве базовой рассматривалась реакция:

$$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2= BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+2SO_3 \qquad (100)$$

$BaO\cdot SiO_2$ образуется при Т>1600К, а $CaO\cdot SiO_2$ – при меньшей температуре. При Т=1600К взаимодействие происходит по схеме:

$$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2= BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+2SO_2+O_2 \qquad (101)$$

При увеличении температуры происходит выделение SO (вместе с SO_2) и процесс (например, при 2100К) описывается уравнением:

$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+2SO_2+O_2=BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+ 1{,}9938SO_2+0{,}0062SO+3{,}938\ O_2 \qquad (102)$$

В системе $BaSO_4$-$CaSO_4$-SiO_2-С при Т=1500К полностью сформировались $BaO\cdot SiO_2$, $CaO\cdot SiO_2$, однако процесс не описывается уравнением:

$$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2+C=BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+2SO_2+2C \qquad (103)$$

Взаимодействие происходит более сложным образом с формированием S_2, SO, S:

$$BaSO_4+CaSO_4+2SiO_2+2C=BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+1{,}167SO_2+$$
$$+0{,}0188SO+0{,}3986S_2+1{,}641CO_2+0{,}359CO \quad (104)$$

При увеличении температуры >2200К начинается формирование BaO, а при Т>2300К – SiO, возрастает степень перехода S в SO_2, С в СО.

Таким образом, на основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- введение углерода в систему $BaSO_4$-SiO_2 позволяет уменьшить от 1700 до 1100К температуру полного образования $BaO\cdot SiO_2$, а в систему $BaSO_4$- Al_2O_3 – от 1800 до 1400К образования $BaO\cdot Al_2O_3$;
- введение СО в системы $BaSO_4$-SiO_2 и $BaSO_4$- Al_2O_3 соответствует соответственно уменьшению от 1700 до 1200К образованию $BaO\cdot SiO_2$ и от1800 до 1600К - $BaO\cdot Al_2O_3$;
- углерод является более активной добавкой к системам $BaSO_4$-SiO_2 и $BaSO_4$- Al_2O_3 в сравнении с СО при формировании $BaO\cdot SiO_2$ и $BaO\cdot Al_2O_3$;
- в системе $BaSO_4$-SiO_2-С при небольших температурах (700-800К) взаимодействие происходит с заметным образованием полимеров серы (S_8, S_7, S_6, S_5, S_3, S_2),CO_2 и COS; по мере увеличения температуры в газовой фазе наблюдается уменьшение содержания CO_2, S_2 и - возрастание CO, SO, SO_2.

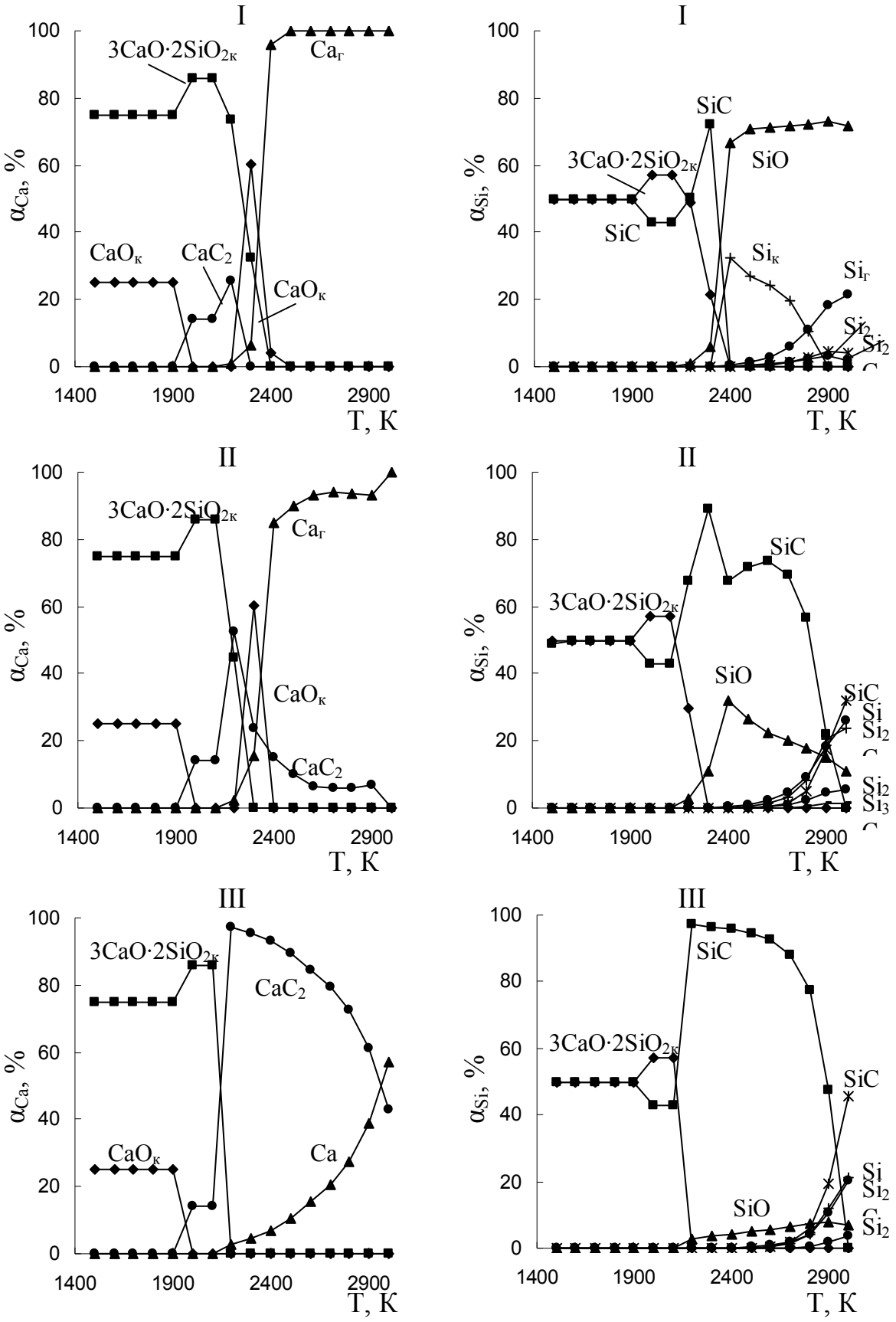
3.9 Термодинамическое моделирование восстановления Ca и Ba из силикатов

3.9.1 Система $CaO\cdot SiO_2$-nC

Исследования проведены в температурном интервале 1500-3000К и давлении 0,1 МПа. В качестве базовой рассматривалась реакция:

$$CaO\cdot SiO_2+3C=Ca+Si+3CO \quad (105)$$

Кроме этой системы рассмотрены варианты с числом атомов углерода 1,5 (нехватки восстановителя) и n=6 (избыток восстановителя). На рисунке 46 приведена информация о влиянии температуры и количества углерода на поведение Ca и Si, из которого следует, что основными Si и Ca-содержащими соединениями являются CaO, $3CaO\cdot SiO_2$, CaC_2, Ca и Si, SiC, SiO, Si_2, Si_2C, Si_3C (углерод представлен СО). Из рисунка 46 следует,



I – n=1,5; II – n=3,0; III – n=6

Рисунок 46 - Влияние температуры и количества углерода на степень распределения Ca и Si в системе $CaSO_4$-nC при P=0,1МПа

что при увеличении n от 1,5 до 6,0 расширяется область образования CaC_2 и уменьшается кальция. Кальций (во всех случаях) образуется при T>2100К. Причем вначале Са из $Ca_3Si_2O_7$ и CaO переходит в CaC_2, а затем – в Са элементный. Кремний в системе (при 1500-1900К) переходит в SiC, затем (при T>2100К) – в SiO и при T>2300К – в элементный. Причем, в значительных количествах (при 2400К) в конденсированном состоянии кремний образуется при недостатке углерода, т.е. из системы $CaO \cdot SiO_2$-1,5С. При T=1400К химические уравнения взаимодействия в этой системе имеют вид:

$$CaO \cdot SiO_2 + 1{,}5C = 0{,}9547Ca + 0{,}0499CaO_к + 0{,}3242Si_к + 0{,}666SiO_г + \\ + 0{,}0063Si_г + 0{,}0018Si_2C_г + 0{,}0011Si_{2г} + 1{,}5CO \qquad (106)$$

3.9.2 Системы $BaO \cdot SiO_2$-nC, $BaO \cdot SiO_2$-nC-mSiO_2

$$BaO \cdot SiO_2 + 3C = Ba + Si + 3CO \qquad (107)$$

В таблице 29 приведена информация о влиянии температуры (Т) на степень распределения (α) Ba и Si в рассматриваемой системе, которые представлены конденсированными $BaO \cdot SiO_2$, SiC и газообразными Si, S_2, S_3, SiO, SiO_2, Ba, Ba_2, BaO, Si_2C, SiC_2.

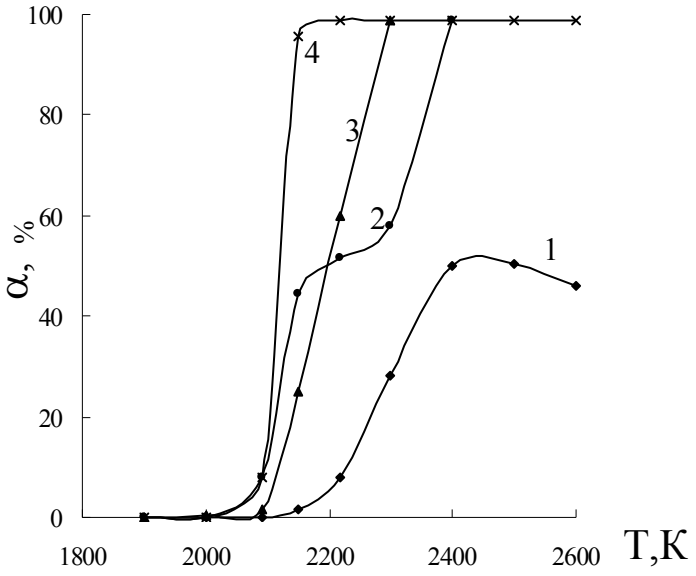
Таблица 29 - Влияние температуры на степень распределения Ba и Si в системе $BaO \cdot SiO_2$-3C при давлении = 0,1 МПа

элемент	Соединения, элементы	Температура, К							
		2000	2100	2150	2200	2300	2400	2500	2600
Ba	Ba	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,006	2,13	33,852	83,58	99,11	99,48	99,64
	BaO	-	-	0,04	0,317	0,96	0,89	0,52	0,36
	$BaO \cdot SiO_{2к}$	99,99975	99,994	97,83	65,831	15,06	-	-	-
Si	Si	-	-	0,0026	0,0113	0,12	0,57	2,46	3,49
	Si_2	-	-	-	-	0,0065	0,07	0,043	0,703
	SiC_2	-	-	-	-	0,0075	0,0275	0,296	0,44
	SiO	-	-	1,43	2,99	19,48	49,22	47,44	47,48
	$SiC_к$	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,006	0,73	31,166	65,32	49,86	48,14	45,77
	$SiO_2 \cdot BaO_к$	99,99975	99,994	97,83	97,83	15,06	-	-	-

Как следует из таблицы 29, в системе $BaO \cdot SiO_2$-3C заметное восстановление Ba наблюдается при T> 2100К. Так, α_{Ba} = 2,13% отмечается при T = 2150К. А при T≥ 2400К α_{Ba} составляет не менее 99,11%. При T>2100К заметным становится и восстановление Si из $BaO \cdot SiO_2$, например при T= 2130К α_{Si} в SiO составляет 1,43%, а в $SiC_к$ – 0,73%, а в Si – 0,0026%. Необходимо отметить, что образование $SiC_к$ носит экстремальный характер, с максимумом α_{Si} в SiC 65,32% при 2300К. Наибольшее количество SiO образуется при 2400К (49,22%). Исходя из полученных данных, в рассматриваемой системе не получает развитие восстановление Si до элементного. Максимальное образование элементного Si наблюдается при 2600К (4,193%). Поэтому прогнозируемое уравнение (63) не описывает реальное взаимодействие. Оно, например при 2400К, описывается следующим химическим уравнением:

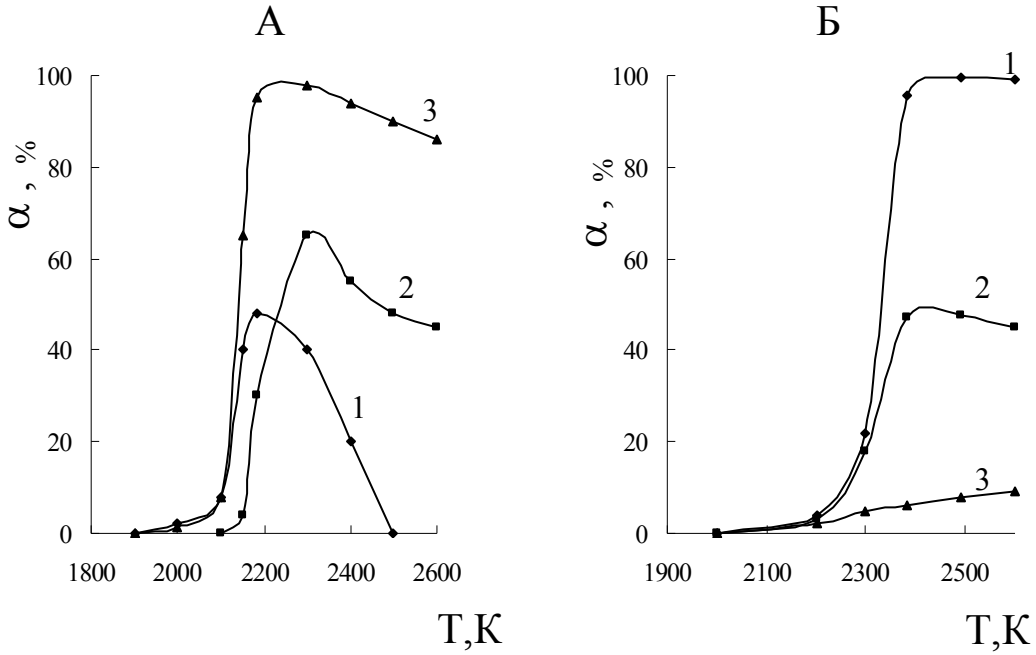
$$BaO \cdot SiO_2+3C=0{,}944Ba+0{,}0089BaO+0{,}4986SiC+0{,}4922SiO+$$
$$+0{,}0057Si+0{,}007Si_2+0{,}009Si_2C+0{,}000275SiC_2+0{,}0025 \cdot CO_2+$$
$$+2{,}4967CO; \qquad (108)$$

Для поиска условий, обеспечивающих более высокий переход Si в элементное состояние, нами было проведено моделирование в системе $BaO \cdot SiO_2$ с n=2, 3 и 4. Результаты моделирования приведены на рисунке 47, из которого следует, что, несмотря на увеличение «n» от 2 до 4, температура максимального перехода бария в элементное состояние уменьшается от 2400К (98,72% при n=2) до2200К (99,24% при n=4). На рисунке 48 приведена зависимость α_{Si} от температуры и «n», из которого следует, что несмотря на увеличение в системе углерода (от 2 до 4 молей), элементный кремний в системах отсутствует, а основными продуктами восстановления являются SiO и $SiC_к$. Причем максимум образования $SiC_к$ (95,49%) наблюдается при T=2200К и «n»=4, а SiO- при T=2400К и «n»=2 (98,92%). При уменьшении «n» до 1 степень взаимодействия $BaO \cdot SiO_2$ с углеродом не превысила 55% (от T=2600К – 52,21%, T=2400 – 50,09%, T=2300 – 28,32%). Поэтому эта система дальше не анализировалась. Уменьшить карбидообразование Si при восстановлении SiO_2 возможно за счет реакции: $2SiC+SiO_2=3Si+2CO$.



1-n=1; 2-n=2; 3-n=3; 4-n=4

Рисунок 47- Влияние температуры (Т) и числа молей углерода (n) в системе $BaO \cdot SiO_2$-4C на степень восстановления Ba (α) при давлении 0,101 МПа



А - распределение Si в SiC; Б - распределение Si в SiO

1-n=2; 2-n=3; 3-n=4

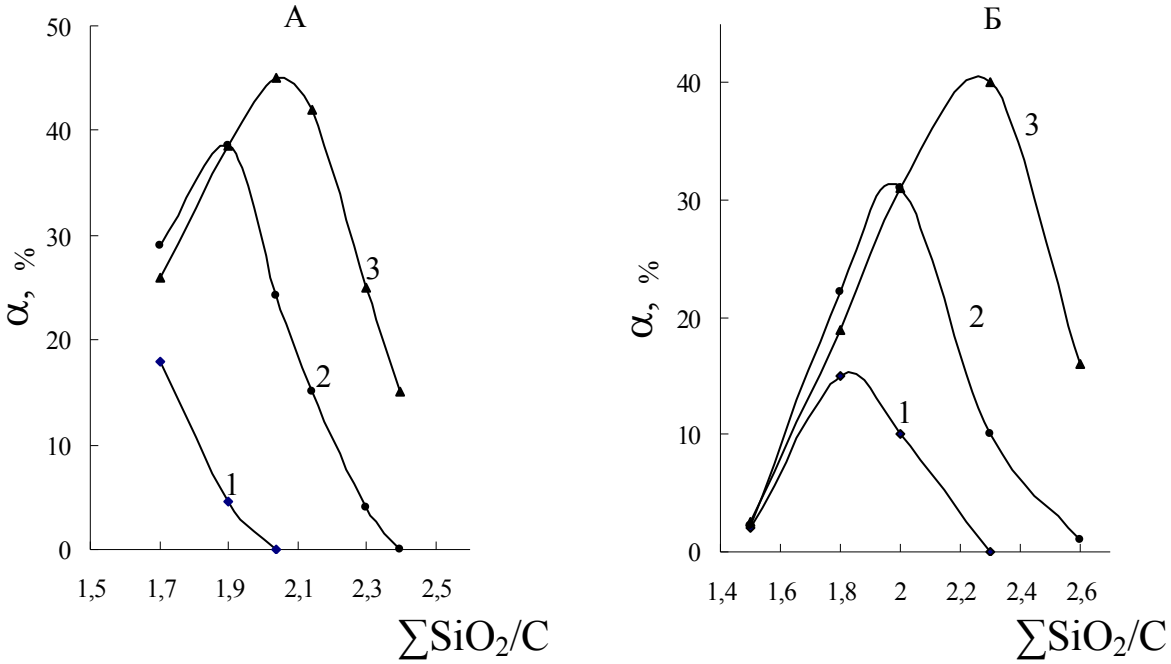
Рисунок 48- Влияние температуры (Т) и числа молей углерода (n) в системе $BaO \cdot SiO_2$-nC на степень восстановления Si (α) в SiC и SiO при давлении 0,101 МПа

Имея в виду значительный переход Si в SiC в системе $BaO \cdot SiO_2$ – 4C (от 95,19% до 88,19% в температурном интервале 2200-2600К), нами была исследована система $BaO \cdot SiO_2$–4C–$mSiO_2$ с изменением общего числа молей SiO_2 с учетом содержания 1 моль SiO_2 в $BaO \cdot SiO_2$ (т.е. $\sum SiO_2$=1+m) от 0,67 до 1,33.

Результаты исследований приведены на рисунке 49, из которого следует, что зависимость α_{Si} зависит от мольного соотношения $\sum SiO_2/C$. Максимум образования элементного Si (46,1%) отмечается при Т=2600К и соотношении $\sum SiO_2/C$=2.

При уменьшении Т до 1500К уменьшается α_{Si} до 38,07% и соотношение 7% $\sum SiO_2/C$, соответствующее этому максимуму до 1,85 уменьшается α_{Si} до 38,7% и соотношение $\sum SiO_2/C$ соответствующему этому максимуму до 1,85.

Экстремальная зависимость $\alpha_{Si}=f$(Т и $\sum SiO_2/C$) в системе $BaO \cdot SiO_2$–$mSiO_г$–nCO сохраняется при n=3 (рисунок 49) со смещением максимума α_{Si} в сторону большего значения отношения $\sum SiO_2/C$ и некоторым уменьшением максимального значения α_{Si}. Так, при Т=2600К максимум α_{Si} уменьшается от 46,11 до 42,23 со смещением $\sum SiO_2/C$ от 2 до 2,25.



А- n=4, Б- n=3

1-Т=2400К, 2-Т=2500К, 3-Т=2600К

Рисунок 49- Влияние температуры (Т) и мольного соотношения $\sum SiO_2/C$ в системе BaO –nC-$mSiO_2$ на степень восстановления Si(α) при давлении 0,101 мПа и n=4

Изменение содержания SiO_2 в системах $BaO{\cdot}SiO_2$–4C-$mSiO_2$ и $BaO{\cdot}SiO_2$–3C-$mSiO_2$ не сказывается на α_{Ba} при T≥2400К (оно остается во всех случаях > 98,0%). При меньшей температуре наблюдается некоторое улучшение восстановления Ba при уменьшении числа молей углерода от 4 до 3 (таблица 30).

Таблица 30 - Влияние мольного соотношения $\sum SiO_2/C$ в системе $BaO{\cdot}SiO_2$nCmSiO_2 на степень восстановления Ba при различномколичестве молей углерода (n) и T=2300К

Количество молей углерода	Мольное соотношение $\sum SiO_2/C$								
	1,5	1,21	1,8	1,85	2,0	2,18	2,25	2,40	2,57
3	14,55	28,4	35,26	37,90	47,12	54,31	59,34	68,32	21,76
4	4,32*	19,18	27,42	28,56	39,30	50,81	46,45	63,60	74,32*

*) Получена экстраполяцией

Таким образом, на основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- в системе $BaO{\cdot}SiO_2$–nC при при изменении n от 1 до 4 и в температурном интервале Ba полностью восстанавливается до элементного при T от 2200 до 2400, в то же время развитие восстановления Si не получает включая 2600К;
- основными продуктами восстановления являются $SiC_к$ и SiO;
- ввод в систему $BaO{\cdot}SiO_2$–nC оксида кремния (IV) позволяет довести степень восстановления Si до элементного до 46,11% при T=2600К;
- степень восстановления Si системе $BaO{\cdot}SiO_2$–nC-$mSiO_2$ носит экстремальный характер, значение и положение максимума зависит от температуры и мольного соотношения в системе $\sum SiO_2/C$;
- изменение мольного отношения $\sum SiO_2/C$ в системе $BaO{\cdot}SiO_2$–nC-$mSiO_2$ не сказывается на степени восстановления Ba при T≥2400К (она во всех случаях >98); при меньшей температуре увеличение $\sum SiO_2/C$ от 1,5 до 2,5% приводит к росту степени восстановления Ba, причем при увеличении числа молей углерода от 3 до 4 степень восстановления бария в области $\sum SiO_2/C$ от 1,5 ло 2,4 уменьшается, а при 2,57 возрастает.

3.9.3 Системы $CaO·SiO_2$-SiC, $CaO·SiO_2$-CaC_2

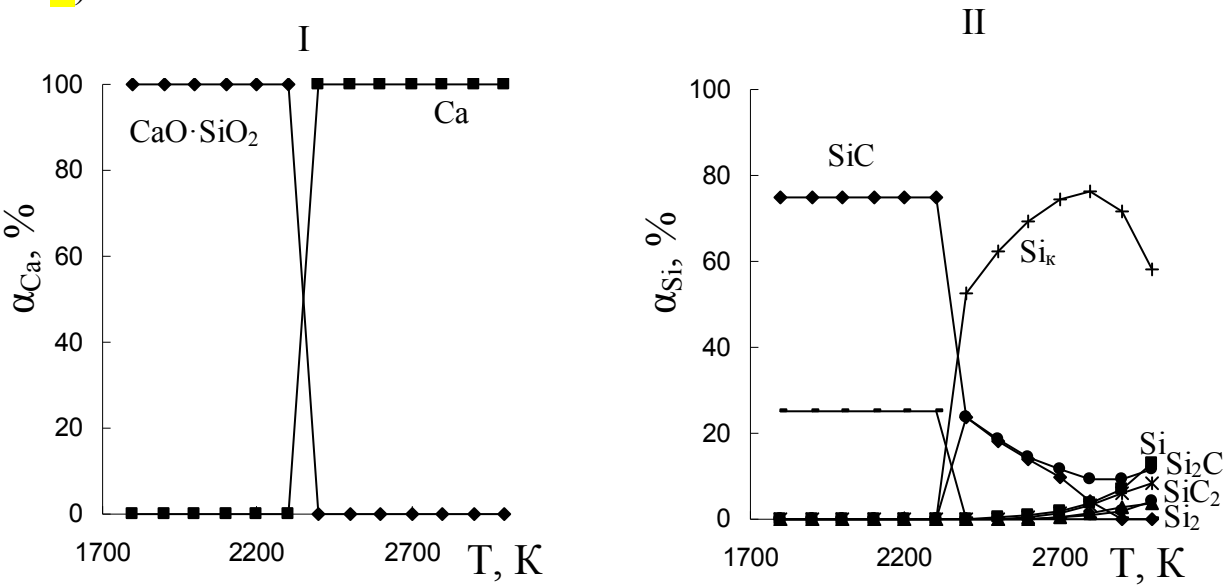
Базовые уравнения для рассматриваемых систем имеют вид:

$$CaO·SiO_2+3SiC=Ca+4Si+3CO \quad (109)$$
$$CaO·SiO_2+1{,}5CaC_2=2{,}5Ca+Si+3CO \quad (110)$$

В присутствии SiC образование элементного Ca наблюдается при T>2300K, Si - >2300K (рисунок 50). При T=2400K, например, взаимодействие протекает по схеме:

$$CaO·SiO_2+3SiC=Ca+2{,}108Si+0{,}944SiO+0{,}939SiC+2{,}0604CO \quad (111)$$

Максимум восстановления Si (80,24-80,62%) наблюдается в температурном интервале 2800-2900K (таблица 31, приложение Г).



I – Ca; II – Si

Рисунок 50 – Влияние температуры на степень распределения Ca и Si в системе $CaO·SiO_2$-SiC при P=0,1МПа

Таблица 31- Влияние температуры на степень восстановлениякремния из системы $CaO·SiO_2$-SiC при P=0,1МПа

T, K	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000
Общая степень образования, %	52,79	63,46	70,68	76,64	80,24	80,62	75,26
Образование $Si_к$, %	52,54	62,28	69,47	74,19	76,46	71,46	58,12
Образование $Si_г$, %	0,21	0,48	0,99	1,96	3,77	7,10	13,08
Образование $Si_{2г}$, %	0,04	0,10	0,22	0,49	1,01	2,06	4,06

При Т=2800К взаимодействие в системе описывается уравнением:

$$Ca+2,108Si+0,944SiO+0,939SiC+2,0604CO=Ca+3,064Si+$$
$$+0,3663SiO+0,1753SiC+2,634CO+0,02Si_2+0,0578SiC_2$$
$$+0,0679Si_2C \qquad (112)$$

В системе $CaO\cdot SiO_2$-$1,5CaC_2$ восстановление Са отмечается при Т>2200К, составляя ≈100% при Т=2600К. Кремний начинает восстанавливаться при Т>2300К (таблица 32).

Из сравнения данных, приведенных на рисунке 50 и в таблице 32, следует, что SiC более полно восстанавливает Са и Si из $CaO\cdot SiO_2$, в сравнении с CaC_2.

Таблица 32 – Влияние температуры на степень восстановления Са и Si в системе $CaO\cdot SiO_2$-CaC_2 при Р=0,1МПа

Степень образования, %	Т, К							
	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2900	3000
Ca	0,21	5,06	93,56	97,75	99,97	99,98	99,99	99,99
$CaO_к$	-	74,25	-	-	-	-	-	-
$CaC_{2к}$	51,96	20,68	6,39	2,22	-	-	-	-
$3CaO\cdot 2SiO_{2к}$	47,83	-	-	-	-	-	-	-
$3CaO\cdot 2SiO_{2к}$	79,7	-	-	-	-	-	-	-
$Si_к$	-	0,04	0,9	2,4	5,59	11,33	33,48	34,0
$SiC_к$	19,73	91,05	33,18	42,24	44,07	34,26	-	-
Si	-	0,02	0,10	1,05	1,23	1,81	4,10	9,21
Si_2	-	-	0,03	0,16	0,20	0,31	0,85	3,06
SiO	0,57	8,89	65,44	54,15	45,64	42,69	31,81	28,79
Si_2C	-	0,01	0,28	0,90	2,65	7,35	18,92	14,41
SiC_2	-	-	0,03	0,15	0,62	2,25	10,84	10,53

3.9.4 Системы $BaO\cdot SiO_2$-SiC и $BaO\cdot SiO_2$-CaC_2

Базовыми при рассмотрении систем являлись реакции:

$$BaO\cdot SiO_2+3SiC=Ba+4Si+3CO \qquad (113)$$
$$BaO\cdot SiO_2+1,5CaC_2=2,5Ba+Si+3CO+Si \qquad (114)$$

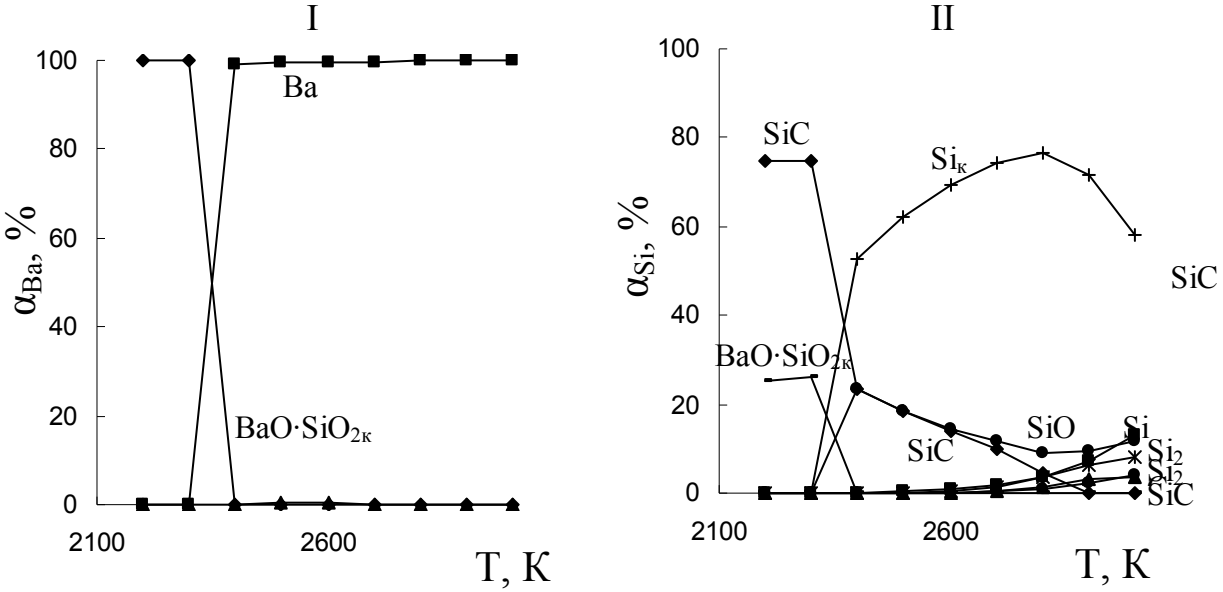
Из приложения Д и рисунка 51 следует, что в системе $BaO\cdot SiO_2$-SiC восстановление Ba и Si происходит одновременно при

T>2300К, достигая почти предельного для Ba значения (98,9%) при T=2400К и Si в конденсированное состояние на 76,5% при T=2800К. При T>2600К становится заметным переход кремния в газообразное состояние в виде Si, Si_2, Si_3.

Исходя из полученного распределения Si, Ba, C и O уравнение взаимодействия при T=2800К имеет вид:

$$BaO{\cdot}SiO_2+3SiC=0{,}9985Ba+0{,}0015BaO+3{,}2548Si+0{,}3664SiO+$$
$$+0{,}0576SiC+0{,}8796CO+0{,}0227Si_2C+0{,}0193SiC_2+0{,}0022Si_2 \quad (115)$$

В системе $BaO{\cdot}SiO_2$-CaC_2 восстановление Ba и Si начинается также одновременно при T>2300К, составляя 99,35% при T=2400К для Ba и 44,9% при 3000К для Si (таблица 33).



I – Ba; II – Si

Рисунок 51 – Влияние температуры на степень распределения Ba и Si в системе $BaO{\cdot}SiO_2$-SiC при P=0,1МПа

Таблица 33 – Влияние температуры на степень восстановления Ba и Si в системе $BaO{\cdot}SiO_2$-CaC_2

Степень восстановления, %	Температура, К								
	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000
Ba	-	-	99,35	99,59	99,74	99,89	99,91	99,92	99,92
$Si_к$	-	-	0,87	2,13	6,68	13,8	22,02	32,30	33,67
Si	-	-	0,1	0,18	0,50	1,6	2,4	4,6	8,08
Si_2	-	-	-	0,02	0,06	0,1	0,4	1,3	3,15

Взаимодействие в системе, например при 2800К, описывается уравнением:

$$BaO\cdot SiO_2+1{,}5CaC_2=0{,}9989Ba+0{,}0011BaO+Ca+0{,}2442Si+$$
$$+0{,}359SiO+0{,}2294SiC+2{,}644CO+0{,}0815SiC_2+0{,}0461Si_2C+$$
$$+0{,}0013Si_3 \qquad (116)$$

Из сопоставления рисунка 51 и таблицы 30 следует, что на полное восстановление Ba из $BaO\cdot SiO_2$ тип восстановителя (SiC или CaC_2) не играет определяющей роли. Ba обоими восстановителями формируется в виде элементного при Т=2400К. В присутствии SiC восстановление Si из системы происходит более полно, чем при CaC_2.

3.9.5 Системы $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$ –C (SiC, CaC_2)

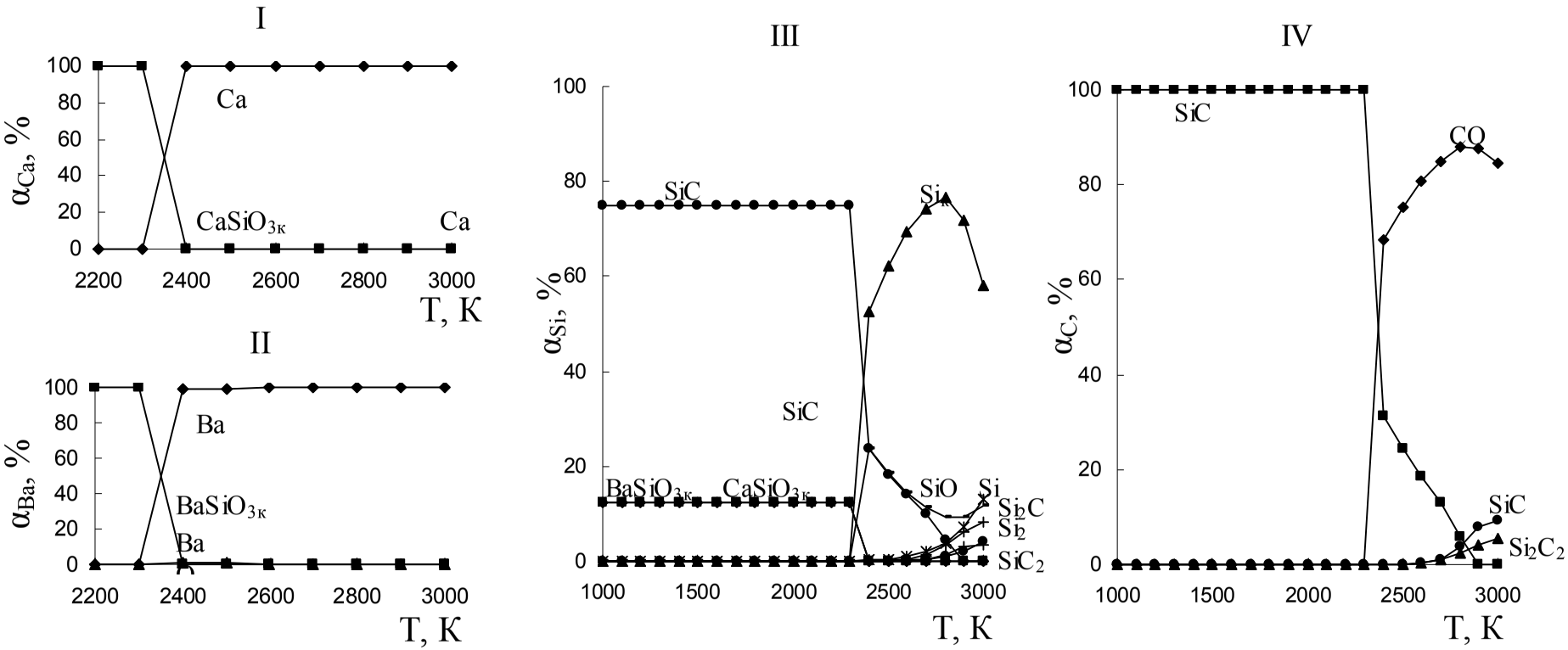
Базовыми для рассматриваемой системы являлись реакции:

$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+6C=Ba+Ca+2Si+6CO \qquad (117)$$
$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+6SiC=Ba+Ca+8Si+6CO \qquad (118)$$
$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+3CaC_2=Ba+4Ca+2Si+6CO \qquad (119)$$

В системе $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$–C барий начинает восстанавливаться при Т>2100К, Si - Т>2300К, и Ca - Т>2200К (таблица 34). Степень восстановления Ba и Ca >99% отмечается при Т>2400К. Кремний восстанавливается только до 40,44% (Т=3000К).

Таблица 34 – Влияние температуры на степень образования элементных Ba, Ca и Si в системе $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$ –C при Р=0,1МПа

Элемент	Температура, К								
	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800	2900	3000
Ba	9,63	84,6	99,1	99,4	99,7	99,8	99,9	99,9	99,9
Ca	8,67	69,0	100	100	100	100	100	100	100
$Si_к$	0,01	0,14	0,65	1,68	4,1	9,21	23,28	28,7	28,8
$Si_г$	-	-	0,01	0,02	0,06	0,23	1,13	2,87	10,1
Si_2	-	-	-	-	0,02	0,05	0,32	0,83	2,33
∑Si	0,01	0,14	0,66	1,70	4,18	9,51	24,74	32,43	40,14



I – Ca; II – Ba; III – Si; IV - C

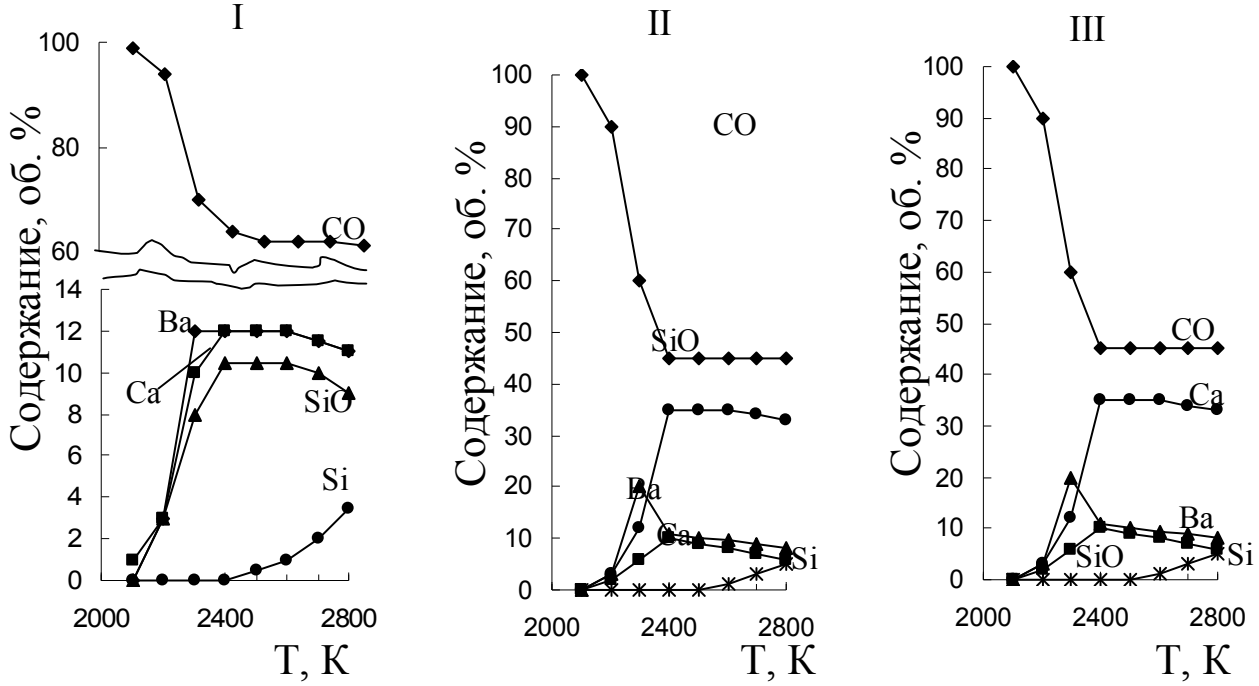
Рисунок 52 – Влияние температуры на поведение Ca, Ba, Si и C в системе $BaO \cdot SiO_2$-$CaO \cdot SiO_2$ -SiC при P=0,1МПа

Восстановление Ca характеризуется образованием карбида кальция в температурном интервале 2100-2700К (со степенью образования CaC_2=90,7% при Т=2200К). Неполное восстановление кремния связано с формированием в системе SiC и SiO. Так, при Т=2500К степень перехода Si в SiC составила 48,59%, в SiO – 48,91%. При Т=2700К взаимодействие описывается уравнением:

$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+6C=Ba+Ca+0{,}1888Si+5{,}1096CO+0{,}8887SiO+$$
$$+0{,}7682SiC+0{,}032SiC_2+0{,}01866Si_2C+0{,}1096Si_2C \qquad (120)$$

Основными компонентами газовой фазы являются CO, Ba, Ca, SiO, Si (рисунок 52).

В системе $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$–SiC влияние температуры на распределение элементов приведено на рисунке 53, из которого



I – система $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$ –C ; II – система $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$ – SiC; I
II – система $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$ –CaC_2

Рисунок 53 – Влияние температуры на содержание компонентов в газовой фазе систем $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$ –C (SiC, CaC_2) при Р=0,1МПа

следует, что Ba и Ca восстанавливаются в системе при Т>2300К, достигая максимума при Т=2400К. Кремний в системе восстанавливается при Т>2300К. Максимум восстановления

(80,92-81,26%) Si отмечается при Т=2800-2900К. Взаимодействие в рассматриваемой системе, например при Т=2700К, описывается уравнением:

$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+6SiC=0{,}9978Ba+0{,}0022BaO+Ca+6{,}1164Si+$$
$$+5{,}0856CO+0{,}9208SiO+0{,}7915SiC+0{,}0314SiC_2+0{,}1337Si_2C+$$
$$+0{,}0194Si_2 \qquad (121)$$

Состав газовой фазы системы приведен на рисунке 52, из которого следует, что основными компонентами газовой фазы при Т=2700К являются CO, Ba, Ca, SiO, Si.

В системе $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$–CaC_2 восстановление Ba и Ca начинается при Т>2200К, а Si - Т>2300К (таблица 35), причем максимум перехода кремния в восстановленное состояние ($\sum Si$, Si_2) отмечается при Т=3000К. Взаимодействие в системе, например при Т=2700К, описывается следующим химическим уравнением:

$$BaO\cdot SiO_2+CaO\cdot SiO_2+6CaC_2=Ba+Ca+0{,}2526Si+10{,}296CO+$$
$$+0{,}854SiO+0{,}684SiC+0{,}045SiC_2+0{,}1471Si_2C+0{,}0494Si_2 \qquad (122)$$

Таблица 35– Влияние температуры на степень распределения элементов в системе $BaO\cdot SiO_2$-$CaO\cdot SiO_2$–CaC_2 при Р=0,1МПа

Элемент, соединение			Температура, К								
	1000	1600	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700
$Ba_г$	50,09	50,09	100	100	100	99,35	0	0	0	0	0
$BaO_г$	0	0	0	0	0	0	1,06	0,68	0,4	0,26	0,16
$BaO_к$	49,91	49,91	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$BaSiO_{3к}$	0	0	0	0	0	0,642	98,96	99,32	99,60	99,74	99,84
Ca	0	0	0	0	0	0,145	14,91	96,95	99,97	99,98	99,98
$CaO_к$	100	100	75,01	0	0	0	68,23	0	0	0	0
$CaC_{2к}$	0	0	24,99	67,85	67,85	3,02	0	0	0	0	0
$3CaO\cdot 2SiO_{2к}$	0	0	0	32,15	32,15	30,01	0	0	0	0	0
$SiC_к$	74,94	74,94	49,97	7,14	7,14	9,99	84,55	43,29	47,89	44,04	34,20
$Si_к$	0	0	0	0	0	0	0,1	0,93	2,3	5,59	12,32
$Si_г$	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,02	0,07	0,31
Si_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0,03	0,1
SiC_2	0	0	0	0	0	0	0,001	0,03	0,16	0,62	2,25
Si_2C	0	0	0	0	0	0	0,21	0,27	0,86	2,65	7,36
SiO	0	0	0	0	0	0	15,33	55,46	48,7	46,78	42,74
$BaSiO_{3к}$	25,06	25,06	50,03	50,03	50,03	49,71	0	0	0	0	0
$3CaO\cdot 2SiO_{2к}$	0	0	0	42,83	42,83	42,83	0	0	0	0	0

Состав газовой фазы системы при 2700К приведен на рисунке 53, из которого следует, что основными компонентами в газовой фазе являются: CO, Ba, Ca, SiO, Si.

3.10 Восстановление редкоземельных элементов из оксидов

В соответствии с [188] в фосфогипсе содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) составляет 0,3-0,4%. В ИМиО была выполнена работа по определению состава РЗЭ в фосфогипсе. Было установлено, что РЗЭ состоят из 43,48-52 % Ce; 14-16% Nd; 24-27% La; 4-6% Pr; 2,3-2,5% Sm; 1,1-1,3% Gd; 0,1-0,2% Eu. РЗЭ по химическому сродству к кислороду превосходят кремний и алюминий [189] (т.к. кальций растворяется в стали в незначительных количествах [0,012-0,018%]) и раскислительная способность у них больше, чем у кальция. Кроме того, РЗЭ в стали, способствуют появлению модифицирующего эффекта: резко повышается вязкость, коррозионная стойкость, жаропрочность [190]. Для определения поведения РЗЭ при электроплавке фосфогипса нами проведено исследование восстановления оксидов РЗЭ углеродом в температурном интервале 1800-2800°С в интервале давлений 0,001-0,1МПа. Исследования проводили по методике опубликованной в [171].

На примере La нами установлено, что фосфаты РЗЭ в присутствии углерода способны восстанавливаться до оксидов и элементарного состояния (таблица 36). Однако наиболее предпочтительно образование из $La_2(SO_4)_3$ оксида La_2O_3. По температуре начала восстановления ($T_н$) продукты восстановления $La_2(SO_4)_3$ образуют ряд: La_2O(1422,2К)>LaO>La>La_2O_2>LaO_2 >La_2O_3(785,7К). Поэтому нами первоначально была проверена возможность образования элементных Nd, Ce и La из систем Me_2O_3–C. Результаты исследований приведены на рисунке 54, из которого следует, что при давлении 0,1МПа восстановление металлов начинается (по температуре 1%-го образования) в температурном интервале 2620 (La) – 2710 (Ce) К. Причем, по мере развития процесса (при увеличении температуры) становится заметен переход металлов в газообразное состояние, особенно для неодима и в меньшей мере для - церия. Уменьшение давления до 0,001 МПа позволяет

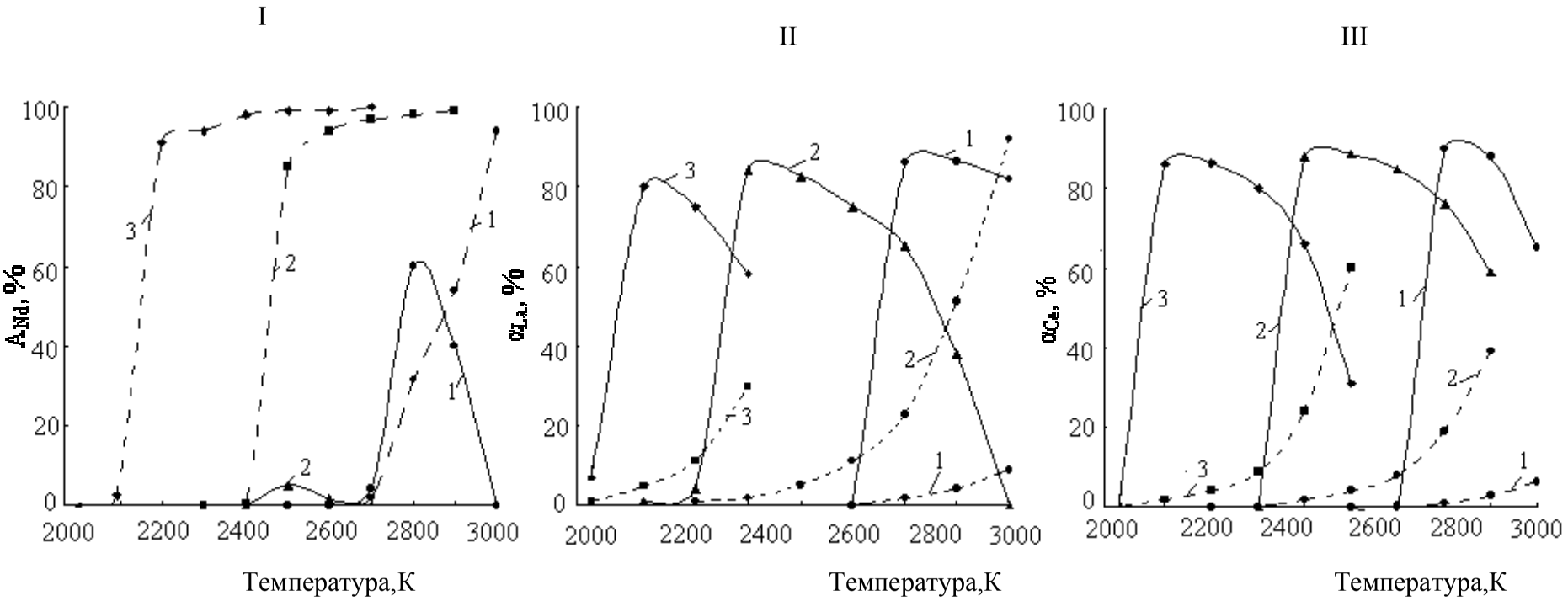
извлечь в элементное (конденсированное) состояние до 80,7% La (при Т=2300) и 87,1% Ce при Т=2200К. Затем нами определялось влияние температуры на степень восстановления (α) РЗЭ, взятых в равных мольных количествах в соответствии с реакцией:

$Ce_2O_3+La_2O_3+Nd_2O_3+Pr_2O_3+12C=2Ce+2La+2Nd+2Pr+12CO$ (123)

Таблица 36- Влияние температуры на ΔG_T^o восстановления углеродом из $La_2(SO_4)_3$ оксидов и элементарного La

№ реакции	Реакции	$T_н$,К*	Температура, К									
			773	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673
78	$La_2(SO_4)_3+4C=$ $=2LaO+3SO_2+4CO$	1386,4						193,8	23,0	-147,9	-318,9	-490,0
79	$La_2(SO_4)_3+4C=$ $=La_2O_2+3SO_2+4CO$	1290,9					181,8	27,8	-126,4	-280,6	-435,0	-589,6
80	$La_2(SO_4)_3+2C=$ $=2LaO_2+3SO_2+2CO$	1191,2			306,8	166,5	25,9	-114,9	-255,9	-397,1		
81	$La_2(SO_4)_3+5C=$ $=2La_2O+3SO_2+5CO$	1422,2					428,1	256,3	84,5	-87,3	-259,2	-431,2
82	$La_2(SO_4)_3+3C=$ $=2La_2O_3+3SO_2+3CO$	785,7	15,5	-104,1	-224,3	-345,0	-464,3	-584,2				
83	$La_2(SO_4)_3+6C=$ $=2La+3SO_2+6CO$	1370,3				524,4	349,4	172,9	-3,9	-181,0	-358,3	-535,8
*)-$T_н$, К-температура начала восстановления												

На рисунке 55 приведена информация о влиянии температуры, давления на восстановление РЗЭ, из которого следует, что при Р=0,1МПа восстановление всех РЗЭ начинается при Т>2500К (Ce-2500,5К, Nd-2500,6К, La-2500,8 и Pr-2502,6К). Заметное восстановление металлов становится при Т=2700К (Ce-76,18%, Nd-74,58%, La-63,22%, Pr-17,08%). При этой температуре основное количество восстановленных металлов (кроме Nd) находится в конденсированном состоянии: Ce-72,65%, La-52,06%, Pr-17,08%, Nd-10,12%. При увеличении температуры до 3000К степень восстановления РЗЭ возрастает, составляя 92,48% по Nd, 76,28% - Pr, 74,49%-Ce, 61,96% -La. При этом весь восстановленный Nb(92,48%), Pr (74,49%), основная часть La (37,49%) и некоторая Ce (30,31%) находятся в газообразном состоянии. При Т>2750К неполное восстановление РЗЭ объясняется образованием в системах оксидов РЗЭ(II) - CeO,LaO, NdO и PrO, которые и сдерживают процесс.



1-P=0,1МПа, 2-P=0,01МПа, 3-P=0,001МПа
(-)-РЗЭ $_{конденсированный}$; (---)-РЗЭ $_{газообразный}$

Рисунок 54- Влияние температуры и давления на степень перехода РЗЭ в элементное состояние I- Nd в в системе Nd_2O_3-3C , II- La в в системе La_2O_3-3C , III- Ce в в системе Ce_2O_3-3C

Об этом свидетельствует, полученное химическое уравнение:

$Ce_2O_3 + La_2O_3 + Nd_2O_3 + Pr_2O_3 + 12\,C = 1{,}348Ce_к + 0{,}1512Ce_г + 0{,}1512CeO + 1{,}041La_K + 0{,}14La_г + 1{,}0477LaO + 0{,}034LaO_2 + l{,}539Nd_к + +0{,}461NdO + 0{,}6678Pr_к + 0{,}5522Pr_г + 0{,}78PrO + 8{,}092CO + 3{,}907C$ (124)

Из рисунка 55 следует, что в температурном интервале 2700-3000К не происходит заметного изменения восстановления Се и La (а Рг - в температурном интервале 2700-2900К), что связано с отсутствием условий в системе для восстановления металлов из LaO, CeO и PrO (таблица 37). При уменьшении давления до 0,001 МПа начало процесса восстановления перемещается в область более низких температур: Nd-2150,4К; Се-2150,8К; Рг-2151К и La-2151,2К. При Т=2200К ряд изменения степени восстановления для РЗЭ имеет вид: Nd > Ce > Pr > La.

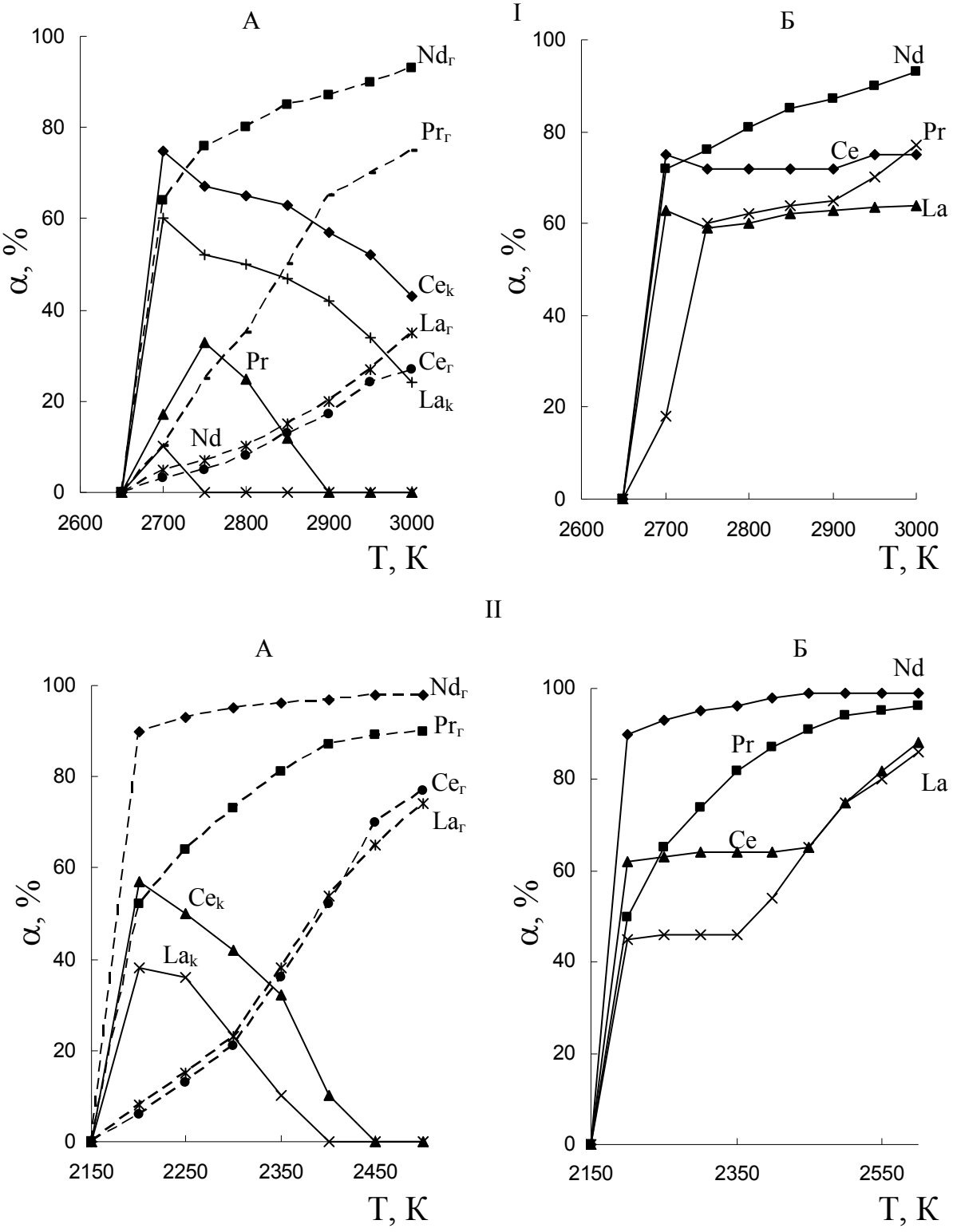
Таблица 37- Влияние температуры на степень образования ($\alpha_{обр}$) оксидов РЗЭ (II) при Р=0,1 МПа

($\alpha_{обр}$),%	Температура, К						
	2700	2750	2800	2850	2900	2950	3000
CeO	23,18	26,85	26,50	26,15	25,83	25,67	25,49
LaO	34,03	38,43	38,02	37,59	37,19	37,25	36,82
PrO	33,52	39,57	38,09	37,18	35,45	29,70	23,71

Причем Nd и Се полностью формируются в газообразном состоянии, а La и Рг - преимущественно в конденсированном (соответственно 38,0 и 55,15%). При Т>2450К все РЗЭ восстановленные до элементарного состояния переходят в газообразное.

Оксиды РЗЭ, несмотря на некоторую близость физико-химических свойств, обладают различной термодинамической прочностью. Так, $\Delta G_{1000}°$ для Nd_2O_3 = -351 ккал, Ce_2O_3 = -358,8 ккал и La_2O_3 = -360,5 ккал. Поэтому в смеси РЗЭ с углеродом возможно не только углетермическое восстановление, но и металлотермическое (за счет образующихся металлов). Если внутреннее металлотермическое восстановление в смеси РЗЭ имеет место, тогда влияние температуры на восстановление оксидов РЗЭ в смеси должно отличаться от индивидуального.

Сопоставление результатов, приведенных на рисунках 55 и рисунках 56 свидетельствуют о том, что при давлении 0,1 МПа в



I – P=0,1МПа, II – P=0,001МПа

А – восстановление раздельно в газообразное и конденсированное состояние,

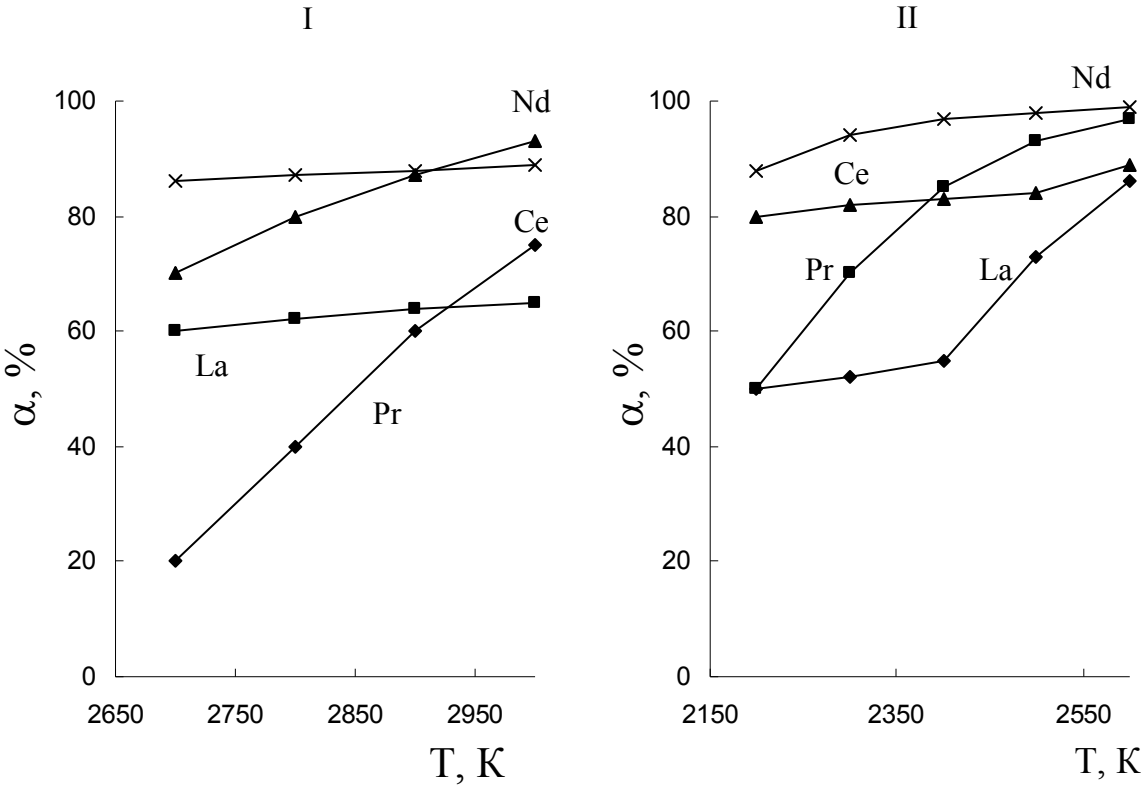
Б – суммарное восстановление в газообразное и конденсированное состояние

(—) – конденсированное состояние, (---) –газообразное состояние

Рисунок 55 – Влияние температуры и давления на степень восстановления (α) РЗЭ из системы Ce_2O_3-La_2O_3-Nd_2O_3-Pr_2O_3-C

температурном интервале 2750- 3000К индивидуальное восстановление РЗЭ проходит более полно, чем в смеси. Т.е. восстановление РЗЭ в смеси происходит не обособленно, а с взаимным влиянием. В результате чего восстановление Ce, La, Pr заметно уменьшается в температурном интервале 2700-3000К (Р=0,1МПа), а Nd- в температурном интервале 2700-2900К [140]. Причиной этому является образование в смеси Ce_2O_3-La_2O_3-Nd_2O_3-Pr_2O_3-С трудновосстанавливаемых оксидов РЗЭ (II). Так восстановление La углеродом из LaO возможно (по величине $\Delta G_T°$) при Т>3093К, Nd- 2866К, Рг - 3026К, Ce - 3046К.

На рисунке 56 нами приведена информация о восстановлении РЗЭ в реальном соотношении между ними в фосфогипсе: Ce-50%, La-25%, Nd-15%, Pr-5%, при давлении 0,1МПа и 0,001МПа, из которого следует, что характер восстановления металлов из реальной смеси оксидов РЗЭ отличается от восстановления РЗЭ из смеси, содержащей по 1 молю каждого оксида. В частности, более полно восстанавливаются Ce и La (при Р=0,001МПа).



I – Р=0,1МПа, II – Р=0,001МПа

Рисунок 56 – Влияние температуры и давления на общую степень восстановления металлов (α) РЗЭ из реальной смеси оксидов РЗЭ

Такое поведение РЗЭ объясняется, очевидно, возможностью существования в системе сопряженных реакций, восстановительным агентом которых являются элементные РЗЭ. Например, для прогнозируемой реакции $2Ce+Nd_2O_3=NdO+Nd+2CeO$ температура (при P=0,001МПа) следующим образом влияет на степень образования CeO:

T, К	2350	2400	2500	2600
α_{CeO}, %	43,8	65,7	96,7	96,8

При этом в системе отсутствует Nd_2O_3 и Nd представлен в виде элементного и NdO:

T, К	2350	2400	2500	2600
α Nd	73,1	61,9	46,7	46,4
α NdO	26,9	38,1	53,3	53,6

В соответствии с [191] РЗЭ образуют с углеродом карбиды. Представляет интерес сопоставления вероятности образования элементных РЗЭ и их карбидов из систем РЗЭ-С. Из таблицы 38 следует, что из оксидов РЗЭ начало восстановления металлов до элементного состояния происходит в температурном интервале 2708-2827К. При этом по способности восстанавливаться до элементного состояния (по температуре начала процесса-$T_н$) металлы образуют ряд Nd>La>Ce. Из таблицы 38 видно, что карбиды начинают формироваться в температурной области 1645-2348К, т.е. при гораздо меньшей температуре (особенно NdC_2) в сравнении с восстановлением до металлов.

Таблица 38- Влияние температуры на ΔG_T^o восстановления редкоземельных элементов до элементного состояния и карбидов при P= 0,101МПа

Элемент	Реакция	№ Реакции	ΔG_T^o, кДж/моль оксида									$T_н$,К
			1573К	1673К	2073К	2173К	2273К	2373К	2673К	2773К	2873К	
La	$La_2O_3+3C=2La+3CO$	85	+597,7	+543,9	+330,8	+278	+223,6	+173,4	+18,0	33,3	-84,0	2708
	$La_2O_3+7C=2LaC_2+3CO$	86	+348,0	+286,3	+38,9	-22,9	-84,7	-146,5	-332,0	-393,3	-455,6	2136
Ce	$Ce_2O_3+3C=2Ce+3CO$	87	+618,2	+565	+359,5	+309	+259,1	+209,0	+67,8	+23,8	-19,9	2828
	$Ce_2O_3+7C=2CeC_2+3CO$	88	+459,9	+401,9	+166,3	+106,3	+45,8	-15,1	-194,4	-252,9	-311,9	2348
Nd	$Nd_2O_3+3C=2Nd+3CO$	89	+614,8	+560,2	346,2	+293	+240,1	+188,0	+30,0	-22,1	-77,9	2771
	$Nd_2O_3+7C=2NdC_2+3CO$	90	+59,0	-22,2	-345,6	-426,2	-306,6	-587,5	-827,5	-907,5	-987,8	1645

В составе шихтовых компонентов электроплавки фосфогипса на карбид кальция присутствует SiO_2 (в фосфогипсе-6-12%, в коксе-4-6%). Поэтому представляет интерес получении силицидов РЗЭ при переработке фосфогипса. В таблице 39 приведена информация о возможности получения силицида церия (наиболее трудновосстанавливаемого металла) из Ce_2O_3. Из таблицы 39 следует, что из шихты, содержащей Ce_2O_3 образование $CeSi_2$ возможно при T>2034К (P=0,101МПа). Из карбида церия его силицид может быть получен уже при T>1845К. Однако при T>1362К вероятность образования $CeSi_2$ из Ce_2O_3 и из CeC_2 характеризуется одинаковой степенью вероятности.

Таблица 39- Влияние температуры на ΔG_T^o получения $CeSi_2$ из Ce_2O_3

№ Реа-ции	Реакция	ΔG_T^o, кДж/моль силицида					
		1773К	1873К	1973К	2073К	2173К	2373К
91	$Ce_2O_3+ SiO_2+11C= =2CeSi_2+11CO$	+216,1	+124,9	+38,5	-62,5	-145,5	-323,2
92	$2CeC_2+SiO_2+2C= =CeSi_2+4CO$	+44,3	-17,8	-79,4	-139,6	-198,9	-315,6

Силициды РЗЭ довольно полно переходят в ферросплав [192]. Поэтому следует ожидать, что при электроплавке фосфогипса РЗЭ будут переходить в ферросплав.

На основании выполненной работы можно сделать следующие выводы:

-совместное восстановление РЗЭ из смеси оксидов CeO, LaO, NdO и PrOуглеродом начинается при T=2500К; уменьшение давления от 0,1 до 0,001МПа способствует переводу начала процесса до 2151К;

-восстановление РЗЭ из смеси оксидов происходит менее полно, чем индивидуальное восстановление Ce, La, Nd и Pr углеродом из оксидов в связи с развитием побочного образования (по смежным реакциям) трудновосстанавливаемых монооксидов РЗЭ;

-значительное (>80 %) образование элементных РЗЭ из смеси их оксидов (III) с углеродом наблюдается при

P=0,001МПа и T=2600К (при этом уменьшение степени восстановления происходит в ряду Nd>Pr>Ce>La;

-при взаимодействии оксидов РЗЭ (La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3) с углеродом наиболее предпочтительно образование их карбидов, которые в присутствии SiO_2 образуют силициды;

-из шихты для плавки фосфогипса на карбид кальция наибольшей вероятностью характеризуется прямое образование силицидов ($РЗЭSi_2$) [193].

4 Кинетические закономерности разложения фосфогипса и получения карбида кальция

Подготовительной (перед электроплавкой) операцией переработки фосфогипса является разложение его с получением CaO. В разделе лриведена информация о равновесных методах получения CaO. Для определения кинетических закономерностей разложения фосфогипса нами проведены исследования с системами, содержащими восстановитель и ZnS.

4.1 Разложение фосфогипса в присутствии углеродсодержащего восстановителя

Разложение фосфогипса исследовано комбинированным восстановителем (кокс, «Шубаркульский уголь»). Шубаркульский уголь был выбран в виду большого содержания в нем большого количества летучих, (содержащих H_2, CH_4 и азота) в присутствии которых разложение $CaSO_4$ происходит более полно (рисунки 13, 16, 24) В опытах использовали фосфогипс Таразского филиала ТОО «Казфосфат», «Минеральные удобрения», содержащего после сушки при T=550-600^oC в течение 60 минут 32,5%- CaO; 46,5%- SO_3; 10,3%-SiO_2, 2,2%-P_2O_5; 0,8%-$Fe_{общ.}$; 0,3%-Al_2O_3; 0,2%- MgO; 0,2%-F; 0,4%-R_2O_3; 3,6%-H_2O. Состав кокса и угля Шубаркульского месторождения (фракция 2-5 мм) приведен в таблице 40.

Таблица 40- Состав восстановителей.

Восстановитель	Содержание компонентов, %									
	C	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	H_2O	S	Лету-чие	Про-чие
Кокс	85,0	4,1	1,3	3,0	0,2	1,3	1,7	1,6	1,4	0,4
Шубаркульский уголь	57,1	3,5	0,2	1,0	0,03	0,3	5,3	0,3	32,2	0,07

Количество комбинированного восстановителя с соотношением 1:1 составило 120% от теоретически необходимого для осуществления реакции

$$2CaSO_4 + C = 2CaO + 2SO_2 + CO \qquad (125)$$

Обжиг фосфогипса проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 57. Фосфогипс и кокс (с

соотношением 1:1) после смешения загружались в алундовый тигель, который помещался в прокаленную электрическую печь (прогретую до определенной температуры) и выдерживали в печи необходимое время. Для создания нейтральной атмосферы в зоне реакции, в реакционное пространство подавали азот. После опыта тигель извлекали из печи и определяли на содержание CaO по методике [194].

На рисунке 58 приведена информация о разложении $CaSO_4$ в температурном интервале 900-1200°С, из которого следует, что высокая степень разложения фосфогипса (>90%) можно достичь при τ>80 мин. (Т=1100°С) и >35 мин. (Т=1200°С). При температуре 900°С за 140 мин. степень разложения фосфогипса составила только 40,2%. Обработка экспериментальных данных проводилась при помощи уравнения:

$$\alpha = 1 - \exp[-k \cdot \tau^n], \qquad (126)$$

в котором: α – степень протекания процесса, доли 1;
τ – продолжительность процесса, мин.;
n и k –эмпирические коэффициенты.

Применимость уравнения (126) к изучаемому процессу приведены на рисунке 58. Параметры «n» и «k» для разложения фосфогипса имеют значения (таблица 41).

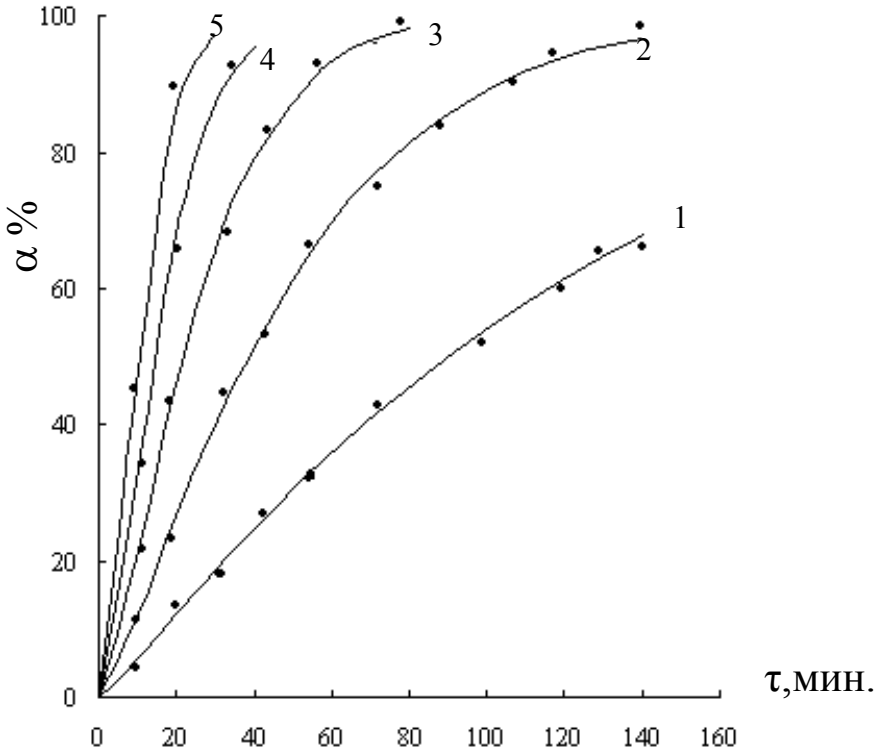
Таблица 41- Параметры «n» и «k»

Параметры	Т,К				
	1273	1323	1373	1423	1473
n	1,11	1,23	1,35	1,47	1,59
k	$4{,}67\cdot10^{-3}$	$7{,}68\cdot10^{-3}$	$10{,}68\cdot10^{-3}$	$13{,}68\cdot10^{-3}$	$16{,}68\cdot10^{-3}$

На изменение параметров «n» и «k» влияет температура (рисунок 59). При этом зависимости n= f (T) и k = f (T) имеют вид:

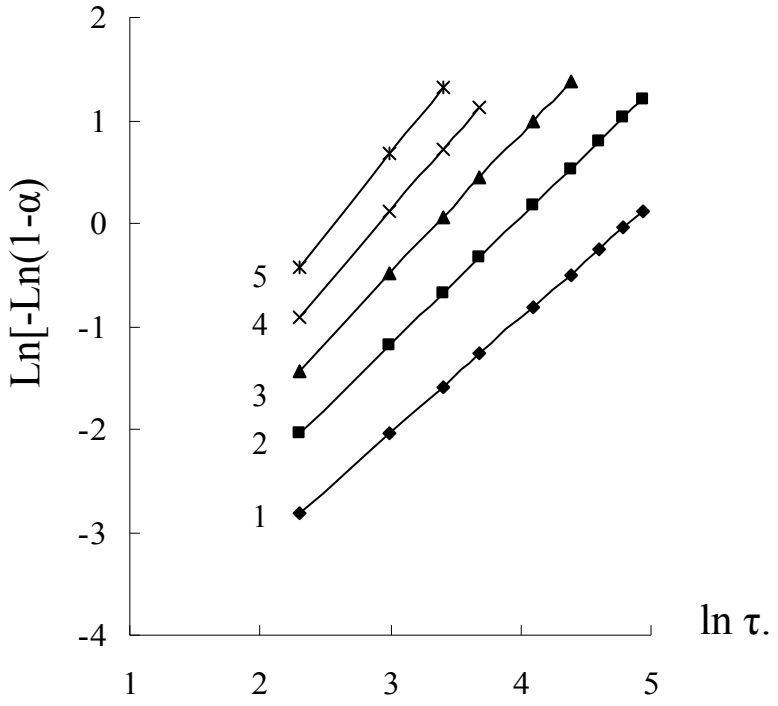
$$n = 2{,}4\cdot10^{-3}\cdot T - 1{,}9443 ; \qquad (127)$$

$$k = 6{,}5\cdot10^{-5}\cdot T - 0{,}0717 ; \qquad (128)$$



точки-эксперимент, линии- по уравнению
1-1273К; 2-1323К; 3-1373К; 4-1473К; 5-1473К

Рисунок 58- Влияние температуры и продолжительности опытов на степень разложения фосфогипса в присутствии кокса и угля



1-1273К; 2-1323К; 3-1373К; 4-1473К; 5-1473К

Рисунок 59- Зависимость ln[-ln(1-α)] – f(1-)

Подставляя зависимости n= f (T) и k = f (T) в выражение (126) получим обобщенное уравнение α = f (T, τ),

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(6{,}5\cdot 10^{-5}\cdot T - 0{,}0717)\cdot \tau^{(2{,}4\cdot 10\text{-}3\cdot T - 1{,}9443)}\right]. \qquad (129)$$

Скорость процесса (V) определяется дифференцированием уравнения, т.е. из выражения:

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = n\cdot k^{1/n}[-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}](1-\alpha) \qquad (130)$$

При этом получено следующее уравнение для скорости:

$$V = (2{,}4\cdot 10^{-3}\cdot T - 1{,}9443)\cdot(6{,}5\cdot 10^{-5}\cdot T - 0{,}0717)^{1-1/(2{,}4\cdot 10^{-3}T-1{,}9443)}\cdot$$
$$\cdot[-\ln(1-\alpha)^{1-1/(2{,}4\cdot 10^{-3}\cdot T-1{,}9443)}](1-\alpha). \qquad (131)$$

«Кажущуюся» энергию активации ($E_{каж.}$) определяли из зависимости $lgV_{(50)}$=f(T) [195]. Для степени протекания реакции =50%$E_{каж.}$ Составила 234 кДж/моль. Следовательно можно предположить, что разложение фосфогипса на уровне 50% формирования CaO протекает в кинетическом режиме. Для подтверждения этого предположения нами проведен расчет динамического критерия Пилинга-Бедворса ($к_{П\text{-}Б(дин)}$) [195, 196] , учитывающего влияние степени протекания процесса на состояние оболочки продукта, покрывающего исходный материал. Расчет проводился по формуле:

$$k_{П-Б(дин)} = \gamma\frac{(M_{прод}/d_{прод})\cdot\alpha}{(M_{исх}/d_{исх})(1-\alpha)} \qquad (132)$$

где: γ-отношение стехиометрических коэффициентов продукта к исходному веществу;

$M_{прод.}$и $M_{исх.}$- молекулярная масса продукта и исходного вещества;

$d_{прод.}$ и $d_{исх.}$ – плотность продукта и исходного вещества;

α – степень протекания процесса, доли от 1.

В соответствии с [196] условием отсутствия плотной оболочки продукта на исходном веществе (по величине $K_{П-Б}$) является выражение:

$$1 \leq K_{П-Б} \geq 2,5,$$

а присутствие ее при условии:

$$2,5 < K_{П-Б} > 1$$

В фосфогипсе кроме $CaSO_4$ присутствует и 6-17% SiO_2 (в нашем случае 11%). Поэтому образование CaO возможно не только посредством взаимодействия $CaSO_4$ с комбинированным восстановителем, но и также по реакции:

$$2CaSO_4 + 2\ SiO_2 + C = 2(CaO \cdot SiO_2) + 2SO_2 + CO\ . \quad (133)$$

В этом случае необходимо определить обобщенный $K_{n\text{-}Б(дин)}$, на основании реакций (125) и (133)
Для реакции (133)

$$K_{П-Б(дин)} = \frac{2(M_{CaO} / d_{CaO})}{2(M_{CaSO_4} / d_{CaSO_4})} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{56/3,77}{136/2,99} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} = 0,32\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (134)$$

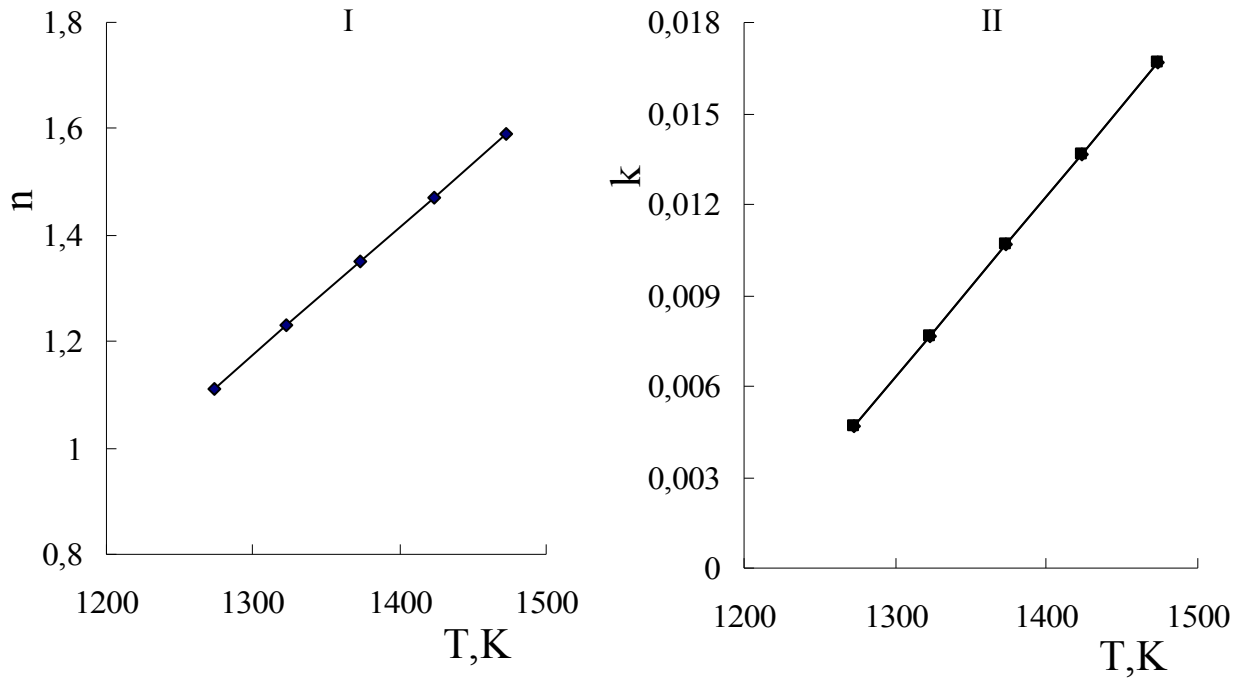
Для реакции (124)

$$K_{П-Б(дин)} = \frac{2(M_{CaSiO_3} / d_{CaSi\,O_3})}{2(M_{CaSO_4} / d_{CaSO_4})} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{116/2,9}{136/2,99} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} = 0,88\frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (135)$$

Полученные по выражениям значения динамических критериев Пилинга-Бедворса приведены в таблице 42 и рисунке 60.

Таблица 42-Влияние степени протекания реакции (по CaO) на $K_{n\text{-}Б(дин)}$ реакций (125) (133)

Реакция	Степень протекания реакции, %						
	20	40	50	60	70	80	90
$2CaSO_4+C=$ $=2CaO+2SO_2+CO_2$	0,08	0,21	0,32	0,43	0,75	1,28	2,08
$2CaSO_4+2SiO_2+C=$ $=2(CaO \cdot SiO_2)+SO_2+CO$	0,22	0,58	0,88	1,32	2,05	3,52	7,92



I-n=f (T); II-k = f (T)

Рисунок 60- Зависимость n=f (T), k = f (T)

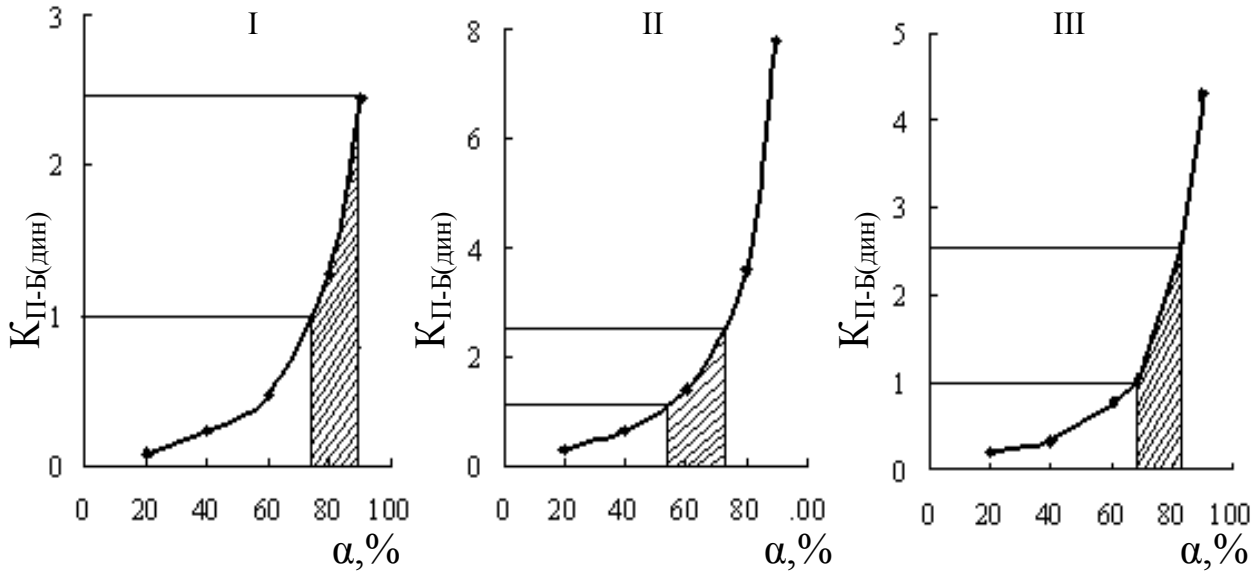
Значения обобщенного динамического критерия Пилинга-Бедворса $K_{n\text{-Б(дин)}}$ с учетом того, что разложение фосфогипса по реакции (124) протекает на 70% $CaSO_4$, а по реакции (48) -30% имеют значения:

α, %	20	40	60	70	80	90
$K_{n\text{-Б(дин)}}$	0,12	0,32	0,73	1,11	1,95	4,38

Из рисунка 61 следует, что в отсутствии SiO_2 плотная оболочка может быть сформирована при 89% < α > 76% , в присутствии SiO_2 - 75 < α > 54, а для реального фосфогипса - 81< α > 68. Следовательно имеется полное соответствие между высоким значением $E_{каж.}$ и параметром $K_{n\text{-Б(дин)}}$=0,52, свидетельствующее о протекании процесса в кинетическом режиме.

Из сопоставления полученного значения $E_{каж.}$ с $E_{каж.}$ (234 кДж/моль) взаимодействия в системе $CaSO_4$-C (315кДж/моль) [197] следует, что разложение фосфогипса характеризуется меньшей $E_{каж.}$, что объясняется наличием в фосфогипсе оксидов кремния (IV), облегчающих разложение $CaSO_4$ вследствие реакции:

$$CaSO_4+SiO_2+C=CaO\cdot SiO_2+CO+SO_2 \quad . \qquad (136)$$



I-система $CaSO_4$-C; II- система $CaSO_4$ - SiO_2-C; III-система фосфогипс-восстановитель

Заштрихованная область – область возможного образования плотной оболочки

Рисунок 61- Влияние степени образования CaO на $К_{П-Б(дин)}$

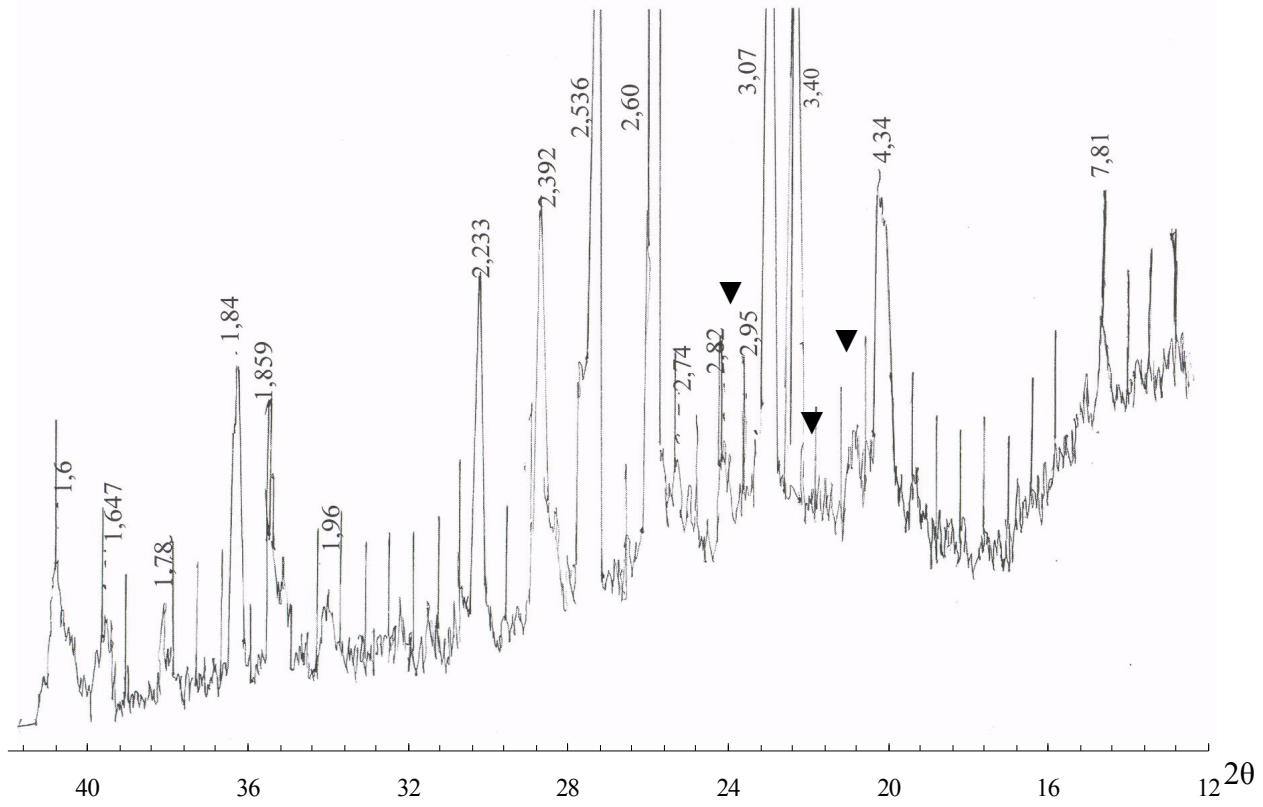


Рисунок 62- Рентгенограмма продукта реакции
$CaSO_4+SiO_2+C=CaO·SiO_2+CO + SO_2$

На рисунке 62 представлена рентгенограмма шлака, полученного в результате прокаливания фосфогипса при T=1000°C. На рентгенограмме видны фазы $CaSiO_3$, подтверждающие протекание реакции (136).

4.2 Разложение фосфогипса в присутствии сульфида цинка и углеродсодержащего восстановителя

Для определения влияния сульфида Zn (II) на степень разложения $CaSO_4$ фосфогипса была проведена серия исследований, результаты которых приведены в таблице 43.

Таблица 43- Степень разложения фосфогипса в присутствии ZnS при T=1273K

Система	Продолжительность, мин.				
	20	40	60	80	100
Фосфогипс- ZnS*	6,8	24,8	36,7	47,0	57,3
Фосфогипс- ZnS-восст.**	20,8	30,6	41,3	49,6	60,7
Фосфогипс- ZnS-восст.***	14,6	28,4	40,5	50,8	66,8

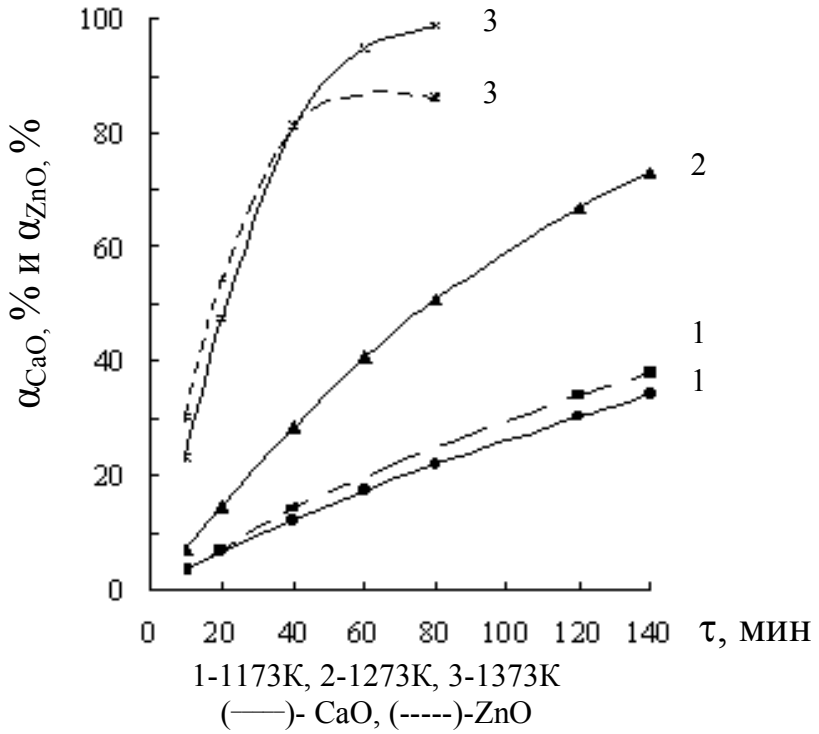
*- количество ZnS составляло 110% от теоретически необходимого для протекания реакции $3CaSO_4+ZnS=3CaO+ZnO+4SO_2$, **- количество ZnS и кокса составляло 120% от теоретически необходимого для протекания реакции: $3CaSO_4+ZnS+C=Zn+3CaO+4SO_2+CO$, ***- количество восстановителя и ZnS составляло 120% от стехиометрии для осуществления реакции $4CaSO_4+ZnS+C=4CaO+ZnO+5SO_2+CO$ (л)

Исходя из полученных результатов наиболее полно $CaSO_4$ фосфогипса разлагается в системе фосфогипс-ZnS-восстановитель когда соблюдаются условия протекания реакции (36). Влияние температуры и продолжительности нагрева на степень образования CaO из системы фосфогипс-ZnS-восстановитель (на основе реакции 36) приведено на рисунке 63, из которого следует, что довольно полно (>90%) разложение $CaSO_4$ фосфогипса происходит при T=1373K и τ>50 минут. (Подобный показатель разложения фосфогипса наблюдается и при T=1323K и τ>65-70 минут).

Применимость уравнения (58) к изучаемому процессу показана на рисунке 64. полученные величины коэффициентов «n» и «k» имеют следующие значения:

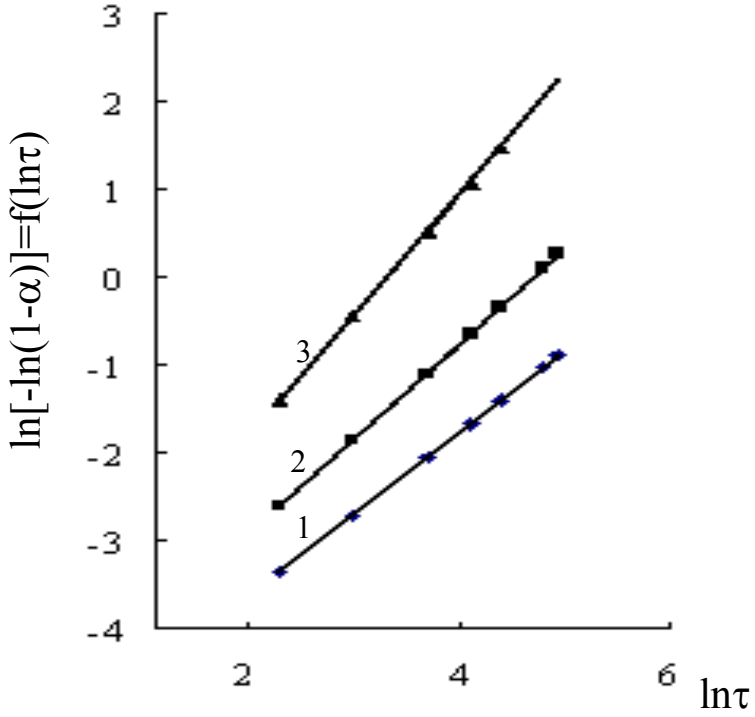
T=1173K	n=0,937	k=0,0041
T=1273K	n=1,087	k=0,0061
T=1373K	n=1,387	k=0,010

Влияние температуры на коэффициенты «n» и «k» приведено на рисунке 65.



1-1173К, 2-1273К, 3-1373К
(——)- CaO, (-----)-ZnO

Рисунок 63- Влияние температуры и продолжительности опытов на степень образования CaO и ZnO из фосфогипса в присутствии ZnS и восстановителя (кокс+уголь)



1-1173К, 2-1273К, 3-1373К

Рисунок 64- Зависимости ln[-ln(1-α)]=f(lnτ) при образовании CaO

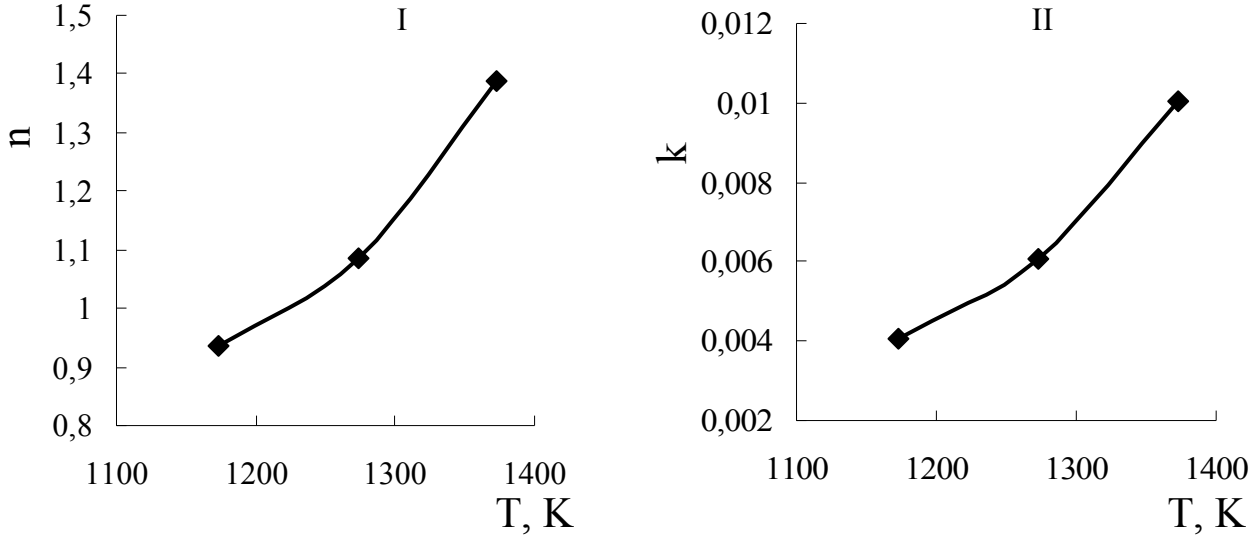


Рисунок 65- Зависимости n=f(T), k=f(T) при образовании CaO

Уравнения зависимостей n=f(T) и k=f(T) имеют вид:

$$n=9{,}25\cdot10^{-2}\cdot\exp[2\cdot10^{-3}\cdot T] \quad (137)$$

$$k=2\cdot10^{-5}\cdot\exp[4{,}5\cdot10^{-3}\cdot T] \quad (138)$$

Используя уравнения (137, 138) получены следующие уравнения изменения степени и скорости разложения фосфогипса:

$$\alpha=1-\exp[-(2\cdot10^{-5}\cdot\exp[4{,}5\cdot10^{-3}\cdot T])\cdot\tau^{(9{,}25\cdot10^{-2}\cdot\exp(2\cdot10^{-3}\cdot T))}] \quad (139)$$

$$V=\frac{da}{dt}=9{,}25\cdot10^{-2}\cdot\exp[2\cdot10^{-3}\cdot T]\cdot(2\cdot10^{-5}\cdot\exp[4{,}5\cdot10^{-3}\cdot T])^{1/(9{,}25\cdot10^{-2}\cdot\exp[2\cdot10^{-3}\cdot T])}\cdot$$
$$\cdot[-\ln(1-\alpha)^{1-1/(9{,}25\cdot10^{-2}\cdot\exp[2\cdot10^{-3}\cdot T])}]\cdot(1-\alpha) \quad (140)$$

$E_{каж.}$ разложения фосфогипса, определенная из зависимости lgV=f(1/T) для скорости (V), соответствующей 50% степени разложения составила 189 кДж/моль. То есть процесс протекает в кинетическом режиме.

Необходимо отметить, что при T=1373K в течение 60 минут степень образования ZnO составила 84,6% (рисунок 63). Остальная часть Zn (15,4%) восстановилась до элементного и вместе с некоторой частью сульфидного Zn перешла в газовую фазу.

4.3 Кинетика совместного формирования ферросплава и карбида кальция из фосфогипса

Опыты по получению карбида кальция проводили в печи Таммана с нагревом шихты в графитовых тиглях (h=10 см, d=5см). Масса шихты составляла 100 грамм. Температуру в печи измеряли при помощи вольфрам- рениевой термопары ($T_{вр}$), помещенной в область печи Таммана, не превышающей 1973К. Истинная температура в графитовом тигле ($T_г$) определялась по калибровочному графику $T_т=f(T_{вр})$, который строился при помощи одновременных замеров температуры оптическим пирометром «Проминь» и вольфрам- рениевой термопарой. После проведения опытов тигель охлаждался и размалывался. Содержание CaC_2 в образующемся продукте определялось по стандартной методике, по количеству образующегося ацетилена [194], а содержание Si и Fe в ферросплаве при посредством методики описанной в [198]. В опытах использовалась шихта, содержащая 40% известняка, 20% фосфогипса, 32% угля и 8% кокса.

В исходных компонентах (известь, фосфогипс, кокс, уголь) присутствуют железо, кремний, которые (в соответствии с практикой получения карбида кальция [199]) являются основными не менее 93-94% составляющими ферросплава.

На рисунке 66 приведена информация о возможном переходе Fe и Si (>70%) переходят в ферросплав, при Т=22173К и $\tau \geq 18$ мин. и при Т=2173К и $\tau \geq 52$ мин.

Коэффициенты трансформации кинетических кривых в соответствии с [200] составляют величины:

$\alpha_{об}$,%	40	50	60
2073К	0,5	1,0	2,0
2173К	0,44	1,0	2,11
2273К	0,39	1,0	1,86

При этом $E_{каж}$ определенные из зависимостей $lgV=f(1/T)$ для $\alpha_{об}$,%=40% составляет 315 кДж/моль, для $\alpha_{об}$,%=50% составляет 313 кДж/моль и для $\alpha_{об}$,%=60% - 305 кДж/моль. Несмотря на тенденцию уменьшения $E_{каж}$, процесс, очевидно, протекает в кинетическом режиме.

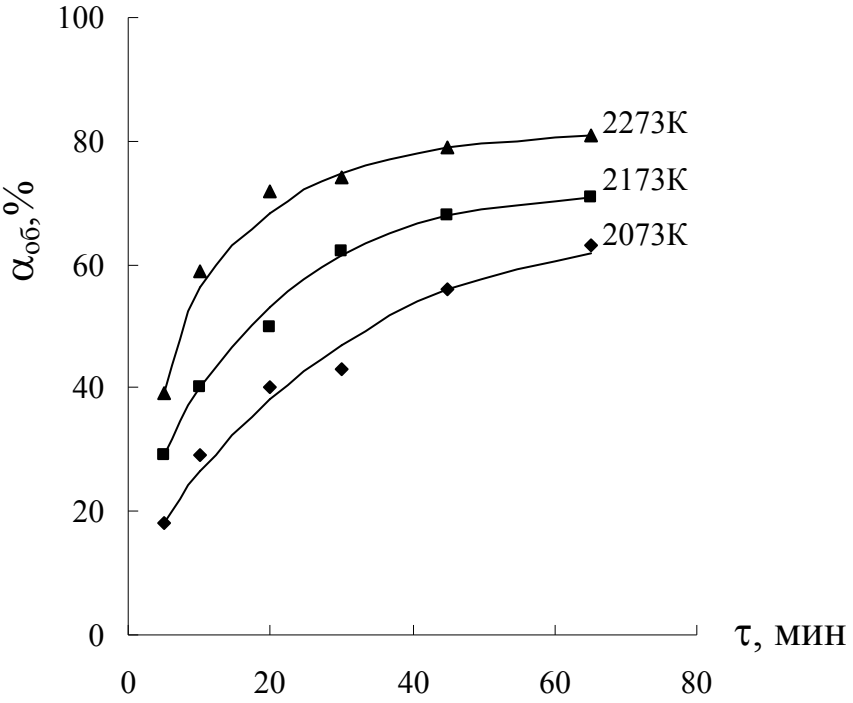


Рисунок 66- Влияние температуры и продолжительности опытов на суммарный переход Si и Fe в ферросплав ($\alpha_{об}$)

Зависимость $E_{каж}=f(\alpha_{об})$ представлена на рисунке 67. Уравнение описывающее эту зависимость имеет вид:

$$E_{каж} = 336 - 0{,}5\cdot[Fe+Si] \qquad (141)$$

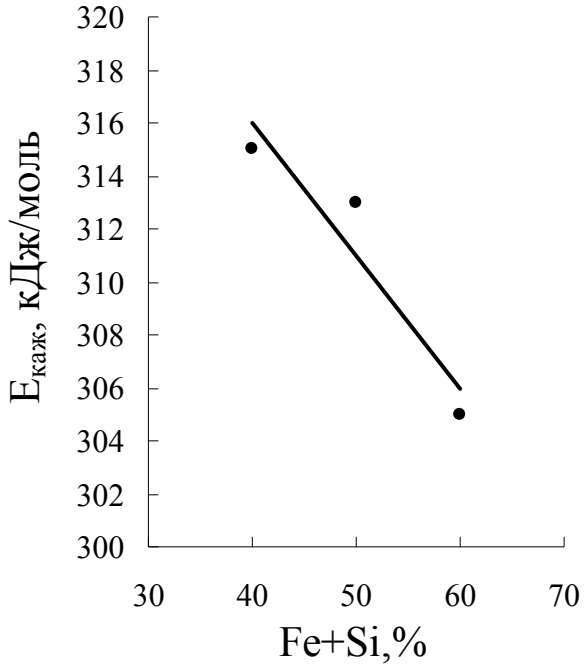


Рисунок 67- Влияние степени восстановления Si на кажущуюся энергию активации ($E_{каж}$)

Период зарождения образования ферросплава из фосфогипса протекает в кинетическом режиме и характеризуется $E_{каж}$=336 кДж/моль и по мере развития процесса до уровня 60% на него оказывают влияние диффузионные явления с уменьшением $E_{каж}$ до 305 кДж/моль [201].

На рисунке 68 приведена информация о влиянии температуры на степень образования (α) карбида кальция, из которого следует, что при температуре 2000°С и τ= 30 мин. и при Т=2173К и τ=45мин. зависимость имеет максимум, который связан с разложением карбида кальция [199]. Очевидно, такой-же максимум имеется и при Т=2073К, однако он находится за продолжительностью 65 мин. Для анализа полученных результатов использовали области кривых (рисунок 68), обозначенных АБ(2073К), СД (2173К), ИК (2273К). Обработка экспериментальных данных проводилась уравнением [202]. На рисунке 69 показана применимость уравнения к изучаемому процессу.

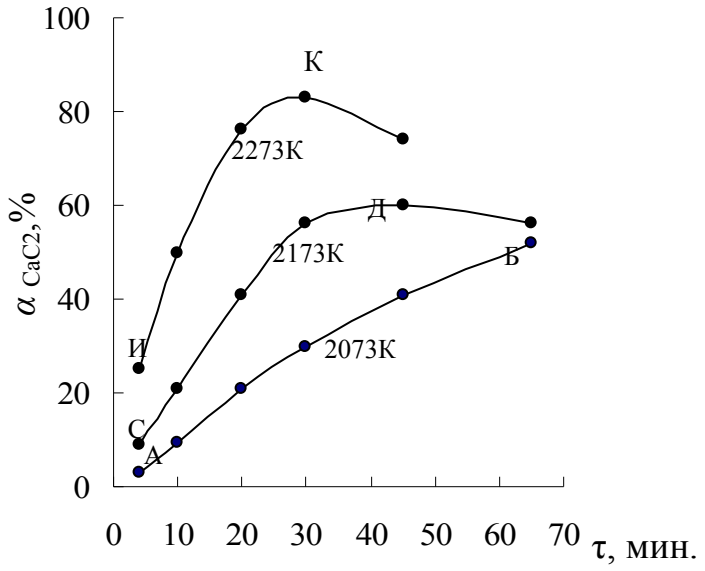
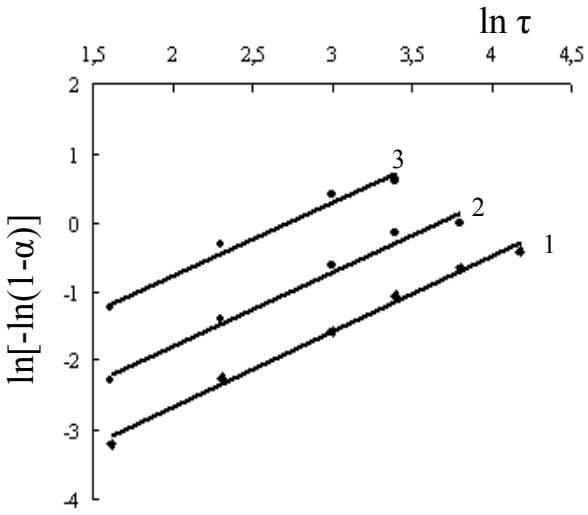


Рисунок 68- Влияние температуры и продолжительности опытов на степень образования карбида кальция из шихты, содержащей известняк и фосфогипс

Получены следующие значения параметров «n» и «k»:

1800°С	n=1,0905	k=0,00759
1900°С	n=1,0667	k=0,01979
2000°С	n=1,0497	k=0,0576



1-2073К, 2-2173К, 3-2273К

Рисунок 69- Применимость уравнения $\alpha = 1-\exp(-k\cdot\tau^{n})$ к процессу получения карбида кальция

На рисунке 70 показано влияние температуры на «n» и «k». При этом получены следующие зависимости:

$$n = 25{,}81\cdot T^{-0{,}4144}; \quad (142)$$

$$k = 6\cdot 10^{-12}\cdot \exp^{0{,}0101\cdot T}. \quad (143)$$

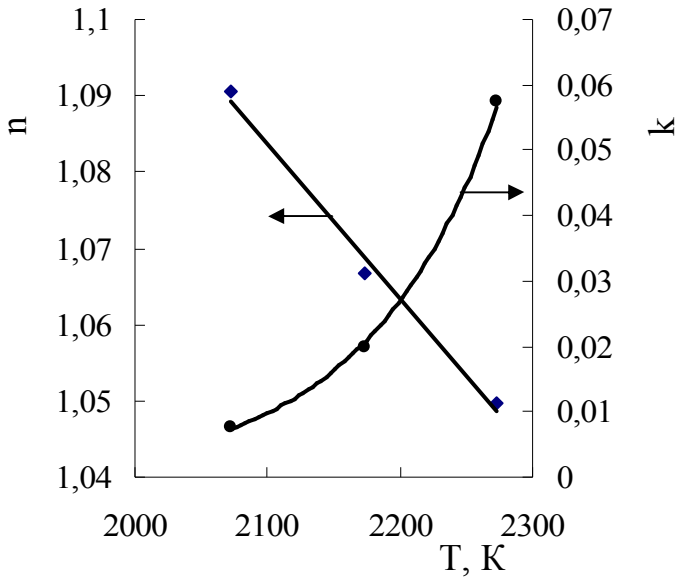


Рисунок 70- Влияние температуры на коэффициент "n" и "k"

Подставляя уравнение 142 и 143 в уравнение 4.4 определили обобщенное уравнение *f*(T и τ);

$$\alpha_{CaC_2} = 1 - \exp[-(6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp^{0,0101 \cdot T}) \cdot \tau^{(25,81 \cdot T^{-0.4144}}] \quad .(144)$$

Затем по формуле (4.5):

$$V = \frac{d\alpha}{d\tau} = n \cdot k^{1/n} \cdot [-\ln(1-\alpha)^{1-1/n}] \cdot (1-\alpha) \qquad (145)$$

определили обобщенное уравнение скорости карбидообразования (доли/мин):

$$V = (25,81 \cdot T^{-0,4144}) \cdot (6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp^{0,0101T})^{\frac{1}{(25,81 \cdot T^{-0,4144})}} \cdot \{-[\ln(1-\alpha)^{(1-\frac{1}{25,81 \cdot T^{-0,4144}})}]\} \cdot (1-\alpha) \quad (146)$$

Для определения «кажущейся» энергии активации ($E_{каж.}$) использовали зависимость $lgV=f(1/T)$ при фиксированных значениях α_{CaC2}=0,3; 0,4; и 0,5 (т.е. при 30, 40 и 50 %) степени образования карбида кальция. Такой подход к определению $E_{каж.}$ был обоснован в работах [203, 204]. Параметры скорости процесса для различных уровней α_{CaC2} приведены в таблице 44.

Таблица 44- Параметры скорости образования карбида кальция при различных значениях α_{CaC2} и температуры

α_{CaC2} доли от 1	V, доли/мин		
	2073К	2173К	2273К
0,3	0,007982	0,017702	0,046106
0,4	0,007049	0,015518	0,040198
0,5	0,006025	0,013181	0,033986

Получены следующие значения $E_{каж.}$:

для α_{CaC2} = 0,30 (30%) $E_{каж}$ = 345,2 кДж/моль (147)

для α_{CaC2} = 0,40 (40%) $E_{каж}$ = 340,7 кДж/моль (148)

для α_{CaC2} = 0,50 (50%) $E_{каж}$ = 338,6 кДж/моль (149)

Между $E_{каж}$ и α_{CaC2} (доли единицы) имеется зависимость (рисунок 71).

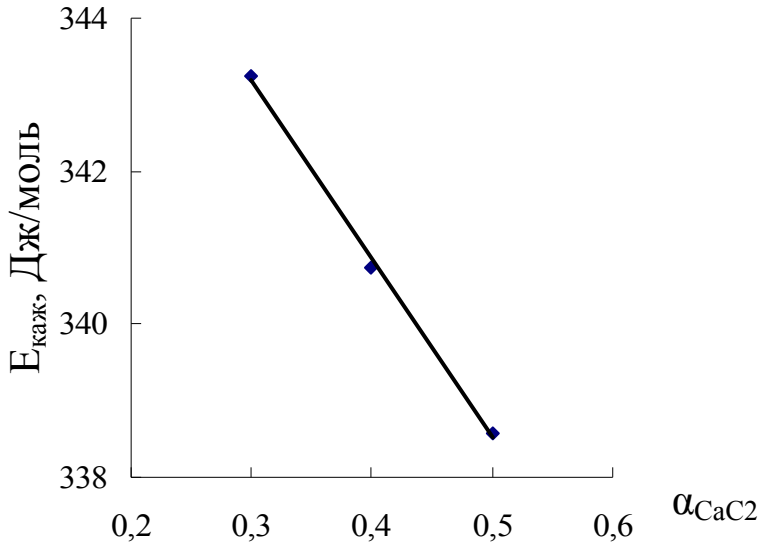


Рисунок 71- Влияние степени образования CaC_2 (α_{CaC2}) на ($E_{каж}$)

Математическая связь влияния степени образования CaC_2 из фосфогипса (α_{CaC2}) на кажущуюся энергию активации имеет вид:

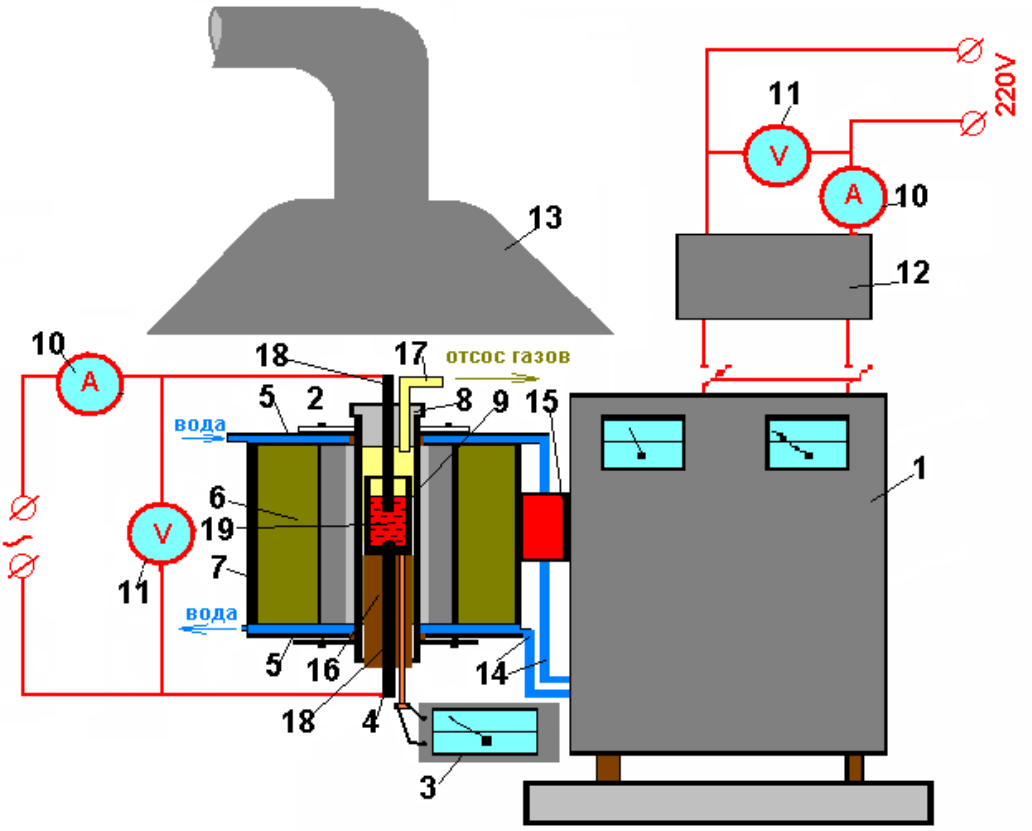
$$E_{каж} = 350{,}17\text{-}23{,}201 \cdot \alpha_{CaC2} \quad . \qquad (150)$$

Исходя из полученных данных можно предположить, что период зарождения образования CaC_2 (при $\alpha_{CaC2} \rightarrow 0$) составит 350,17 кДж/моль. По мере развития процесса на него оказывают влияние диффузионные процессы, однако наиболее замедленной стадией остается (до α=50%) собственно карбидообразование [205].

5 Электрофизические особенности ванны карбидной печи

Несмотря на достаточное число работ по распределению мощности, выделяемой в карбидной печи [206] и определению в частности, что 40,2% [207] мощности выделяется в дуговом разряде, вопрос о возможности горения дуги в ванне, вмещающей расплав карбида кальция до настоящего времени не исследован. В настоящей работе приведены результаты исследований по определению условий существования электрической дуги между графитовым электродом и расплавом карбида кальция (при условии погружения электрода в расплав карбида кальция).

Исследования проводили на лабораторной установке (рисунок 57), в которой в качестве нагревательной печи служила печь Таммана.



1-трансформатор, 2-графитовая труба-нагреватель,3-миливольтметр, 4-термопара, 5-верхняя и нижняя крышки с водяным охлаждением, 6-изоляция, 7-кожух, 8-пробка, 9-графитовый тигель с шихтой, 10-амперметр, 11-вольтметр, 12-терристорное устройство, 13-вытяжной зонт, 14- шланги для водяного охлаждения,15-медная шина, 16-поставка из огнеупорного материала, 17- кварцевая трубка, 18-электроды для замера проводимости расплава, 19- карбидный расплав.

Рисунок 57- Схема лабораторной установки

В опытах использовали карбид кальция полученного из фосфогипса, содержащего основного вещества 80% и имеющего $T_{пл}$=1836^{o}C [208].

Графитовый тигель с карбидом кальция нагревали в печи до необходимой температуры 1900^{o}C. Затем в него на различную глубину погружали графитовый электрод диаметром 0,8см. Глубина погружения электрода в расплав определялась по линейке. Момент зажигания дуги определялся по осциллограмме напряжения, подаваемого на промежуток графитовый электрод-дно тигля (через графитовый тигель). Напряжения зажигания устойчивой дуги определялись при условии когда напряжение зажигания было равно напряжению гашения дуги при увеличении силы тока. При проведении исследований высота расплава оставалась постоянной и равной 8 см. Диаметр тигля составлял 4,5 см. Температура расплава контролировалась вольфрам- рениевой термопарой. Осциллограммы снимались осциллографом марки С1-81. На рисунке 72 приведено влияние погружения электрода в расплав карбида кальция на напряжение зажигания (*Uз*) и напряжения устойчивого горения дуги (*Uд*), из которого следует, что зависимости имеют экстремальный характер, с максимумом при *h*=2см для *Uз*=39В и *Uд*=58В. При этом зависимости $Uз=f(h_{эл}/d_{эл})$ и $Uд=f(h_{эл}/d_{эл})$ описываются выражениями:

$$Uз = 23+ 3,05(h_{эл}/d_{эл}) + 17,93(h_{эл}/d_{эл})^2-14,47(h_{эл}/d_{эл})^3 + +4,60(h_{эл}/d_{эл})^4 - 0,67(h_{эл}/d_{эл})^5+0,04(h_{эл}/d_{эл})^6 \quad (151)$$

$$Uд = 43-31,53(h_{эл}/d_{эл}) +56,7(h_{эл}/d_{эл})^2 - 30,88(h_{эл}/d_{эл})^3 + +7,81(h_{эл}/d_{эл})^4 - 0,96(h_{эл}/d_{эл})^5 +0,05(h_{эл}/d_{эл})^6 \quad (152)$$

Влияние $h_{эл}/d_{эл}$ на ток зажигания (при устойчивом горении дуги) приведены на рисунке 73. Возрастающий характер этой зависимости имеет вид:

$$Iд= 72,85\cdot(h_{эл}/d_{эл})^{0,56} \quad (153)$$

Наиболее полно отражением электрофизических процессов являются вольт-амперные характеристики (U-I) промежутка электрод-под. На рисунке 74 приведены *U-I* характеристики

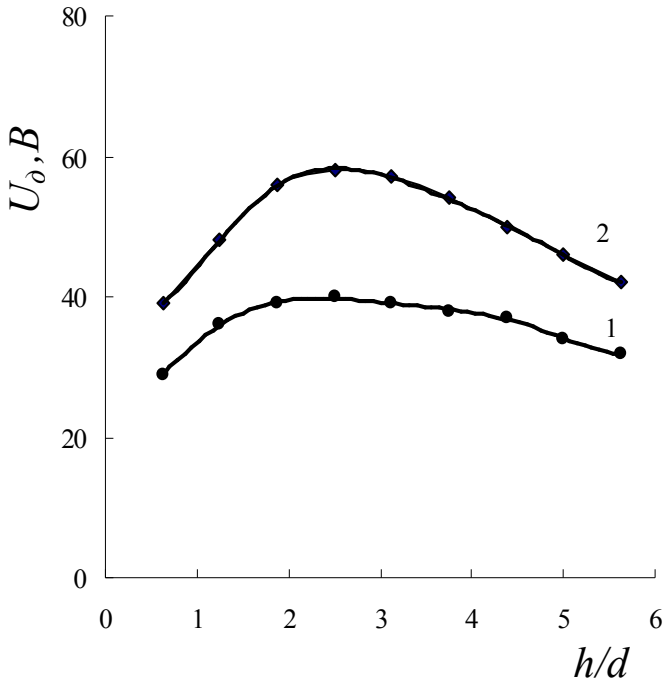


Рисунок 72- Влияние заглубления электрода в расплав карбида кальция на напряжение зажигания (1) и устойчивого горения дуги (2)

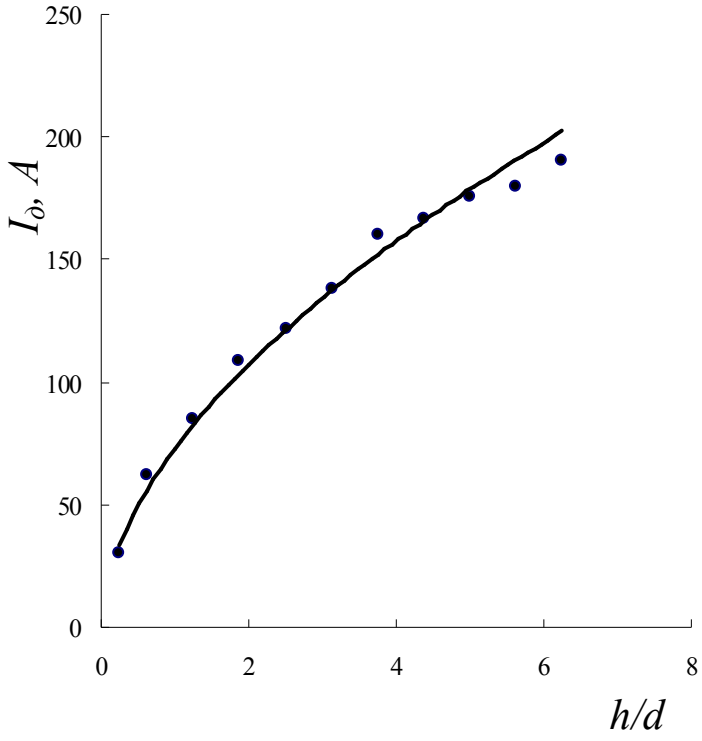
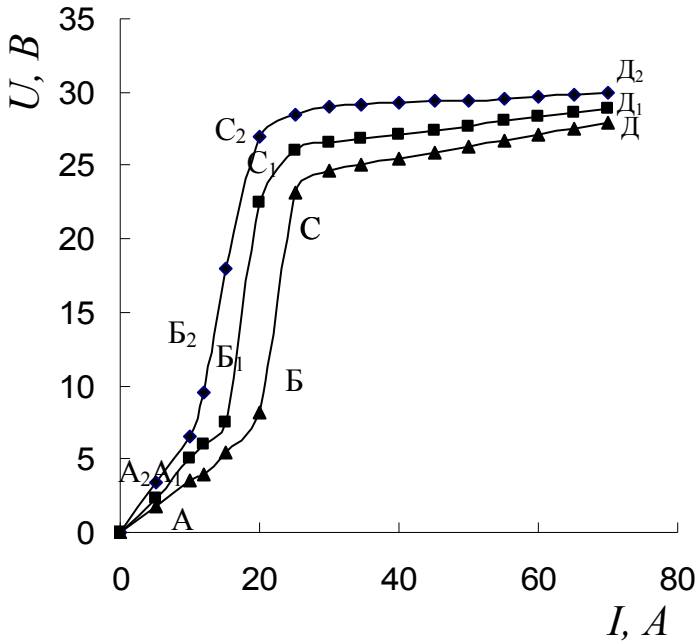


Рисунок 73- Влияние заглубления электрода в расплав карбида кальция на силу тока дуги

промежутка электрод-под, полученные при различных температурах, из которых следует, что *U-I* характеристики имеют три участка (АБ; $А_1Б_1$; $А_2Б_2$;), (БС; $Б_1С_1$; $Б_2С_2$) и (СД; $С_1Д_1$; $С_2Д_2$) соответствующие различным режимам. Участки АiБi соответствуют режиму «сопротивление», $Б_iС_i$– «переходной», $С_iД_i$- режиму «дуга». Т.е. параллельно (при низком напряжении) вокруг электрода еще не созданы условия для возникновения разряда, режим работы системы электрод-карбид определяется только проводимостью жидкого карбида кальция. При достижении определенного значения напряжения наблюдается пробой газовой полости вокруг электрода и возникает первоначально неустойчивый дуговой разряд, переходящий при увеличении напряжения в устойчиво горящую дугу. После этого, при практически постоянном напряжении ток начинает неограниченно возрастать. Подобная картина соответствует теории проводимости газов (несамостоятельная проводимость, имеющая место при повышении температуры газов, и самостоятельная проводимость, проявляющаяся при напряжении достаточном для образования лавины электронов и ионов, преодолевающей потенциальный барьер в при электродном пространстве [209].



1-Т-1850°С; 2- Т-1900°С; 3- Т-1950°С;

Рисунок 74- *U-I* характеристики системы электрод-расплав карбида кальция

Сложный характер имеет зависимость сопротивления системы электрод-расплав от тока. (Имеются в виду динамическое сопротивление, определяемое отношением мгновенных значений напряжения и тока): $R_{дин}=U_м \cdot sin\omega\tau/(I_м sin\omega\tau)=\sqrt{2}\cdot U\cdot sin\omega\tau/(\sqrt{2}\cdot Isin\omega\tau)=U/I$ и дифференциальное сопротивление, определяемое как отношение малого превращения напряжения к соответствующему приращению тока разрядного промежутка, определяемое по U и I характеристике дуги [2010]:

$$R_{диф}=\Delta U/\Delta I \qquad (154)$$

Зависимости динамического и дифференциального сопротивлений от плотности тока j на электроде $R_{дин}=f(j)$ и $R_{диф}=f(j)$ при этих же температурах показаны на рисунках 75, 76. Поскольку, как было указано выше, вольт-амперная характеристика промежутка электрод-под представляют собой совокупность трех участков с различной проводимостью, то и зависимости $R_{дин}=f(j)$ и $R_{диф}=f(j)$ имеют различный вид на этих участках. При наличии только расплава и работе установки в режиме "сопротивление", $R_{дин}$ и $R_{диф}$ остаются постоянными. С приближением расплава к температуре кипения и появлением газовой фазы, то есть с началом переходного режима, сопротивление приэлектродного пространства несколько уменьшается (сопротивление газового промежутка шунтируется сопротивлением расплава). В дальнейшем, с увеличением газовыделения и образованием газовой полости вокруг электрода $R_{дин}$ и $R_{диф}$ резко возрастают. На этом участке отмечается стабилизация величины тока, стекающего с электрода, а также, как было установлено в исследованиях [211] возможно и его уменьшение (или уменьшение плотности тока). И, наконец, с момента появления дуговых разрядов и перехода их в непрерывно горящую дугу, сопротивление промежутка электрод-расплав начинает уменьшаться с ростом плотности тока.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

-в расплаве карбида кальция, полученного из фосфогипса характер изменения напряжения дуги от погружения электрода

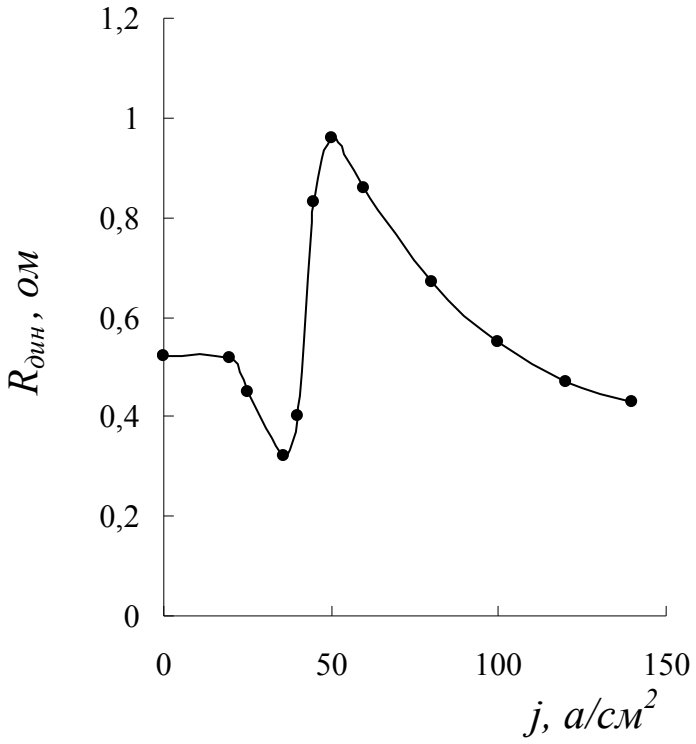
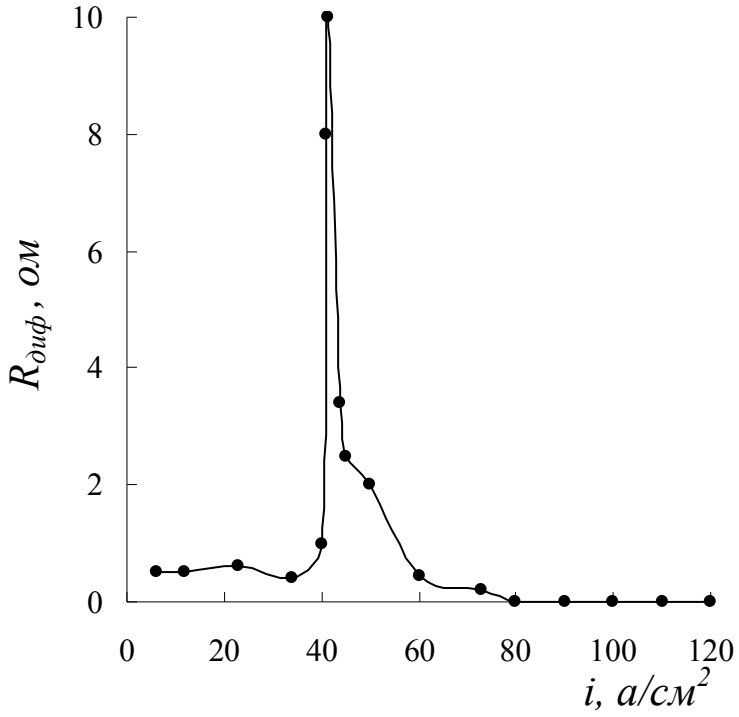


Рисунок 75-Влияние плотности тока в электроде на динамическое сопротивление системы электрод- расплав карбида кальция при T=1850^{o}C и $h_{эл}$ = 10мм



T=1850^{o}C и $h_{эл}$ = 10мм

Рисунок 76-Влияние плотности тока в электроде на дифферинциальное сопротивление системы электрод- расплав карбида кальция

носит экстремальный характер, а сила тока нелинейно возрастающий

-*U-I* характеристика системы графитовый электрод - расплав карбида кальция (с погружением в расплав электрода) имеет 3 отражающие наличие в системе режима «сопротивление», «переходной», «дуга»

-для температурного интервала 1850-1950^{o}C установлены закономерности преобразования электрической энергии в тепловую в контакте электрод-расплав карбид кальция. По мере увеличения напряжения (U) и тока (J) в системе электрод-под наблюдается последовательный переход режима сопротивления к дуговому через переходной режим. Найдено, что напряжение зажигания дуги ($U_{заж.}$) зависят от отношения глубины погружения электрода в расплав ($h_э$) и его диаметра ($d_э$) по уравнениям: $U_{заж}=23+3{,}05(h_{эл}/d_{эл})+17{,}93(h_{эл}/d_{эл})^2-4{,}47(h_{эл}/d_{эл})^3+$ $+4{,}60(h_{эл}/d_{эл})^4-0{,}67(h_{эл}/d_{эл})^5+0{,}04(h_{эл}/d_{эл})^6$ и $Jд= 72{,}85\cdot(h_{эл}/d_{эл})^{0{,}56}$.

6 Технология получения карбида кальция из фосфогипса

Особенностью получения карбида кальция из $CaSO_4$ в присутствии углерода по реакции: $CaSO_4+4C=CaC_2+SO_2+2CO$ является интенсивное образование CaS по реакции: $CaSO_4+4C= CaS+4CO$. Если реакция образования CaC_2 термодинамически возможна при T>1500K, то сульфида кальция -при T>724K (таблица 45)

Таблица 45- Влияние температуры на изменение ΔG_T^o (кДж/моль $CaSO_4$) в системе $CaSO_4$-4C.

Реакция	Температура, К						
	673	773	1273	1473	1573	1673	1873
$CaSO_4+4C= =CaC_2+SO_2+2CO$	+465	+407,3	+118,1	+5,3	-49,8	-104,2	-211,0
$CaSO_4+4C= =CaS+4CO$	+36,8	-34,3	-382,1	-517,6	-584,4	-650,7	-780,5

Исходя из этого нами были исследованы несколько методов получения карбида кальция из фосфогипса.

6.1 Переработка фосфогипса с совмещением в электропечи процессов разложения фосфогипса и получения карбида кальция.

6.1.1 Схема установки. Методика проведения опытов

В качестве шихтовых компонентов в этой серии опытов использовали фосфогипс, кокс, Шубаркульский уголь (химический состав которых приведен в приложении И), а также известняк, содержащий 95,6% $CaCO_3$; 1,2% SiO_2; 0,5% Al_2O_3; 0,4%Fe_2O_3; 0,3% MgO; 1,0 H_2O. Введение в состав шихты Шубаркульского угля было связано с наличием в его составе летучих CH_4, NH_3, CO, H_2, которые способны разлагать $CaSO_4$. Десульфурация $CaSO_4$ может протекать в присутствии CO_2 по схеме [182]:

$$CaSO_4+4C=CaS+4CO; \quad (155)$$

$$CaS+3CO_2=CaO+SO_2+3CO. \quad (156)$$

Причем уменьшение давления позволяет этот процесс осуществить при низких температурах. Так, влияние давления

на температуру начала разложения CaS ($T_{нач.}$) изменяется следующим образом: P=0,1МПа $T_{нач.}$=1131,6К; P=0,01МПа $T_{нач.}$=1070,3К; P=0,001МПа $T_{нач.}$=1016,4К и описывается уравнением:

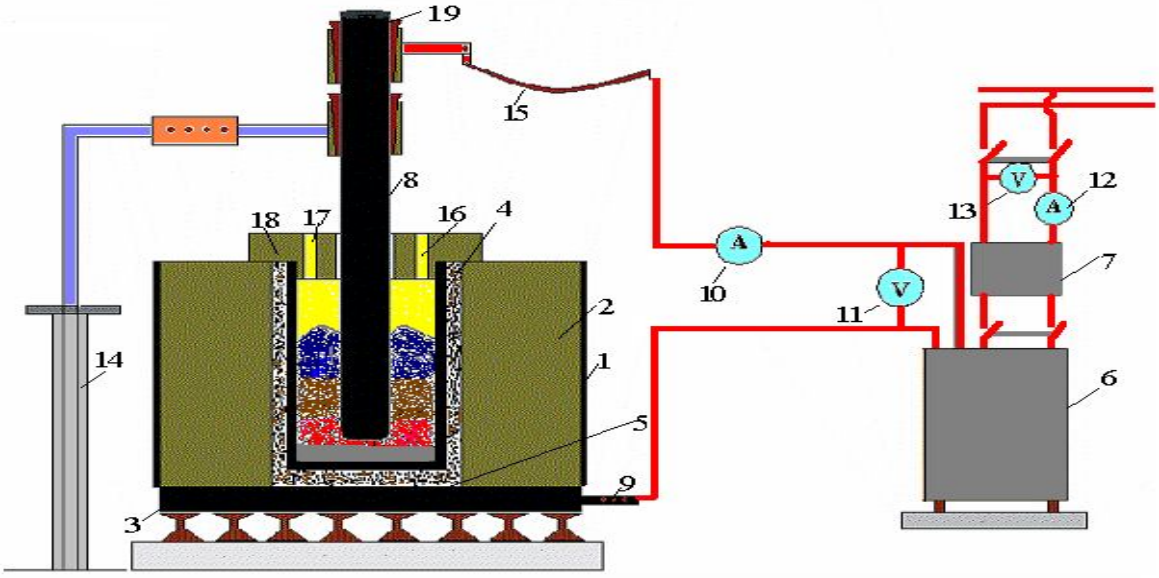
$$T_{нач.}CaSO_4=1036,8\cdot exp[0.8957\cdot P]. \quad (157)$$

Кроме этого, при наличии некоторого избытка CO_2 в верхних горизонтах возможна реакция:

$$CaSO_4+2NH_3+H_2+0,5O_2+CO_2=(NH_4)_2SO_4+CaCO_3 \ . \quad (158)$$

(ΔG_T° этой реакции при T=373К составляет -230,6, а при T=673К- минус 48,2 кДж/моль).

Электроплавка фосфогипса с получением карбида кальция проводилась на установке, схема которой приведена на рисунке 77. Печным агрегатом, в котором происходил процесс, являлась однофазная электропечь, питающаяся от трансформатора ОСУ-80 (6). Футеровка электропечи – хромомагнезитовая (2), подина углеграфитовая (3).



1– кожух печи, 2– хромомагнезитовая футеровка, 3– углеграфитовая подина, 4 – графитовый тигель, 5 – углеграфитовая «подушка», 6 – трансформатор ОСУ-80, 7 – терристорный регулятор, 8 – графитовый электрод, 9 – нижний токоподвод, 10 – 13 -контролирующие амперметры и вольтметры, 14 – механизм перемещения электрода, 15 – гибкая часть короткой сети, 16 – отверстие для вывода газов, 17 –отверстие для загрузки шихты, 18 – крышка печи, 19 – отверстие для подачи пылевидного материала.

Рисунок 77- Схема лабораторной установки для электроплавки

Пространство между кожухом печи и футеровкой было заполнено листовым асбестом. На подине печи была уложена пастель из углеграфитовой пыли (5) фракции <1 мм, на которую устанавливался графитовый тигель внутренним диаметром 15 см (4). Толщина стенок тигля – 1-1.5 см, толщина дна тигля – 1-1,5 см, высота- 28см. Пространство между футеровкой и графитовым тиглем было заполнено графитовым боем фракций 1-5 см (5). В верхней части футеровки была установлена крышка из огнеупорного материала (17) с отверстиями: для засыпки шихты – 2 отверстия, для ввода электрода и для отвода отходящих газов (16). Электрод использовали графитированный, диаметром 6,5 см (8). Наращивание электрода происходило при помощи графитовых нипелей. Механизм поддерживания электрода состоял из кольцеобразной опоры, в пространство между кольцом и электродом вбивались медные конические клинья. Опора через изолятор соединялась со штангой механизма перемещения электрода (14). Выше кольцеобразной опоры находилось токоподводящее кольцо. Токоподводящее кольцо соединялось через гибкую короткую медную сеть с шиной, идущей от трансформатора ОСУ-80. Вторая шина от трансформатора через медную шпильку (9) соединялась с углеграфитовой подиной. Между трансформатором и электропечью было установлено терристорное устройство (7), позволяющее регулировать мощность от 0 до 40 кВт. Контролирующие устройства (амперметры и вольтметры) были установлены на входе и выходе из трансформатора (6). Газы из электропечи, через пылевую камеру отсасывались дымососом.

Перед проведением опытов фосфогипс высушивали при Т=550-600^{o}С в течение 60 мин. Эта операция позволила удалять до 74% фтора из фосфогипса. Шихта, состоящая из фосфогипса, известняка угля и кокса измельчалась, тщательно перемешивалась на противене, гранулировалась на тарельчатом грануляторе до фракции 0,5-0,8 см и подвергалась сушке в сушильном шкафу. В качестве связующего при грануляции использовали известковое молоко. Розжиг печи осуществлялся при помощи дугового разряда между электродом и дном графитового тигля, на который предварительно засыпался коксик фракции 0,5-1 см. Розжиг печи осуществляли в течение 70-80 мин при силе тока 600-800 А и напряжении 40-45 В. После

розжига печи в течение 12-17 мин через загрузочные отверстия загружали порциями шихту. Масса проплавленной шихты составляла 6-6,5 кг. Электроплавку проводили в течение 60 мин. После плавки электрод поднимался из шихты. Тигель вместе с продуктами охлаждался естественным методом в течение 15-20 часов. Затем тигель вынимался из печи, разламывался. Продукты плавки взвешивались и анализировались на содержание карбида кальция. Строение реакционного тигля, определяемое степенью разделения продуктов электроплавки от компонентов шихты, а также режимом электроплавки определено посредством фотографирования разреза тигля (после его остывания в течение 15-20 часов в электропечи).

6.1.2 Определение оптимального состава шихты

Для поиска оптимальных условий получения карбида кальция из фосфогипса нами был применен метод планирования экспериментов [181].

В основе методов статистического планирования эксперимента принят упорядоченный план расположения точек (входных параметров опытов) в факторном пространстве и использование новой безразмерной системы координат.

Оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии оценивалась с использованием критерия Стьюдента, при этом незначимые коэффициенты принимались равными нулю. Кроме того, проверка адекватности математической модели проводилась с использованием критерия Фишера.

Для автоматизации обработки результатов разработана специальная программа для персонального компьютера на базе системы MsExcel, используемая в среде системы MsWindowsXP. Это позволило в ходе диалога практически мгновенно получать все необходимые результаты расчетов и обеспечить поиск оптимальных режимов проведения процесса.

В качестве целевой выходной переменной выбрана концентрация CaC_2 в карбиде кальция – CaC_2 (%).

Входными параметрами (факторами) являлись:

ф/и – Отношение фосфогипс/известняк

у - Количество угля, % от массы шихты

к - Количество кокса, % от массы шихты

На основе предварительных исследований выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 46).

Таблица 46- Исходные данные для планирования экспериментов.

	X_1	X_2	X_3	*Ф/И*	*У*	*К*
Нижний уровень	-1	-1	-1	1	25	5
Верхний уровень	+1	+1	+1	3	40	12
Нулевой уровень	0	0	0	2	32,5	8,5
Интервал варьирования	Δ	Δ	Δ	1	7,5	3,5
Плечо + α	+1,68	+1,68	+1,68	3,682	45,115	14,387
Плечо – α	-1,68	-1,68	-1,68	0,318	19,885	2,613

План и результаты проведенных экспериментов в натуральном масштабе переменных приведены в таблице 47.

Таблица 47- План и результаты экспериментов

№ опыта	Отношение фосфогипс/известняк	Уголь,%	Кокс,%	Содержание CaC_2,%
1	3,00	40,00	12,00	52,7
2	1,00	40,00	12,00	68,8
3	3,00	25,00	12,00	43,4
4	1,00	25,00	12,00	57,7
5	3,00	40,00	5,00	70
6	1,00	40,00	5,00	75,6
7	3,00	25,00	5,00	59,8
8	1,00	25,00	5,00	68
9	3,68	32,50	8,50	50,7
10	0,32	32,50	8,50	68
11	2,00	45,12	8,50	77,6
12	2,00	19,89	8,50	42,5
13	2,00	32,50	14,39	40,1
14	2,00	32,50	2,61	79,4
15	2,00	32,50	8,50	58
16	2,00	32,50	8,50	57,3
17	2,00	32,50	8,50	56
18	2,00	32,50	8,50	56,1
19	2,00	32,50	8,50	57,9
20	2,00	32,50	8,50	56,8

В таблице 48 приведены значения коэффициентов уравнения регрессии. Проверка значимости по критерию Стьюдента показала, что все коэффициенты оказались значимы.

Использование критерия Фишера подтвердило адекватность математической модели.

Таблица 48- Коэффициенты уравнения регрессии

Натуральный масштаб		Безразмерный масштаб	
a_0	93,78	b_0	54,95
a_1	-5,85	b_1	-5,37
a_2	-0,94	b_2	7,12
a_3	-3,62	b_3	-8,56
a_{11}	1,27	b_{11}	1,27
a_{22}	0,027	b_{22}	1,52
a_{33}	0,115	b_{33}	1,42
a_{12}	0,013	b_{12}	0,1
a_{13}	-0,59	b_{13}	-2,075
a_{23}	0,012	b_{23}	0,325

На основании данных таблицы 48, уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде имеют вид:

Кодированный вид:

$$C_{CaC2} = 54,95 - 5,37 \cdot x_1 + 7,12 \cdot x_2 - 8,56 \cdot x_3 + 1,27 \cdot x_1^2 + 1,52 \cdot x_2^2 + 1,42 \cdot x_3^2 + 0,1 \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,075 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,325 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (159)$$

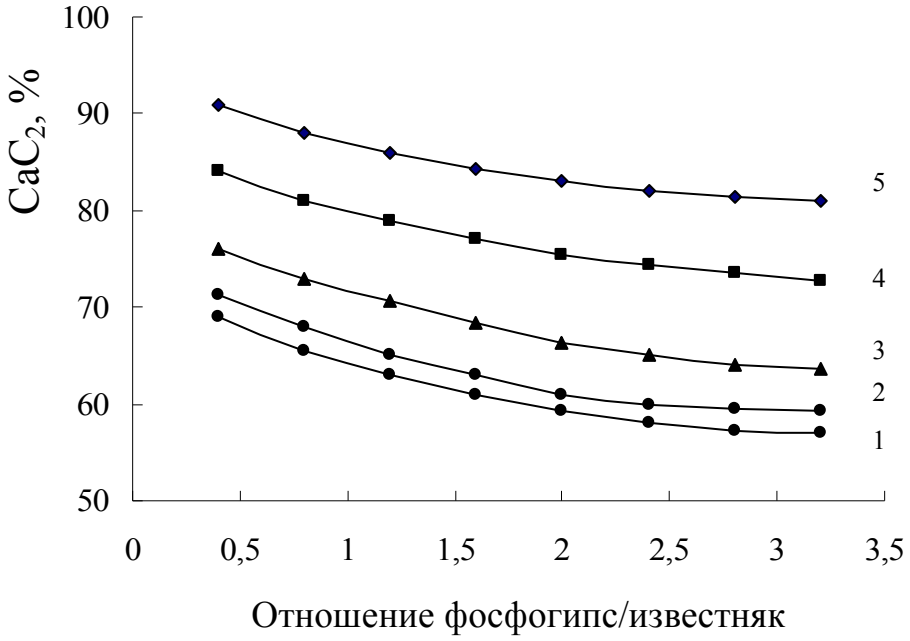
Натуральный вид:

$$C_{CaC2} = 93,78 - 5,85 \cdot ф/и - 0,94 \cdot у - 3,62 \cdot к + 1,27 \cdot ф/и^2 + 0,027 \cdot у^2 + 0,115 \cdot к^2 + 0,013 \cdot ф/и \cdot у - 0,59 \cdot ф/и \cdot к + 0,012 \cdot у \cdot к. \quad (160)$$

На рисунке 78 приведена информация о влиянии соотношения фосфогипс/известняк (Ф/И), содержания угля и кокса на содержание CaC_2 в продукте плавки. Увеличение содержания CaC_2 в продукте плавки растет пропорционально с ростом восстановителя. При этом следует обратить внимание на природу восстановителя. Увеличение содержания угля благоприятно сказывается на восстановлении фосфогипса в то время как увеличение кокса при увеличении доли фосфогипса приводит к снижению содержания карбида кальция, что очевидно связано с образованием сульфида кальция. На рисунках 78-81 рассмотрена зависимость содержания CaC_2 в продукте плавки от Ф/И, содержания угля и кокса при при увеличении кокса в составе шихты. Как видно из рисунков при

использовании угля ≈ 45% по мере увеличения доли фосфогипса от Ф/И=(0,4-3,2) содержание CaC_2 снижается с 91% до 81%, а при 20% количестве угля CaC_2 падает с 69% до 57,1%. Дальнейшее увеличение кокса в шихте показывает ту-же тенденцию.

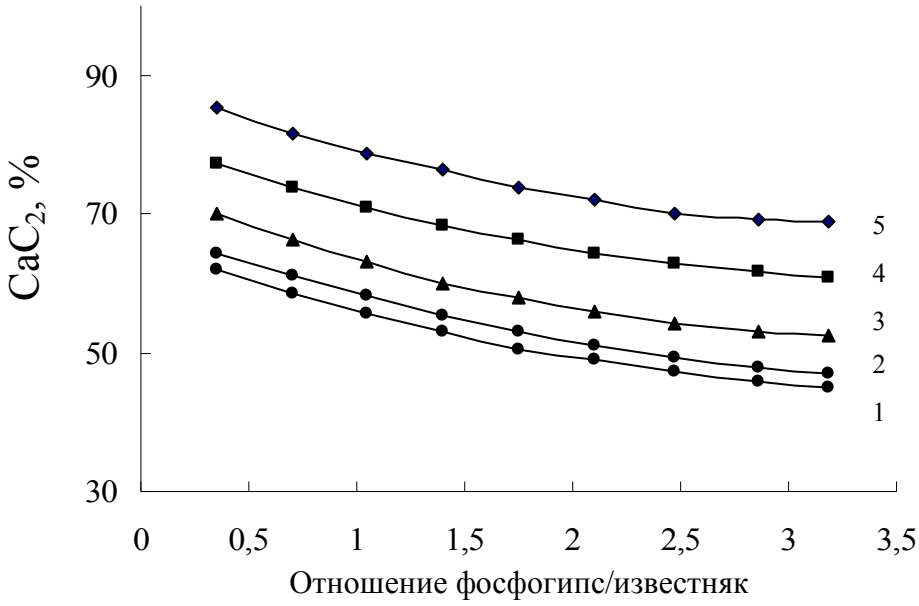
На рисунке 82 приведена информация влияния соотношения фосфогипс/известняк, содержания угля на форму поверхности отклика- содержание CaC_2 в продукте плавки, из которого следует, что влияние кокса и угля на содержание кремния носит сложный и неоднозначный характер. Форма поверхности имеет провисающий характер с тенденцией возрастания содержания CaC_2 по мере увеличения содержания угля. Для определения границ составов шихты на содержание карбида кальция в продукте, нами выполнены горизонтальные сечения поверхности показанные на рисунке 83 с получением изолиний содержания CaC_2 с шагом 5%, с проекцией линий на горизонтальную плоскость. Из которого следует, что получение карбида кальция из фосфогипса соответствующего ГОСТу-1416-85 при содержании кокса 2,6% возможно при Ф/И = 0-1,7 и с увеличением содержания угля более 20-25 % во всем рассматриваемом интервале. Однако следует работать в интервале ограниченном областью АБСД т. к выше данной области выход карбида кальция большего качества связано с большими энергетическими затратами. Информация о влиянии соотношения фосфогипс/известняк и содержания угля на форму поверхности отклика- содержание CaC_2 в продукте плавки при содержании кокса 5% представлена на рисунке 84. Форма поверхности имеет восходящий характер, зависящий от соотношения количества угля и кокса в составе шихты и доли восстанавливаемого фосфогипса. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 85. Здесь представлены изолинии с равным содержанием карбида кальция в продукте с шагом в 5%. Аналогично шихте с 2,6% содержанием кокса лучшему качеству карбида кальция соответствует меньшая доля фосфогипса. Рекомендуемая область образования карбида кальция показана заштрихованной областью $А_1Б_1С_1Д_1$.



Содержание угля: 1-19,88%; 2-25,0%; 3-32,5%; 4-40%; 5-45,1%

Содержание кокса постоянное: 5,0%

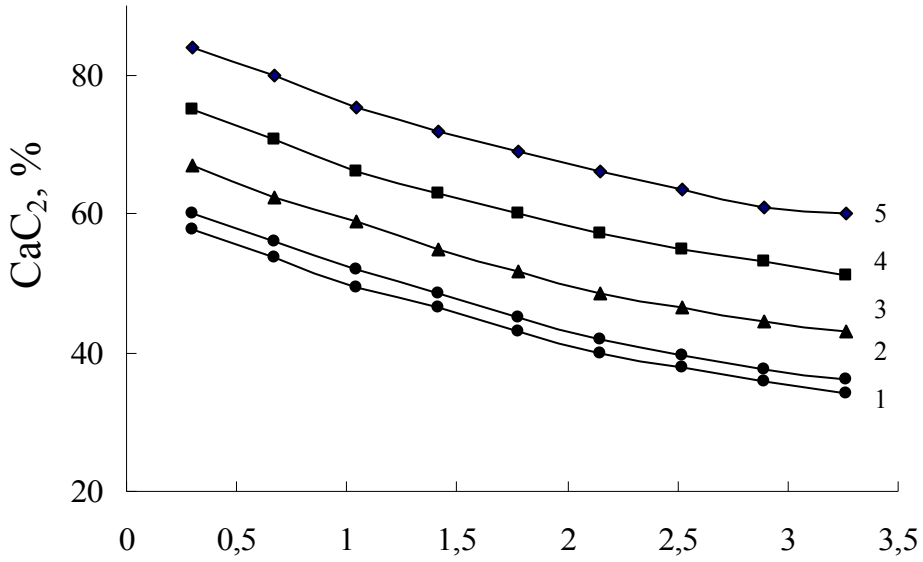
Рисунок 78-Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на концентрацию CaC_2 в продукте



Содержание угля: 1-19,88%; 2-25,0%; 3-32,5%; 4-40%; 5-45,1%

Содержание кокса постоянное: 8,5%

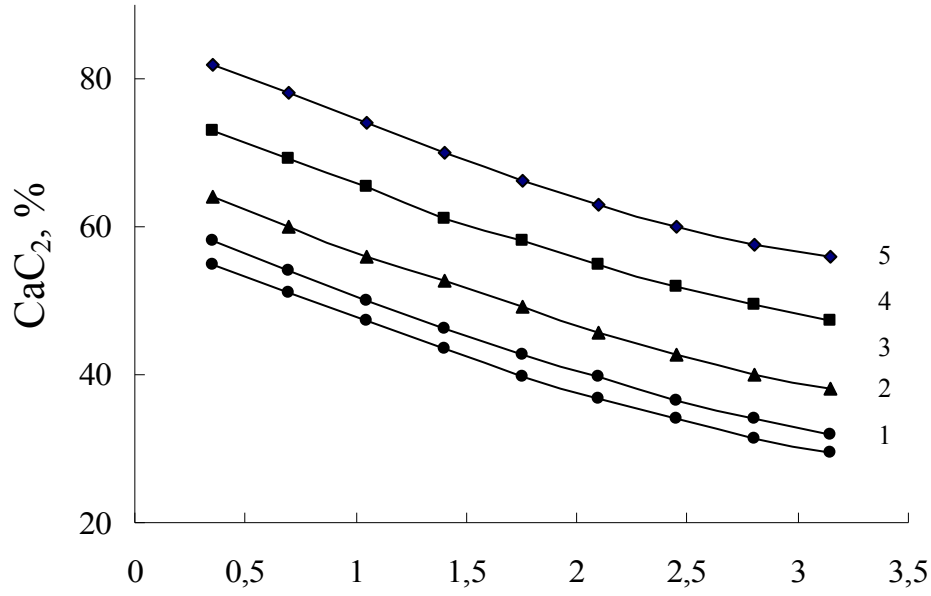
Рисунок 79-Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на концентрацию CaC_2 в продукте



Содержание угля: 1-19,88%; 2-25,0%; 3-32,5%; 4-40%; 5-45,1%

Содержание кокса постоянное: 12%

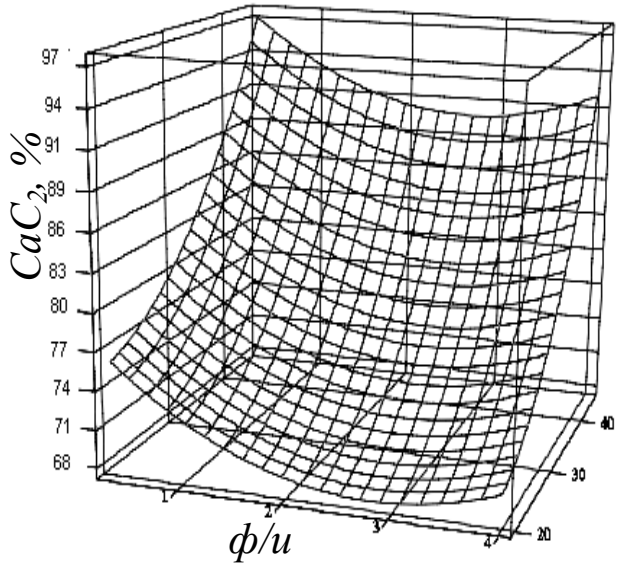
Рисунок 80-Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на концентрацию CaC_2 в продукте



Содержание угля: 1-19,88%; 2-25,0%; 3-32,5%; 4-40%; 5-45,1%

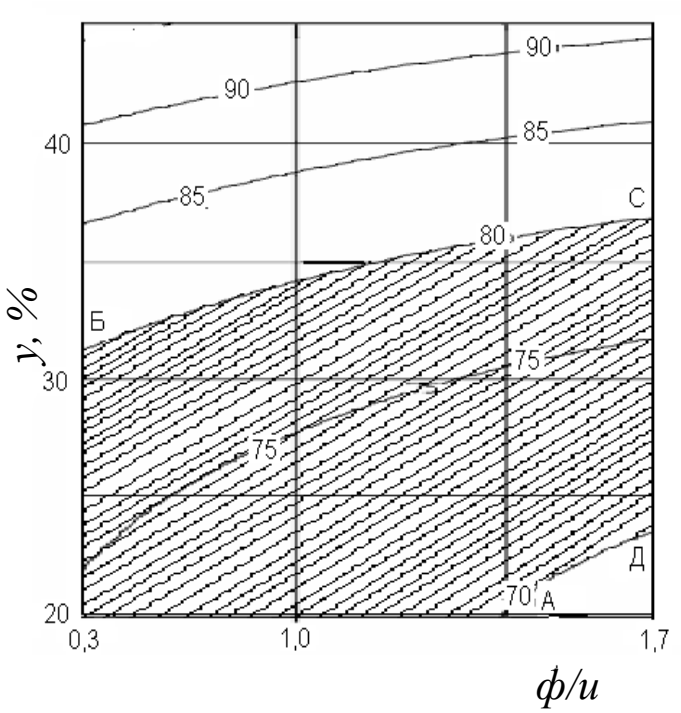
Содержание кокса постоянное: 14,4%

Рисунок 81-Влияние соотношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на концентрацию CaC_2 в продукте



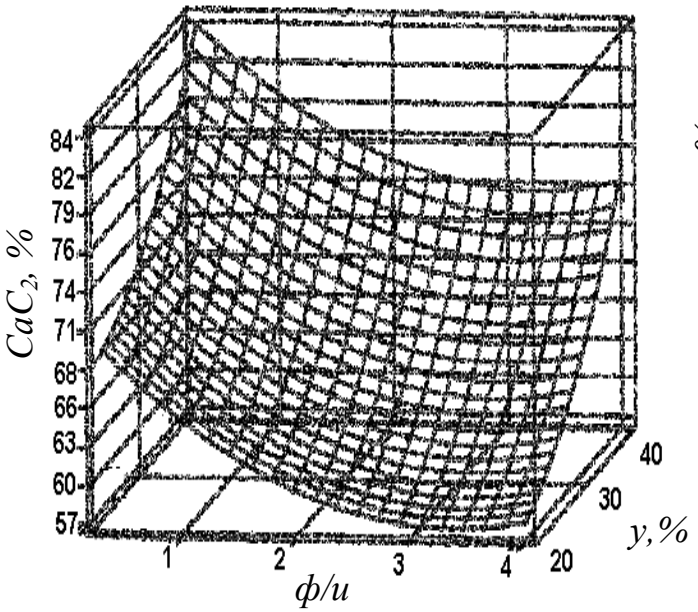
Содержание кокса: 2,6%

Рисунок 82- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика – концентрация CaC_2 в продукте



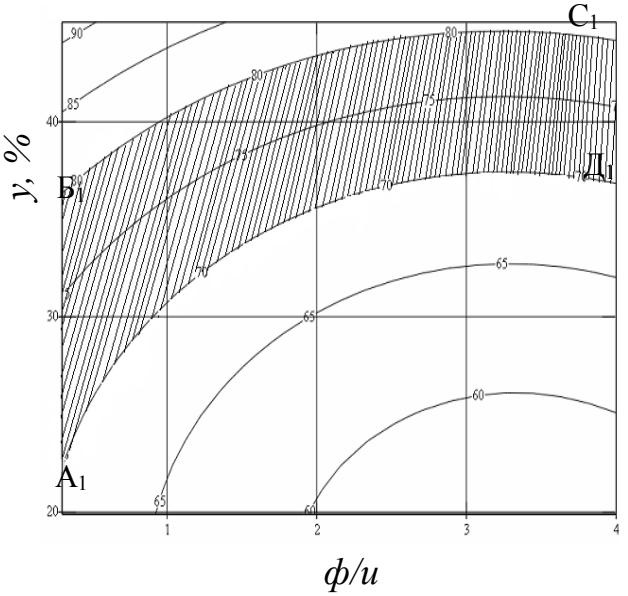
Цифры на линиях- содержание CaC_2, (%) Содержание кокса: 2,6%

Рисунок 83- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля на расположение изолиний - концентрация CaC_2 в продукте



Содержание кокса: 5,0 %

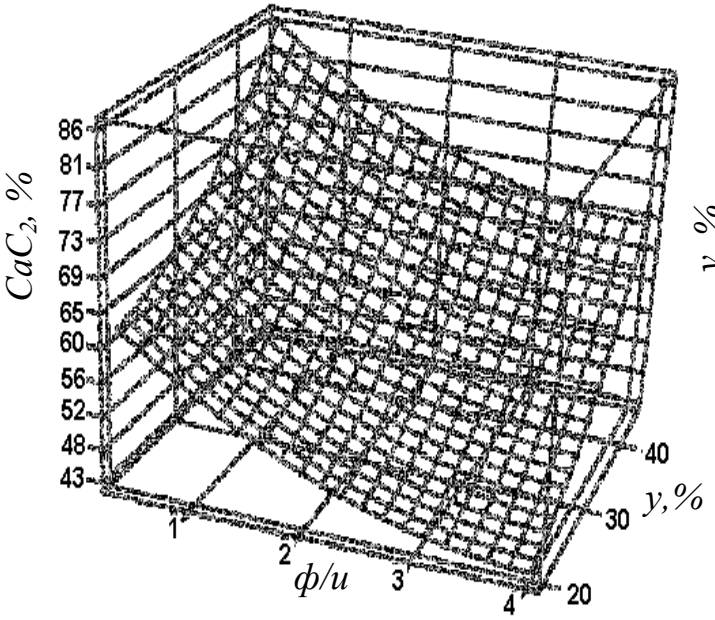
Рисунок 84- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика – концентрация CaC_2 в продукте



Цифры на линиях- содержание CaC_2, (%)

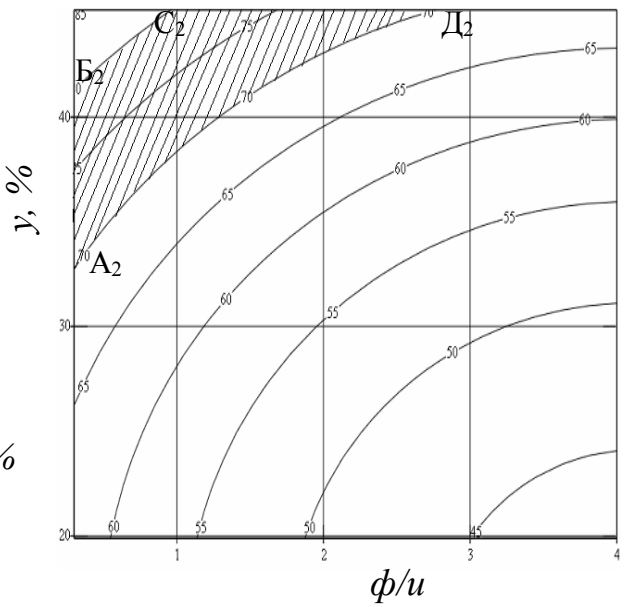
Содержание кокса: 5,0 %

Рисунок 85- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля на расположение изолиний - концентрация CaC_2 в продукте



Содержание кокса: 8,5 %

Рисунок 86- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика – концентрация CaC_2 в продукте



Цифры на линиях- содержание CaC_2, (%)

Содержание кокса: 8,5 %

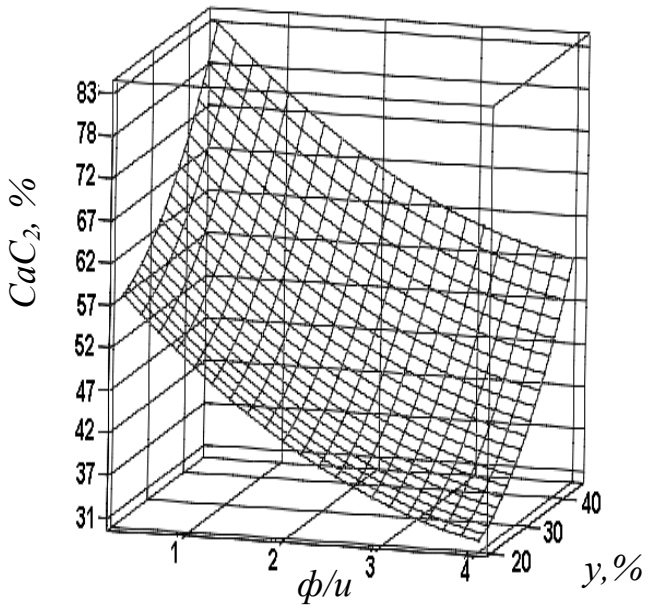
Рисунок 87- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля на расположение изолиний-концентрация CaC_2 в продукте

Увеличение содержания кокса в шихте до 8,5% сдвигает область образования карбида кальция при большем содержании угля и меньшей доле фосфогипса. Форма поверхности имеет нисходящий характер (рисунок 86). Горизонтальные сечения поверхности представлены на рисунке 87 с изолиниями равного содержания карбида кальция в продукте с шагом в 5%. Область образования карбида кальция показана заштрихованной областью $А_2Б_2С_2Д_2$

На рисунке 88 представлена картина влияния соотношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика -содержание CaC_2 в продукте. Поверхность имеет аналогичную форму предыдущим с более выраженным влиянием смеси восстановителей. Сечения поверхности отклика на содержание CaC_2 приведены на рисунке 89. Подобно предыдущим рисункам, при рассмотрении выбранной нами марки карбида кальция с литражом от 265 до 285 л/кг, и 285-295 л/кг соответствующим II и I сортам карбида кальция лежит в области ограниченной заштрихованной областью $А_3Б_3С_3$. Последующее увеличение содержания кокса в шихте до 14,4% приводит к дальнейшему снижению доли восстанавливаемого фосфогипса до карбида кальция. Влияние соотношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика - содержание CaC_2 в продукте плавки при содержании кокса 14,4% показана на рисунке 90. Поверхность имеет нисподающий характер в сторону увеличения доли фосфогипса в шихте и увеличивающуюся при большей доле известняка в сторону увеличения количества восстановителя. Вертикальные сечения поверхности, показанные на рисунке 91, с получением изолиний равного содержания CaC_2 с шагом 5% и проекцией на горизонтальную плоскость дают картину, где кондиционный карбид кальция I-го и II-го сорта образуется при Ф/И≤1,5 и содержании угля более 38%, область $А_4Б_4С_4$.

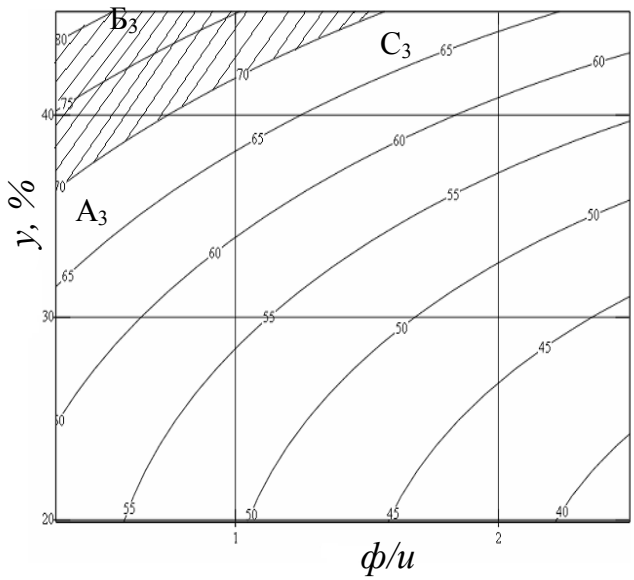
Таким образом, при получении карбида кальция из фосфогипса доля перерабатываемого фосфогипса в составе смеси с известняком может составлять 25-50%.

При этом оптимальный состав шихты для максимума содержания CaC_2 в продукте составит Ф/И=0,318, уголь=45,1%, кокс = 2,61%.



Содержание кокса: 12,0 %

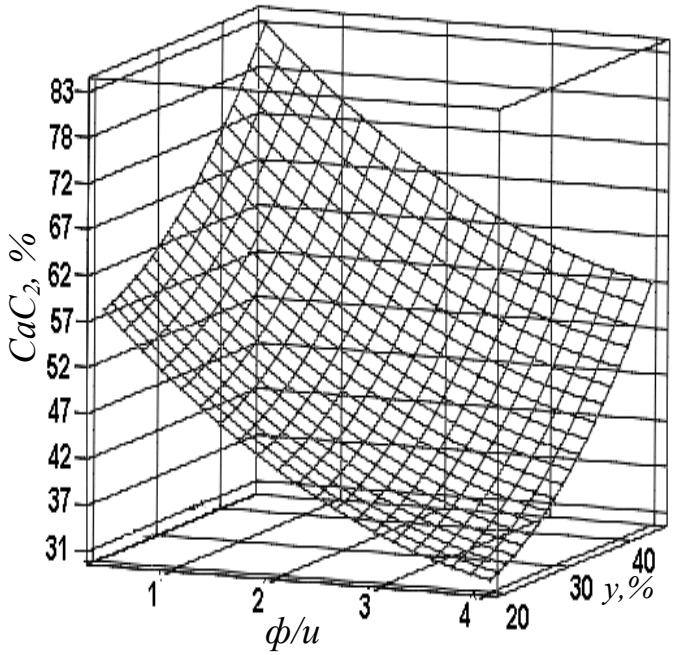
Рисунок 88- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика – концентрация CaC_2 в продукте



Цифры на линиях- содержание CaC_2,(%)

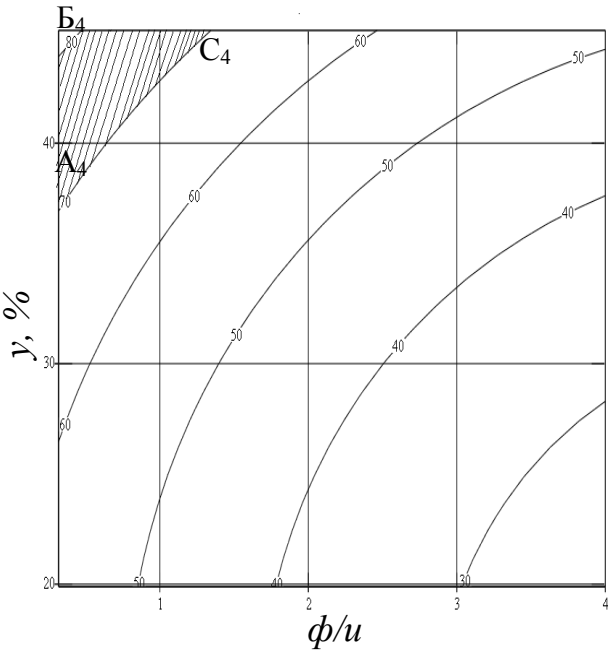
Содержание кокса: 12,0 %

Рисунок 89- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля на расположение изолиний - концентрация CaC_2 в продукте



Содержание кокса: 14,4 %

Рисунок 90- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля и кокса на форму поверхности отклика – концентрация CaC_2 в продукте



Цифры на линиях- содержание CaC_2,(%)

Содержание кокса: 14,4 %

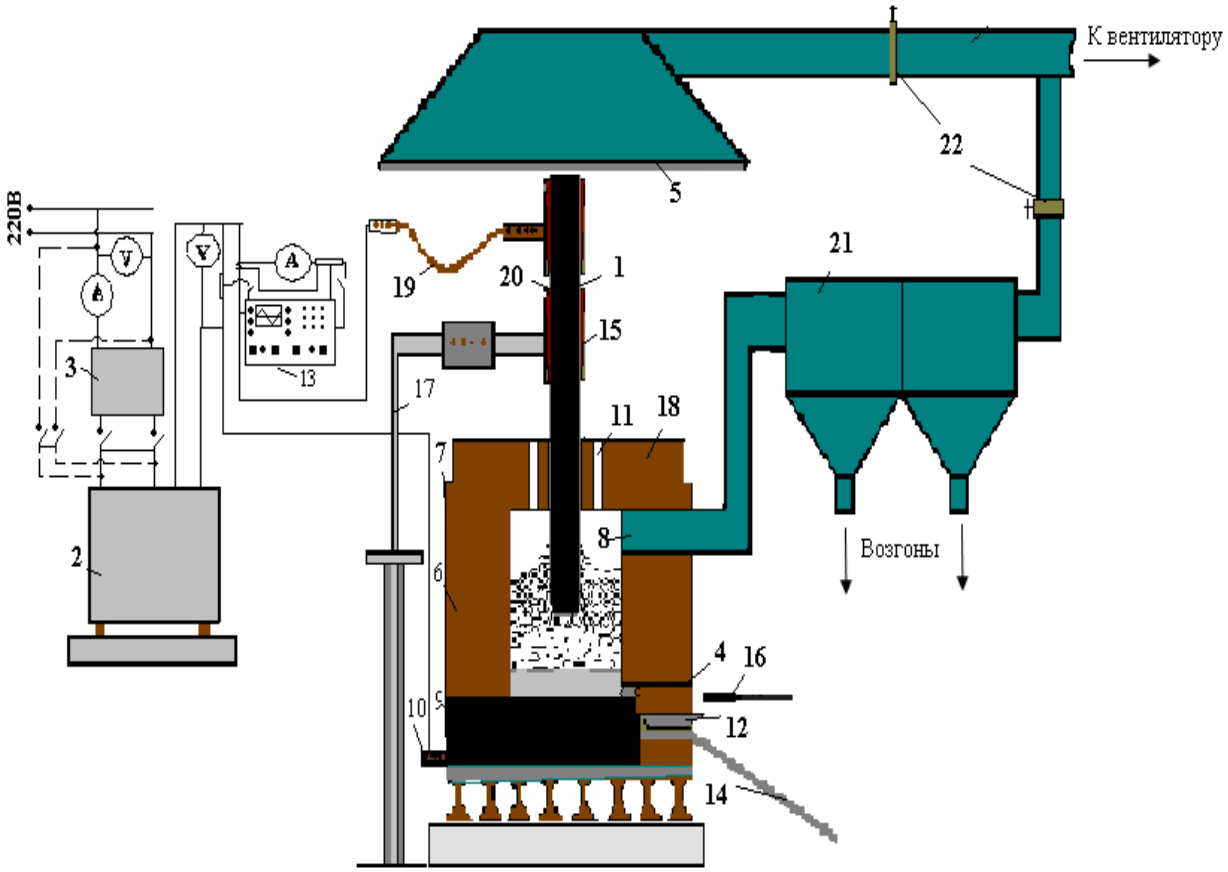
Рисунок 91- Влияние отношения фосфогипс/известняк, содержания угля на расположение изолиний - концентрация CaC_2 в продукте

На рисунке 92 приведена фотография разреза тигля, полученного при плавке шихты состава: $CaSO_4$-29,5%, $CaCO_3$-29,5%, уголь-36%, кокс-5%. В полученном продукте плавки содержание CaC_2 составило =75% с содержанием S= 0,8-1,4%.



Рисунок 92- Фотография разреза тигля получения CaC_2 из шихты: $CaSO_4$-29,5%, $CaCO_3$-29,5%, С-41% (L= 278л)

Для проведения испытаний технологии в непрерывном режиме проведены укрупненно-лабораторные опыты на установке, схема которой приведена на рисунке 93.



1– графитированный электрод, 2–трансформатор ОСУ-80, 3-терристорный регулятор, 4- летка, 5 – зонт печи, 6 – хромомагнезитовая футеровка, 7– кожух печи, 8 – отверстие для вывода газов в систему улавливания возгонов, 9–углеграфитовая подина, 10-нижний токоподвод, 11- отверстие для загрузки шихты,12- изложница,13- двухлучевой осциллограф С1-55, 14– эстакада, 15– замок, 16–электод для прожига летки,17– механизм перемещения электрода, 18 – крышка, 19- гибкая часть короткой сети, 20- медные клинья, 21- установка для улавливания возгонов, 22- шибера.

Рисунок 93- Схема укрупненно - лабораторной установки

Печным агрегатом, в котором происходил процесс переработки фосфогипса на карбид кальция являлась однофазная электропечь, питающаяся от трансформатора ОСУ-80 (2). Футеровка электропечи – хромомагнезитовая (6), подина углеграфитовая (9). Ванна электропечи имела форму квадрата размером 0,3 на 0,3 м, Высота ванны электропечи – 0,45 м. Объем ванны – 0,0405 $м^3$, площадь пода – 0,09 $м^2$. Футеровка печи и подина были заключены в кожух, толщиной 1,3 мм. Пространство между кожухом печи и футеровкой было заполнено листовым асбестом. В верхней части футеровки была установлена крышка из огнеупорного материала (18) с отверстиями: для засыпки шихты – 2 отверстия, для ввода электрода и для отвода отходящих газов

(8). Расплав сливался через летку (4). Электрод использовали графитированный, диаметром 10 см (1). Наращивание электрода происходило при помощи графитовых ниппелей. Механизм поддерживания электрода состоял из кольцеобразной опоры, в пространство между которой и электродом вбивались железные конические клинья. Опора через изолятор соединялась со штангой механизма перемещения электрода (17). Выше кольцеобразной опоры находилось токоподводящее кольцо-замок (15). В пространство между кольцом и электродом вбивались медные конические клинья (20). Токоподводящее кольцо соединялось через гибкую короткую медную сеть с шиной, идущей от трансформатора ОСУ-80. Вторая шина от трансформатора через медную шпильку - токоподвод (10) соединялась с углеграфитовой подиной. Между трансформатором и электропечью было установлено терристорное устройство (3), позволяющее регулировать мощность от 0 до 60 кВт. Контролирующие устройства (амперметры и вольтметры) были установлены на входе и выходе из трансформатора. Чтобы определить тип электрического режима при переработке клинкера проводили осциллографирование процесса при помощи осциллографа марки С1-55 (13). В этот период терристорный блок отключался, и регулирование мощностью печи осуществлялось положением электрода. Для слива расплава в нижнюю часть подины устанавливалась металлическая изложница (12) с толщиной стенок и днища в 0,01м. Для транспортировки изложницы из ниши на охлаждение печь была снабжена наклонной эстакадой (14). Температура на колошнике, отходящих газов измерялись при помощи термопары ПП-1 в паре с милливольтметром МПП-154М, а расплава на выпуске (эпизодически) термопарой ВР. Газы из электропечи через газоход направлялись в пылевую камеру для улавливания возгонов. Очищенный газ выбрасывался в трубу посредством дымососа.

Результаты опытов приведены в таблице 49, из которой следует, что при электроплавке основное количество Ca (86,8%) перешло в карбид, Fe и Si (74,2 и 60,9%) перешли в ферросплав. Сера на 84,9% перешла в газовую фазу. Фосфор в основном (58,8%) перешел в карбид. Полученный карбид имел литраж 280-289л и содержал 1,4% серы. Ферросплав состоял из 48,1% Fe;

37,9% Si; 3,6 Ca и содержал 1,6% S. Газовая фаза содержала 4,5-6,0об.% SO_2. Расход энергии на получение 1т. карбида составил 4700-4900квт.час [208, 212, 213].

Таблица 49- Материальный баланс и распределение элементов при укрупнено-лабораторной электроплавки обезвоженного фосфогипса

Статья баланса	Количество		Содержание								Распределение, %				
	кг	%	Ca		Fe		Si		S		Ca	Fe	Si	S	P
			кг	%	кг	%	кг	%	кг	%					
Приход															
Известняк	40	39,0	15,6	39,0	0,92	2,3	0,24	0,6	-	-	75,9	45,6	12,5	-	-
Фосфогипс	20	19,5	4,7	23,6	0,16	0,8	0,96	4,8	3,8	18,9	22,9	8,1	50,0	94,5	66,7
Уголь	32	31,2	0,04	0,14	0,22	0,7	1,51	1,6	0,16	0,5	0,33	11,0	26,5	4,0	13,0
Кокс	10	9,7	0,18	1,8	0,13	1,26	0,21	2,19	0,06	0,6	0,87	6,5	11,0	1,5	20,3
Стальная стружка	0,6	0,6	-	-	0,58	98,0	-	-	-	-		28,8			
Итого	102,6	100	20,53		2,01		1,92		4,02		100	100	100	100	100
Расход															
Карбид кальция	30,3	27,4	17,8	58,6	0,28	0,3	0,42	1,4	0,42	1,4	86,8	14,3	22,1	9,9	58,8
Ферросплав	3,1	3,3	0,11	3,6	1,49	48,06	1,17	37,9	0,05	1,6	0,4	74,2	60,9	2,1	3,8
Пыль	3,74	4,6	2,05	54,9	0,20	5,4	0,24	6,5	0,12	3,2	10,0	10,1	12,6	3,1	1,9
Газовая фаза и невязка	75,46	64,8	0,57		0,04		0,09		3,43		2,8	1,4	4,4	84,9	35,5
Итого	102,6	100	20,53		2,01		1,92		4,02		100	100	100	100	100

6.2 Технология получения карбида кальция из фосфогипса с раздельной подачей кокса и угля с получением карбида кальция и ферросплава

Наряду с электроплавкой фосфогипса совместно с известняком, коксом и углем (с одновременной разгрузкой разрузкой шихты в электропечь), нами разработан вариант электроплавки с раздельной подачей кокса и угля, предусматривающий максимальное образование CaO в верхних горизонтах печи.

Для получения карбида кальция и SO_2 из фосфогипса желательно провести максимальную десульфуризацию фосфогипса, а затем организовать получение карбида кальция и оксида кальция. CaO из $CaSO_4$ можно получитьпри следующих температурах:

$$CaSO_4 + 0{,}5C = CaO + SO_2 + 0{,}5CO_2; \qquad T \geq 1053K \quad (161)$$

$$CaSO_4 + C = CaO + SO_2 + CO; \qquad T \geq 1083K \quad (162)$$

$CaSO_4 + CO = CaO + SO_2 + CO_2$; T ≥1193К (163)

$CaSO_4 + H_2 = CaO + SO_2 + H_2O$; T ≥1181 К (164)

$4CaSO_4 + CH_4 = 4CaO + 4SO_2 + 2H_2O + CO_2$; T ≥1113К (165)

$3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$; T ≥1457К (166)

Твердофазное восстановление $CaSO_4$ до CaO (реакции 161-162) характеризуются небольшой скоростью (в виду ограничения числа контактов). Поэтому предпочтение следует отдать реакциям 162-163 с использованием газообразных восстановителей (H_2, CO, CH_4, NH_3). О большей в сравнении с углеродом реакционной способности NH_3, CO, CH_4 при T=1400 и H_2 при T=1500-1600К свидетельствуют результаты термодинамического моделирования разложения $CaSO_4$ (раздел). Для реализации реакций 26, 28, 32, 33 (номера реакций из другого раздела) необходимо использовать восстановитель, содержащий углерод, летучие и азот. Таким требованиям отвечает некоксующийся, малозольный уголь Шубаркульского месторождения со значительным выходом летучих, содержащих 29-32% H_2, 28-30% CH_4, 2,9-3,2% N_2 и стандартный известняк, способный при T>900°C выделять CO_2. Образующийся в верхних горизонтах CaO (вследствие восстановления $CaSO_4$ и разложения $CaCO_3$) попадая в нижние горизонты печи (в подэлектродную область) начинает взаимодействовать с углеродом кокса с образованием карбида кальция:

$CaO + 3C = CaC_2 + CO$. (167)

Причем кокс необходимо подавать в нижние горизонты печи (в реакционную зону) в пылевидном состоянии через полости в электроде при помощи азота, который совместно с водородом угля в верхних горизонтах печи (в температурной зоне 200-400°C) способствует разложению $CaSO_4$ по реакции:

$CaSO_4 + N_2 + 4H_2 + 0{,}5O_2 + CO_2 = (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$. (168)

Высокая температура получения карбида кальция (1800-2000^{o}C) способствует практически полному восстановлению фосфора из остаточных $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и перехода его в газовую фазу, например: по реакции:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_2 = P_2 + 3(CaO \cdot SiO_2) + 5CO. \quad (169)$$

Электроплавка шихты на основе фосфогипса проводилась на установке, схема которой приведена на рисунке 77. Перед шихтовкой фосфогипс известняк и восстановитель (кокс, уголь или их смесь) размалывали и окатывали, применяя в качестве связующего известковое молоко. Сырые гранулы просушивали при температуре 130 ± 5^{o}C в течение 1,5 часов с получением гранул размером 5-10 мм, влажностью 3-5%. Подготовленные окатыши массой 5 кг порциями загружались в графитовый тигель диаметром 15 см и высотой 20 см в предварительно разогретый электрической дугой. Тигель устанавливали на подину электрической однофазной, одноэлектродной печи. Диаметр графитового электрода составлял 60 мм. В графитовом электроде имелось отверстие d = 10мм, для подачи через него в ванну печи смеси из азота с коксовой и угольной пылью. Печь питалась от однофазного печного трансформатора марки ОСУ-80, с терристорным регулятором мощности. Мощность печи регулировалась от 0 до 30 кВт. Продолжительность плавки составляла от загрузки шихты до выключения печи~60 мин. После проведения электроплавки карбид кальция взвешивался. Затем на специальной установке определялся литраж получаемого карбида кальция (т.е.количество ацетилена, образующегося при взаимодействии 1кг карбида кальция с водой). Кроме того в какрбиде кальция определялось содержание фосфора, а в ацетилене- содержание PH_3. По этим показателям в соответствие с ГОСТ 1460-81 определялось качество продукта.

Результаты плавок приведены в таблице 50, из которой следует, что из сгранулированной шихты с верхней подачей ее в электропечь на колошник формируется карбид кальция с литражом 60 – 130 л/кг (опыт 1-4),т.е. не обладающий сортностью. Это связано с тем, что в ванне происходит интенсивное образование сульфида кальция. При вводе угля с шихтой с загрузкой ее на колошник, а кокса через полый

электрод, литраж увеличивается до 200л/кг (опыт№ 6). Причем сортный литраж (≥260л/кг) наблюдается при отношении известняка к сумме кокса и угля т 0,22 до 0,3 отношения кокс/уголь = от 1 до 3,0 (опыты 7, 8, 10, 11).

Таблица 50- Результаты получения карбида кальция из фосфогипса с раздельной подачей в печь кокса и угля

№ Опыта	Состав шихты, массовые части				Соотно-шение		Способ подачи восстановителя	Литраж карбида кальция, л/кг	* Качество карбида, по литражу
	Фосфогипс	*Кокс*	*Уголь*	*Известняк*	Кокс/уголь	Известняк/ кокс+уголь			
1	100	60	0	0	-	0	С шихтой	60	БС
2	100	0	36	0	-	0	С шихтой	130	БС
3	100	50	6	0	5	0	С шихтой	100	БС
4	100	45	9	0	3	0	С шихтой	120	БС
5	100	45	9	0	3	0	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	200	БС
6	100	45	9	4	3	0,11	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	220	БС
7	100	45	9	8	3	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый лектрод	305	ВС
8	100	45	9	12	3	0,33	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	270	II С
9	100	45	9	16	3	0,44	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	250	БС
10	100	45	14	8	1,57	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	285	ВС
11	100	30	18	8	1	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	282	I С
12	100	30	27	8	0,323	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	193	БС
13	100	0	36	8	-	0,22	Через полый электрод	170	БС
14	100	37,5	7,5	6,6	3	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	230	БС
15	100	52,5	10,5	9,2	3	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	260	II С
16	100	56,3	11,2	9,9	3	0,22	Уголь с шихтой, кокс через полый электрод	240	БС
*) БС – карбид не обладает сортностью; ВС-высший сорт; II-второй сорт; I - первый сорт									

Исходя из таблицы следует, что отношение суммы кокса и угля к фосфогипсу должно быть 0,6 -0,7. (опыт№6, №7, №15). В опытах 7, 8, 10, 11, 15 наряду с получением сортового карбида кальция по литражу, содержание фосфора в карбиде кальция составило от 0,01 до 0,02%. Содержание серы в карбиде изменялось от 0,5 до 0,9%. По содержанию серы в карбиде и PH_3 в ацетилене (0,06 – 0,08 об. полученный карбид соответствует ГОСТ 1460-81 (S≤1,2). Укрупнено-лабораторные опыты проведены с шихтой массой 84,5 кг показали (таблица 51), что результаты подачи кокса и угля при переработке фосфогипса позволяют получить, карбид кальция с литражом 282 л. При этом сера была переведена в газовую фазу на 95,4%, ферросплав, полученный на стадии укрупнено-лабораторных опытов содержал 40% Si, 51,1% Fe, 0,86% Ca, 1,02% S. Расход электроэнергии для получения 1 т карбида кальция составил-4600квт·ч.

Таблица 51- Материальный баланс и распределение элементов при укрупнено-лабораторной электроплавки фосфогипса с раздельной подачей в печь кокса и угля.

Статья балланса	Количество		Содержание										Распределение, %				
			Ca		Fe		Si		S		P		Ca	Fe	Si	S	P
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%					
Приход																	
Известняк	4	4,7	1,6	39,0	0,09	2,3	0,03	0,6	-				11,62	2,8	1,0		
Фосфогипс	50	59,1	11,8	23,6	0,4	0,8	2,4	4,8	9,43	18,9	0,15	0,3	85,5	12,4	80,0	98,5	71,4
Уголь	8	9,4	0,01	0,14	0,06	0,7	0,13	1,6	0,04	0,5	0,02	0,23	0,01	1,8	4,3	0,4	8,6
Кокс	20	23,9	0,36	1,1	0,16	1,3	0,44	2,2	0,12	0,6	0,04	0,22	2,87	7,9	14,7	1,1	21,0
Стальная стружка	2,5	2,9	-	-	2,45	98,0	-							75,1	-		
Итого	84,5	100	13,77		3,26		3,0		9,59		0,21		100	100	100	100	100
Расход																	
Карбид кальция	20,8	24,6	12,0	57,7	0,46	2,7	0,61	2,9	0,22	1,06	0,11	0,5	87,2	14,0	20,3	2,3	50,3
Ферросплав	4,7	5,5	0,04	0,86	2,40	51,1	1,88	40,0	0,04	1,02	0,03	0,59	0,3	73,8	62,8	0,4	13,0
Пыль	4,4	5,2	2,4	28,2	0,35	7,9	0,35	7,9	0,18	4,1	0,01	0,13	9,0	10,8	11,8	1,9	2,6
Газовая фаза И невязка	54,7	64,7	0,52		0,05		0,16		9,14		0,06	0,13	3,8	1,6	5,1	95,4	33,1
Итого	84,5	100	13,77		3,26		3,0		9,59		0,21		100	100	100	100	100

6.3 Переработка фосфогипса в присутствии сульфида цинка

В отличие от способа получения карбида кальция из фосфогипса по реакциям:

$$CaSO_4+6C=CaC_2+4CO+0,5S_2\,. \qquad (170)$$

(или по-стадийно $CaSO_4+4C=CaS+4CO$, $CaS+2C=CaC_2+0,5S_2$)

нами предлагается процесс, основанный на реакции:

$$CaSO_4+ZnS+6C=CaC_2+Zn+4CO+S_2\,. \qquad (171)$$

Трудность реализации процесса по реакции (170) связана с тем,что получение CaC_2 из CaS по реакции $CaS+2C=CaC_2+0{,}5S_2$ возможно при T>2473K

Реакцию (171) по-стадийно можно записать как:

$$CaSO_4+ZnS+2C=CaO+ZnO+S_2+2CO\ ; \qquad (172)$$

$$ZnO+C=Zn+CO; \qquad (173)$$

$$CaO+3C=CaC_2+CO. \qquad (174)$$

Реакция (172) начинается при температуре 1073K и значительно смещена в право при T=1473K (ΔG_{1473}^{o}=-146кДж/мольCaO). Реакция (173) начинается при температуре 1253K и при T=1473K также смещена вправо (ΔG_{1473}^{o}=--148кДж/мольO$_2$). В отличие от образования CaC_2 из CaS и углерода формирование CaC_2 по реакции (174) возможно при гораздо меньшей температуре.Так, при 2173K ΔG этой реакции составляет минус 156кДж/мольCaC$_2$. Т.е. процесс может реализован с уменьшением температуры на 300градусов с получением карбида кальция из CaO- материала не содержащего серу (а следовательно более чистого по сере). Реализовать реакцию (171) в одном печном агрегате с гарантией качества карбида кальция по сере практически не возможно в связи с развитием процесса сульфидообразования кальция в присутствии большого количества углерода. Поэтому целесообразным является проведение десульфурации в присутствии ZnS в одном агрегате (по реакции 171) и соответственно получение CaC_2 и восстановление Zn по реакциям (173) и (174) в другом. Перед проведением опытов фосфогипс и кокс были высушены соответственно до 600 и 300^{o}C, размолоты до фракции <0,1мм, перемешаны вместе с цинковым концентратом (52,4% Zn; 2,6% Pb; 31,9% S; 1,2% Ca) и окомкованы при помощи известкового молока в гранулы диаметром 3-5 мм. После просушки гранулы подвергались нагреву в муфельной печи в течение 60 мин при температуре 1200^{o}C. Затем после охлаждения они шихтовались с коксовой мелочью фракцией 3-5мм и засыпались в прогретый графитовый тигель диаметром 60 мм и высотой 100мм. Разогрев тигля

происходил дуговым разрядом, горящим между графитовым электродом диаметров 2см и дном тигля. После проведения плавки в течение 30 минут при температуре 1900^{o}C тигель извлекался из печи, охлаждался и разламывался. Полученный карбид анализировался на литраж-количество ацетилена, выделяемого при взаимодействии 1кг технического карбида кальция с водой, а также на Zn, Pb и серу. Масса проплавляемой шихты составила 12кг. Результаты опытов приведены в таблице 52, из которой следует, что из шихты, содержащей фосфогипс,

Таблица 52- Результаты опытов по переработке фосфогипса с получением технического карбида кальция и извлечением серы

№ опыта	Компоненты шихты			отношение фосфогипс / Zn-концентрат	* $CCaC_2$,%	** Л,л	Удельная скорость процесса, %/мин
	Фос-фо-гипс	кокс	Zn-кон-Центрат				
1	100	*** 42/18	0	-	53,0	197	0,590
2	100	18/42	20	5	53,2	198	0,501
3	100	18/42	40	25	56,4	210	0,624
4	100	18/42	50	2,0	59,1	220	0,657
5	100	18/42	60	1,67	70,4	262	0,782
6	100	18/42	65	1,53	62,1	231	0,690
7	100	18/42	70	1,43	51,6	192	0,573

*) $CCaC_2$- Содержание CaC_2 в техническом карбиде кальция

**) Л-литраж технического карбида кальция

***) Числитель- количество кокса при предварительном нагреве шихты, знаменатель- количество кокса при электроплавке прогретого материала.

цинковый концентрат и кокс с отношением фосфогипс: цинковый концентрат=1,53-2,5образуется более качественный в сравнении с прототипом- технический карбид кальция с увеличением литража от 197 до 260-262 л. При этом в сравнении с прототипом удельная скорость процесса возрасла от 0,53%/мин.до 0,624-0,782%/мин., т.е. в 1,057-1,325раза. При отношении фосфогипс/цинковый концентрат>2,5 наблюдается недостаток

ZnS и при первичном термонагреве начинает образовываться трудновосстанавливаемый до CaC_2 сульфид кальция $CaSO_4+2C=CaS+CO_2$.

При отношении фосфогипс/цинковый концентрат<1,67 наблюдается избыток ZnS в шихте, который после термообработки попадая в электропечь взаимодействует при T>1700°C с углеродом: $2ZnS+C=Zn+CS_2$, создавая тем самым его недостаток, способствуя неполному протеканию карбидообразования по реакции. Кроме повышения скорости процесса и качества технического карбида кальция, предлагаемый способ позволит получать Zn-Pb-возгоны и увеличить в 2 раза концентрацию серы в отходящем технологическом газе. Необходимо отметить, что при реализации предлагаемого способа переработки фосфогипса (с получением Zn и S) полученный карбид кальция не содержал серы более 1,2%. Разработанная технология может быть использована при необходимости производства элементного Zn и серы, с конденсацией Zn в металл [214] и выводом серы в самостоятельный продукт. Такая технология в настоящее время носит резервный характер, в виду накопления в Казахстане около 7 млн. т нефтяной серы [215]. Поэтому нами был рассмотрен вариант переработки фосфогипс с сульфидом Zn, предусматривающий получение технологических газов, содержащих вместо серы SO_2. Обобщенное уравнение процесса в этом случае имеет вид:

$$4CaSO_4+ZnS+14C=Zn+4CaC_2+5SO_2+6CO. \quad (175)$$

или постадийно

$$4CaSO_4+ZnS+C=4CaO+ZnO+5SO_2+6CO; \quad (176)$$

$$ZnO+C= Zn+CO; \quad (177)$$

$$4CaO+14C=4CaC_2+4CO; \quad (178)$$

Реакция (175) становится возможным при T≥1653K (таблица 53)

Таблица 53- Влияние температуры на ΔG_T^o реакции $4CaSO_4+ZnS+14C=Zn+4CaC_2+5SO_2+6CO$

T,K	1473	1573	1673	1773	1973	2173	2373
ΔG_T^o,кДж	+368,7	+164,8	-41,0	-243,4	-637,7	-1026,9	-1410,7

Причем возможны два технологических варианта:

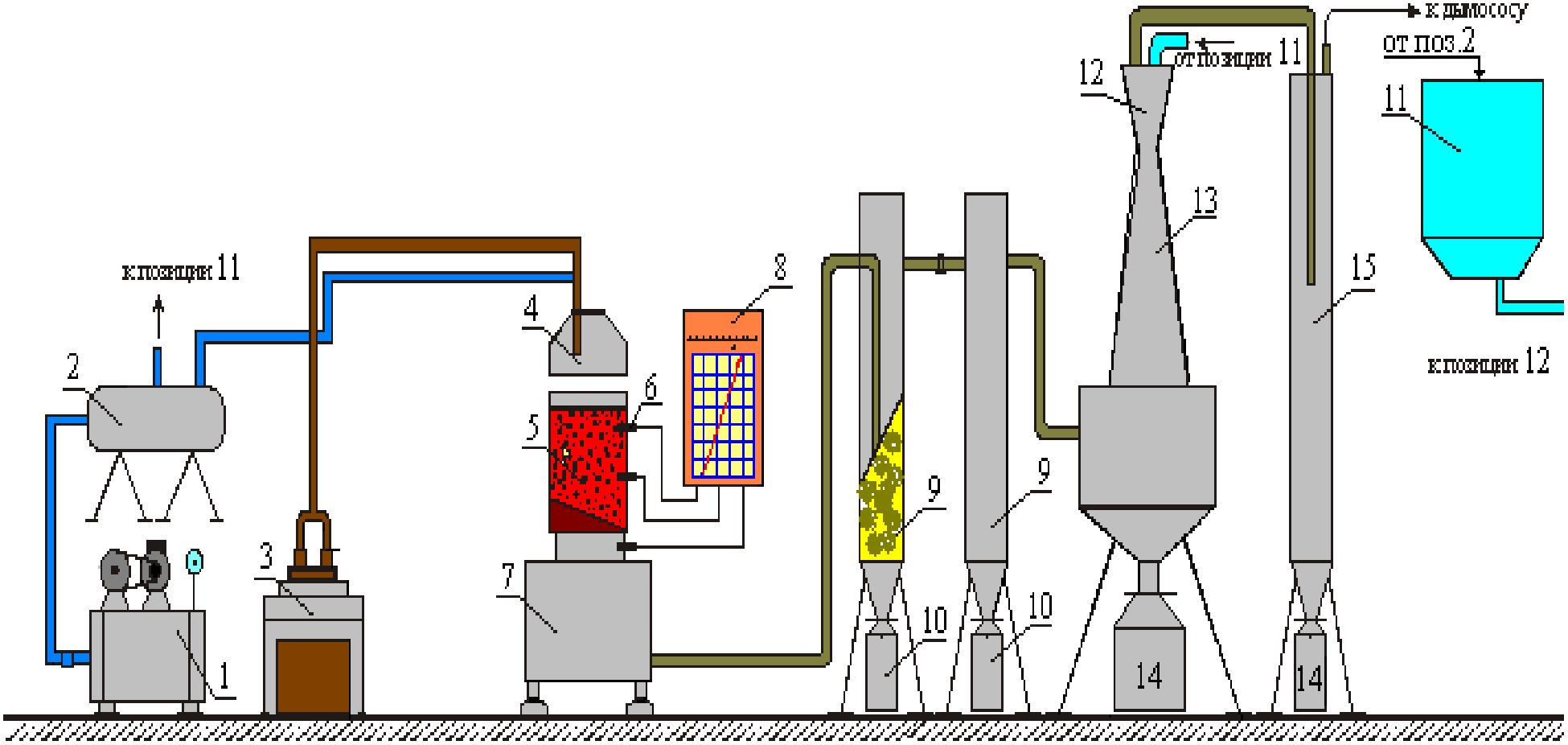
-реализация процесса по реакции (175) в электропечи

-реализация процесса первоначально по реакции (176) во вращающихся или в агломерационных агрегатах, затем в электропечи по реакциям (177) и (178).

На первом этапе нами была проведена предварительная термическая обработка смеси фосфогипса и Zn-концентрата агломерационным методом на установке, схема которой представлена на рисунке 94. Агрегатом установки является агломерационный цилиндр диаметром 0,2 м, высотой (от колосниковой решетки) 0,26 м. Нижняя часть агломерационного цилиндра была соединена с вакуумной камерой, которая через патрубок соединялась с газовыми холодильниками и скруббером. Газ из скруббера отсасывался вентилятором и выбрасывался в атмосферу. В верхней части агломерационного цилиндра был установлен зажигательный горн с форсункой, предназначенной для сжигания дизельного топлива (в период розжига), в шаровой мельнице. При этом, кроме размола шихтовых компонентов, происходила гомогенизация шихты. После размола до фракции <1 мм шихта окомковывалась на чашевом грануляторе диаметром тарели 1,1 м и высотой борта 0,18 м до размера гранул 5-10 мм. На грануляцию, в качестве связующего, подавалась вода.

Процесс проводился следующим образом. В холодный цилиндр на пастель укладывалась шихта, (не доходя до верхней кромки цилиндра 1-1,5 см). Розжиг печи производился в течение 5-6 минут. Газы через вакуумную камеру просасывались через газовые холодильники и подавались в скруббер, в котором происходило распыление воды в трубе Вентури. Растворы скруббера накапливались в его нижней части. Пыль газовых холодильников собиралась в кюбелях. Температура газов в вакуумной камере и в середине цилиндра измерялась платино-платинородиевой термопарой и регистрировалась на КСП-4.

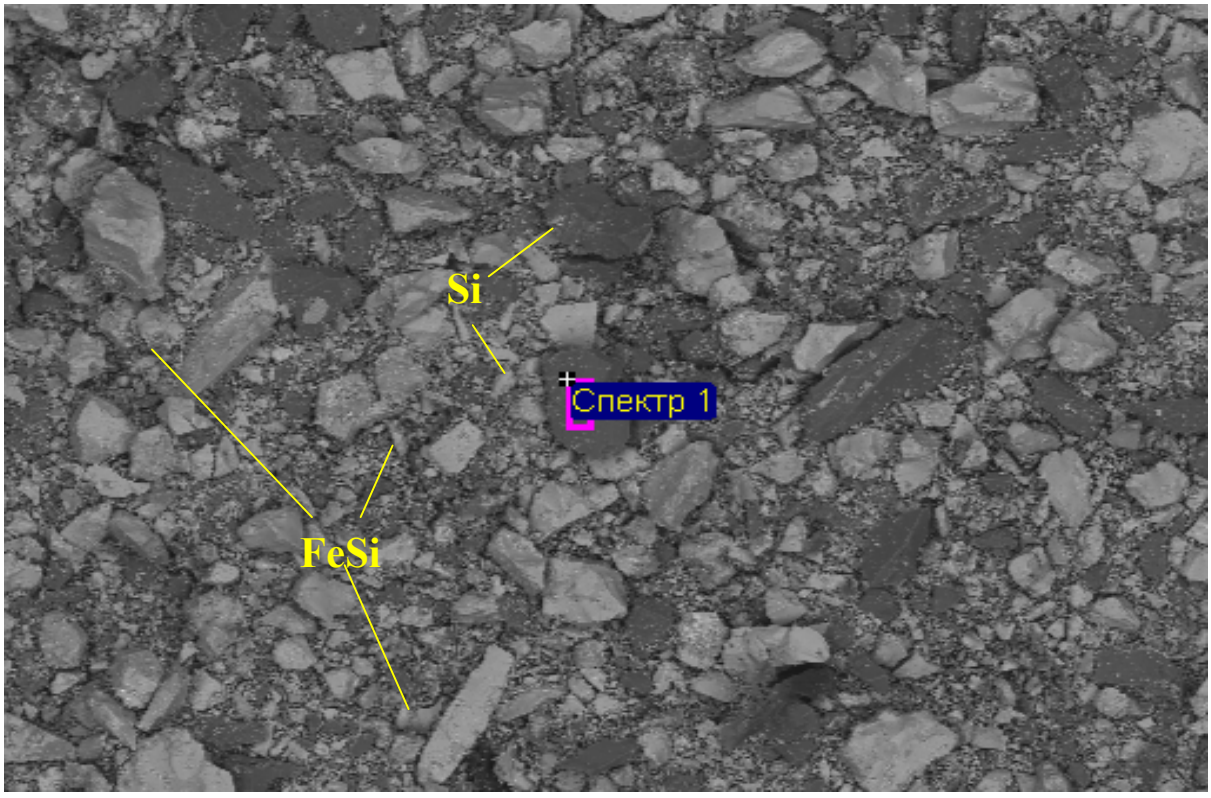
После проведения агломерационного обжига, происходило медленное охлаждение агломерата потоком воздуха до температуры 50-60^{o}C. Затем агломерат извлекался из цилиндра, сортировался по фракциям, взвешивался и анализировался на содержание цветных металлов. Анализу на цветные металлы подвергалась пыль газовых холодильников и остаток, образующийся после сушки и прокалки шлама скруббера.



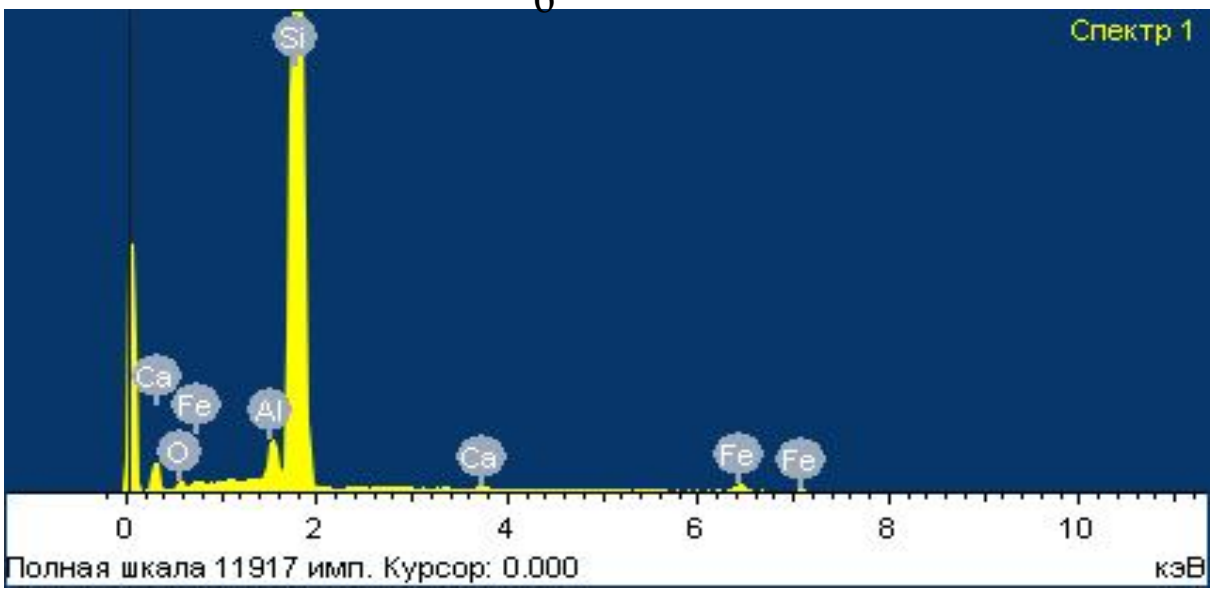
1-компрессор; 2-распределитель; 3-топливный аппарат; 4-зажигательный горн; 5-агломерационный цилиндр; 6-термопары; 7-вакуумметр; 8-КСП-4; 9-газовые холодильники (кулера); 10- кюбеля пыли; 11-емкость для воды; 12-труба «Вентури»; 13-скруббер; 14-приемник для шлама; 15-каплеуловитель

Рисунок 94- Схема укрупненно-лабораторной агломерационной установки

а



б



а- микрофотография, б- энергодисперсионный анализ

Рисунок 95 - Микрофотография (Х5000) с энергодисперсионным анализом ферросплава

Производительность агломерационной установки составляла 6-7 кг в час по шихте.

Термическая обработка проводилась с целью реализации реакции (98). Агломерация проводилась в присутствии кокса и угля при температуре 1400±10К. Продолжительность процесса составляла 28 мин. Результаты опытов приведены в таблице 54,

из которой следует, что в условиях агломерационного обжига основное количество серы (98,4%) переходит в газовую фазу при общей степени десульфурации 98,9%. Концентрация S в огарке составляет 0,49%. Основная часть Zn (89,6%) и Pb (81,2%) переходят в огарок. Содержание Zn в огарке составляет 14,1% (19,4%-ZnO). Кроме того, огарок содержал: 0,73% PbO; 54,9% CaO; 18,2% SiO_2; 2,4% Fe_2O_3; 0,53% P; 0,81% R_2O_3; 0,72%S.При агломерационном обжиге концентрация SO_2 в газе составила 24-27%.

При агломерационной термической обработке агломерат (полученный после переработки в 2-а этапа 20 кг фосфогипса) в количестве 12 кг переработали электроплавкой в смеси с коксом и железной стружкой. Последняя добавлялась в шихту для увеличения степени перехода Si в ферросплав, т.к. Аристовой Н.А., была установлена прямо-пропорциональная зависимость между содержанием железа в шихте и увеличением степени перехода Si в ферросплав [215]. Как следует из таблицы 55 основная часть Ca(89,4%) перешла в карбид. Карбид кальция имел литраж 282 л и кроме 80,5% CaC_2 содержал 1,51% Si; 1,31% Fe; 0,9%S; 0,3%P. Кремний на 77,21% перешел в ферросплав. Ферросплав (рисунок 95) содержал 43,6% Si; 51,1% Fe; 0,09%S; 0,04%P; 0,9%Ca. Цинк на 98,2% перешел в возгоны. Возгоны содержали 63,1% Zn(78,5 %ZnO); 2,4% Pb; 14,4% Ca; 5,1% Si; 3,5% Fe; 0,29%S; 10,9% SiO_2; 5% Fe_2O_3; 5%CaO. Рентгенограмма возгонов представлена на рисунке 96.

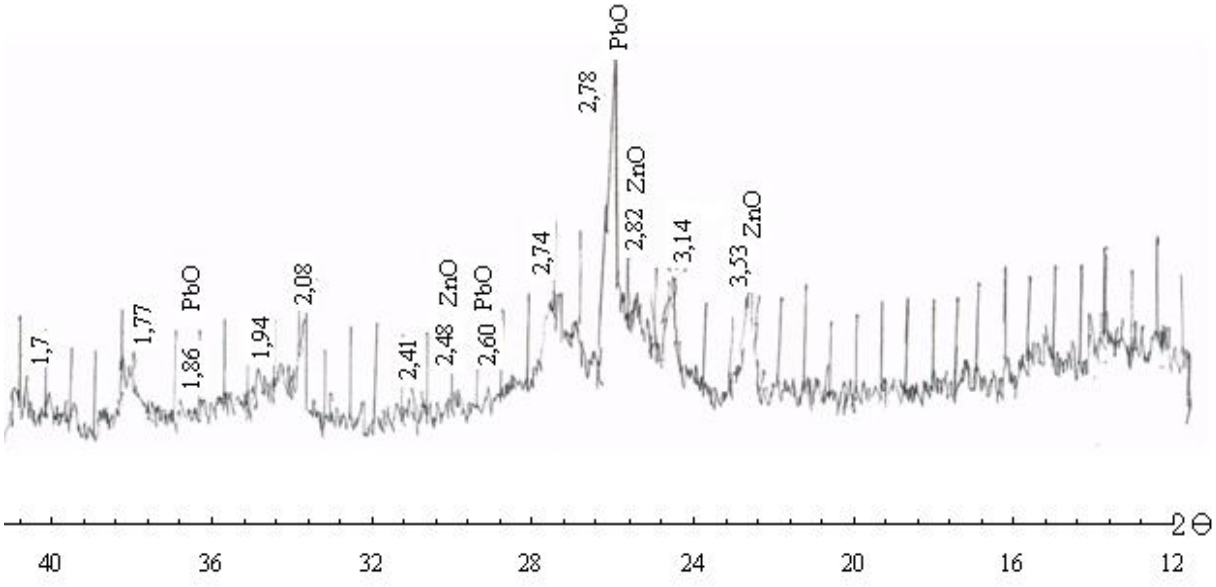


Рисунок 96- Рентгенограмма возгонов электроплавки огарка агломерационного обжига фосфогипса

Непосредственная электроплавка фосфогипса в смеси с цинковым концентратом, коксом и углем позволила получить сортовой технический карбид кальция с литражом 250л (содержание CaC_2=71%), однако содержание S в карбиде возросло до 1,9-2,3%. Картина разреза тигля представлена на рисунке 97.

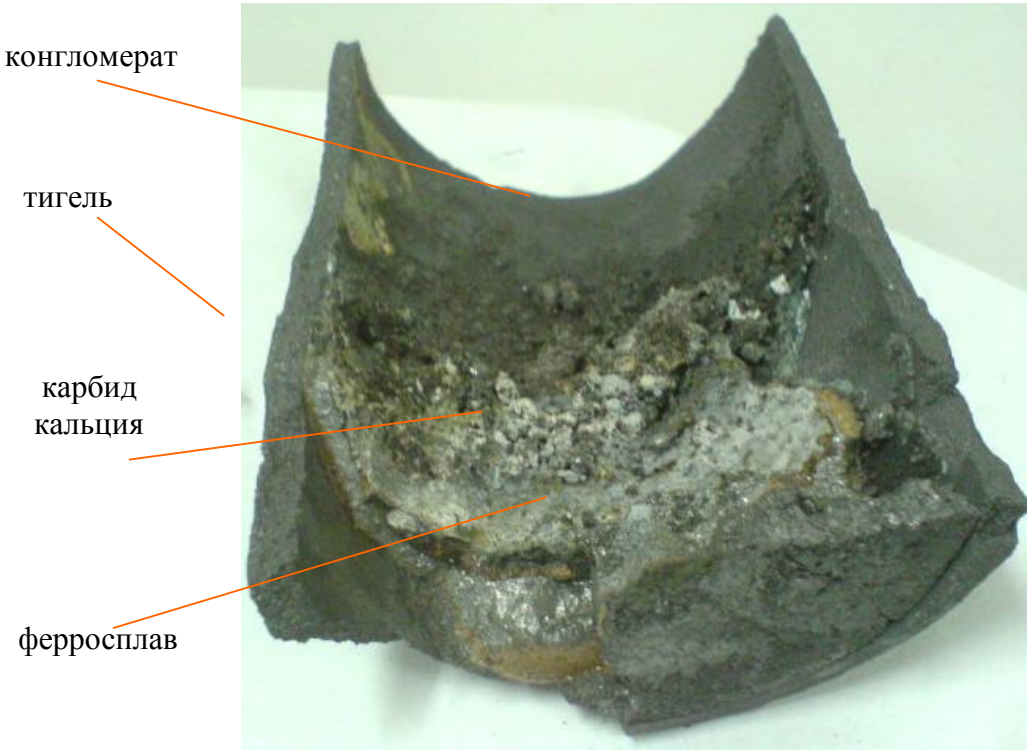


Рисунок 97 - Фотография разреза тигля, при электроплавке фосфогипса в смеси с цинковым концентратом, коксом и углем

Таблица 54– Материальный баланс и распределение элементов при агломерационном обжиге фосфогипса в смеси с цинковым концентратом

Статьи балланса	Количество		Содержание								Распределение,%				
	кг	%	Zn		Pb		Ca		S		Zn	Pb	Ca	S	P
			кг	%	кг	%	кг	%	кг	%					
Приход															
Фосфогипс	10,0	79,3	-				2,36	23,6	1,89	18,9			98,9	76,1	94,3
Zn-концентрат	1,85	14,7	0,969	52,4	0,05	2,6	0,02	1,2	0,59	31,9	100	100	0,8	23,6	-
Кокс	0,26	2,1	-				0,004	1,8	0,001	0,6			0,2	0,1	1,9
Уголь	0,49	3,9					0,001	0,3	0,002	0,5			0,1	0,2	3,8
Итого	12,6	100	0,969	7,69	0,05	0,39	2,385	18,9	2,483	19,7	100	100	100	100	100
Расход															
Огарок	6,18	48,6	0,87	14,4	0,04	0,64	2,209	37,1	0,03	0,49	89,6	84,2	96,1	1,1	92,7
Возгоны	0,30	2,9	0,06	20,0	0,007	2,33	0,08	26,7	0,015	5,0	6,1	10,8	3,6	0,5	3,4
Газовая фаза	6,12	48,5	0,039		0,003		0,015		2,438		4,3	5,0	0,3	98,4	3,9
Итого	12,6	100	0,969	76,9	0,05		2,385		2,483		100	100	100	100	100

Таблица 55 – Материальный баланс и распределение элементов при электроплавке огарка агломерационного обжига фосфогипса

Статьи балланса	Количество		Содержание								Распределение,%			
	Кг	%	Ca		Zn		Si		Fe		Ca	Zn	Si	Fe
			кг	%	кг	%	кг	%	кг	%				
Приход														
Огарок	12,0	59,7	4,7	30,1	1,87	15,6	1,01	8,4	0,21	1,7	97,5	100	81,4	15,6
Кокс	7,0	34,8	0,12	1,7	-	-	0,16	2,3	0,05	0,7	2,5	-18,6	4,8	
Железная стружка	1,1	5,5	-	-	-	-	-	-	1,08	98,0				80,6
Итого	20,1	100	4,82	23,9	1,87	9,3	1,24	6,2	1,34	6,7	100	100	100	100
Расход														
Карбид кальция	7,04	35,1	4,31	61,2			0,108	1,5	0,09	1,3	89,4		8,7	6,6
Ферросплав	2,19	10,9	0,02	0,9			0,957	43,6	1,12	51,1	0,3		77,2	13,8
Пыль	2,9	18,2	0,42	14,4	1,83	63,1	0,15	5,1	0,10	3,5	8,9	98,2	12,1	7,9
Газовая фаза	7,97	35,1	0,08		0,04		0,025		0,03		1,4	1,8	2,0	1,7
Итого	20,1	100	4,82		1,87		1,24		1,34		100	100	100	100

7 Технология получения Fe-Si-Ca-Ba содержащих ферросплавов

В качестве целевой выходной переменной выбрано содержание кремния, кальция и бария в ферросплаве, %.$Si_{(ф)}$, $Ca_{(ф)}$, $Ba_{(ф)}$, %.

Входными параметрами (факторами) являлись:

Z_1– Количество фосфогипса, % от постоянной величины соотношения масс кварцита, извести и кокса- Фг; Z_2 - Количество барита, % от постоянной величины соотношения масс кварцита, извести и кокса- Б; Z_3 - Количество железной стружки, % от постоянной величины соотношения масс кварцита, извести и кокса- Ст.

На основе предварительных исследований выбраны следующие диапазоны изменения факторов (таблица 56). Результаты плавок получения комплексного Ba-Ca содержащего ферросплава из некондиционного сырья, проведенных по матрице планирования эксперимента, представлены в таблице 56.

Таблица 56 -План и результаты экспериментов.

№ опыта	Фг	Б	Ст	$Si_{(ф)}$ (экс),%	$Ca_{(ф)}$ (экс),%	$Ba_{(ф)}$ (экс),%
1	36,4	40	43,3	33,6	4,8	3,1
2	57	40	43,3	27,8	0,8	1
3	36,4	18,3	43,3	30,5	11,2	7,9
4	57	18,3	43,3	26,3	4,8	2,8
5	36,4	40	32,4	36,5	6,4	4,8
6	57	40	32,4	30,8	1,5	1,4
7	36,4	18,3	32,4	34,7	11,6	8,5
8	57	18,3	32,4	29,9	4,3	2,1
9	29,3754	28,6	37,85	35,2	12,4	8,5
10	64,0246	28,6	37,85	27	2,7	1,2
11	46,7	47,4	37,85	34,1	3,2	2,6
12	46,7	10,9	37,85	32,9	10,9	7,3
13	46,7	28,6	47,0169	26,8	2	1,6
14	46,7	28,6	28,6831	31,2	2,9	2,4
15	46,7	28,6	37,85	35,8	4,4	2,9
16	46,7	28,6	37,85	35,2	4,5	3
17	46,7	28,6	37,85	35,5	4,4	2,9
18	46,7	28,6	37,85	35,8	4,6	3
19	46,7	28,6	37,85	35,3	4,5	2,9
20	46,7	28,6	37,85	35,5	4,6	3

7.1 Оптимизация состава шихты по извлечению кремния в ферросплав

Получены адекватные уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде имеют вид:

Кодированный вид:

$$Si_{(ф)}=35,51+2,51\cdot x_1+0,68\cdot x_2-1,55\cdot x_3-1,49\cdot x_1^2-0,64\cdot x_2^2- -2,24\cdot x_3^2+0,31\cdot x_1\cdot x_2-0,06\cdot x_1\cdot x_3-0,23\cdot x_2\cdot x_3. \quad (179)$$

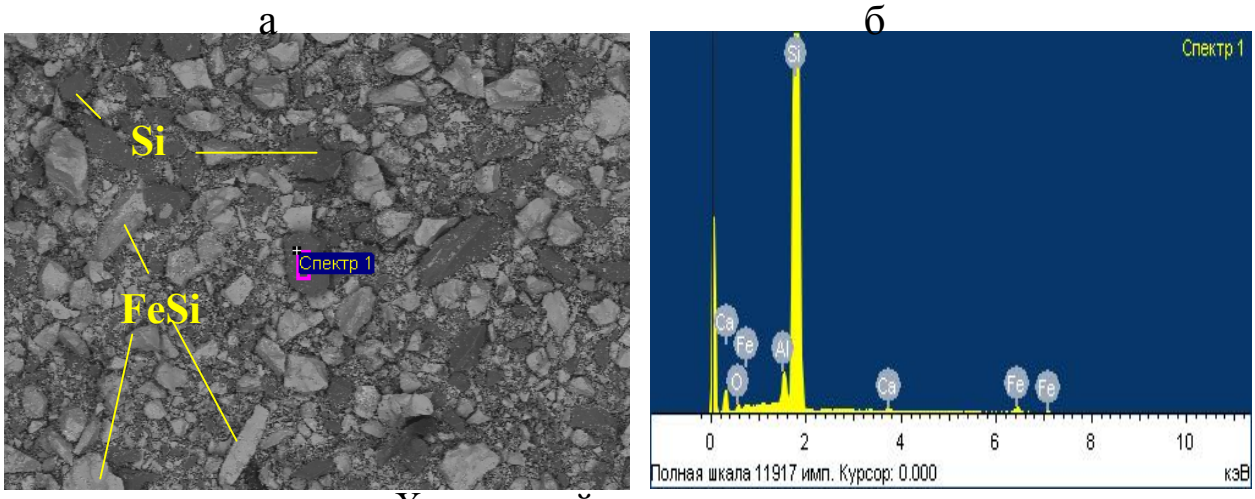
Натуральный вид

$$Si_{(ф)}=1,11\cdot Фг+0,37\cdot Б+5,26\cdot Ст-0,01\cdot Фг^2-0,005\cdot Б^2-0,075\cdot Ст^2- -0,0028\cdot Фг\cdot Б+0,0011\cdot Фг\cdot Ст+0,0038\cdot Б\cdot Ст-85,41 \quad (180)$$

На основании результатов опытов по матрице планирования экспериментов и полученной модели процесса изучено влияние количества фосфогипса, барита, железной стружки, кокса и некондиционного сырья на содержание Si в выплавленном комплексном Ba-Ca содержащем ферросплаве.

На энергодисперсионном спектре, показанном, на рисунке 98 наблюдается довольно высокое восстановление Si достигающее до 91-93%.

а б

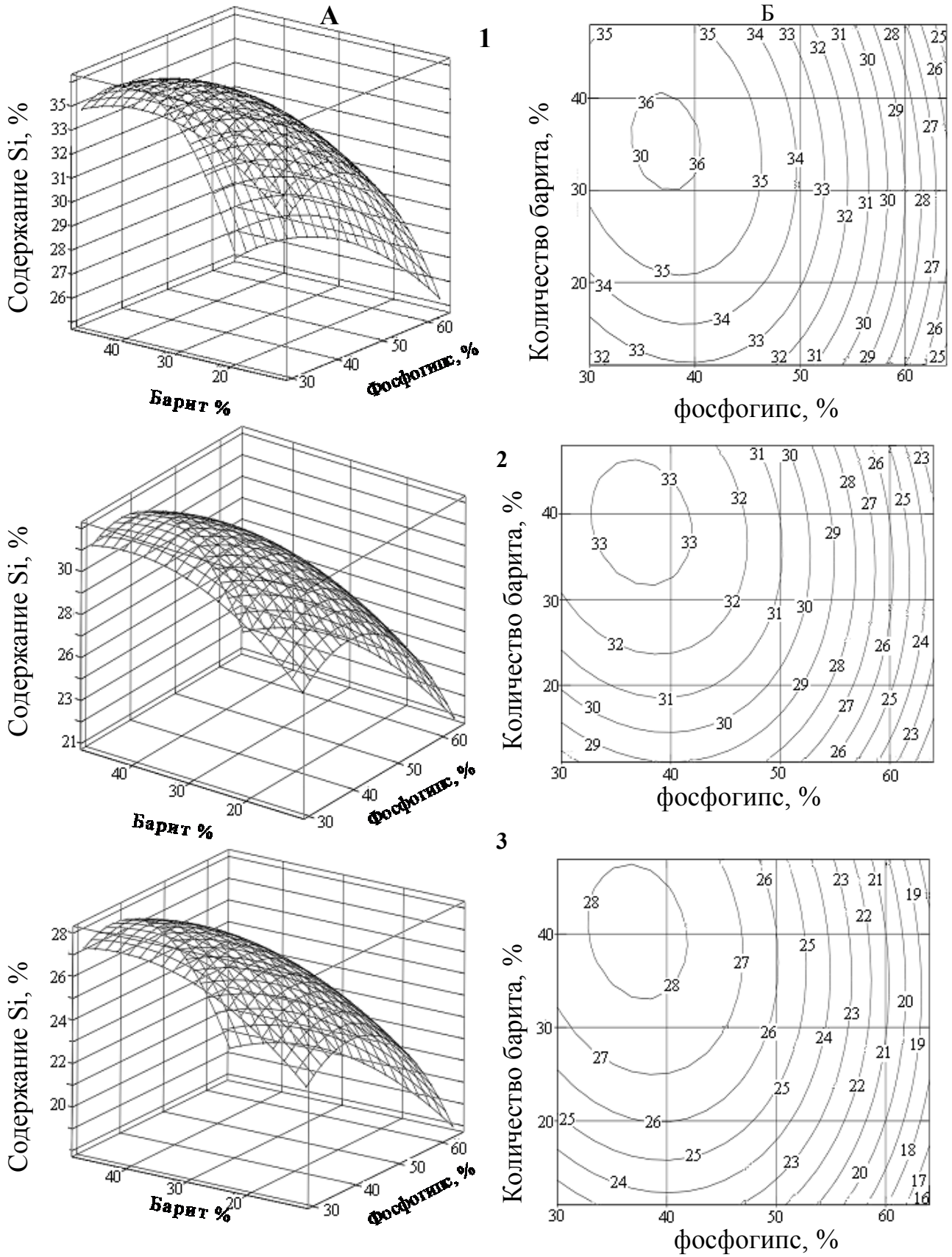


Химический состав сплава

Элементы	O	Al	Si	Ca	Fe
Содержание,%	3,25	1,73	92,50	0,34	2,18

а- микрофотография сплава, б- энергодисперсионный анализ сплава

Рисунок 98 - Микрофотография (Х5000) с энергодисперсионным анализом



1-содержание железа: 32,4%; 2-содержание железа: 43,3%;
3-содержание железа: 47%

Рисунок 99- Влияние количества фосфогипса и барита на форму поверхности отклика (А) и расположение изолиний (Б)- содержания Si в ферросплаве

На рисунке 99 приведена информация влияния фосфогипса и барита с 32,4% количеством железной стружки в шихте на поверхность отклика - содержание Si в ферросплаве, характеризующаяся наибольшим восстановлением Si. В процессе восстановления кремния очевидно особую роль играют карбиды кальция и бария, образующиеся в процессе восстановления оксидов кальция и бария. Форма поверхности имеет выпуклый характер, зависящий от соотношения количества фосфогипса и барита в составе шихты.

Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 99. На котором, представлены изолинии с равным содержанием кремния в сплаве с шагом в 1%, достигающие максимума содержания Si >30%. Форма поверхности содержания Si в ферросплаве от соотношения фосфогипса и бария с 43,3% содержанием железной стружки в шихте (рисунок 99) так же имеет выпуклый характер.

Изолинии горизонтальных сечений поверхности представлены на рисунке 99, максимальное содержание кремния в сплаве составило 25,6%. При увеличении количества в шихте содержания железной стружки до 47% содержание в сплаве кремния уменьшается до 19,5%, что отражено на поверхности отклика и его вертикальных сечениях (рисунок 99).

Таким образом, из проведенной оптимизации по содержанию кремния в получаемом комплексном Ba-Ca содержащем ферросплаве из некондиционного сырья найдены условия, при соблюдении которых можно получать сплавы с содержанием Si от 19,5 до 30% при содержании Ca от 3 до 11% и Ba до 8,8%.

7.2 Оптимизация состава шихты по извлечению кальция в ферросплав

Результаты плавок шихты с получением комплексного Ba-Ca содержащего ферросплава, проведенных по матрице планирования эксперимента, представлены в таблице 56.

На основании данных таблицы получены адекватные уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде:

Кодированный вид:

$$Ca_{(ф)} = 4,50+2,84\cdot x_1-2,29\cdot x_2-0,27\cdot x_3+1,06x_1^2+0,88\cdot x_2^2- -0,74\cdot x_3^2-0,6\cdot x_1\cdot x_2-0,22\cdot x_1\cdot x_3-0,3\cdot x_2\cdot x_3. \quad (181)$$

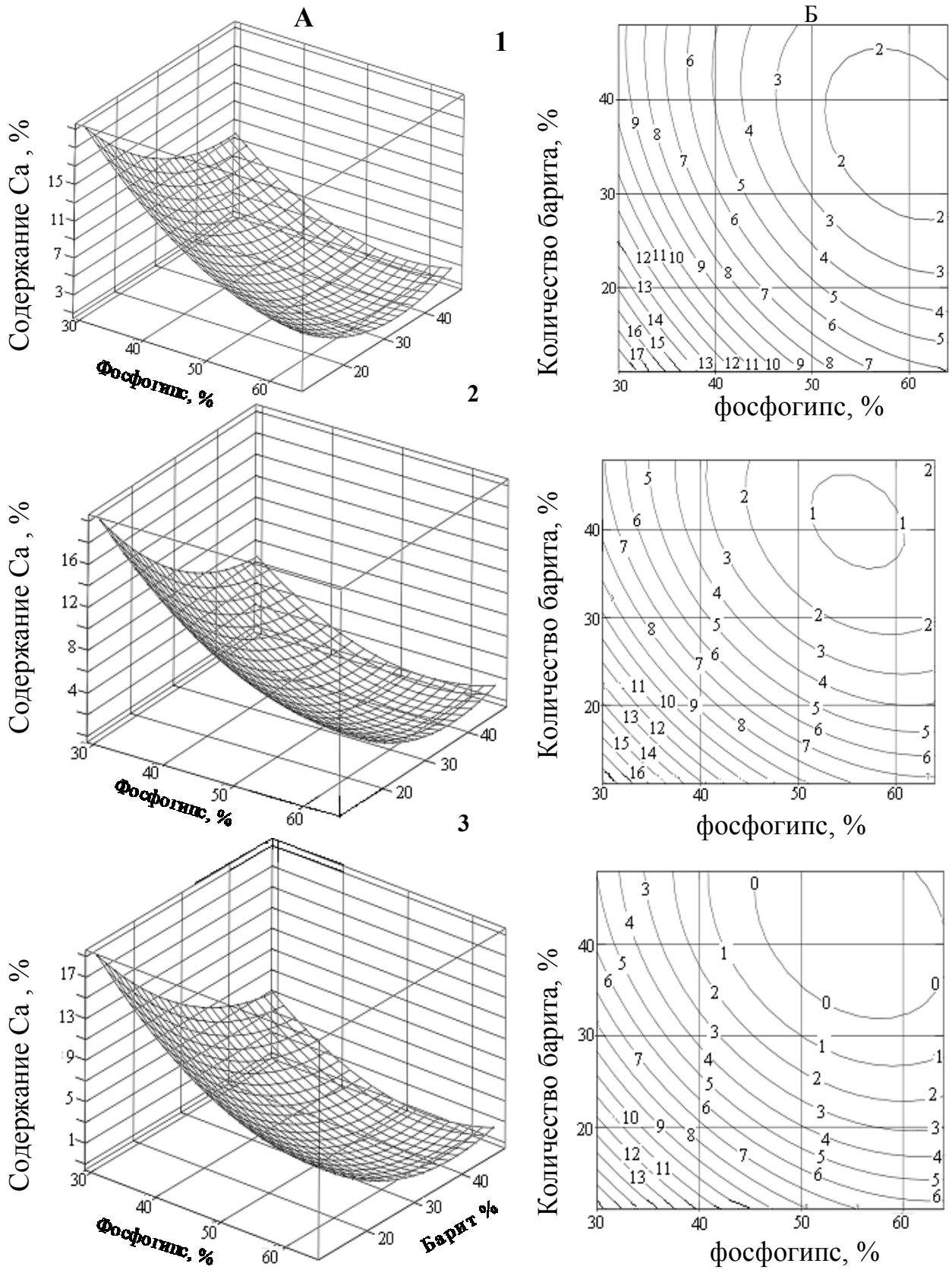
Натуральный вид:

$$Ca(ф) = 28,12-1,53\cdot Фг-0,74\cdot Б+1,76\cdot Ст+0,01\cdot Фг^2+0,008\cdot Б^2- -0,024\cdot Ст^2+0,005\cdot Фг\cdot Б+0,004\cdot Фг\cdot Ст-,005\cdot Б\cdot Ст. \quad (182)$$

На основании результатов опытов по матрице планирования экспериментов и полученной модели процесса изучено влияние количества фосфогипса, барита, железной стружки, кокса и некондиционного сырья на содержание Са в выплавленном комплексном Ва-Са содержащем ферросплаве. На рисунке 100 приведена информация влияния фосфогипса и барита с 32,4% количеством железной стружки в шихте на поверхность отклика - содержание Са в ферросплаве. Форма поверхности имеет провисающий характер, зависящий от соотношения количества фосфогипса и барита в составе шихты.

Для определения границ составов шихты на содержание кальция в ферросплаве, нами выполнены вертикальные сечения поверхности показанные на рисунке 58 с получением изолиний содержания Са в ферросплаве с шагом 1%, с проекцией линий на горизонтальную плоскость.

Увеличение количества железной стружки до 43,3% в шихте, способствует уменьшению содержания кальция в сплаве до 19% (рисунок 100). Сечения поверхности отклика приведены на рисунке 100. Содержание железной стружки 47%, соотношении фосфогипса и барита в шихте значительно уменьшает содержание Са в комплексном сплаве. кальций в этом случае содержится в сплаве до 17,69% (рисунки 100). Из проведенной оптимизации содержания кальция в получаемом комплексном сплаве следует что, при соблюдении определенных условий взаимодействия железной стружки, фосфогипса, барита и некондиционного сырья возможно получение комплексного сплава с содержанием Са до 19%.



1-содержание железа: 32,4%; 2-содержание железа: 43,3%;
3-содержание железа: 47%

Рисунок 100- Влияние количества фосфогипса и барита на форму поверхности отклика (А) и расположение изолиний (Б)- содержания Si в ферросплаве

7.3 Оптимизация состава шихты по извлечению бария в ферросплав

Результаты плавок получения комплексного Ва-Са содержащего ферросплава из некондиционного сырья, проведенных по матрице планирования эксперимента, представлены в таблице 56.

На основании данных таблицы получены адекватные уравнения регрессии в кодированном и натуральном виде имеют вид:

Кодированный вид:

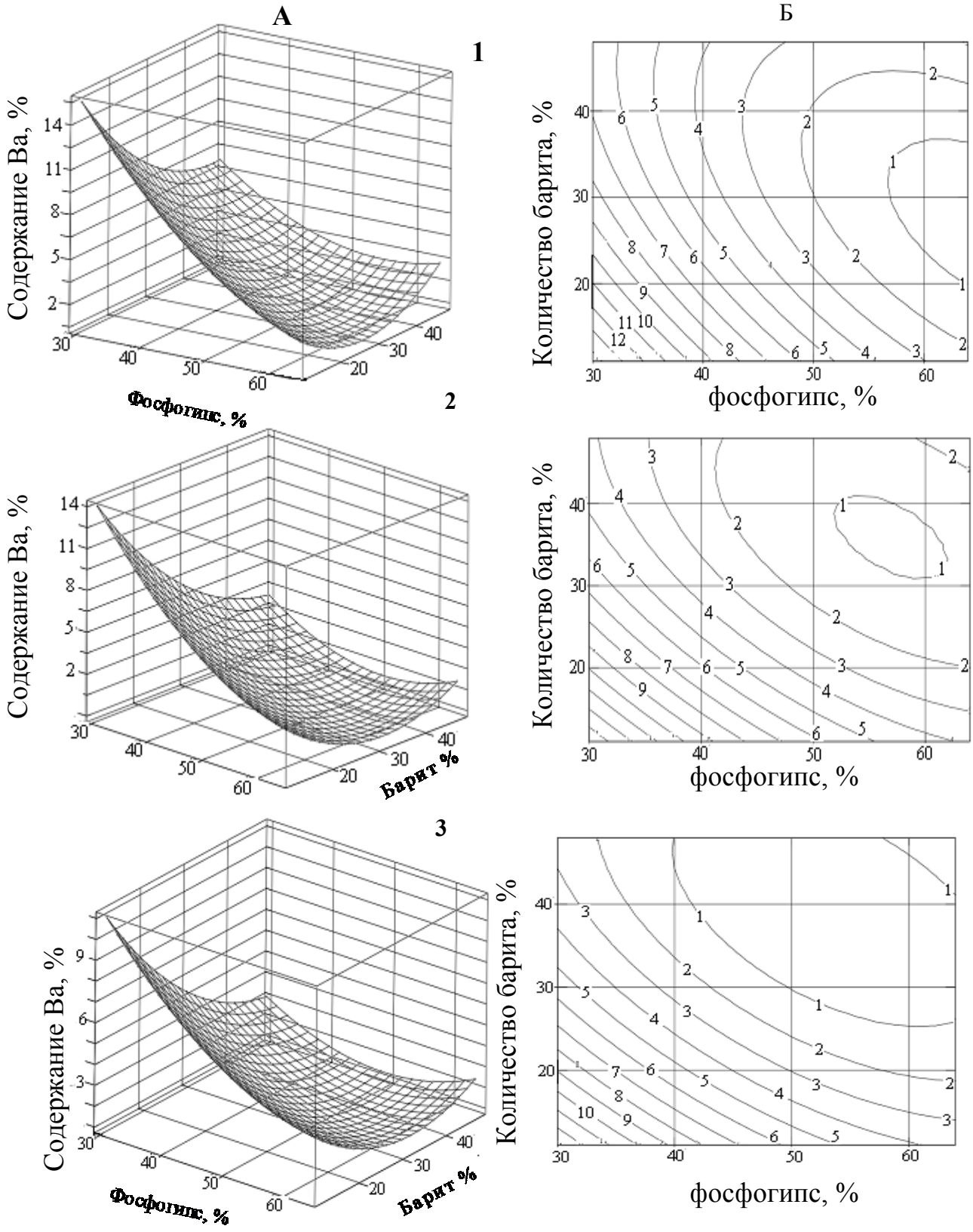
$$Ba_{(ф)} = 2,95+2,14\cdot x_1-1,38\cdot x_2-0,25\cdot x_3+0,66\cdot x_1^2+0,69\cdot x_2^2-0,34\cdot x_3^2- -0,75\cdot x_1\cdot x_2-0,32\cdot x_1\cdot x_3-0,27\cdot x_2\cdot x_3. \quad (183)$$

Натуральный вид:

$$Ba(ф) =35,18-1,21\cdot Фг-0,63\cdot Б+0,67\cdot Ст+0,006\cdot Фг^2+0,006\cdot Б^2- -0,01\cdot Ст^2+0,0067\cdot Фг\cdot Б+0,006\cdot Фг\cdot Ст-0,005\cdot Б\cdot Ст . \quad (184)$$

На основании результатов опытов по матрице планирования экспериментов и полученной модели процесса изучено влияние количества фосфогипса, барита, железной стружки, кокса и некондиционного сырья на содержание Ва в выплавленном комплексном Ва-Са содержащем ферросплаве.

На рисунке 101 приведена информация влияния фосфогипса и барита с 32,4% количеством железной стружки в шихте на поверхность отклика - содержание Ва в ферросплаве. Форма поверхности имеет аналогичный по отношению к кальцию провисающий характер, зависящий от соотношения количества фосфогипса и барита в составе шихты. Для определения границ составов шихты на содержание кальция в ферросплаве, нами выполнены вертикальные сечения поверхности показанные на рисунке 101 с получением изолиний содержания Ва в ферросплаве с шагом 1%, с проекцией линий на горизонтальную плоскость. Содержание Ва в полученном сплаве составило 14,6%. Увеличение количества железной стружки до 43,3% в шихте, способствует уменьшению содержания кальция в ферросплаве до 14,01% (рисунок 101). Вертикальные сечения данной поверхности приведены на рисунке 101, где приведена информация строения поверхности отклика- содержания бария в сплаве при количестве железной стружки



1-содержание железа: 32,4%; 2-содержание железа: 43,3%;
3-содержание железа: 47%

Рисунок 101- Влияние количества фосфогипса и барита на форму поверхности отклика (А) и расположение изолиний (Б)-содержания Si в ферросплаве

47% в шихте, и влиянии соотношения фосфогипса и барита, которая свидетельствует о тенденции уменьшения содержания бария в ферросплаве в зависимости от количества железной стружки. значительно уменьшает содержание Са в комплексном сплаве. кальций в этом случае содержится в сплаве до 17,69%.

На рисунке 102 представлено распределение бария в ферросилициии.

а б

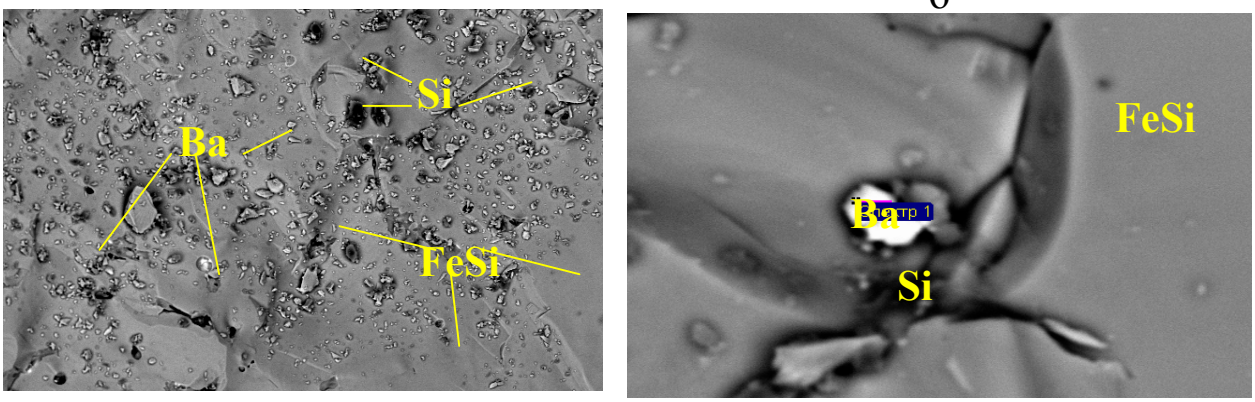
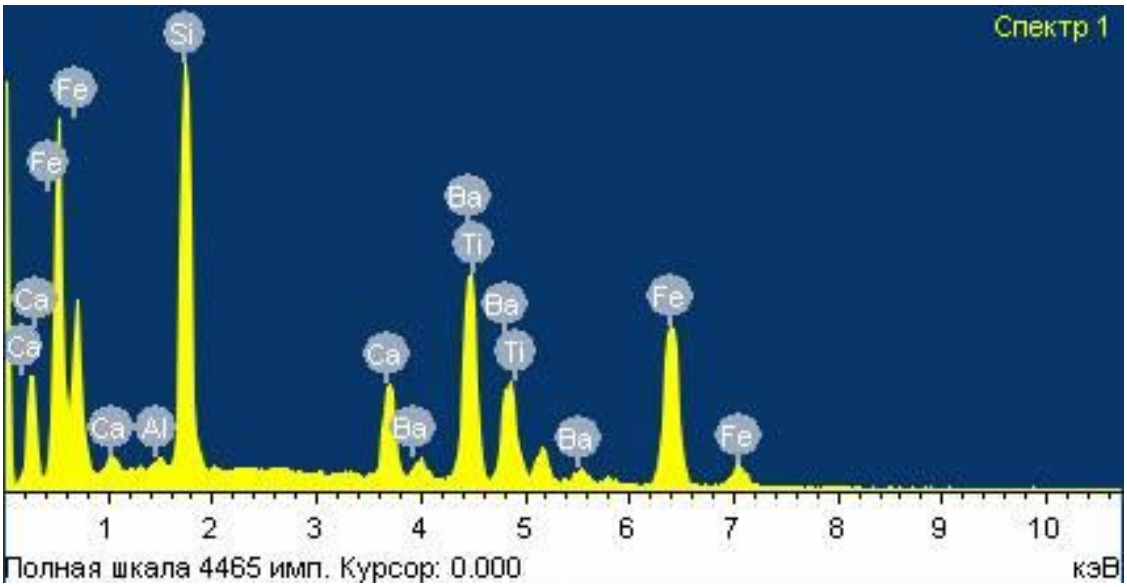


Рисунок 102 - Микрофотография скола полученного комплексного сплава при увеличении а)-×1000, б)-)-×5000



Химический состав сплава						
Элемент	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Ba
Содержание	0,34	30,62	4,76	0,1	32,53	31,65

Рисунок 103 - Энергодисперсионный анализ сплава (×5000)

Анализ восстановленного бария проведенный на растровом электронном микроскопе JEOL показывает довольно высокое его значение достигающее более – 30% (рисунок 103). Восстановленные частички бария распределены во всем объеме ферросилиция. При совместном восстановлении бария и кальция, как показывают результаты анализа рассеяние частичек восстановленного кальция проявляется хуже. Очевидно, восстановленные частички кальция участвуют в восстановлении бария.

Из проведенной оптимизации содержания бария в получаемом комплексном ферросплаве возможно получение ферросплава с содержанием бария до 14,6%. Однако в данном случае, становится очевидным, что увеличение железной стружки до 47% в шихте приводит к уменьшению содержания бария в ферросплаве.

7.4 Укрупненные испытания (в опытно-промышленных условиях) получения Fe-Si-Ca-Ba содержащего сплава

Испытания проводились на установке ТОО НПФ "Казхиминвест" (г.Тараз), с мощностью электропечи 100 КВ*А, площадью пода- 0,091м^2, диаметром электрода-0,25м.

Исходные компоненты перед электроплавкой сушились, рассеивались, а фосфогипс окомковывался. Для составления шихты использовались материалы фракции от 3 до 10 см. Шихта готовилась порциями по 20 кг на шихтовочной площадке, выполненной в виде плоского металлического корыта размером 2х2 м. с высотой бортов 0,15 м. Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой, горящей между графитированным верхним электродом и коксом, уложенным на подину. Разогрев электропечи проводился в течение 30 часов с использованием I ступени трансформатора с напряжением 18 до 49 В. После выработки 80-100 кВт·часов производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом размером 3 х 3см., насаженным на штангу длинной 2 м. соединенным к трансформатору для прожига летки. После слива расплава (шлака совместно с ферросплавом) в изложницу, расплав охлаждался в ней естественным способом в течение 4-5 часов. Затем происходила разборка изложницы с отделением

ферросплава и шлака. Шлак и металлизированная фаза взвешивались и анализировались на основные компоненты.

При проведении испытаний использовали сырьевые материалы, баритовый концентрат Ансайского месторождения, кварцит Тюлькубасского месторождения, известь, кокс, фосфогипс (обезвожженный), железо стружковое). Химический состав и материальный баланс представлен в таблицах 57 и 58.

Таблица 57- Химический состав исходных веществ

Материалы	Содержание, %									
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_2	MgO	C	Fe_2O_3	H_2O	$BaSO_4$	Прочие
Известь	94,2	1,7	0,5		0,6		0,75			2,25
Кокс	1,3	4,1	1,3		0,5	85,5	3	1,5		2,8
Кварцит	0,3	93,0			1,5		1,8	1,9		1,5
Баритовый концетрат		2,3			0,9		1,8	5	90	
Фосфогипс обезвожженный	36,7	7,9	0,5	50	1,4		0,1	3,4		

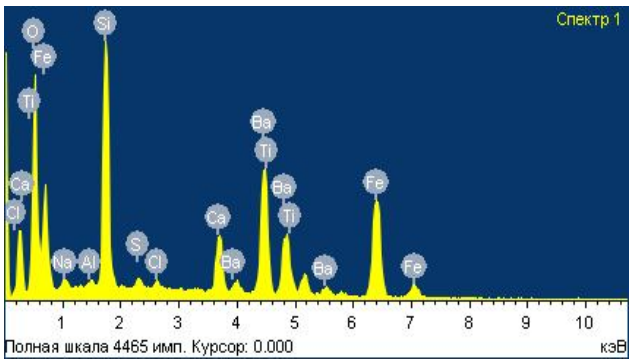
Таблица 58-Материальный баланс укрупненных испытаний получения Ba-Ca содержащего ферросплава

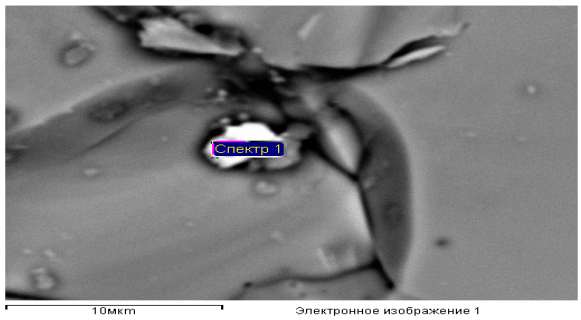
Статья баланса	Количество		Содержание элементов										Распределение элементов				
			Fe		Si		Ca		Ba		Al		Fe	Si	Ca	Ba	Al
	Кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	Кг	%	%	%	%	%	%
Приход																	
Известь	44,0	11,0	0,2	0,5	0,3	0,8	29,6	67,3	0,0	0,0	0,1	0,3	0,5	0,6	65,1	0,0	11,6
Кокс	104,0	26,0	2,2	2,1	2,0	1,9	1,0	0,9	0,0	0,0	0,7	0,7	4,4	3,6	2,1	0,0	71,6
Железо	46,0	11,5	45,9	99,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	91,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Кварцит	116,0	29,0	1,5	1,3	50,3	43,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	91,4	0,5	0,0	0,0
Барит	34,0	8,5	0,4	1,3	0,4	1,1	0,0	0,0	18,0	52,9	0,0	0,0	0,9	0,7	0,0	100,0	0,0
Фосфогипс	56,0	14,0	0,0	0,1	2,1	3,7	14,7	26,2	0,0	0,0	0,1	0,3	0,1	3,7	32,3	0,0	14,8
Итого	400,0	100,0	50,2	12,6	55,1	13,8	45,5	11,4	18,0	4,5	1,0	0,2	100,0	100,0	100,0	100,0	98,0
Расход																	
Ферросплав	109,6	27,4	44,9	41,0	41,3	37,7	9,1	8,3	2,7	2,5	0,2	0,1	89,5	75,0	20,0	15,0	16,0
Шлак	132,0	33,0	3,9	3,0	5,2	3,9	25,5	19,3	10,8	8,2	0,8	0,6	7,8	9,4	56,0	60,0	76,0
Газы	158,4	39,6	1,3	0,9	8,6	5,4	10,9	6,9	4,5	2,8	0,1	0,1	2,7	15,6	24,0	25,0	8,0
Итого	400,0	100,0	50,2	12,6	55,1	13,8	45,5	11,4	18,0	4,5	1,0	0,3	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

В период испытаний было переработано 586 кг шихты, в том числе во время балансовых испытаний 400 кг (34 кг баритового концентрата, 56 кг фосфогипса, 44 кг извести, 104 кг кокса, 46 кг стальной стружки и 116 кг кварцита).

В результате электроплавки шихты было установлено, что полученный ферросплав содержит: Fe- 40-42%; Si- 25-30%; Ca - 10-15%; Ba - 4-8%; A1- 1-3%. На рисунке 104 представлены

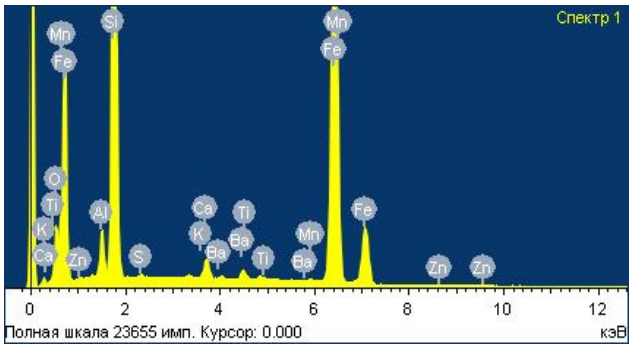
I

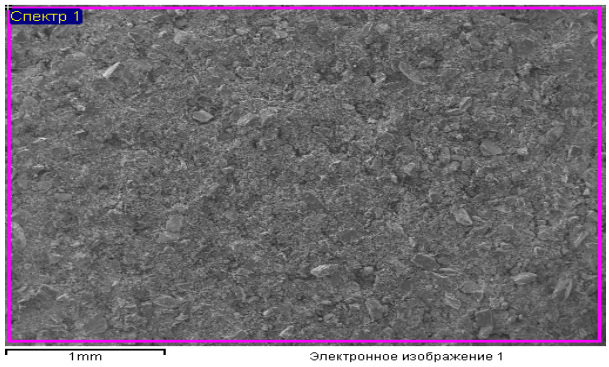




Элемент	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Ba
Содержание, %	0,85	0,34	13,62	3,76	0,3	18,53	31,56

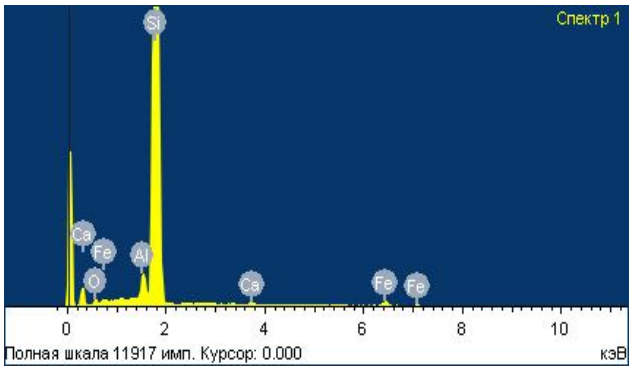
II

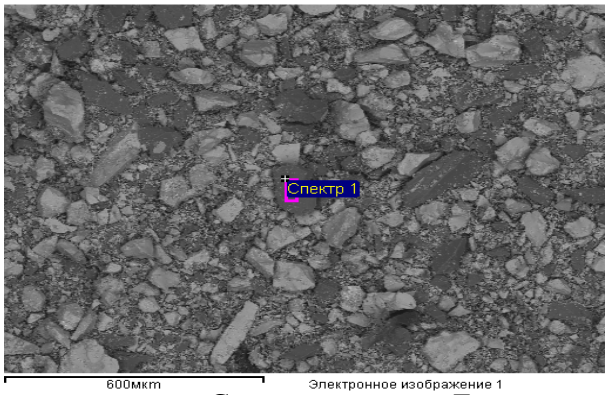




Элемент	Al	Si	Ca	Fe	Ba	Ti	Mn
Содержание, %	2,0	26,79	1,00	59,84	1,58	0,16	0,32

III





Элемент	Al	Si	Ca	Fe
Содержание, %	1,73	92,5	0,34	2,19

I-участок , II участок - , III- участок

Рисунок 104 –Микрофотогафии с энергодисперсионным спектром различных участков сплава (×50000)

микрофотогафии с энергодисперсионным спектром различных участков сплава. Выход ферросплава составил 29-31% от массы шихты, шлака- 62-68% от массы ферросплава. Шлак содержал: SiO_2-35-38%, CaO- 40-44%, BaO- 9-13%, $A1_2O_3$- 0,1-0,2%, MgO- 0,3-0,5% прочие- 1,3-13,8%.

В период электроплавки шихты электропечь работала преимущественно в смешанном режиме, об этом свидетельствуют осциллограммы тока и вольтамперные характеристики процесса. Расход электроэнергии в период испытаний составил 4100-4300кВт-час на 1 тонну ферросплава.

Температура колошника перед выпуском расплава из электропечи составила 850-900°С, температура отходящих газов, содержащих 7-9% SO_2 составляла 700-750°С, температура сливаемого расплава-1640-1690 °С.

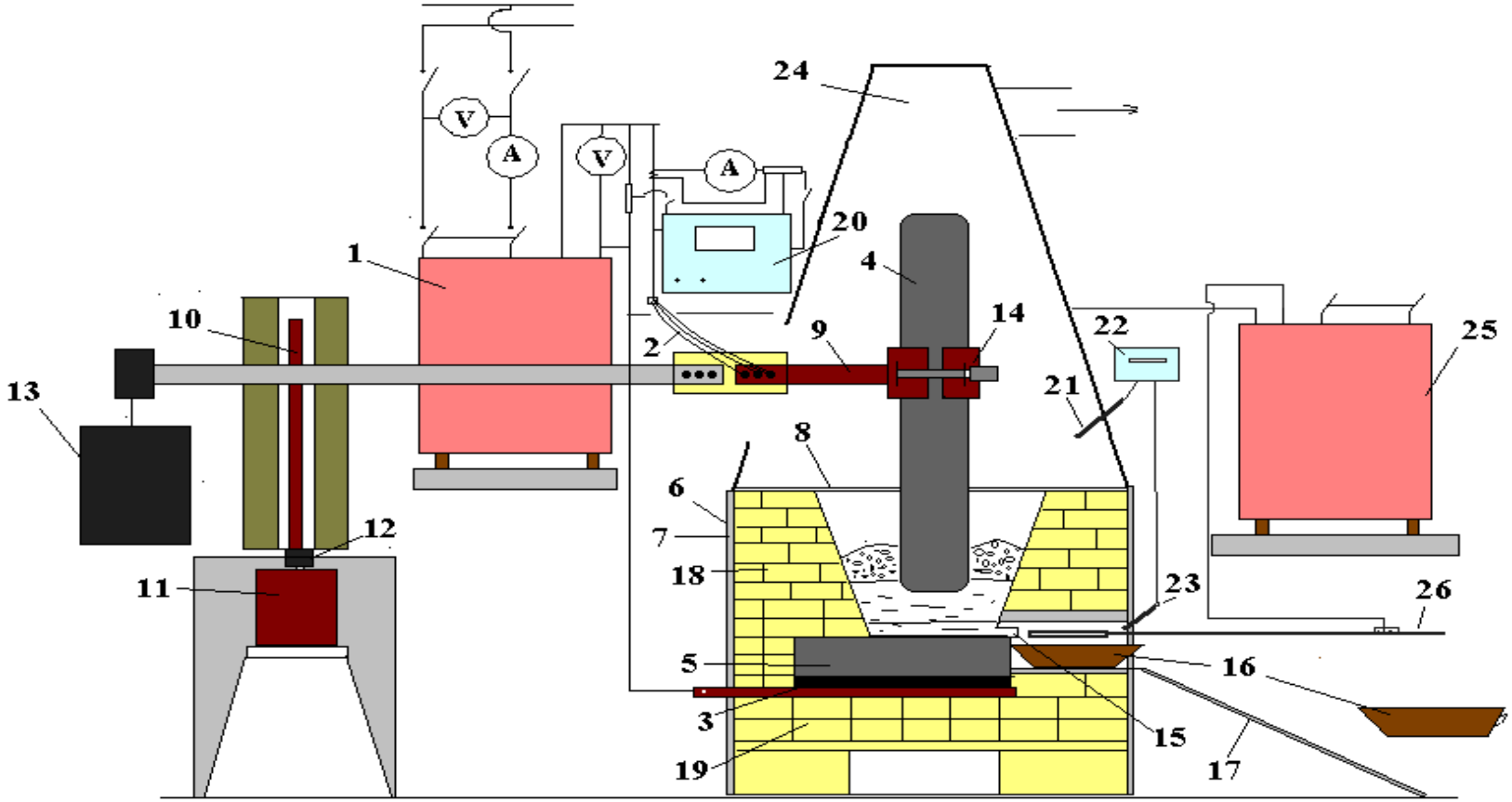
8. Полупромышленные испытания переработки фосфогипса

8.1 Схема установки. Методика проведения испытаний

Полупромышленные испытания по электроплавке фосфогипса с получением карбида кальция проводились на НПФ «Казхиминвест». Схема установки приведена на рисунке 105 и 106. Печной агрегат установки - однофазная электропечь, снабженная трансформатором типа ОС-100/0,5- УХЛ4 с тремя ступенями на низкой стороне: I ступень (I=2000А), напряжение от 18,4V до 49,0V; II ступень (I=4000А), напряжение от 9,2V до 24,5V; III ступень (I=8000А), напряжение от 4,6V до 12,3V. Мощность трансформатора- 120кВт.



Рисунок 105- Общий вид полупромышленной электротермической установки



1- печной трансформатор, 2-гибкие пакеты, 3-графитовая плита, 4- графитированный электрод, 5- подинный электрод, 6-кожух ванны, 7- листовой асбест, 8- крышка металлическая, 9-алюминиевые шины, 10- механизм перемещения электрода, 11- электродвигатель, 12- редуктор, 13-противовес, 14- замок, 15- летка, 16- изложницы, 17- эстакада, 18,19-хроммагнезитовые и высокоглиноземистые кирпичи, 20- двухлучевой осциллограф С1-93, 21,23- термопары марок ПП-1и ВР, 22-милливольтметр, 24- зонт печи, 25- трансформатор прожига, 26- аппарат прожига.

Рисунок 106- Схема опытно-промышленной установки

Напряжение к электропечи от трансформатора (1) подводилось через нижний подинный электрод (5) и круглый графитовый электрод (4) диаметром 0,25 м. Нижний подинный электрод – самоспекающийся углеграфитовый блок, армированный железной сеткой, с которой был соединен пакет из алюминиевых шин (2). На подинный электрод установлена подина – графитовая плита (3). Нижняя часть подинного электрода опирается на опоры из высокоглиноземистого кирпича (19). Футеровка электропечи выполняется из хромомагнезистого кирпича (18). Ванна электропечи имеет форму обратного усеченного конуса, с диаметром в нижней части 0,35 м, в верхней - 0,75 м. Высота ванны электропечи – 0,65 м. Объем ванны – 0,15 $м^3$, площадь пода – 0,0907 $м^2$. Футеровка печи и подина были заключены в кожух, толщиной 1,5 мм. Пространство между кожухом (6) и футеровкой было заполняется листовым асбестом-0.025 м. В верхней части печи нами была смонтирован свод печи с металлической крышкой толщиной 0.01 м в виде люка для подачи шихты (8). К верхнему графитированному электроду напряжение подводилось через короткую сеть, состоящую из алюминиевых шин (9) и гибких кабелей (2). Механизм перемещения электрода (10) имеет механический привод, перемещаемый с помощью электродвигателя (11) с редуктором (12). Уравновешивание электрода осуществляется при помощи противовеса (13). Электрод в вертикальном положении фиксируется замком (14). Подина электропечи имеет уклон в 5 градусов в сторону летки (15), диаметром 0,05м. Для слива карбида и ферросплава в нижнюю часть подины устанавливалась металлическая изложница (16) с толщиной стенок и днища в 0,01м. Для транспортировки изложницы из ниши на охлаждение печь снабжается наклонной эстакадой (17). Для определения типа электрического режима электрическая часть между верхним электродом и подиной подвергалась осциллографированию с помощью двулучевого осциллографа (20). Температура на колошнике, отходящих газов измеряется при помощи термопары ПП-1 (21) в паре с милливольтметром (22), а расплава на выпуске (эпизодически) термопарой ВР (23). Газы из электропечи через отверстия в крышке электропечи и отводящий зонт (24) направлялись в циклон для очистки от пыли и возможной дальнейшей переработке на серную кислоту.

Предварительно фосфогипс подвергался обезвоживанию или агломерации. Агломерация проводилась в КИ МКТУ им. Х.А.Ясави (г.Кентау) из шихты, состоящей из фосфогипса (90,9%), и угля (9,1%). Агломерация проводилась в цилиндрах объемом 0,016м^3, масса перерабатываемой шихты в котором составляла 25- 30кг. Полученный агломерат фосфогипса содержал: 69,4% CaO; 21,8% SiO_2; 1,9%Fe_2O_3; 3,1%P_2O_5; 0,8%Al_2O_3; 0,4% MgO; 1,6%S; 0,9%R_2O_3; 0,1%F. Исходные материалы (агломерированный фосфогипс, кокс, уголь, железная стружка) предварительно окомковывались и просушивались. Шихта готовилась порциями по 50 кг. на шихтовочной площадке, выполненной в виде плоского металлического корыта размером 2х2 м. с высотой бортов 0,15м. Перед электроплавкой печь прогревалась электрической дугой, горящей между графитированным верхним электродом и коксом, уложенным на подину. Разогрев электропечи проводился в течение 28 часов с использованием I ступени трансформатора с постепенным переходом от 2000 до 4000А осциллограммы розжига печи свидетельствуют о том, что режим розжига печи- дуговой (на кривых тока явно просматривается пик зажигания и пик гашения дуги). После нескольких плавок был установлен режим загрузки руды в электропечь и слива расплава 1-загрузка 5кг и выдержка в печи в течение 3- 5 минут, 2-загрузка 5кг и выдержка в печи в течение 6- 7 минут, 3-загрузка 5кг и выдержка в печи в течение 8-10 минут и т.д. После выработки 1100-1200 кВт*часов производили вскрытие летки ломиком и графитированным электродом размером 3 х 3см., насаженным на штангу длиной 2 м. соединенным к трансформатору для прожига летки. После слива расплава (карбида кальция совместно с ферросплавом) в изложницу, она транспортировалась по наклонной эстакаде на площадку охлаждения и разборки (масса расплава в изложнице не превышала 30кг.). Расплав в изложнице охлаждался естественным способом в течение 4-5 часов. Затем происходила разборка изложницы с отделением карбида кальция и ферросплава. После слива расплава печь загружалась вновь шихтой по вышеотмеченному режиму. Карбид и металлизированная фаза взвешивались и анализировались на основные компоненты. Карбид кальция анализировался на содержание литража по объему выделившегося ацетилена с 1кг карбида кальция. Плотность

ферросплава определялась пикнометрическим методом с использованием керосина.

В отличие от обычного метода получения карбида кальция из извести, в которой содержание SiO_2 не превышает 3,0%, в нашем случае в фосфогипсе SiO_2 содержится в количестве 10,3%, а в агломерате 21,8%. В тоже время содержание Fe не превышает 2%. Поэтому при получении карбида кальция ферросплав формируется с большим содержанием Si (70 и более %). Такой ферросплав обладает плотностью 2,4-3,2г/см^3 [117], сопоставимой с плотностью технического карбида кальция 2,4-2,8г/см^3 [200], Поэтому нами наблюдалось недостаточное разделение ферросплава от карбида кальция. Для увеличения степени разделения ферросплава от карбида кальция необходимо увеличить плотность ферросплава, за счет увеличения содержания железа в ферросплаве. Так в соответствии с [117] при содержании Si в ферросплаве 45% плотность его возрастает до 4,9-5,4г/см^3, а при 25%-5,2-6,5г/см^3.

8.2 Результаты испытаний

В период испытаний были реализованы два способа переработки фосфогипса:

1-й-переработка в руднотермической электропечи обезвожженного фосфогипса;

2-й-переработка в руднотермической электропечи предварительно агломерированного фосфогипса.

Масса переработанной шихты обеими способами составила 1300кг, в т.ч. в период испытаний -1093кг. В таблице 59 и в приведены результаты электроплавки обезвоженного фосфогипса с получением технического карбида кальция, SO_2- содержащих газов и ферросплава.

Таблица 59 - Материальный баланс и распределение элементов при электроплавке шихты на основе обезвожженного фосфогипса.

Статья балланса	Количество		Содержание						Распределение, %		
	Кг	%	Ca		Fe		Si		Ca	Fe	Si
			кг	%	кг	%	кг	%			
Приход											
Фосфогипс	80	19,4	18,8	23,6	1,3	0,8	7,7	4,8	20,3	8,6	63,6
Известняк	160	38,9	62,4	39,0	1,8	2,2	0,5	0,6	74,0	11,9	4,5
Кокс	40,0	9,7	0,7	1,8	0,5	1,3	0,9	2,2	0,8	3,3	8,1

Уголь	120	29,4	2,4	0,2	0,8	0,7	1,9	1,6	2,9	5,3	23,8
Стальная стружка	11,0	2,6	-	-	10,7	98	-	-	-	70,9	-
Итого	411,0	100	84,3		15,1		11,0		100	100	100
Расход											
Карбид кальция	124,7	30,3	73,6	59,0	1,5	1,4	2,2	2,1	87,3	10,1	20,0
Ферросплав	23,3	5,7	0,7	3,1	12,9	57,9	6,9	30,6	0,8	85,3	63,1
Пыль	14,8	4,2	7,5	51,2	0,4	2,7	1,0	6,8	8,9	2,5	9,8
Газовая фаза И невязка	248,2	59,8	2,5		0,3		0,9		3,0	2,1	5,1
Итого	411,0	100	84,3		15,1		11,0		100	100	100

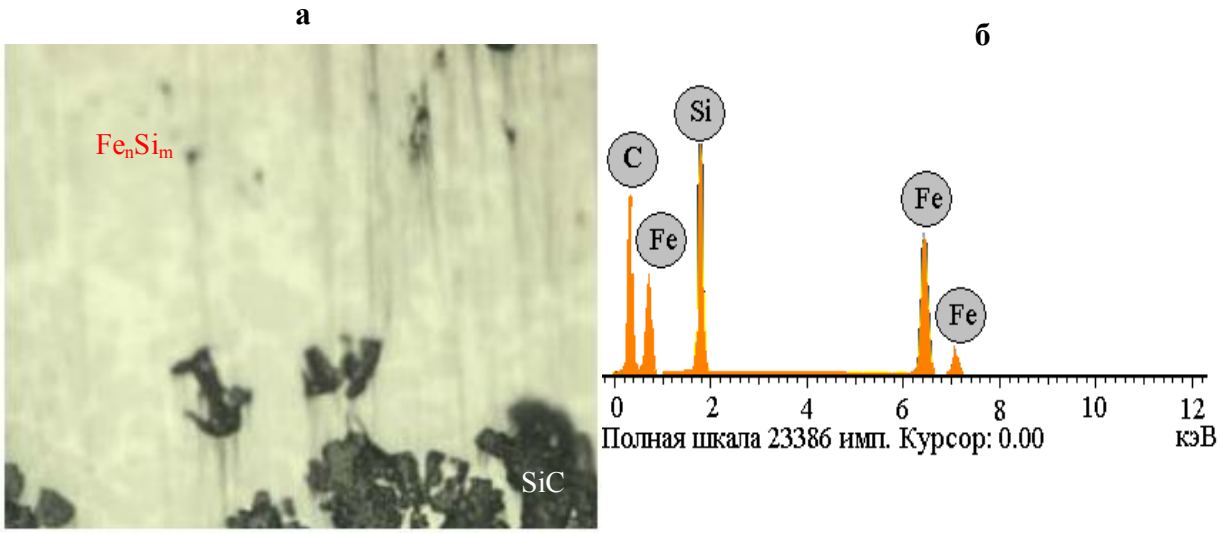
Из таблицы 60 следует, что при электроплавке обезвожженного фосфогипса основное количество Ca (87,3%) переходит в технический карбид кальция; Fe (85,%) в ферросплав и Si (63,1%)- в ферросплав. При этом 82,6% серы переходит в газовую фазу, которая содержала 5,3% SO_2. Фосфор на 49,6% перешел в карбид кальция и на 41,3% в газовую фазу. Полученный карбид кальция содержал:74,2% CaC_2; 15,3%CaO; 1,4%Fe; 2,1%Si; 1,5%S; 0,3%P; 4,8%-прочие. Литраж-276 л. Ферросплав содержал: 30,6% Si, 57,9%Fe, 3,1 Ca.

Таблица 60- Материальный баланс и распределение элементов при электроплавке шихты на основе агломерированного фосфогипса.

Статья балланса	Количество		Содержание										Распределение, %				
	кг	%	Ca		Fe		Si		P		S		Ca	Fe	Si	P	S
			кг	%	кг	%	Кг	%	кг	%	кг	%					
Приход																	
Агломери--рованный фосфогипс	400	58,7	198,4	49,6	5,2	1,3	60,2	15,2	5,2	1,3	2,4	0,6	98,7	6,6	93,2	100	14,8
Кокс	140	20,8	2,5	1,8	2,1	1,2	3,1	2,2	-	-	0,8	0,6	1,2	2,6	4,2	-10,2	
Уголь	70	10,2	0,1	0,2	0,5	0,2	1,1	1,6	-	-	0,3	0,4	0,1	0,6	1,7	-	4,5
Стальная стружка	72	10,3	-	-	70,6	0,98	0,2	0,4						90,2	0,4	-	-
Итого	682	100	201		78,4		65,2		5,2		3,9		100	100	100	100	100
Расход																	
Карбид кальция	319,9	46,9	165,5	58,0	0,9	0,3	4,2	1,4	1,7	0,5	0,99	0,31	92,3	1,2	6,4	31,7	28,4
Ферросплав	138,8	20,3	0,8	0,6	75,5	54,4	56,8	40,9	0,3	0,2	0,2	0,14	0,4	96,4	86,7	4,8	4,9
Пыль	20,7	3,1	11,1	53,8	1,6	7,7	2,7	13,1	0,2	0,9	0,31	0,9	5,5	2,1	4,1	3,1	5,8
Газовая фаза и невязка	202,6	29,7	3,6		0,4		1,9		3,0		2,4		1,8	0,3	2,8	60,4	60,9
Итого	682	100	201		78,4		65,2		5,2		3,9		100	100	100	100	100

Полученные микрофотографии сплава и его энергодисперсионный анализ на растровом электронном микроскопе марки «JOEL», приведенные на рисунке 107 наглядно демонстрируют силициды железа в полученном сплаве. Электрическая печь в период испытаний работала в смешанном режиме, о чем свидетельствует осциллограмма тока и напряжения и нелинейная U-I характеристика процесса, расход электроэнергии на получение 1 т карбида кальция составил 4800 квт.ч..

Из таблицы 60 следует, что при электроплавке агломерированного фосфогипса переход Ca в карбид кальция составил 92,3%, Si в ферросплав-86,7%, Fe в ферросплав-96,4%, P и S в газовую фазу соответственно 60,4 и 60,9%. Продукты электроплавки содержали: Карбид кальция-78,8% CaC_2 (литраж - 293л); 12,3%CaO; 0,3%Fe; 1,4%Si; 0,31%S; 0,51%P; 6,08%-прочие компоненты. Ферросплав-40,9% Si; 54,4% Fe; 0,6% Ca; 0,14% S; 3,7%- прочие. На рисунке 108 приведена рентгенограмма полученного ферросплава, на котором четко просматриваются пики силицидов железа, что подтверждает то, что полученный сплав является ферросилицием. Электропечь работала в смешанном режиме (рисунок 109). Расход электроэнергии на получение 1 т карбида кальция составил 4500 квт.ч.



а) - микрофотография ×320 б) – энергодисперсионный

Рисунок 107- Анализ ферросплава

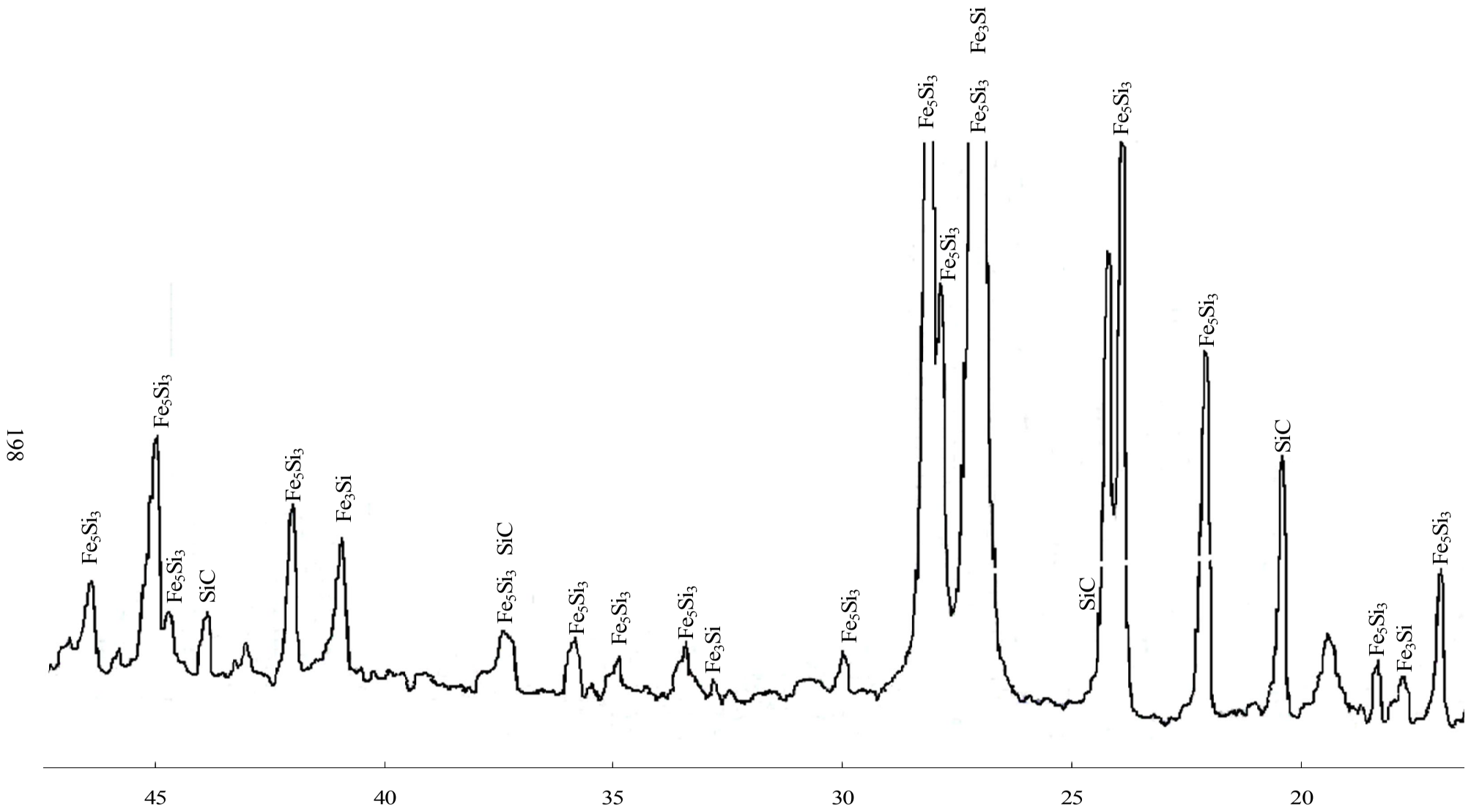
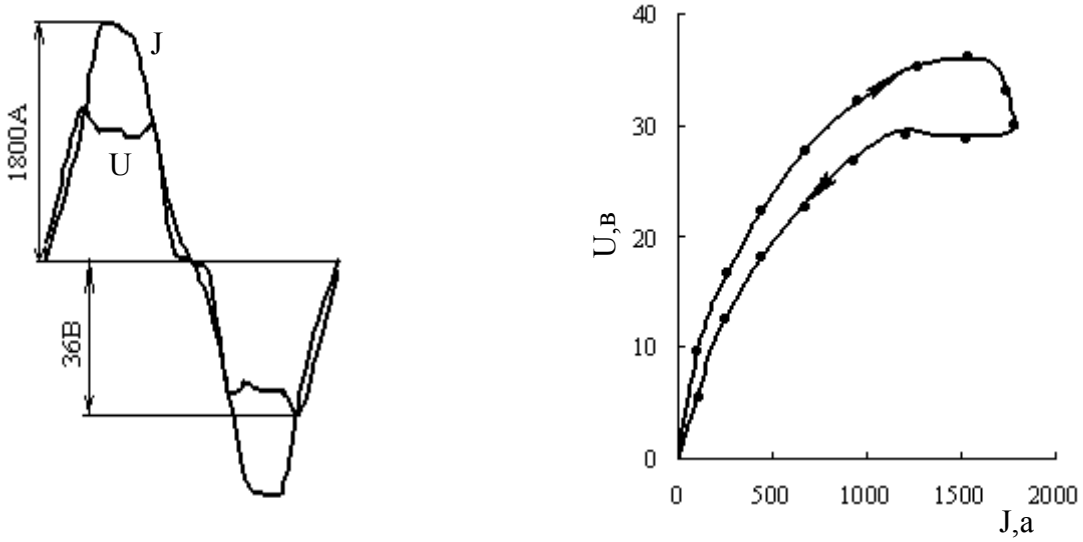
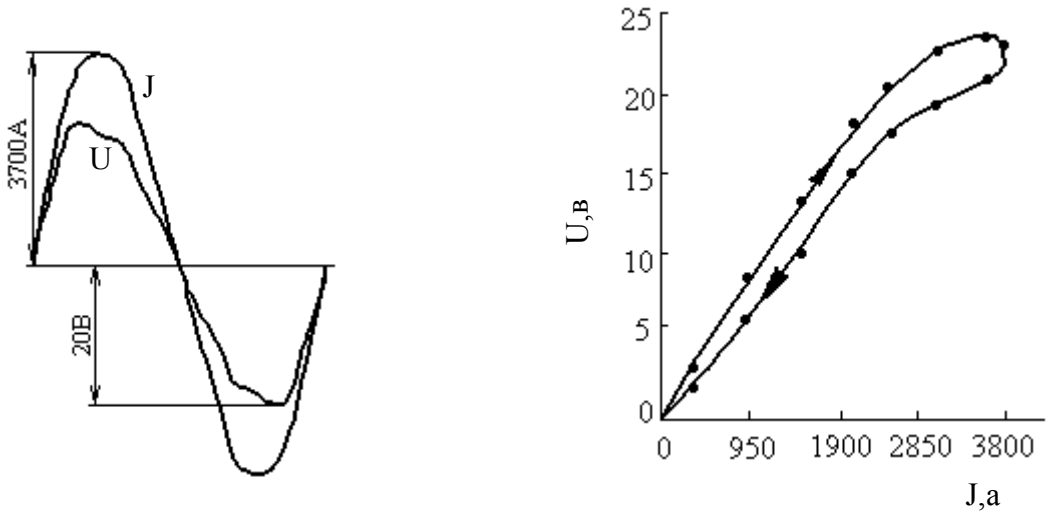


Рисунок 108 –Рентгенограмма ферросилиция полученного при переработке фосфогипса

I



II



I-розжиг печи, II-плавка агломерированного фосфогипса

Рисунок 109- Осцилограммы тока и напряжения, U-J-характеристики электроплавки фосфогипса

9 Экономические показатели разработанных технологий

9.1 Переработка фосфогипса

Технико-экономическая оценка получения карбида кальция их фосфогипса определяется на основании результатов укрупнено-лабораторных и опытно-промышленных испытаний. Экономическая оценка проводилась трех вариантов переработки (рисунки 110-112):

-электроплавка термоподготовленного фосфогипса;

-электроплавка агломерированного фосфогипса;

-электроплавка агломерированного совместно с цинковым концентратом фосфогипса.

Технологические показатели 3-х вариантов приведены в таблицах 61, 62.

Таблица 61 – Показатели переработки фосфогипса при получении 1т карбида кальция

Показатели	Единица измерения	Вариант переработки		
		Электроплавка обезвоженного фосфогипса	Электроплавка агломерированного фосфогипса	Электроплавка агломерированного совместно с цинковым концентратом фосфогипса
Затраты				
Фосфогипс	т	0,64	2,778 (1,2 агл)	2,74 (1,7 агл)
Известняк	т	1,28	-	-
Коксовая мелочь	т	0,32	0,72(0,28+0,44)*	1,07 (0,08+0,99)*
Уголь	т	0,96	0,22	0,14
Стальная стружка	т	0,09	0,23	0,16
Zn-концентрат	т	-	-	0,5
Расход эл.энергии	квт·час	4800	4500	4100
Продукты				
Ферросплав	т	0,1	0,43	0,31
Содержание SO_2 в газах	об.%	4,4	15,0	27,0
Техническая H_2SO_4	т	0,414	1,39	1,03
Zn-возгоны (богатые)	т	-	-	0,41
Zn-возгоны (бедные)	т	-	-	0,083
*) первое слагаемое-агломерация, второе- электроплавка				

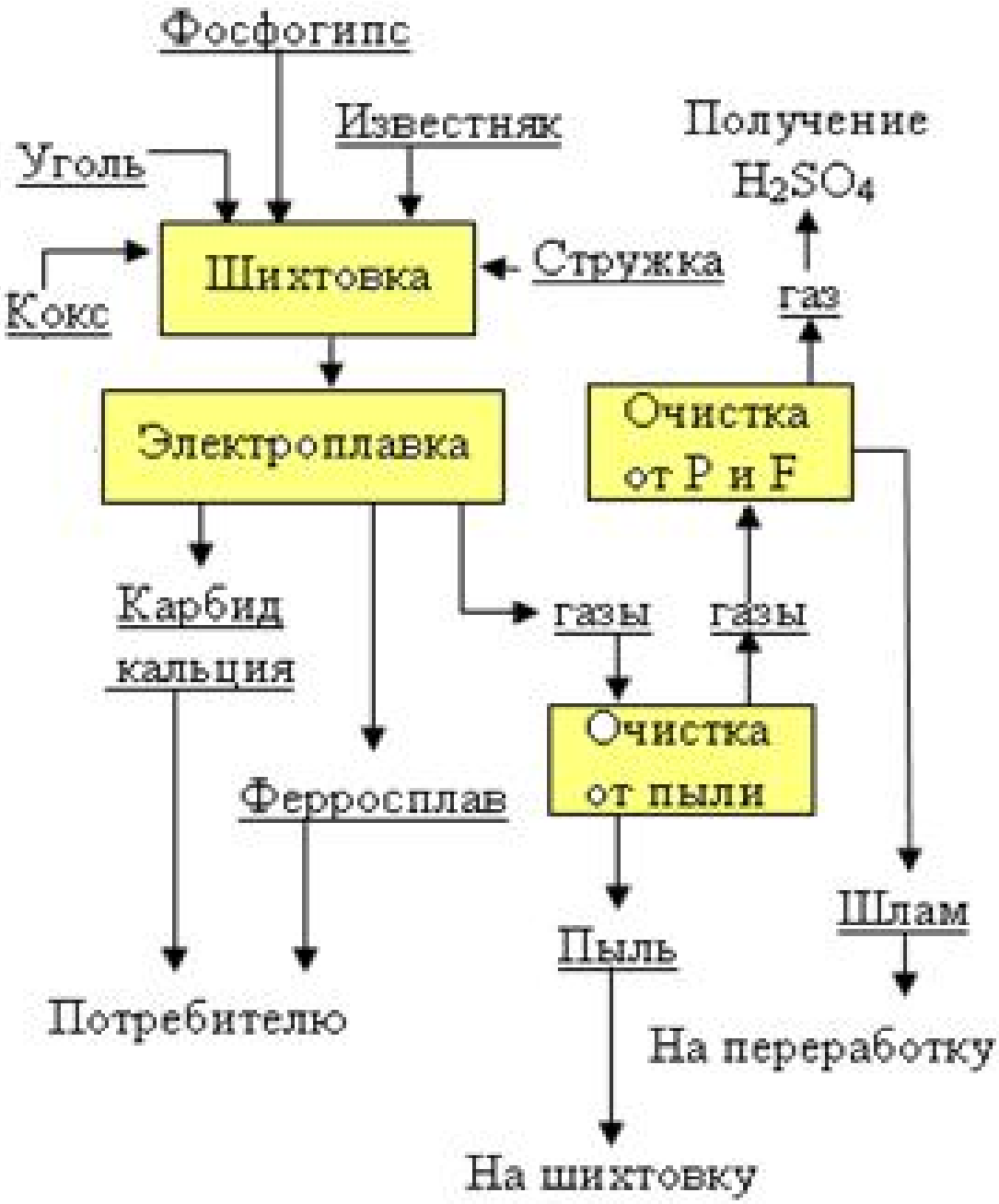


Рисунок 110 − Технологическая схема переработки обезвожженного фосфогипса



Рисунок 111 − Технологическая схема переработки агломерированного фосфогипса



Рисунок 112 − Технологическая схема переработки агломерированного с цинковым концентратом фосфогипса

Таблица 62 – Показатели переработки 1т фосфогипса

Показатели	Единица измерения	Вариант переработки		
		Электроплавка обезвоженного фосфогипса	Электроплавка агломерированного фосфогипса	Электроплавка агломерированного совместно с цинковым концентратом фосфогипса
Затраты				
Известняк	т	2,0	-	-
Коксовая мелочь	т	0,5	0,26	0,39
Уголь	т	1,55	0,08	0,05
Стальная стружка	т	0,14	0,08	0,06
Zn-концен-трат	т	-	-	0,18
Эл.энергия	квт·час	7500	1619	1496
Продукты				
Карбид кальция	т	1,64	0,36	0,35
Технический H_2SO_4	т	0,68	0,5	0,38
в газах (SO_2)	(об.%)	(4,4%)	(15,0%)	(27,0%)
Ферросплав	т	0,164	0,15	0,11
Zn-возгоны (богатые)	т	-	-	0,15
Zn-возгоны (бедные)	т	-	-	0,03

Для расчета себестоимости производства использовали калькуляции агломерационного производства ТОО «Силикат» и получения карбида кальция на ТПФ ТОО «Казхиминвест», которые приведены в таблицах 63, 64. Во всех предлагаемых технологиях для удаления из фосфогипса фтора он предварительно подвергался обезвоживанию при температуре 600^{o}C и окомковывался. Себестоимость этого продукта составляет 2000 тенге на 1 т продукта. Себестоимость получения 1 т карбида кальция из обезвожженного фосфогипса приведена в таблице 65. Исходя из рыночной цены получаемой продукции цена карбида кальция составляет 130000тенге за 1 т. продукции. Исходя из данных НПФ «Казхиминвест» и работы предприятий электротермического профиля [117] капитальные вложения на выпуск еидиницы продукции составляют 42000-96000тенге. В расчетах примем среднюю величину; т.е. (42000+96000):2=69000тенге на 1 т. карбида кальция.

Стоимость (С) получаемой продукции (1 т карбида и 0,12т ферросилиция)
составит С=1×130000+72000×0,10=137200 тенге. Прибыль (П) определяли по формуле:

$$П=С-(СС+Е_н×К) \quad (185)$$

где;
П- прибыль; С-стоимость производимой продукции; СС-себестоимость получения 1 т карбида кальция; $Е_н$- нормативный коэффициент; К- капитальные вложения на 1 т карбида.

Таблица 63-Калькуляция себестоимости переработки 1 т сырья агломерационным способом на ТОО «Силикат»

Статья затрат	Единица Измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма ,тенге
Зола	т	0,5	1430	71,5
Глина	т	0,5	1100	550
Вода	$м^3$	0,36	44,5	15,9
Топливо	л	8,6	65	559
Эл.энергия	квт·час	109	9,4	1025
Зар.плата				1205
Аммортизация				133
Неучтенные расходы				394
Итого себестоимость				4592,9

Таблица 64- Калькуляция себестоимости получения 1 т технического карбида кальция на НПФ ТОО «Казхиминвест»

Статья затрат	Единица измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма, тенге
Известь	т	0,96	5000	4800
Коксовая мелочь	т	0,581	12000	6972
Электроды графитированные	т	0,02	300000	6000
Барабаны стальные	шт	8	600	4800
Электроэнергия технологическая	квт·час	3300	9,4	31020
Электроэнергия силовая	квт·час	285	9,4	2679
Расходы на оплату труда	тенге			30697
Аммортизация				4000
Внепроизводственные расходы				2000
Неучтенные расходы				3032
Итого себестоимость				96000

Таблица 65- Калькуляция себестоимости получения 1 т технического карбида кальция из шихты, содержащей обезвоженный фосфогипс

№ п/п	Статья затрат	Единица Измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы				
1.1	Фосфогипс	т	0,64	2000	1280
1.2	Известняк	т	1,28	2500	3200
1.3	Уголь	т	0,96	3000	2880
1.4	Коксовая мелочь	т	0,32	10800	3456
1.5	Стальная стружка	т	0,09	12000	1080
1.6	Самоспекающиеся электроды	т	0,04	100000	4000
1.7	Барабаны стальные	шт	8	600	2400
	Итого по статье 1				18296
2	Энергетические затраты				
2.1	Электроэнергия технологическая	квт·час	4800	9,4	46060
2.2	Электроэнергия силовая	квт·час	285	9,4	2679
	Итого по статье 2				48739
3	Расходы на оплату труда				30697
4	Расходы на содержание оборудования				4000
5	Внепроизводственные расходы				2000
6	Неучтенные расходы				3032
Итого себестоимость					106764

Тогда: П=137200-(106764+0,15×69000)=20086 тенге

Срок окупаемости капитальных вложений (СОК):

$$COK = \frac{K}{П} = \frac{69000}{20086} = 3{,}5 года \qquad (186)$$

При электроплавке фосфогипса содержание SO_2 в газахсоставляет 4,5-6,5% (а количество SO_2 на 1 т карбида - 250кг). В соответствии с [216] из таких газов возможно получение технической серной кислоты 1 сорта с содержанием H_2SO_4 не менее 92,5%. Количество такой серной кислоты определяется из выражения :

$$G_{H_2SO_4} = G_{SO_2} \cdot \frac{M.M_{H_2SO_4}}{M.M_{SO_2}} / 0{,}925 \qquad (187)$$

и на 1 т карбида кальция:

$$G_{H_2SO_4} = 250 \cdot \frac{98}{64} / 0{,}925 = 413{,}8 кг \qquad (188)$$

По данным Российского агенства Сигма-Тек и Казахстанских предприятий стоимость 1т технической серной кислоты составляет 3000-5000 тенге. Причем соотношение между ценой и себестоимостью равным 2:1. Тогда себестоимость 1т кислоты составит 4000:2=2000тенге. Исходя из [217] соотношение между кап.вложениями и себестоимостью металлургической H_2SO_4 составляет 2,2:1. Тогда кап.вложения на 1 т H_2SO_4 составляет 2000×2,2=4400, а прибыль от реализации 413,8кг серной кислоты составит: $П_{H2SO4}$=[4000-(2000+0,15×4400)]×0,4138=555тенге
Сумма прибыли по первой схеме составит 20086+555=20641 тенге, а срок окупаемости производства составит:

$$COK_{(об)} = \frac{69000 + 4400 \cdot 0{,}4158}{20086 + 555} = 3{,}43 года \qquad (189)$$

т.е ≈ 3,5 года.

Для получения более концентрированных по SO_2 технологических газов и разделения разложения фосфогипса от процесса получения карбида кальция нами был реализован вариант предварительной агломерации фосфогипса с последующей электроплавкой агломерата на карбид кальция [218]. Калькуляция агломерации 1 т обезвожженного фосфогипса приведена в таблице 66.

Таблица 66- Калькуляция себестоимости агломерации 1тонны фосфогипса

№ п/п	Статья затрат	Единица измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы				
1.1	Фосфогипс	т	1	2000	2000
	Итого по статье 1				2000
2	Энергетические затраты				
2.1	Дизельное топливо	л	8,6	6,5	559,0
2.2	Электроэнергия силовая	квт·час	109	9,4	1025
2.3	Коксовая мелочь	т	0,1	10800	1080
	Итого по статье 2				2664,0
3	Расходы на оплату труда				1360
4	Расходы на содержание оборудования				133,0
5	Внепроизводственные расходы (5% от ∑ поз.1-4)				308
6	Неучтенные расходы (10% от ∑ поз.1-5)				647
Итого себестоимость					7112*
*) Из 1 т фосфогипса образуется 0,45 агломерата. Тогда с/с 1 т агломерата составляет 7112/0,45=15804,4 тенге.					

Исходя из таблиц материальных балансов агломерации и электроплавки из 1 т фосфогипса образуется 0,45агломерата. Для получения 1 т карбида кальция расходуется 1,25т агломерата по стоимости его 15804,4тенге за 1 т. Себестоимость 0,45т агломерата составляет 7112 тенге. Тогда себестоимость 1 т агломерата составляет 7112/0,45=85804,4тенге. Для получения 1 т потребуется фосфогипса в количестве 1,25/0,45=2,778т. Себестоимость получения 1 т карбида кальция приведена в таблице 67.

Таблица 67- Калькуляция себестоимости получения 1 т технического карбида кальция из агломерированного фосфогипса

№ п/п	Статья затрат	Единица измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы				
1.1	Агломерированный фосфогипс (фосфоизвесть)	т	1,25	15804	19755
1.2	Коксовая мелочь	т	0,44	10800	4752
1.3	Уголь	т	0,22	3000	660
1.4	Стальная стружка	т	0,23	12000	2760
1.5	Самоспекающийся электрод	т	0,04	100000	4000
1.6	Барабаны стальные	т	8	600	2400
	Итого по статье 1				34327
2	Энергетические затраты				
2.1	Электроэнергия технологическая	квт·час	4500	9,4	42300
2.2	Электроэнергия силовая	квт·час	285	9,4	2679
	Итого по статье 2				44989
3	Расходы на оплату труда				30914
4	Внепроизводственные расходы				2000
5	Неучтенные расходы				2571
6	Расходы на содержание оборудования				4000
Итого себестоимость					118801

На 1 т карбида в этом процессе образуется 0,43т ферросилиция и газы, содержащие 14-16% SO_2. Количество SO_2 в них составляет 839 кг. Тогда количество серной кислоты составит:

$$839 \cdot \frac{98}{64} / 0{,}925 = 1388{,}8 кг \qquad (190)$$

Прибыль при этом будет составлять:

$$П = 130000 + 0{,}43 \cdot 72000 + 1{,}388 \cdot 4000 - \\ - [11884 + 0{,}15 \cdot 69000 + (1{,}388 \cdot (2000 + 0{,}15 \cdot 4400))] = 32636\ тг \quad (191)$$

Тогда срок окупаемости составит:

$$СОК = \frac{69000 + 4400 \cdot 1{,}388}{32636} = 2{,}3 года \quad (192)$$

Концентрация в газах может быть увеличена если процесс разложения $CaSO_4$ проводить в присутствии сульфидов. Калькуляция себестоимости обезвожженного фосфогипса в смеси с Zn концентратом приведена в таблице 68, а электроплавка агломерата (с получением 1 т карбида) – в таблице 69.

При этом на основании таблиц материального баланса электроплавки на 1 т карбида потребуется 1,7т агломерата, 0,99 т коксовой мелочи, 0,16 т стальной стружки. На 1 т карбида кальция образуется 0,31т ферросилиция , 0,41т богатых (63% Zn) возгонов, цена которых составляет 70000 тенге за 1 т, и 0,083 т бедных (20% Zn) возгонов, цена которых составляет - 20000тенге/т, а также газы, содержащие 26-28% SO_2. Количество SO_2 в газах составляет 673 кг, из которых возможно получение серной кислоты в количестве:

$$673 \frac{98}{64} / 0{,}925 = 1030{,}5 кг \quad (193)$$

Прибыль при этом составит:

$$П = 130000 + 0{,}31 \cdot 72000 + 0{,}41 \cdot 70000 + 0{,}083 \cdot 20000 + 1{,}03 \cdot 4000 - \\ - [137661 + 0{,}15 \cdot 69000 + (1{,}03 \cdot (2000 + 0{,}15 \cdot 4400))] = 36049 тг \quad (194)$$

Тогда срок окупаемости составит:

$$СОК = \frac{69000 + 1{,}03 \cdot 4400}{36049} = 2{,}02 года \quad (195)$$

т.е. $\approx$ 2 года.

Таблица 68- Калькуляция себестоимости агломерационнго обжига 1 т фосфогипса в смеси с цинковым концентратом

№ п/п	Статья затрат	Единица измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы				
1.1	Фосфогипс	т	1,0	2000	2000,0
1.2	Zn-концентрат	т	0,185	34000	6290
	Итого по статье 1				8290
2	Энергетические затраты				
2.1	Уголь	т	0,026	3000	78,0
2.2	Коксовая мелочь	т	0,049	10800	529
2.3	Диз. топливо	л	8,6	65	559
2.2	Электроэнергия силовая	квт·час	109	9,4	1025
	Итого по статье 2				2191
3	Расходы на оплату труда				1518,0
4	Расходы на содержание оборудования				133
5	Внепроизводственные расходы (5% от∑поз.1-4)				607
6	Неучтенные расходы (10% от∑поз.1-5)				1274
Итого себестоимость					14014
*) Из 1 т фосфогипса формируется 0,62 т агломерата. Себестоимость 1т агломерата тогда составляет 14014/0,62=22603 тенге.					

Таблица 69- Калькуляция себестоимости получения 1 т технического карбида кальция из агломерированного (совместно с Zn концентратом) фосфогипса

№ п/п	Статья затрат	Единица измерения	Количество	Цена единицы, тенге	Сумма, тенге
1	Сырье и материалы				
1.1	Агломерат	т	1,7	22603	38425
1.2	Коксовая мелочь	т	0,99	10800	10692,0
1.3	Стальная стружка	т	0,16	12000	1440,0
1.4	Самоспекающийся электрод	т	0,04	100000	4000,0
1.5	Барабаны стальные	шт	8	600	2400
	Итого по статье 1				56957
2	Энергетические затраты				
2.1	Электроэнергия технологическая	квт·час	4100	9,4	38540
2.2	Электроэнергия силовая	квт·час	285	9,4	2679
	Итого по статье 2				41219
3	Расходы на оплату труда				30914
4	Расходы на содержание оборудования				4000
5	Внепроизводственные расходы				2000
6	Неучтенные расходы				2571
Итого себестоимость					137661

Таким образом предварительные технико-экономические расчеты показали, что прибыль при получении условно1,0 тыс.т карбида кальция в год зависит от метода переработки фосфогипса (рисунок 110-112) и имеет следующие значения:

1-Электроплавка обезвоженного фосфогипса - 20,6 млн. т

2-Электроплавка предварительно агломерированного фосфогипса -32,6 млн.т.

3-Электроплавка агломерированного с Zn концентратом фосфогипса -36 млн.т.

9.2 Технико-экономическая оценка получения Ba-Ca содержащего ферросплава из некондиционного сырья

Технико-экономическая оценка разработанной технологии определялась на основании результатов опытно-промышленных испытаний переработки некондиционного Ba-Ca содержащего сырья. На основании опытно-промышленных испытаний следует считать: степень перехода Si в ферросплав до 75%, Fe – 89,5%, Ba- 15%, Ca-20%, Al-16%. В качестве основного агрегата для электроплавки Ba-Ca содержащего ферросплава нами рекомендуется электропечь марки РКЗ-16.

В таблице 70 приведены показатели себестоимости получения Ba-Ca содержащего ферросплава из некондиционного сырья.

Цена на основное сырье- некондиционный барит является договорной. В расчетах принята цена барита 3000 тенге за 1 тонну.

Исходя из таблицы 70, для получения 1 тонны Ba-Ca содержащего ферросплава необходимо проплавить в руднотермической печи 3,65 т шихты. При этом кроме ферросилиция образуется 1,21 шлака, пригодного для строительной индустрии для производства высокоглиноземистого цемента, если ее цену возьмем равной 2000 тенге за тонну, то это даст дополнительно прибыль в размере -2420тенге

На основании [219], цена 1т Ba-Ca содержащего ферросплава марки ФС(Б)45 составляет 250000 тенге. Тогда общая стоимость (*C*) продукции, получаемой при получении 1т ферросилиия из руды, будет равна:

Ц=ФС+Шл=250000+2420=252420 тенге (196)

капитальные вложения составят =

1,666 млрд./ 25000*= 66640тенге* (197)

Прибыль (*П*) при получении 1т Ва-Са содержащего ферросплава и гравия составит:

$$П=ФС+ГР-(C_C+E\cdot K)= 250000+2420-(96622,7+0,15\cdot 66640)= =145801\ тг. \quad (198)$$

где *Е* – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений = 0,15;

C_C – себестоимость получения 1т ферросилиция;

К – удельные капитальные вложения на 1т ферросилиция

Таблица 70- Калькуляция себестоимости Ва-Са содержащего ферросплава

№№	Наименование статей калькуляции	количество	сумма, тенге
1	Кварцит, т	1,06	4762,8
2	Стальная стружка, т	0,42	5036,5
3	Кокс сухой, т	0,95	14233,6
4	Известь	0,40	2007,3
5	Барит	0,31	930,7
6	Фосфогипс	0,51	1021,9
7	Итого задано		27992,7
8	Расходы на освоение		1000
9	Электроэнергия технологическая, кВт·час	4200	39480
10	Электродная масса, кг	25	7500
11	Амортизация		5900
12	Основная зарплата		10400
13	общезаводские расходы		2000
14	Прочие расходы		1600
15	Внепроизводственные расходы		750
	Полная себестоимость в тг.		96622,7

При выпуске 25000т в год Ва-Са содержащего ферросплава предлагаемым методом годовая прибыль ($П_Г$) составит:

$П_Г = П \cdot 25000 = 145801 \cdot 25000 = 3645025000$ *т.е. (≈3,6 млрд. тг*)(199)

Срок окупаемости капитальных затрат (СОК) будет равен:

*СОК=К/П=1,666 млрд/*3645025000*=0,457г.(Принимаем 1 год*(200)

Таким образом, предложенный метод позволяет:
- получить годовую прибыль при производстве 25000 т Ba-Ca содержащего ферросплава в количестве *3,6 млрд. тг*;
- окупить капитальные вложения в течение 1года.

Заключение

Несмотря на достаточно большое количество исследований по переработке фосфогипса, этот техногенный отход производства экстракционной фосфорной кислоты продолжает накапливаться на химических предприятиях, загрязняя окружающую среду. Во многом это связано с поликомпонентностью фосфогипса и экономической несостоятельностью предложенных способов, которые, как правило, не предусматривают комплексную переработку фосфогипса. Перспективной, в связи с этим, на наш взгляд (с точки зрения единого технологического сырья) может стать комплексная переработка фосфогипса с получением нескольких видов продукции. Исследования по термической переработке фосфогипса позволили установить ряд реакционной способности веществ по отношению к $CaSO_4$ с выделением CaO: $NH_3 > H_2 > CH_4 > C$, $CO > H_2S > CO_2$. В присутствии слабококсующегося угля, в состав которого входят летучие, содержащие NH_3, CO, H_2, полное разложение фосфогипса происходит при 1200ºС в течение 30 минут и характеризуется «кажущейся» энергией активацией 234кДж/моль на уровне 50% степени превращения и 315кДж/моль в период зарождения. Эффективным реагентом для разложения $CaSO_4$ является ZnS. На основании разложения донорно-акцепторного (по кислороду) механизма возможно почти полное разложение $CaSO_4$ до CaO при T=1100К с переходом Zn в ZnO до 90%.

Реакционная способность веществ при получении BaO из $BaSO_4$ располагается в ряду: CaO: $BaS > H_2S > C > CH_4 > CO$. В присутствии углерода образование BaS из $BaSO_4$ происходит эффективно при T>1620ºС. В присутствии SiO_2 и углерода при T>873К из смеси $CaSO_4$ и $BaSO_4$ формируются силикаты Ca и Ba. Совместное восстановление силикатов Ca и Ba углеродом с образованием силицидов Ca, Fe, Ba происходит при T>1750ºС.

Лабораторными, укрупнено- лабораторными опытами и производственными испытаниями установлены оптимальные технологические условия электротермической перераьотки фосфогипса с получением карбида кальция, ферросилиция и SO_2-содержащих технологических газов - сырья для производства серной кислоты, а из смеси фосфогипса и барита комплексного

Fe-Si-Ca-Ba сплава и SO_2- содержащих технологических газов. В частности из агломерированного фосфогипса электроплавкой получен карбид кальция литражем 293л/кг, ферросилиций марки ФС45 с содержанием 41%Si, 0,6%Ca, 54,4%Fe, 0,14%S, с расходом энергии на 1т карбида кальция 4500 кВт·час. Из смеси барита и фосфогипса получен комплексный ферросплав, содержащий 25-30%Si, 10-15%Ca, 4-8%Ba, 1-3%Al и 40-44Fe.

Для переработки фосфогипса предложено несколько технологических схем, например одна из них предусматривает следующие переделы: извлечение РЗЭ из фосфогипса, агломерация фосфогипса с переводом S и F в газовую фазу, очистки газа от F и получение серной кислоты, получение из агломерата карбида кальция и ферросилиция. Достоинством разработанных способов является использование стандартного агломерационно-обжигового и электропечного оборудования с прибылью на каждую тонну карбида кальция от 20 до 36 млн. тенге.

Список литературных источников

1 Классен П. В., Куртева О. И., Гриневич А. В. Качество фосфогипса, получаемого из новых видов фосфатного сырья // Тр. НИУИФ. “Использование фосфогипса в народном хозяйстве”. − М.: НИУИФ., 1983. −Вып. 243. −С. 157-162.

2 Самигулина Л. И., Шуб Б. Я. Качество фосфогипса, полученного из фосфоритов месторождения каратау и чилисай // Тр. НИУИФ. “Использование фосфогипса в народном хозяйстве”. − М.: НИУИФ., 1983. −Вып. 243. − С. 163-167.

3 Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика и А. А. Бродского. −М.: Химия, 1987. −464 с.

4 Новиков А.А., Эвенчик С.Д. Использование фосфогипса: состояние, перспективы, задачи // Труды НИУИФ “Использование фосфогипса в народном хозяйстве”. −1983. −Вып. 243. −С 7-17.

5 Марказен З.Х., Лившиц М.М., Крохин Ю.Г. Утилизация фосфогипса. Обзорная информация. −М.: НИИТЭХИМ., 1986. −56 с.

6 Sobbota G., Erlenstaedt G., Riancho P. // World Cement Technology. − 1980. −V. 11, N 8. −P. 418-423.

7 Erlenstaedt G.//Phosphogypsum. Proc. of the Intern. Symp. on Phosphogypsum. Lake Buena Vista, Florida, 5−7 November 1980. −P. 284—292.

8 Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid. Marcel Dekker. Inc. −New York and Basel, 1983. −585 p. and Second ed. 1989. − 740 p.

9 Ouzon S., Machoul B. // Revue general des routes et des aerodromes. −1979. −V. 53, N 556. −P. 71.

10 Abramski K., Suligowski Z. // Chemik. −1983. −T. 36, N 11. −L. 284−288.

11 Wissa Anwar E.Z., Fuleihan Naditn /y/Phosphogypsum. Proc. of the Intern. Symp. on Phosphogypsum. Lake Buena Vista, Florida. 5—7 November 1980. − P. 482−539.

12 Бухарцев В. // Совершенствование техники и технологии складирования отходов в условиях комплексного использования недр. −Л.: Механобр, 1984. −С. 125—128.

13 Проспекты фирмы Rhone- Poulenc. Les phosphogypses procedes Rhone-Poulenc de transformation. Centre de Recherches de Decienes. − France, 1975. −31 p.

14 Способ обработки гипса. Proceed de traitement dun gypse ou dun platre: Заявка 1702897 ЕПВ, МПК С 04 В 11/05 (2006.01). Couturier Jean, Palacioa Crisanto. № 05368009.6; Заявл. 14.03.2005; Опубл. 20.09.2006. Фр.

15 Информация фирмы «Onoda Engineering and Consulting Co., Ltd.» Tokio:Onoda, 1981. −86 с.

16 The ICI By-Product Gypsum Processes. Billingham: The Billingham Press, Ltd., 1969. 8 p. (проспект); Phosphorus and Potassium. −1975. −N 78.−P. 42-44.

17 Виденов Н. Стронтелни материали и силикатна промышленность (НРБ). − 1981. −Т. 22, № 6. −С. 7-8.

18 Chemical Gypsum Calcination Plant. The Dry Conversion Method. Salgitter Industriebau G.m.b.H. Salzgitter. −1986. − 20 S. (проспект).

19 Platre plaster Yeso. CdF Chimie. −Paris: CdF Chimie, 1979. −4 p. (проспект).

20 Гордашевский П.Ф. Исследование и разработка технологии гипсовых вяжущих на основе фосфогипса: дис. ... д-ра техн. наук. −М.: МХТИ, 1977.

21 Петров Т. Г., Трейвус Е. Б. Выращивание кристаллов из растворов. −Л.:Недра, 1967. −176 с.

22 Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. −М.: Химия, 1968. − 304 с.

23 Попов Г М., Шафрановский И. И. Кристаллография. −М.: Высшая школа, 1964. −242 с.

24 Воробьев Х. С. Гипсовые вяжущие и изделия: зарубежный опыт. −М.: Стройиздат, 1983. −200 с.

25 Иваницкий В. В. Разработка и исследование технологии гипсовых вяжущих из сульфата кальция — отхода производства экстракционной-, фосфорной кислоты полугидратным способом: дис. ... канд-та техн. наук. −М.: МХТИ, 1973. − 161 с.

26 Волженский А. В., Стамбулко В. И., Ферронская А. В. Гипсоцементнопуццолановые вяжущие, бетоны и изделия. −М.: Стройиздат, 1971. −136 с.

27 Антипин А. А. Применение гипсобетонных блоков в жилищном строительстве. −Уфа: Уфимск. книжн. изд-во, 1959. −264 с.

28 Артомасов Б. А. Безотходные технологии и использование вторичных продуктов и отходов в промышленности строительных материалов. −М.: ВНИИстром, 1985. −С. 12-14.

29 Бачаускене М. К. Дегидратация фосфогипса и технология его тепловой обработки для получения β-полугидрата сульфата кальция: дис. ... канд-та техн. наук. −Каунас: КПИ, 1985. −180 с.

30 Исакжанов С. С, Атакузиев Т. А. Фосфогипс - эффективный интенсификатор для процесса обжига портландцементного клинкера // Хим. и хим. технол. −2007. − № 3. − С. 27-30.

31 Микроструктура смешанных вяжущих на основе α-полугидрата сульфата кальция. Li Zicheng, Li Zhihong, Zhang Aiju, Qiu Shuheng, Zhu Yumei. Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng=Rare Metal Mater, and Eng. −2008, 37. − С. 307-310. Кит.; рез. англ.

32 Теслюк Л. М., Катышева А. С, Катышев С. Ф. Использование нитрата железа в качестве добавки для получения вяжущего из фосфогипса. // Экологические проблемы промышленных регионов: материалы 7 Всероссийской научно-практической конференции. − Екатеринбург, 2006. −С. 171-172.

33 Гончаров А. А., Коновалов В. М. Возврат пыли электрофильтров в процесс производства портландцемента. // Международная научно-практическая конференция "Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии": сборник докладов. − Белгород: БГТУ, 2007. − Ч. 2. −С. 51-53.

34 Влияние молотого гранулированного шлакового стекла на твердение полуводного фосфогипса. Influence of granulated milled slag glass additive on hemihydrate phosphogypsum hardening. Kaminskas Antanas, Gaiducis Sergejus, Maciulaitis Romualdas. Mater. Sci. (Lithuania). −2007. − V.13, № 3. − С. 224-264.

35 Изучение вяжущего содержащего известь, золу-уноса и фосфогипс. Study on lime − fly ash V − phosphogypsum binder. Shen Weiguo, Zhou Mingkai, Zhao Qinglin. Constr. and Build. Mater. −2007. − V.21, № 7. − С. 1480-1485. Англ.

36 Использование необработанного или обожженного фосфогипса при изготовлении строительных изделий. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. Deuirmend Nurhayat Constr. and Build. Mater. −2008. − V. 22, № 8. − С. 1857-1862.

37 Будников П. П. Гипс, его исследование и применение. −М.: Стройиздат, 1943. −304 с.

38 Воробьев Х. С. Гипсовые вяжущие и изделия: зарубежный опыт. −М.: Стройиздат, 1983. −200 с.

39 Сычева Л. И., Цепелева Е. Ю., Антоничева Н. Б. Использование гипсосодержащих отходов в производстве строительных материалов: Обзорн.инф. ВНИИЭСМ. − М.: ВНИИЭСМ, 1985. −Сер. 11, вып. 1. −50 с.

40 Гипс. Изготовление и применение гипсовых строительных материалов: пер. с немецк. −М.: Стройиздат, 1981. −223 с.

41 Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. −М.: Стройиздат, 1943. −304 с.

42 Будников П. П. Химия и технология строительных материалов и керамики. −М.: Стройиздат, 1965. −269 с.

43 Sehweite H. E., Knauf A. N. Gips—Alte und neue Erkentnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse. −Merzig, 1989. − 115 s.

44 Виршинг Ф. Переработка фосфогипса по методам фирмы Кнауф − Iphofen. −1978. −19 с.

45 Гриневич А. В. Изучение условий осаждения α-$CaSO_4 \cdot 5H_2O$, обладающего вяжущими свойствами, в производстве H_3PO_4: тез. докл. −М.:ВНИИстром, 1974. −С. 94-97.

46 Токарев Г. И. Исследования кристаллизации и гидратации полугидрата сульфата кальция, выделяющегося в производстве концентрированной фосфорной кислоты: дисс. ... канд-та техн. наук. −Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1970. −187 с.

47 Экономия топливно-энергетических и материальных ресурсов в производстве гипса и гипсовых изделий: обзорн. инф. ВНИИЭСМ. −М.:ВНИИЭСМ, 1985. −Сер. 8, вып. 1. − 48 с.

48 Савинкова Е. И. Использование отхода производства фосфорных удобрений - фосфогипса - в технологии портландцемента, автоклавного гипсового вяжущего и

строительных изделий: тез. докладов. −М.: ВНИИстром, 1974. −С. 65−71.

49 Сучков В. П. Исследование и разработка технологии производства строительных материалов из фосфополугидрата: дисс. ... канд-та техн. наук. −Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982. −221 с.

50 Андреев В. В., Постникова А. Ю.Экологические аспекты и технология переработки фосфогипса для производства сухих гипсовых медицинских бинтов. Всероссийская научно-техническая конференция "Наука - производство - технологии - экология", Киров, 2006: сборник материалов. ФАМ, ИСФ. −Киров: Вят. гос. ун-т, 2006. − Т. 5. −С. 282-284.

51 Ляшкевич И. М. Новые эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса: обзорн. инф. БелНИИНТИ. −Минск: БелНИИНТИ, 1986. −56 с.

52 Штерев В . В., Григорьева Т. Л. Производство и применение в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса: тез. докл. республик, научно-техн. конф. − Каунас: КПИ, 1983. −С. 29−30.

53 Утилизация фосфогипса. Обзорная информация /ЛенНИИгипрохим. -НИИТЭХИМ, 1986. −58 с.

54 Ламп В.И., Бризицкая Н.М., Переработка фосфогипса в сульфат аммония и карбонат кальция // Труды НИУИФа. −1983. − Вып. 243. − С.138-143.

55 Chan К- S., Subramanian I. B. // Ferfilizer New. −1969. −P. 36−40.

56 Мелентьев Г.Б., Самонов А.Е., Делицын Л.М., Ваньков Ю.В., Зубков А.А. Современное состояние и перспективы утилизации, обезвреживания, комплексной переработки и использования фосфогипса. Материалы 3 Международной научной конференции. Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцевого региона в технологии строительных и технических материалов. − Сыктывкар, 2007. − С. 117-121.

57 Иваницкий В.В., Классен П. В., Новиков А. Л. и др. Фосфогипс и его использование. - М.: Химия, 1990 (IV кв.). -224 с.

58 Авдонин Н. С. Научные основы применения удобрений. −М.: Колос 1972. − С. 13-14.

59 Небольсин А. Н. Известкование - средство коренного улучшения кислых почв. −Л.: Лениздат, 1979. −134 с.

60 Небольсин А. Н. Теоретическое обоснование известкования почв северо-запада Нечерноземной зоны РСФСР: дис. ... д-ра с.-х. наук. −Л.: ЛенСХИ, 1983. −350 с.

61 Агрохимия. / под ред. Клечковского В. М., Петербургского А.В. − М.: Колос, 1964. −С. 138-140.

62 Блэк К. А. Растения и почвы: пер. с англ. − М.: Колос, 1973. − С 192−231.

63 Бондарева В. Ю. Успехи в применении минеральных удобрений и известковании почв в СССР. −М.: ВНИИТЭИСХ, 1986. −52 с.

64 Кук Д.У. Регулирование плодородия почвы: пер. с англ. −М.: Колос, 1970. −С. 75-93.

65 Кук Д. У. Системы удобрения для получения максимальных урожаев:
пер. с англ. − М.: Колос, 1975. −С. 123−273.

66 Результаты агрохимического обследования почв сельхозугодий (по состоянию на 1.01.1983 г.). −М.: ЦИНАО, 1983. −С. 243-347.

67 Никонов В. Я. Агрохимия на службе урожая. −Минск: Урожай, 1981. − С. 3-20.

68 Пак К. П. Солонцы СССР и пути повышения их плодородия. −М.: Колос, 1975. −354 с.

69 Агрохимическая характеристика почв СССР по данным первого цикла обследования. −М.: ЦИНАО, 1975. −С. 550—647.

70 Рекомендации по мелиорации солонцовых земель. −М.: Колос, 1983. −46 с.

71 Волженский А. В., Ферронская А. В. Гипсовые вяжущие и изделия. −М.: Стройиздат, 1974. −327 с.

72 Рекомендации по известкованию кислых почв. −М.: Колос, 1982. −38 с.

73 Кауричев И. С. Почвоведение. −М.: Колос, 1975. −С. 226−336.

74 Эвенчик С. Д. Совершенствование приемов и методов мелиорации солонцов. −М.: МСХ СССР, 1976. −С. 201-209.

75 Яковлева М. Е. Темно-каштановые почвы и солонцы Тургайской равнины,их генетические особенности и плодородие: дис. ... канд-та с.-х. наук. −М.:МГУ, 1962. −302 с.

76 Москаленко Л. В. Разработка технологии получения термостабильного удобрения на основе аммиачной селитры: автореф. ... канд. техн. наук. −М., 2007. − 17 с.

77 Толстой М. Я. Основы геологии с минералогией. −М.: Изд. ,с.-х. литературы, журналов и плакатов, 1962. −С. 19-80.

78 Сонина К. И. Приемы повышения эффективности известкования кислых почв. −М.: Бюлл. ВИУА, 1983. −№ 63. −С. 12—16.

79 Шильников И. А., Мельникова М. Я. Антропогеновые карбонаты для известкования кислых почв Нечерноземной зоны. −Пермь: Пермский политех, ин-т, 1984. −С. 45-48.

80 Новый химический мелиорант для химической мелиорации кислых и солонцовых почв. −М.: Колос, 1984. −4 с.

81 Шкель М. Я. Земледелие и растениеводство. −Минск: Урожай, 1984. −С. 38-43.

82 Рекомендации по использованию смесей известковых материалов с фосфогипсом для химической мелиорации кислых почв. −М.: ЦИНАО, 1987. −37 с.

83 Методические указания по определению потребности сельского хозяйства в известковых материалах и распределению их фондов с учетом баланса кальция в почвах. −М.: ЦИНАО, 1987. −140 с.

84 Разработка методов определения потребности и распределения химических мелиорантов, составление рекомендаций и проектно-сметной документации по их применению в колхозах и совхозах: отчет ЦИНАО о НИР. −М.: ЦИНАО, 1985. −Кн. 1. −С. 4-108.

85 Пак К. П. Солонцы СССР и пути повышения их плодородия. −М.: Колос, 1975. − 354 с.

86 Рекомендации по мелиорации солонцовых земель. −М.:Колос, 1983. −46 с.

87 Негуляева З.И., Костин О.А., Якубова В. Новые методы переработки и применения каменных материалов и отходов Промышленности в дорожном строительстве. −М.: СоюздорНИИ, 1982. −С. 41-47

88 ECE UN. Second ad hoc Meeting for the Sfudy on the Disposal and Use of Wastes from Phosphoric Acid and Tilanium Dioxide Production (5-7 May 1987). Chem/AC. 17/R.2/Add.1. P.1-8.

89 Проспект объединения «Технохим». − Л., 1989. −4 с.

90 Ryusan to Koagjo. −1988. −V. 41, N 1. −P. 15.

91 Kawacz W. a. al. // Second Congress on Nonmetallic Minerals. −Beijing. China, 1989. −Oktober 17-21.

92 Гриневич А. В. Изучение условий осаждения a-CaSO4·0,5H2O, обладающего вяжущими свойствами, в производстве H_3PO_4: тез. докл. −М.: ВНИИстром, 1974. −С. 94-97

93 Wheelock T. D.//Phosphogypsum. Proc. of the Intern. Symp. on Phospho-gypsum. −Lake Buena Vista, Florida, 1980. −5-7 November. − P. 376−397.

94 Hull W. Q., Schon F., Zirngibl H. // Ind. Eng. Chem. −1957. −V. 49, N 8. −P. 1204-1214.

95 Электротермический способ переработки серосодержащих отходов. −Л.: Ленинградский межотраслевой территориальный центр научно-технической информации и пропаганды, 1985. Инф. листок № 389-85. −4 с.

96 Kouloheris A. P.//Evaluation of the fluidised bed decomposition of Phosphogypsum Report 1982 FIPR/PVB-01-002. Order N 83-187773. Bartow: FIPR. −1982. −P. 134.

97 Сб. сообщений 2-го международного симпозиума по фосфогипсу. −Майами, Флорида США, 1986. −С.141-145.

98 Иваницкий В.В., Классен П. В., Новиков А. Л. и др. Фосфогипс и его использование. - М.: Химия, 1990 (IV кв.). - 224 с.

99 Атакузиев Т. А. Переработка фосфогипса в сульфатсодержащие цементы и сернистый газ // Тр. НИУИФ. “Использование фосфогипса в народном хозяйстве”. − М.: НИУИФ, 1983. − Вып. 243. −С. 120-125.

100 Ахмедов М.А., Атакузиев Т. А. Фосфогипс. Исследование и применение. −Ташкент: «ФАН» Уз.ССР, 1980. −172 с.

101 А.С.№ 2309130 Россия. Способ переработки фосфогипса./ Щеголев В.А., Попов Г.Н., Щеголев А.Н. № 2006101932/03; Заявл. 25.01.2006; Опубл. 27.10.2007.

102 Получение оксида кальция восстановительным разложением использованного гипса. Kojima Yoshihiro, Mihara Naoto. Ryusan to kogyo=Sulphur. Acid and Ind. − 2005. − V.58, №11. − С. 187-194. Яп.

103 Основные свойства безобжигового цемента при использовании в качестве активатора фосфогипса и известковых отходов. Basic properties of non-sintering cement using phosphogypsum and waste lime as activator. Mun K. J., Hyoung W. K., Lee C. W., So S. Y., Soh Y. S. Constr. and Build. Mater. −2007. − V.21, № 6. − С. 1342-1350.

104 Горюнов И. И., Алешковская А. А., Чеботаева Е. М. Построение упрощенной математической модели процесса обжига гипса во вращающейся печи // Изв. вузов. стр-во. −2008. − № 4. − С. 95-98.

105 Мещеряков Ю. Г., Федоров С. В. Промышленная переработка фосфогипса. −СПб: Стройиздат СПб, 2007. − 99 с.

106 Бажиров Н.С., Битемиров М.К. Комплексная экологически безопасная переработка шлаковых отходов фосфорного производства. −Алматы: Ғылым, 1998. -136 с.

107 Выделение и улавливание фтористых соединений при производстве фосфорных удобрений: тр. Института / НИУИФ. −1971. −Вып. 220. −137 с.

108 Kouloheris A. P.//Phosphogypsum. Proc. of the Intern. Symp. on Phospho gypsum. −Lake Buena Vista, Florida. 5-7 November 1980. −P. 8—35.

109 Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при припереработке фосфатных руд // Химия. − М., 1982. − 248 с.

110 Заминян А.А., Рамм В.М. Абсорберы с псевдоожижженной насадкой. −М.: Химия, 1980. - 184с.

111 Пат. 945076 СССР Способ очистки фосфогипса // Ламп В.Н., Бризицкая Н.М. – Бюл. № 01 Опубл. 23.07.1982. Рус.

112 Товажнянский Л. Л., Капустенко П. А., Хавин Г. Л. Комплексная переработка фосфогипса с извлечением редкоземельных элементов. //ITE: Інтегров. технол. та енергозбереження. −2008. − № 2. − С. 73-81.

113 Колокольников В. А., Шатов А. А. Переработка фосфогипса на сульфат натрия и технический карбонат кальция. Химия в интересах устойчивого развития. −Стерлитамак, 2008. −№ 4. − С. 409-413.

114 Андрианов А. М., Русин Н.Ф., Дейнека Г.Ф., Сычев М.И. Получение чистого карбоната кальция и концентрата РЗЭ

при комплексной переработке фосфогипса // Тр. НИУИФ. −М.: НИУИФ, 1983. −Вып.243. −С.144-151.

115 Rusin N. F., Dayneka G. F.AndrianovA.A. //Phosphogypsuin. Proc.ofthe Intern. Symp. on Phosphogypsum. −Lake Buena Vista, Florida. 5-7 November 1980. −P. 407-423.

116 Андрианов А. М., Русин Н.Ф., Дейнека Г.Ф., Зинченко Т.А., Бурова Т.И. Получение из фосфогипса сульфата аммония, окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов // ЖПХ. -1978. -Т-51. −С.1441-1444.

117 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов-М.: Металлургия, 1988. –784 с.

118 Кожевников Г. Н., Зайко В. П., Рысс М. А. Электротермия лигатур щелочноземельных металлов с кремнием.- М.: Наука, 1978.- 224 с.

119Жучков В.И., Паньков В.А., Кожевников Г.А. Совершенствование процесса получения комплексных ферросплавов со щелочноземельными металлами //Физико-химические исследования малоотходных процессов в электрометаллургии. - М.: Наука, 1985.- С. 160-165.

120 Паньков В.А., Кожевников Г.Н. О совместном восстановлении бария, стронция, кремния из окислов углеродом. - М. (Деп. в ВИНИТИ, 26.08.79, №1691-79).

121 Мизин В.Г., Серов Г.В., Сафонов Б.П. Выплавка 75%-ного ферросилиция с добавкой в шихту плавикового шпата // Совершенствование производства ферросплавов.:Сб. тр. – Кемерово 1969.-Т. 2. - С. 248-254.

122 Паньков В.А., Кожевников Г.Н., Жучков В.И. Получение барий-содержащих сплавов из баритовых руд //Компл. использование минерального сырья. - 1981. -№ 11.- С. 63-67.

123 Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов с щелочноземельными металлами. - М: Металлургия, 1990. - 104 с.

124 Капсалямов Б.А., Тойчибекова Ғ.Б. Изучение степени перехода Ba, Fe, Si, S в металлическую, шлаковую и газовую фазы при получении ферросплавов на основе бария // Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ –Түрік университетінің Хабаршысы Түркістан .- 2005.- № 6 (54).-С.40-43.

125Пат.РФ № 2015186. Шихта для получения барийсодержащего сплава, / Звиададзе Г.Н.; Кашакашвили Г.В.;

Микадзе О.Ш.; Гвамберия Н.О.; Гогичаишвили Б.Г.; Шатиришвили Т.А.; Надареишвили К.Ш.; Бучукури Т.И. Опубл. 30.06.1994.

126 Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Байсанов С.О., Букетов Е.А. Физико-химические свойства марганцевых шлаков.- Алма-Ата: Наука КазССР, 1979.- 184 с.

127 Байсанов С.О., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж.,Жакибеков Т.Б. Об организации производства марганцевых ферросплавов из казахстанского сырья на АО «Химпром»//Сталь.- 1997.-№ 7.-С.29-32.

128 Букетов Е.А., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Металлургическая переработка марганцевых руд Центрального Казахстана.- А-Ата: Наука КазССР, 1979. -184 с.

129 Толымбеков М.Ж., Байсанов С.О., Ахметов А.Б., Берг А.А., Огурцов Е.А. Использование барий и кальцийсодержащих комплексных ферросплавов при выплавке сталей //Сб.Тр.КПМС.- С. 388-392.

130 Святов Б.А. Научные, технологические и экологические аспекты диверсификации ферросплавного производства: автореф. …докт. техн. наук: 05.16.02.-Караганда: ХМИ, 2002.-36с.

131 Толымбеков М. Ж. Фазовые равновесия в высокоосновных шлаковых системах и разработка рациональных технологических процессов металлургической переработки марганцевого сырья Казахстана: автореф. …докт. техн. наук: 05.16.02.- Алматы: ИМиО, 2003, -32с.

132 Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж., Привалов О.Е., Байсанов СО. Термодинамика углеродотермических восстановительных процессов формирования сплавов на основе Fe-Si-Ba-Al //Сб.Тр.КПМС. С. 316-324.

133 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. - М.: Стройиздат, 1986.- Изд. 2. -408 с.

134 Бурылев Б.П. Термодинамика железо-углеродистых сплавов, содержащих кальций и магний // -В кн.: Термодинамика, физическая кинетика структурообразования и свойства чугуна и стали.- М.: Металлургия, 1971. вып. 4. -С.82-89.

135 Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металлах (метод восстановительного плавления в атмосфере газоносителя). -М.: Наука,1976.- 344 с.

136 Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж., Привалов О.Е., Байсанов СО. Термодинамика углеродотермических восстановительных процессов формирования сплавов на основе Fe-Si-Ba-Al // Сб.Тр.КПМС.-С 316-324.

137 Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана.-Алма-Ата: Наука,1988.-208 с.

138 Бородаенко Л.Н., Такенов Т.Д. Габдуллин Т.Г. Электротермия комплексных сплавов с активными элементами.-Алма-Ата: Ғылым, 1990.-120с

139 Привалов О.Е. Исследование и освоение процесса вышлавки ферросиликобария и ферросилиция с барием в промышленных условиях: автореф. …канд. техн. наук: 05.16.02.-Караганда. ХМИ, 2001.-28с.

140 Привалов О.Е., Дубровин А.С., Байсанов СО., Такенов Т.Д. Промышленные испытания технологии выплавки ферросиликобария и ферросилиция с барием // Известия Евразийского университета. -2000.- С.82-86.

141Привалов О.Е., Дубровин А.С., Байсанов СО., Такенов Т.Д. Освоение технологии выплавки ферросиликобария и ферросилиция с барием в промышленных условиях // Проблемы комплексной переработки минерального сырья.- Караганда, 2000. -С.32-36.

142 Тимофеев Г.Д., Рожков А.С., Привалов О.Е. Получение комплексных ферросплавов на основе ферросилиция (ФС + ЩЗМ) // Отраслевая научн.-

техн. конф. «Научно-технический прогресс в производстве ферросплавов и электростали»: Тезисы доклада.- Челябинск, 1988. -С. 66-68.

143 Матвиенко В.А., Парфенов А.А., Бабченко Н.Б., Лейбман Е.М., Привалов О.Е., Иванов А.М. Выплавка 65%-ного ферросилиция с барием в закрытой печи мощностью 63 МВА //Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации института «Черметинформация». -1992.-Т.№ 2(1114). С.27-28.

144 АС №1626687 (СССР). Флюс для внепечного рафинирования ферросилиция от алюминия / А.А.Акбердин, В.А.Матвиенко, А.К.Надырбеков, Г.Д.Тимофеев, А.С.Ким, О.Е.Привалов. Опубл. 02.91.

145 А. К. Голев Восстановление окислов бария кремнием и алюминием //Сб. трудов ЧЭМК, вып.2.- Челябинск, 1970.-С. 81.

146 А.С. СССР № 761591(51). Способ получения барийсодержего сплава / Быстрова Ю.Я., Демидов, А. С., Дубровин В. П. Зайко А.С.

147 Байсанов С.О. Закономерности фазовых равновесий в металлургических системах и разработка на их основе эффективных технологий выплавки ферросплавов: автореф. …докт. техн. наук: 05.16.02.-Караганда: 2002.-53с.

148 Толоконникова В.В., Байсанов СО., Куликов И.С. Обобщенные уравнения линий солидуса и ликвидуса в двойных системах на основе железа // Изв. АН СССР. Металлы. - 1989. № 2. - С. 34-37.

149 Акбердин А.А., Байсанов СО. Аналитическое описание фазового равновесия в сталеплавильных шлаках //Изв. АН СССР. Металлы. - 1989. №3.-С. 21-23.

150 Байсанов СО., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Букетов Е.А. Выплавка силикомарганца с получением глиноземистых конечных шлаков //В кн.: Совершенствование технологии производста марганцевых ферросплавов/ - Тбилиси: Мецниереба, 1983. - С. 326-330.

151 Байсанов СО., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Букетов Е.А. Особенности восстановления окислов железа, марганца и кремния из алюмосиликатных расплавов //В кн.: Производство ферросплавов (Сб. научных трудов СМИ). - Новокузнецк, 1984. - С. 50-56.

152 Байсанов СО., Такенов Т.Д., Габдуллин Т.Г., Букетов Е.А. Планирование вязкости и электропроводности шлаков методом симплексных решеток //В кн.: Производство ферросплавов (Сб. научных трудов СМИ).- Новокузнецк, 1984. - С. 56-61.

153 Байсанов СО., Толымбеков М.Ж., Такенов Т.Д., Ахметов А.Б. Освоение технологии электротермической выплавки ферросиликоалюминия из углеотходов //Сталь. - 2000. № 7. - С. 28-31.

154 Нурумгалиев А.Х., Байсанов СО., Толымбеков М.Ж. Моделирование производства выплавки

ферросиликоалюминия из золы углей с помощью комплекса «Селектор» //В кн.: «Физико-химия процессов восстановления»- Днепропетровск, 1988.-С. 141-144.

155 Байсанов СО., Нурумгалиев А.Х., Толымбеков М.Ж. Электротермическая выплавка ферросиликоалюминия из золы углей и отходов углеобогащения //В кн.: «Проблемы научн.-техн. прогресса электротермии неорганических материалов». - Днепропетровск, 1989. - С. 84-85.

156 Байсанов СО., Нурумгалиев А.Х., Габдуллин Т.Г. Использование золыуглей при выплавке ферросиликоалюминия //Производство ферросплавов. М.: Металлургия, 1989. - С. 97-100.

157 Нурумгалиев А.Х. Развитие научных основ и разработка технологии выплавки комплексных ферросплавов: автореф. …докт. техн. наук: 05.16.02.-Алматы: 2007.-36с.

158 Нурумгалиев А.Х., Колесникова А.Н., Тлеугабулов С.М. Кинетические исследования по совместному восстановлению кремния и бария //Труды Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана».-Караганда.-2005.-С.182-184.

159Нурумгалиев А.Х., Салина В.А., Тлеугабулов С.М. Особенности кинетических исследований по совместному восстановлению марганца и кремния // Труды Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы горно-металлургического комплекса Казахстана».-Караганда.-2005.-С.185-187.

160 Нурумгалиев А.Х., Тлеугабулов С.М., Толеуова А.Р., Бейсембаев Н.К. Особенности восстановления марганца из жайремских марганцевых руд // Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии».-Темиртау, 2003.- С. 172-178.

161 Нурумгалиев А.Х., Тлеугабулов С.М., Кабанов Ю.А. Восстановительно-плавильный тараз-процесс альтернатива доменному, корекс и ромелт процессам //Труды Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии».-Темиртау, 2003.-С.213-215.

162 Нурумгалиев А.Х., Байсанов С. О., Толымбеков М.Ж., Ахметов А. Б. Выплавка стали с применением опытного сплава ферросиликоалюминия// Новости науки Казахстана (Научно-

технический сборник «Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана»).- Алматы.- Изд-во Каз-ГосИНТИ, 1997. -С. 109-112.

163 Нурумгалиев А.Х., Байсанов С.О.,Толымбеков М.Ж., Цымбал В.П. Выплавка спокойных марок стали с применением опытного сплава ферросиликоалюминия // Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана.- Алматы, 1997.- С. 130-132.

164 Нурумгалиев А.Х., Базаев А.К., Байсанов С.О., Каскин К.К. К вопросу о моделировании процесса выплавки ферросиликоалюминия из углеотходов // Теория и практика кислородно-конвертерных процессов.- Днепропетровск, 1994.

165 Нурумгалиев А.Х., Байсанов С.О., Дмитриев Л.Н., Каландарашвили В.В. Разработка технологии выплавки сплавов на основе кремния и алюминия из углистых пород Экибастузского бассейна // Минеральные ресурсы – важнейший фактор интеграции Республики Казахстан в систему мировой экономики. -Алматы, 1993.- С.269-270.

166 Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / под руководством Крестовникова А.Н. – М.: «Металлургия», 1963. –416с.

167 Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П., Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972. –351с.

168 Физико-химические свойства окислов. Справочник / под. ред. Самсонова Г.В.- М.: «Металлургия» ,1962. – 456с.

169 Марачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник. – М.: "Металлургия", 1985. –137с.

170 Шевко В.М., Балабеков О.С., Ержанов К.Е. Термодинамическое моделирование восстановительных процессов с использованием CH_4, H_2 и С. : сб. научн. трудов. инта АО «КазНИИхимпроект. -1996. −С.65-70.

171 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических рсчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 263 с.

172 Трусов Б.Г., Барак С.А. и др. Автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесных состояний // Математические методы химический термодинамики. – Новосибирск, 1982. – С.213-219.

173 Гиббс Д.Ж. Термодинамические работы: пер. Семенченко Б.К. − М.: ГТТИ, 1970. -360 с.

174 Синярев Г.Б., Слынько Л.Е., Трусов Б.Г. Принципы и методы определения параметров равновесного состояния // Тр.МВТУ. − 1978. − №268. −С. 4-21.

175 Слынько Л.Е., Трусов Б.Г. Описание алгоритма и программы термодинамического расчета // Тр.МВТУ. − 1978. − №268. −С. 21-54.

176 JANAF Thermochemical tables: 2-md edition. NSROS-NBS 37. - Waschington: Us.Gov. Print. Offis, 1971. −1141 p.

177 Гурвич Л.В., Вейц И.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х томах.– М.: Наука, 1982.

178 Schick H.L. Thermodinamics of certain refractory compounds. − V. 1-2. –N-V-London. Acad. Press, 1966.

179 Janaf Thermochemical tables 2-nd edition. NSRDS-NBS 37. –Waschington US Gov.Print Office, 1971. – 1141 p.

180 Barin J., Knacke O. Chemical properties of inorganic substances. − Berlin Springer - verlag, 1973. – 921 p.

181 Ахназарова С.А., Кафаров Б.В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. −М.: Высшая школа, 1978. - С.319.

182 Шевко В. М., Капсалямов Б.А., Калашников Е.Я. Термодинамическое моделирование высокотемпературного разложения сульфата кальция // Вестник НАН. − 2006. − № 6. − С.7-10.

183 Шевко В. М., Калашников Е.Я., Капсалямов Б.А. Возможность получении CaO при взаимодействии $CaSO_4$ с H_2, C, CO, CH_4 // Труды международной научно-практической конференции «Ауезовские чтения-4» и третьей научной конференции вузов Южного региона. −Шымкент, 2004. -103 с.

184 Будников П.П. Гипс. −Л.: АН СССР, 1933. -266 с.

185 Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. −Л.: Химия, 1983. -352 с.

186 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. −Л.: Химия, 1977. -376 с.

187 Шевко В.М., Калашников Е.Я., Капсалямов Б.А. Термодинамическое моделирование взаимодействия в системах

$CaSO_4$-PbS-O_2 и $CaSO_4$-PbS. // Известия научно-технического общества «Кахак». −2007. −№ 3(19). –С.90-94.

188 Иваницкий В.В., Классен П.В. Фосфогипс и его использование. −М.: Химия, 1990. -224 с.

189 Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов: справочник. − М.: Металлургия, 1959. -456 с.

190 Гудима Н.В., Шейн Я.П. Краткий справочник по металлургии цветных, металлов. −М.: «Металлургия», 1975. −536 с.

191 Куликов И.С: Справочное издание. −Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1988. -320с.

192 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. −М.: Металлургия, 1988. –784 с.

193 Инновационный патент № 20512 на изобретение. Способ переработки фосфогипса электротермической плавкой / Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Калашников Е.Я., Колесников А.С.: Опубл. 15.12.2008, Бюл. №9.

194 Котт В.Н., Махлина Л.А., Мусатова Ю.Г., Шувалова Л.Н. Методические рекомендации по аналитическому контролю сырья и продуктов карбидного производства / ЛенНИИГипрохим. −Л., 1984. -44 с.

195 Шевко В.М., Медеуов Е.У. Об определении «кажущейся» энергии активации гетерогенных процессов // Наука и образование Южного Казахстана. − 1999. − № 8 (15). − С. 126-127.

196 Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. −М.: Металлургия, 1989. -352 с.

197 Лямина М.А. Кинетический анализ взаимодействия между компонентами свинецсодержащих шихт на стадии факельной плавки в Кивцэтном агрегате // Цветные металлы. − 2004. − №1. −С. 19-23.

198 Дымов А.М. Технический анализ руд и металлов. М.: Металлургия, 1949.-483 с.

199 Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления.- Свердловск: Металлургия, 1957.- 646 с.

200 Ершов В.А., Данцис Я.Б., Реутович Л.Н. Производство карбида кальция.- Л.; Химия, 1974.- 152 с.

201 Капсалямов Б.А., Шевко В.М. Кинетика совместного формирования ферросплава и карбида кальция из фосфогипса //Труды V международной научно-технической конференции.- Темиртау, 2009.-С.317-321.

202 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. -М.: Металлургия, 1973. -504 с.

203 Бектурганов Н.С., Абишев Д.Н. Комплексное использование оксидного сырья тяжелых цветных металлов.- А-Ата: Наука, 1989. – 211с.

204 Шевко В.М., Медеуов Е.У. Об определении «кажущейся» энергии активации гетерогенных процессов //Наука и образование Южного Казахстана.- 1999.- №8 (15).- С. 126-127.

205 Калашников Е.Я., Капсалямов Б.А., Шевко В.М. Кинетические закономерности получения карбида кальция из шихты, содержащей фосфогипс // Наука и образование Южного Казахстана.-2008.- №2 (67)-С.37-41.

206 Струнский Б.М. Руднотермические плавильные печи. −М.: Металлургия, 1972. - 368 с.

207 Платонов Г.Ф. Параметры и электрические режимы металлургических электродных печей. -М.-Л.: Энергия, 1965. -151с.

208 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я.Получение карбида кальция из фосфогипса.//Труды международной научно- практической конференции «М. Ауезов-Гений нового времени».– Шымкент, 2007.-С.122-127.

209 Лесков Г.И. Электрическая сварочная дуга. −М.:Машиностроение, 1970. – 335 с.

210 Сисоян А.Г. Электрическая дуга в электрической печи – М.: Металлургия, 1974. – 304 с.

211 Сергеев П.В. Энергетические закономерности руднотермических печей, электролиза и электрической дуги. −Алма-Ата: Изд. АН Каз. ССР, 1963. -251с.

212 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я. Электротермическая переработка фосфогипса на карбид кальция // Матеріалі ІІІ міждународноі науково практичноі конференціі “Сучасні проблема неорганичних речован”. − Дніпропетровск, 2006. - С.155.

213 Капсалямов Б.А., Шевко В.М., Калашников Е.Я. Определение оптимальных параметров получения карбида кальция из фосфогипса // Материалы Международной научно-практической конференции «Комплексная переработка минерального сырья». - Караганда, 2008. -С.332-337.

214 Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решение – Алматы, 2004. -220 с.

215 Аристова Н.А. Образование ферросплава в процессе получения карбида кальция: автореф. … к.т.н. − Л.: ЛТИ, 1983. - 24 с.

216 Амелин Г.А. Технология серной кислоты. -М.: Химия, 1971. -495 с.

217 Слепнева Т.А., Шкурский А.Г., Рудин А.Н. Сборник задач по экономике цветной металлургии. -М.: Металлургия, 1987.-224 с.

218 Заключение о выдаче инновационного патента на изобретение. Способ переработки фосфогипса. Заявка № 2009/0077.1 / Шевко В.М., Капсалямов Б.А., Калашников Е.Я., Колесников А.С.: 19.01.2009

219 Коньюктура цен стали и сплавов в мире. http:// www.fermet.ru/Chapters/News/402.html / ИАЦ «Глобал». –2011.

Приложение А. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $2CaSO_4$-C при P=0,1МПа

Исходные данные

```
<STEP<NOION>
p=0.1,t=600,+100,1800,
(272%Ca1S1O4),(12%C1);
```

Брутто-формула раб.тела: CA 7.03514 S 7.03514 O 28.1405 C 3.5179

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=600	V=0.0651653	S=1.71093	I=-9724.33
U=-9730.85	M=9.79356	Cp=1.01735	k=1.01079	Cp"=1.21097
k"=1.04675	A=78.5407	Mu=0.0000307	Lt=0.0413231	Lt"=0.20636
MM=102.108	Cp.r=0.93432	k.r=1.17058	MM.r=61.0701	R.r=136.149
Z=0.920226	Пл=0	Bm=0.0137745		

Содержание компонентов - моль/кг

k*S	1.45217	S2	0.0010425	S3	0.000151
S4	0.0001087	S5	0.0034211	S6	0.0384375
S7	0.0294535	S8	0.0480684	SO2	0.1500e-5
CO	0.0001041	CO2	1.14683	CS2	0.0000837
COS	0.0385638	k*CaSO4	4.70281	k*CaCO3	2.33232

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=700	V=0.201237	S=2.16652	I=-9429.4
U=-9449.53	M=10.4927	Cp=1.01586	k=1.02912	Cp"=1.12472
k"=1.04198	A=143.434	Mu=0.0000306	Lt=0.0477992	Lt"=0.0619024
MM=95.3043	Cp.r=1.11703	k.r=1.20196	MM.r=44.2994	R.r=187.692
Z=0.846832	Пл=0	Bm=0.0408097		

Содержание компонентов - моль/кг

S2	0.0050415	S3	0.000242	S4	0.0000311
S5	0.0002	S6	0.0002133	S7	0.0000453
S8	0.0000136	SO2	0.0000712	S2O	0.1255e-5
CO	0.0015964	CO2	3.39769	CS2	0.0000626
COS	0.0523564	k*CaS	1.69582	k*CaSO4	5.27312
k*CaCO3	0.0661947				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=800	V=0.233262	S=2.31028	I=-9321.78
U=-9345.11	M=10.5419	Cp=1.05487	k=1.02843	Cp"=1.06958
k"=1.03008	A=154.762	Mu=0.0000339	Lt=0.0549308	Lt"=0.067808
MM=94.8596	Cp.r=1.16254	k.r=1.19386	MM.r=44.0453	R.r=188.775
Z=0.845543	Пл=0	Bm=0.0419289		

Содержание компонентов - моль/кг

S2	0.0014072	S3	0.0000124	SO2	0.0004423
S2O	0.1396e-5	CO	0.0043243	CO2	3.49088
CS2	0.2397e-5	COS	0.009698	k*CaS	1.74592
k*CaSO4	5.27622	k*CaCO3	0.0130008		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=900	V=0.263013	S=2.4378	I=-9213.49
U=-9239.79	M=10.5499	Cp=1.09169	k=1.02751	Cp"=1.09902
k"=1.02779	A=164.34	Mu=0.0000369	Lt=0.0615912	Lt"=0.0816935
MM=94.7877	Cp.r=1.19819	k.r=1.18728	MM.r=43.9926	R.r=189.001
Z=0.845376	Пл=0	Bm=0.0420452		

Содержание компонентов - моль/кг

S2	0.0005223	S3	0.1231e-5	SO2	0.0017795
S2O	0.1502e-5	CO	0.0092869	CO2	3.50055
COS	0.0026144	k*CaS	1.75278	k*CaSO4	5.27691
k*CaCO3	0.0054458				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1000	V=0.292403	S=2.55549	I=-9101.75
U=-9130.99	M=10.5519	Cp=1.12667	k=1.02664	Cp"=1.13613
k"=1.02657	A=173.223	Mu=0.0000398	Lt=0.06796	Lt"=0.08987
MM=94.77	Cp.r=1.2282	k.r=1.18199	MM.r=43.9679	R.r=189.107
Z=0.845377	Пл=0	Bm=0.0419551		

Содержание компонентов - моль/кг

```
        S2  0.0002402          SO2  0.0053452          S2O  0.1602e-5
        CO  0.017153           CO2  3.49306            COS  0.000931
     k*CaS  1.75203       k*CaSO4  5.27634       k*CaCO3  0.0067613
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100          V=0.321701      S=2.66559       I=-8986.21
 U=-9018.38     M=10.5525       Cp=1.16021      k=1.02586     Cp"=1.17502
k"=1.02558      A=181.624       Mu=0.0000425   Lt=0.0740473   Lt"=0.0884444
MM=94.7643    Cp.r=1.2533      k.r=1.17775    MM.r=43.9572     R.r=189.153
 Z=0.845387     Пл=0            Bm=0.0417435
            Содержание компонентов - моль/кг
        S2  0.0001288           SO  0.4376e-5          SO2  0.012979
       S2O  0.1693e-5           CO  0.0284051          CO2  3.47544
       COS  0.0004056       k*CaS  1.748           k*CaSO4  5.27348
   k*CaCO3  0.0136501
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200          V=0.356284      S=2.77886       I=-8855.78
 U=-8891.41     M=10.6059       Cp=1.19124      k=1.02556     Cp"=1.47123
k"=1.03881      A=190.949       Mu=0.0000451   Lt=0.0795972   Lt"=0.0982446
MM=94.2867    Cp.r=1.26931     k.r=1.17439    MM.r=44.113      R.r=188.485
 Z=0.842481     Пл=0            Bm=0.0417246
            Содержание компонентов - моль/кг
        S2  0.0002925           SO  0.0000327          SO2  0.0525769
       S2O  0.6705e-5           CO  0.0436337          CO2  3.47387
       COS  0.0003986       k*CaO  0.0536067       k*CaS  1.73404
   k*CaSO4  5.24749
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300          V=0.421374      S=2.93914       I=-8654.58
 U=-8696.72     M=10.9335       Cp=1.21143      k=1.02749     Cp"=2.99137
k"=1.12993      A=207.279       Mu=0.0000475   Lt=0.0824002   Lt"=0.139248
MM=91.4623    Cp.r=1.23965     k.r=1.17197    MM.r=45.7111     R.r=181.896
 Z=0.821803     Пл=0            Bm=0.0414905
            Содержание компонентов - моль/кг
        S2  0.0027035           S3  0.1835e-5           SO  0.0003971
       SO2  0.377231           S2O  0.0000984          CO  0.062715
       CO2  3.45437            COS  0.0008159       k*CaO  0.384054
     k*CaS  1.64377       k*CaSO4  5.00731
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1400          V=0.787761      S=3.53244       I=-7844.12
 U=-7922.9      M=13.8026       Cp=1.13226      k=1.0523      Cp"=23.1161
k"=2.02271      A=287.799       Mu=0.0000495   Lt=0.0746497   Lt"=0.123596
MM=72.4499    Cp.r=1.06443     k.r=1.17124    MM.r=53.429      R.r=155.62
 Z=0.638419     Пл=0            Bm=0.041205
            Содержание компонентов - моль/кг
         S  0.5151e-5            S2  0.0287972           S3  0.000035
        SO  0.0053458           SO2  3.21386           SO3  0.8087e-5
       S2O  0.0015457           CO  0.0857972          CO2  3.4306
       COS  0.0015036       k*CaO  3.28151          k*CaS  0.88465
   k*CaSO4  2.86897
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1500          V=1.3099        S=4.22924       I=-6855.79
 U=-6986.78     M=17.5379       Cp=0.995651     k=1.09614     Cp"=1.11379
k"=1.10175      A=378.778       Mu=0.0000518   Lt=0.0732667   Lt"=0.0754546
MM=57.0194    Cp.r=1.00176     k.r=1.16949    MM.r=57.2705     R.r=145.182
 Z=0.398502     Пл=0            Bm=0.041751
            Содержание компонентов - моль/кг
        O2  0.1734e-5            S  0.2855e-5           S2  0.0004756
        SO  0.006298            SO2  6.97788           SO3  0.0001053
       S2O  0.0000978           CO  0.041799           CO2  3.47606
       COS  0.0000447       k*CaO  6.98548       k*CaSO4  0.0496557
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1600          V=1.40148       S=4.29754       I=-6750
```

```
 U=-6890.15      M=17.5699      Cp=1.00081       k=1.09592     Cp"=1.04053
k"=1.09785       A=391.835      Mu=0.0000542   Lt=0.0771051   Lt"=0.0783865
MM=56.9154    Cp.r=1.00842     k.r=1.16797    MM.r=57.3338     R.r=145.022
 Z=0.395999     Пл=0            Bm=0.0420493
              Содержание компонентов - моль/кг
         O2  0.0001734           S2  0.1812e-5           SO  0.002876
        SO2  7.0132              SO3  0.0006556         S2O  0.1555e-5
         CO  0.0171735           CO2  3.50073        k*CaO  7.01674
    k*CaSO4  0.0183934
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1           T=1700          V=1.49237       S=4.36214       I=-6643.42
 U=-6792.66      M=17.5932      Cp=1.00554       k=1.09565     Cp"=1.03197
k"=1.09447       A=404.101      Mu=0.0000565   Lt=0.0808024   Lt"=0.0916888
MM=56.8401    Cp.r=1.01379     k.r=1.16688    MM.r=57.347      R.r=144.988
 Z=0.394526     Пл=0            Bm=0.0421817
              Содержание компонентов - моль/кг
          O  0.0000103           O2  0.005025            SO  0.0020342
        SO2  7.03078             SO3  0.0023243           CO  0.0110174
        CO2  3.50688          k*CaO  7.03514
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1           T=1800          V=1.58111       S=4.42186       I=-6538.93
 U=-6697.04      M=17.5997      Cp=1.0101        k=1.09525     Cp"=1.05971
k"=1.09331       A=415.679      Mu=0.0000587   Lt=0.0843735   Lt"=0.105443
MM=56.8191    Cp.r=1.01809     k.r=1.16618    MM.r=57.3116     R.r=145.078
 Z=0.394526     Пл=0            Bm=0.042131
              Содержание компонентов - моль/кг
          O  0.0000424           O2  0.011507            SO  0.004396
        SO2  7.02831             SO3  0.0024261           CO  0.0217509
        CO2  3.49615          k*CaO  7.03514
```

Приложение Б. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения состава газовой фазы в системе $2CaSO_4$-C при P=0,1МПа.

Исходные данные

```
<STEP<PRM<PRR<NOION>
p=0.1,t=600,+100,1800,
(272%Ca1S1O4),(12%C1);
```

Брутто-формула раб.тела: CA 7.03514 S 7.03514 O 28.1405 C 3.5179

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=600	V=0.0651653	S=1.71093	I=-9724.33
U=-9730.85	M=9.79356	Cp=1.01735	k=1.01079	Cp"=1.21097
k"=1.04675	A=78.5407	Mu=0.0000307	Lt=0.0413231	Lt"=0.20636
MM=102.108	Cp.r=0.93432	k.r=1.17058	MM.r=61.0701	R.r=136.149
Z=0.920226	Пл=0	Bm=0.0137745		

Содержание компонентов - объем.(масс.) доли

k*S	0.0465565	S2	0.0007981	S3	0.0001156
S4	0.0000832	S5	0.002619	S6	0.0294256
S7	0.0225479	S8	0.0367984	SO2	0.1148e-5
CO	0.0000797	CO2	0.877945	CS2	0.000064
COS	0.0295223	k*CaSO4	0.64023	k*CaCO3	0.23344

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=700	V=0.201237	S=2.16652	I=-9429.4
U=-9449.53	M=10.4927	Cp=1.01586	k=1.02912	Cp"=1.12472
k"=1.04198	A=143.434	Mu=0.0000306	Lt=0.0477992	Lt"=0.0619024
MM=95.3043	Cp.r=1.11703	k.r=1.20196	MM.r=44.2994	R.r=187.692
Z=0.846832	Пл=0	Bm=0.0408097		

Содержание компонентов - объем.(масс.) доли

S2	0.0014581	S3	0.00007	S4	0.9001e-5
S5	0.0000578	S6	0.0000617	S7	0.0000131
S8	0.3939e-5	SO2	0.0000206	S2O	0.3629e-6
CO	0.0004617	CO2	0.982683	CS2	0.0000181
COS	0.0151425	k*CaS	0.122337	k*CaSO4	0.71787
k*CaCO3	0.0066254				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=800	V=0.233262	S=2.31028	I=-9321.78
U=-9345.11	M=10.5419	Cp=1.05487	k=1.02843	Cp"=1.06958
k"=1.03008	A=154.762	Mu=0.0000339	Lt=0.0549308	Lt"=0.067808
MM=94.8596	Cp.r=1.16254	k.r=1.19386	MM.r=44.0453	R.r=188.775
Z=0.845543	Пл=0	Bm=0.0419289		

Содержание компонентов - объем.(масс.) доли

S2	0.0004013	S3	0.3525e-5	SO2	0.0001261
S2O	0.3982e-6	CO	0.0012331	CO2	0.995469
CS2	0.6836e-6	COS	0.0027655	k*CaS	0.12595
k*CaSO4	0.718292	k*CaCO3	0.0013012		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=900	V=0.263013	S=2.4378	I=-9213.49
U=-9239.79	M=10.5499	Cp=1.09169	k=1.02751	Cp"=1.09902
k"=1.02779	A=164.34	Mu=0.0000369	Lt=0.0615912	Lt"=0.0816935
MM=94.7877	Cp.r=1.19819	k.r=1.18728	MM.r=43.9926	R.r=189.001
Z=0.845376	Пл=0	Bm=0.0420452		

Содержание компонентов - объем.(масс.) доли

S2	0.0001486	S3	0.3504e-6	SO2	0.0005063
S2O	0.4275e-6	CO	0.0026423	CO2	0.995958
COS	0.0007438	k*CaS	0.126446	k*CaSO4	0.718386
k*CaCO3	0.0005451				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1000	V=0.292403	S=2.55549	I=-9101.75
U=-9130.99	M=10.5519	Cp=1.12667	k=1.02664	Cp"=1.13613
k"=1.02657	A=173.223	Mu=0.0000398	Lt=0.06796	Lt"=0.08987
MM=94.77	Cp.r=1.2282	k.r=1.18199	MM.r=43.9679	R.r=189.107
Z=0.845377	Пл=0	Bm=0.0419551		

Содержание компонентов - объем.(масс.) доли

```
        S2  0.0000683          SO2  0.0015199          S2O  0.4556e-6
        CO  0.0048775          CO2  0.993269           COS  0.0002647
     k*CaS  0.126392       k*CaSO4  0.718309       k*CaCO3  0.0006767
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1100          V=0.321701      S=2.66559       I=-8986.21
 U=-9018.38     M=10.5525       Cp=1.16021      k=1.02586     Cp"=1.17502
k"=1.02558      A=181.624       Mu=0.0000425   Lt=0.0740473   Lt"=0.0884444
MM=94.7643    Cp.r=1.2533     k.r=1.17775    MM.r=43.9572     R.r=189.153
 Z=0.845387     Пл=0            Bm=0.0417435
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        S2  0.0000366           SO  0.1244e-5          SO2  0.00369
       S2O  0.4815e-6           CO  0.0080757          CO2  0.988081
       COS  0.0001153        k*CaS  0.126101       k*CaSO4  0.717919
   k*CaCO3  0.0013662
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1200          V=0.356284      S=2.77886       I=-8855.78
 U=-8891.41     M=10.6059       Cp=1.19124      k=1.02556     Cp"=1.47123
k"=1.03881      A=190.949       Mu=0.0000451   Lt=0.0795972   Lt"=0.0982446
MM=94.2867    Cp.r=1.26931     k.r=1.17439    MM.r=44.113      R.r=188.485
 Z=0.842481     Пл=0            Bm=0.0417246
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        S2  0.0000819           SO  0.9162e-5          SO2  0.0147241
       S2O  0.1877e-5           CO  0.0122195          CO2  0.972852
       COS  0.0001116        k*CaO  0.0030062        k*CaS  0.125093
   k*CaSO4  0.714381
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1300          V=0.421374      S=2.93914       I=-8654.58
 U=-8696.72     M=10.9335       Cp=1.21143      k=1.02749     Cp"=2.99137
k"=1.12993      A=207.279       Mu=0.0000475   Lt=0.0824002   Lt"=0.139248
MM=91.4623    Cp.r=1.23965     k.r=1.17197    MM.r=45.7111     R.r=181.896
 Z=0.821803     Пл=0            Bm=0.0414905
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        S2  0.0006935           S3  0.4709e-6           SO  0.0001019
       SO2  0.0967672          S2O  0.0000252          CO  0.0160876
       CO2  0.886115           COS  0.0002093        k*CaO  0.0215375
     k*CaS  0.118581       k*CaSO4  0.681684
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1400          V=0.787761      S=3.53244       I=-7844.12
 U=-7922.9      M=13.8026       Cp=1.13226      k=1.0523      Cp"=23.1161
k"=2.02271      A=287.799       Mu=0.0000495   Lt=0.0746497   Lt"=0.123596
MM=72.4499    Cp.r=1.06443     k.r=1.17124    MM.r=53.429      R.r=155.62
 Z=0.638419     Пл=0            Bm=0.041205
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         S  0.7612e-6           S2  0.0042552          S3  0.5174e-5
        SO  0.0007899          SO2  0.474896           SO3  0.1195e-5
       S2O  0.0002284           CO  0.0126778          CO2  0.506923
       COS  0.0002222        k*CaO  0.184025         k*CaS  0.0638186
   k*CaSO4  0.390575
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1500          V=1.3099        S=4.22924       I=-6855.79
 U=-6986.78     M=17.5379       Cp=0.995651     k=1.09614     Cp"=1.11379
k"=1.10175      A=378.778       Mu=0.0000518   Lt=0.0732667   Lt"=0.0754546
MM=57.0194    Cp.r=1.00176     k.r=1.16949    MM.r=57.2705     R.r=145.182
 Z=0.398502     Пл=0            Bm=0.041751
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        O2  0.1651e-6           S  0.2719e-6           S2  0.0000453
        SO  0.0005996          SO2  0.664385           SO3  0.00001
       S2O  0.9313e-5           CO  0.0039798          CO2  0.330966
       COS  0.4256e-5        k*CaO  0.391742       k*CaSO4  0.00676
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=1600          V=1.40148       S=4.29754       I=-6750
```

```
 U=-6890.15      M=17.5699      Cp=1.00081       k=1.09592     Cp"=1.04053
k"=1.09785       A=391.835      Mu=0.0000542   Lt=0.0771051   Lt"=0.0783865
MM=56.9154    Cp.r=1.00842     k.r=1.16797    MM.r=57.3338     R.r=145.022
 Z=0.395999     Пл=0            Bm=0.0420493
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
        O2  0.0000165           S2  0.1720e-6           SO  0.000273
       SO2  0.665717            SO3  0.0000622         S2O  0.1476e-6
        CO  0.0016302           CO2  0.332301        k*CaO  0.393495
   k*CaSO4  0.002504
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1           T=1700          V=1.49237       S=4.36214       I=-6643.42
 U=-6792.66      M=17.5932      Cp=1.00554       k=1.09565     Cp"=1.03197
k"=1.09447       A=404.101      Mu=0.0000565   Lt=0.0808024   Lt"=0.0916888
MM=56.8401    Cp.r=1.01379     k.r=1.16688    MM.r=57.347      R.r=144.988
 Z=0.394526     Пл=0            Bm=0.0421817
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.9753e-6            O2  0.0004759           SO  0.0001927
       SO2  0.665915            SO3  0.0002201           CO  0.0010435
       CO2  0.332152         k*CaO  0.394526
              Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1           T=1800          V=1.58111       S=4.42186       I=-6538.93
 U=-6697.04      M=17.5997      Cp=1.0101        k=1.09525     Cp"=1.05971
k"=1.09331       A=415.679      Mu=0.0000587   Lt=0.0843735   Lt"=0.105443
MM=56.8191    Cp.r=1.01809     k.r=1.16618    MM.r=57.3116     R.r=145.078
 Z=0.394526     Пл=0            Bm=0.042131
              Содержание компонентов - объем.(масс.) доли
         O  0.4015e-5            O2  0.0010892           SO  0.0004161
       SO2  0.665271            SO3  0.0002296           CO  0.0020588
       CO2  0.330931         k*CaO  0.394526
```

Приложение В. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $3CaSO_4$-ZnS при P=0,1МПа.

Исходные данные

```
<STEP<NOION>
p=0.1,t=600,+100,1800,
(414%Ca1S1O4),(97.4%Zn1S1);
```

Брутто-формула раб.тела: CA 5.9465 S 7.90111 O 23.786 ZN 1.95461

```
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=800          V=0.2839e-8     S=1.584        I=-8486.91
 U=-8486.91       M=7.90111      Cp=0.983774     k=1           Cp"=0.983774
k"=1              A=0.015882     Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*ZnS  1.95461        k*CaSO4  5.9465
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=900          V=0.5374e-8     S=1.70192      I=-8386.76
 U=-8386.76       M=7.90112      Cp=1.01896      k=1           Cp"=1.01896
k"=1              A=0.0202171    Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*ZnS  1.95461        k*CaSO4  5.9465
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1000         V=0.9629e-8     S=1.81103      I=-8283.16
 U=-8283.16       M=7.90112      Cp=1.0527       k=1           Cp"=1.0527
k"=1              A=0.0289509    Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*ZnS  1.95461        k*CaSO4  5.9465
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1100         V=0.1352e-7     S=1.91291      I=-8176.25
 U=-8176.25       M=7.90112      Cp=1.08549      k=1           Cp"=1.08549
k"=1              A=0.034682     Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*ZnS  1.95461        k*CaSO4  5.9465
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1200         V=0.1893e-7     S=2.00874      I=-8066.09
 U=-8066.09       M=7.90112      Cp=1.11763      k=1           Cp"=1.11763
k"=1              A=0.0410609    Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*ZnS  1.95461        k*CaSO4  5.9465
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1300         V=0.2374e-7     S=2.09945      I=-7952.74
 U=-7952.74       M=7.90112      Cp=1.14931      k=1           Cp"=1.14931
k"=1              A=0.0474242    Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*ZnS  1.95461        k*CaSO4  5.9465
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1400         V=0.2682e-7     S=2.18577      I=-7836.24
 U=-7836.24       M=7.90112      Cp=1.18067      k=1           Cp"=1.18067
k"=1              A=0.0512402    Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=126.564     Ср.г=0          k.г=0          ММ.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0           Bm=0
```

Содержание компонентов - моль/кг

k*ZnS	1.95461	k*CaSO4	5.9465

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1500	V=0.971131	S=3.53193	I=-5868.11	
U=-5965.22	M=15.6311	Cp=0.893448	k=1.07812	Cp"=1.18704	
k"=1.09298	A=323.405	Mu=0.0000516	Lt=0.0631539	Lt"=0.0668353	
MM=63.975	Cp.r=0.884533	k.r=1.17201	MM.r=64.0484	R.r=129.818	
Z=0.501286	Пл=0	Bm=0.7048e-8			

Содержание компонентов - моль/кг

S	0.7022e-5	S2	0.0038794	S3	0.1217e-5
SO	0.0103848	SO2	7.71509	SO3	0.0000781
S2O	0.000535	Zn	0.0565009	k*ZnO	1.89809
ZnS	0.0000273	k*CaO	5.77981	k*CaSO4	0.166691

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1600	V=1.03958	S=3.5936	I=-5772.65	
U=-5876.61	M=15.6572	Cp=0.898245	k=1.07797	Cp"=0.910247	
k"=1.0787	A=334.731	Mu=0.000054	Lt=0.0664891	Lt"=0.0672932	
MM=63.8685	Cp.r=0.889454	k.r=1.17086	MM.r=64.0597	R.r=129.795	
Z=0.49942	Пл=0	Bm=0.6994e-6			

Содержание компонентов - моль/кг

O2	0.0000579	S	0.1285e-5	S2	0.0000147
SO	0.0047356	SO2	7.75076	SO3	0.0004863
S2O	0.8469e-5	Zn	0.0582011	k*ZnO	1.89641
ZnO	0.4886e-5	ZnS	0.1616e-5	k*CaO	5.80142
k*CaSO4	0.145085				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1700	V=1.10652	S=3.65063	I=-5678.54	
U=-5789.19	M=15.6694	Cp=0.902922	k=1.07769	Cp"=1.0319	
k"=1.08102	A=345.095	Mu=0.0000564	Lt=0.0696772	Lt"=0.073891	
MM=63.8186	Cp.r=0.893248	k.r=1.17002	MM.r=64.0556	R.r=129.804	
Z=0.49855	Пл=0	Bm=0.0000395			

Содержание компонентов - моль/кг

O	0.7164e-5	O2	0.0032803	SO	0.0023928
SO2	7.76022	SO3	0.0024072	Zn	0.0600134
k*ZnO	1.89457	ZnO	0.0000343	k*CaO	5.81041
k*CaSO4	0.136093				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=1800	V=1.20597	S=3.74175	I=-5518.59	
U=-5639.19	M=15.8798	Cp=0.902681	k=1.08017	Cp"=1.41029	
k"=1.09569	A=360.279	Mu=0.0000588	Lt=0.0729897	Lt"=0.0782097	
MM=62.9729	Cp.r=0.896259	k.r=1.17023	MM.r=63.7759	R.r=130.373	
Z=0.486103	Пл=0	Bm=0.0009323			

Содержание компонентов - моль/кг

O	0.0000962	O2	0.0775232	SO	0.0016608
SO2	7.89136	SO3	0.0080959	Zn	0.0789179
k*ZnO	1.8755	ZnO	0.0001978	k*CaO	5.9465

Приложение Г. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $CaO{\cdot}SiO_2$-SiC при P=0,1МПа.

Исходные данные

```
<STEP<NOION>
p=0.1,t=1700,+100,3000,
(116%CaSiO3),(120%SiCl);
```

Брутто-формула раб.тела: CA 4.2313 SI 16.9124 O 12.6939 C 12.6811

```
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1800          V=0.5988e-7     S=2.43232       I=-6143.92
 U=-6143.92       M=16.9124       Cp=1.24298      k=1           Cp"=1.24298
k"=1              A=0.0773835     Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=59.1282      Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
     k*SiC  12.6811       k*CaSiO3  4.2313
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=1900          V=0.6321e-7     S=2.6333        I=-5776.96
 U=-5776.96       M=16.9124       Cp=1.30492      k=1           Cp"=1.30492
k"=1              A=0.0795054     Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=59.1282      Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
     k*SiC  12.6811       k*CaSiO3  4.2313
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2000          V=0.1611e-6     S=2.70031       I=-5646.33
 U=-5646.33       M=16.9124       Cp=1.30768      k=1           Cp"=1.30768
k"=1              A=0.125023      Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=59.1282      Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
     k*SiC  12.6811       k*CaSiO3  4.2313
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2100          V=0.1764e-6     S=2.76417       I=-5515.43
 U=-5515.43       M=16.9124       Cp=1.31029      k=1           Cp"=1.31029
k"=1              A=0.127186      Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=59.1282      Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
     k*SiC  12.6811       k*CaSiO3  4.2313
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2200          V=0.2069e-6     S=2.82519       I=-5384.27
 U=-5384.27       M=16.9124       Cp=1.31289      k=1           Cp"=1.31289
k"=1              A=0.127545      Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=59.1282      Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
     k*SiC  12.6811       k*CaSiO3  4.2313
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2300          V=0.3105e-6     S=2.88361       I=-5252.85
 U=-5252.85       M=16.9124       Cp=1.31566      k=1           Cp"=1.31566
k"=1              A=0.120896      Mu=0            Lt=0          Lt"=0
MM=59.1282      Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
       CO  0.1116e-5       k*SiC  12.6811       k*CaSiO3  4.2313
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2400          V=3.38679       S=5.77228       I=1584.72
 U=1246.04        M=29.8325       Cp=1.01719      k=1.16108     Cp"=2.79197
k"=1.0599         A=598.281       Mu=0.0000587    Lt=0.0860342  Lt"=0.0962097
MM=33.5205      Ср.г=0.951558   k.г=1.33494     MM.г=34.8259    R.г=238.749
 Z=0.408935       Пл=0            Bm=0.1327e-5
```

Содержание компонентов - моль/кг

CO	8.69924	CO2	0.0001104	k*Si	8.88635
Si	0.0369059	Si2	0.0034423	Si3	0.0002138
SiO2	0.4606e-5	k*SiC	3.97418	SiC	0.1716e-5
SiC2	0.0007662	Si2C	0.0058697	Si2C2	0.7357e-5
Si3C	0.0001667	Ca	4.23035	Ca2	0.0004699
CaO	0.9397e-5	SiO	3.99442		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2500	V=3.54114	S=5.8837	I=1857.65
U=1503.53	M=30.6705	Cp=1.01921	k=1.16141	Cp"=2.70458
k"=1.07203	A=614.107	Mu=0.00006	Lt=0.0902869	Lt"=0.114518
MM=32.6047	Cp.r=0.975475	k.r=1.33412	MM.r=34.035	R.r=244.297
Z=0.420179	Пл=0	Bm=0.9187e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

CO	9.55492	CO2	0.0000764	k*Si	10.5338
Si	0.0807844	Si2	0.0083704	Si3	0.0005405
SiO2	0.2583e-5	k*SiC	3.10063	SiC	0.8316e-5
SiC2	0.0038041	Si2C	0.0172301	Si2C2	0.000038
Si3C	0.0005558	Ca	4.23045	Ca2	0.0004208
CaO	0.7975e-5	SiO	3.1388		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2600	V=3.71342	S=5.99337	I=2137.36
U=1766.01	M=31.2988	Cp=1.02084	k=1.16267	Cp"=2.97655
k"=1.08824	A=630.986	Mu=0.0000613	Lt=0.094271	Lt"=0.146266
MM=31.9501	Cp.r=0.996113	k.r=1.33227	MM.r=33.4684	R.r=248.433
Z=0.425094	Пл=0	Bm=0.6295e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.3708e-5	C3	0.1577e-5	CO	10.2272
CO2	0.0000523	C2O	0.2041e-5	k*Si	11.7496
Si	0.16715	Si2	0.019058	Si3	0.001277
SiO2	0.1456e-5	k*SiC	2.37162	SiC	0.0000358
SiC2	0.0167323	Si2C	0.046673	Si2C2	0.0001733
Si3C	0.00169	Ca	4.23054	Ca2	0.0003767
CaO	0.6729e-5	SiO	2.46656		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2700	V=3.92644	S=6.12265	I=2480.25
U=2087.6	M=31.7146	Cp=1.02128	k=1.16604	Cp"=4.09148
k"=1.11077	A=649.631	Mu=0.0000628	Lt=0.0980034	Lt"=0.198004
MM=31.5312	Cp.r=1.01392	k.r=1.32827	MM.r=33.1818	R.r=250.579
Z=0.419644	Пл=0	Bm=0.4294e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.0000158	C2	0.2596e-5	C3	0.000012
CO	10.7467	CO2	0.0000355	C2O	0.5323e-5
k*Si	12.5477	Si	0.330867	Si2	0.0411642
Si3	0.0028576	k*SiC	1.67668	SiC	0.0001393
SiC2	0.0664693	Si2C	0.118409	Si2C2	0.0007109
Si3C	0.0047637	Ca	4.23062	Ca2	0.0003351
CaO	0.5641e-5	SiO	1.94716		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2800	V=4.23769	S=6.32089	I=3026.33
U=2602.56	M=31.8752	Cp=1.01817	k=1.1746	Cp"=7.4126
k"=1.1517	A=673.633	Mu=0.0000644	Lt=0.101566	Lt"=0.270048
MM=31.3723	Cp.r=1.03053	k.r=1.31912	MM.r=33.3518	R.r=249.302
Z=0.392917	Пл=0	Bm=0.2905e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.0000622	C2	0.0000146	C3	0.0000801
CO	11.1452	CO2	0.0000239	C2O	0.0000128
k*Si	12.9316	Si	0.637921	Si2	0.0859581
Si3	0.0061736	k*SiC	0.741212	SiC	0.000503
SiC2	0.24431	Si2C	0.287133	Si2C2	0.0026886
Si3C	0.0127155	Ca	4.23071	Ca2	0.0002927

```
      CaO  0.4656e-5          SiO  1.54866
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=2900          V=4.66942       S=6.56486       I=3720.1
 U=3253.16      M=31.4983       Cp=1.01255      k=1.18909     Cp"=5.49475
k"=1.23906      A=723.848       Mu=0.0000663   Lt=0.104091    Lt"=0.343572
MM=31.7478    Cp.r=1.03534     k.r=1.30874    MM.r=34.0421    R.r=244.246
 Z=0.340774     Пл=0           Bm=0.2410e-6
            Содержание компонентов - моль/кг
        C  0.0001756           C2  0.0000444          C3  0.0002202
       CO  11.1273            CO2  0.0000195        C2O  0.0000217
     k*Si  12.1332             Si  1.20415          Si2  0.17457
      Si3  0.0129557          SiC  0.0013109       SiC2  0.499197
     Si2C  0.516874         Si2C2  0.0056346       Si3C  0.0249845
       Ca  4.23079            Ca2  0.0002507        CaO  0.4776e-5
      SiO  1.56654
            Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1          T=3000          V=5.20278       S=6.7987        I=4410.76
 U=3890.49      M=30.6887       Cp=1.0085       k=1.20768     Cp"=8.65195
k"=1.3231       A=764.637       Mu=0.0000681   Lt=0.104955    Lt"=0.401229
MM=32.5853    Cp.r=1.02377     k.r=1.3055     MM.r=34.706     R.r=239.574
 Z=0.27611      Пл=0           Bm=0.2448e-6
            Содержание компонентов - моль/кг
        O  0.1383e-5            C  0.0003655          C2  0.0000767
       C3  0.0002693           CO  10.7272           CO2  0.000019
      C2O  0.0000266         k*Si  9.83088            Si  2.21353
      Si2  0.343219           Si3  0.0262922         SiC  0.0025292
     SiC2  0.596519          Si2C  0.706171       Si2C2  0.0068855
     Si3C  0.0369755           Ca  4.23087           Ca2  0.0002127
      CaO  0.5999e-5           SiO  1.9666
```

Приложение Д. Первичный материал, полученный при помощи программного комплекса «Астра-4» для определения распределения элементов в системе $BaO \cdot SiO_2$-SiC при P=0,1МПа.

Исходные данные

```
<STEP<NOION>
p=0.1,t=1700,+100,1800,
(213.4%Ba1Si1O2),(120%Si1C1);
```

Исходные данные

```
<STEP<NOION>
p=0.1,t=1700,+100,3000,
(213.4%Ba1Si1O3),(120%Si1C1);
```

Брутто-формула раб.тела: BA 2.99906 SI 11.9755 O 8.99718 C 8.97643

```
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2200          V=0.5488e-7     S=2.02483       I=-3899.01
 U=-3899.01       M=11.9755       Cp=0.914935     k=1             Cp"=0.914942
k"=1.00001        A=0.0238665     Mu=0            Lt=0            Lt"=0
MM=83.5039        Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*SiC  8.97643        k*BaSiO3  2.99906
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2300          V=0.1316e-6     S=2.06555       I=-3807.42
 U=-3807.42       M=11.9755       Cp=0.916892     k=1             Cp"=0.916892
k"=1              A=0.102503      Mu=0            Lt=0            Lt"=0
MM=83.5039        Ср.г=0          k.г=0           MM.г=0          R.г=0
 Z=1              Пл=0            Bm=0
                Содержание компонентов - моль/кг
      k*SiC  8.97643        k*BaSiO3  2.99906
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2400          V=2.39395       S=4.14273       I=1138.26
 U=898.87         M=21.1108       Cp=0.768981     k=1.14905       Cp"=2.07031
k"=1.06095        A=502.574       Mu=0.0000643    Lt=0.0751029    Lt"=0.0844284
MM=47.369         Ср.г=0.62869    k.г=1.28774     MM.г=59.1877    R.г=140.479
 Z=0.289941       Пл=0            Bm=0.9363e-6
                Содержание компонентов - моль/кг
         CO  6.14346            CO2   0.0000779          k*Si  6.28652
         Si  0.0260869          Si2   0.0024332          Si3   0.0001511
       SiO2  0.3249e-5        k*SiC   2.82758            SiC   0.1213e-5
       SiC2  0.0005416         Si2C   0.004149         Si2C2  0.5200e-5
       Si3C  0.0001178           Ba   2.96574            Ba2  0.0002436
        BaO  0.032834           SiO   2.82089
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2500          V=2.5059        S=4.22518       I=1340.21
 U=1089.61        M=21.7127       Cp=0.776169     k=1.1483        Cp"=1.9969
k"=1.07151        A=516.067       Mu=0.000066     Lt=0.0791628    Lt"=0.0974531
MM=46.0561        Ср.г=0.647512   k.г=1.28273     MM.г=58.2585    R.г=142.72
 Z=0.297656       Пл=0            Bm=0.6494e-6
                Содержание компонентов - моль/кг
         CO  6.75796            CO2   0.000054           k*Si  7.45663
         Si  0.0571674          Si2   0.0059234          Si3   0.0003825
       SiO2  0.1826e-5        k*SiC   2.20038            SiC   0.5885e-5
       SiC2  0.002692          Si2C   0.012193         Si2C2  0.0000269
       Si3C  0.0003933           Ba   2.97953            Ba2  0.0002136
        BaO  0.0191032          SiO   2.22
                Характеристики равновесия - СИ
 P=0.1            T=2600          V=2.62954       S=4.30593       I=1546.15
 U=1283.19        M=22.1633       Cp=0.782425     k=1.14845       Cp"=2.18429
k"=1.0866         A=530.326       Mu=0.0000678    Lt=0.0830574    Lt"=0.120174
MM=45.1196        Ср.г=0.665377   k.г=1.27788     MM.г=57.4653    R.г=144.69
 Z=0.301007       Пл=0            Bm=0.4455e-6
                Содержание компонентов - моль/кг
```

C	0.2625e-5	C3	0.1116e-5	CO	7.23977
CO2	0.000037	C2O	0.1445e-5	k*Si	8.32115
Si	0.118362	Si2	0.0134953	Si3	0.0009043
SiO2	0.1030e-5	k*SiC	1.6784	SiC	0.0000253
SiC2	0.0118484	Si2C	0.0330499	Si2C2	0.0001227
Si3C	0.0011967	Ba	2.98741	Ba2	0.0001857
BaO	0.0112773	SiO	1.74606		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2700	V=2.78143	S=4.40033	I=1796.52
U=1518.37	M=22.4614	Cp=0.787121	k=1.15059	Cp"=2.97261
k"=1.10873	A=546.113	Mu=0.0000696	Lt=0.0868311	Lt"=0.156855
MM=44.5208	Cp.r=0.683951	k.r=1.27271	MM.r=56.7341	R.r=146.555
Z=0.297073	Пл=0	Bm=0.3040e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.0000112	C2	0.1839e-5	C3	0.8480e-5
CO	7.61131	CO2	0.0000252	C2O	0.3770e-5
k*Si	8.88905	Si	0.234382	Si2	0.0291601
Si3	0.0020243	k*SiC	1.18252	SiC	0.0000987
SiC2	0.0470859	Si2C	0.083879	Si2C2	0.0005036
Si3C	0.0033745	Ba	2.992	Ba2	0.0001594
BaO	0.0067395	SiO	1.37907		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2800	V=3.0026	S=4.54347	I=2190.82
U=1890.56	M=22.5775	Cp=0.78855	k=1.1574	Cp"=5.32637
k"=1.14985	A=566.483	Mu=0.0000713	Lt=0.0906604	Lt"=0.207254
MM=44.292	Cp.r=0.707612	k.r=1.2657	MM.r=55.9737	R.r=148.546
Z=0.278093	Пл=0	Bm=0.2058e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.000044	C2	0.0000103	C3	0.0000568
CO	7.89593	CO2	0.0000169	C2O	0.9096e-5
k*Si	9.1628	Si	0.451996	Si2	0.0609053
Si3	0.0043743	k*SiC	0.517396	SiC	0.0003564
SiC2	0.173105	Si2C	0.203447	Si2C2	0.001905
Si3C	0.0090095	Ba	2.99476	Ba2	0.0001337
BaO	0.0040333	SiO	1.09717		

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=2900	V=3.30787	S=4.7178	I=2686.56
U=2355.77	M=22.3096	Cp=0.78749	k=1.16938	Cp"=3.96259
k"=1.23384	A=607.929	Mu=0.0000731	Lt=0.0937703	Lt"=0.258738
MM=44.8237	Cp.r=0.729936	k.r=1.25939	MM.r=55.3059	R.r=150.339
Z=0.241295	Пл=0	Bm=0.1712e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.000124	C2	0.0000312	C3	0.0001546
CO	7.88118	CO2	0.0000138	C2O	0.0000153
k*Si	8.59128	Si	0.853036	Si2	0.123667
Si3	0.0091779	SiC	0.0009259	SiC2	0.351501
Si2C	0.365052	Si2C2	0.0039675	Si3C	0.0176457
Ba	2.99579	Ba2	0.0001095	BaO	0.0030545
SiO	1.11291				

Характеристики равновесия - СИ

P=0.1	T=3000	V=3.68573	S=4.88587	I=3182.95
U=2814.38	M=21.7364	Cp=0.786731	k=1.18506	Cp"=6.20133
k"=1.31815	A=642.342	Mu=0.0000747	Lt=0.0954654	Lt"=0.301187
MM=46.0059	Cp.r=0.742573	k.r=1.25889	MM.r=54.4474	R.r=152.71
Z=0.195492	Пл=0	Bm=0.1738e-6		

Содержание компонентов - моль/кг

C	0.0002583	C2	0.0000541	C3	0.0001894
CO	7.59787	CO2	0.0000135	C2O	0.0000188
k*Si	6.96047	Si	1.5681	Si2	0.243141
Si3	0.0186258	SiC	0.0017873	SiC2	0.42047
Si2C	0.49901	Si2C2	0.0048534	Si3C	0.0261284

```
 Ba  2.99602          Ba2  0.0000884          BaO  0.0028624
SiO  1.3964
```