

3 Zlomanov V.N., Popovkin B.A., Novoselova A.V. *Zh. neorg. khimii*. **1959**. 4, 12, 2661-2664 (in Russ.).

4 Khansen E.E., Munir Z.A., Mitchell M.J. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1969**. 52, 11, 610-612 (in Eng.).

5 Sokolov V.V., Pashinkin A.S., Novoselova A.V., Ryazantsev A.A., Dolgikh V.A., Klinchikova S.A. *Izv. AN SSSR. Neorg. materialy*. **1969**. 5, 1, 15-19 (in Russ.).

6 Isakova R.A., Reznyakov A.A., Spivak M.M. *Rafinirovanie seleno*. Alma-Ata: Nauka. **1975**. 107 (in Russ.).

7 Novoselova A.V., Pashinkin A.S. *Davlenie para letuchikh*

*hal'kogenidov metallov*. M.: Nauka. **1978**. 112 (in Russ.).

8 Glazov V.M., Lazarev V.B., Zharov V.V. *Fazovye diagrammy prostykh veshchestv*. M.: Nauka. **1980**. 219 (in Russ.).

9 Volodin V.N., Khrapunov V.E., Kenzhaliev B.K., Isakova R.A., Moldabaev M. *Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. **2005**. 3, 22-28 (in Russ.).

10 Volodin V.N., Khrapunov V.E., Isakova R.A., Moldabaev M. *Izv. VUZov. Tsvetnaya Metallurgiya*. **2005**. 1, 17-22 (in Russ.).

### Түйіндеме

Қайнау нүктелер әдісін (изобаралық нұсқа) зерттеу нәтижесінде қазіргі уақытқа дейін белгісіз болған қорғасын селениді –селен екілік жүйесіндегі және селендегі сұйық ерітінділердің үстіндегі қаныққан бу қысымының өлшемдері анықталды. Селеннің үстіндегі бу қысымы мынадай тәуелділікке сәйкес келеді:  $\ln p_{Se} [Pa] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$ , бұл тәуелділік анықтамалық мәліметтерімен іс-жүзінде сәйкес келеді. Қорғасын селенидінің бу қысымы жанама нұсқада статикалық әдіспен 1100-1200 °C температурада анықталды. Қорғасын селенидінің дистилляциялық ұшуының және конденсаттың рентгенді дифрактометрмен зерттеу нәтижесінде жанама былай деп ұйғарылды: сұйық қорғасын селениді конгруэнтті буланады, ондағы бу қорғасын селенидінің молекулалары ретінде ұсынылды. Сұйық қорғасын селенидінің бу қысымы мына теңдеуге сәйкес келеді:  $\ln p_{PbSe_{ж}} [Pa] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$ , мұндағы  $p_{PbSe_{ж}}$  – сұйық қорғасын селенидінің бу қысымы. Екілік жүйедегі компоненттердің бу қысымы температуралық-концентрационды тәуелділік түрінде ұсынылған, бұл сұйытылған және булы фазаның термодинамикалық сипаттамасын анықтауға мүмкіндік береді.

**Түйін сөздер:** селен, қорғасын селениді, екілік жүйе, қорытпа, бу қысымы, сұйытылған фаза, ерітінді, булы фаза.

### Summary

The pressure of saturated vapor above the liquid solutions of binary system lead selenide – selenium is determined at the study by the boiling points (isobaric option) method for the first time. Vapor pressure over liquid selenium, determined by same method for calculation of thermodynamic activity, corresponds to relationship:  $\ln p_{Se} [Pa] = 24,076 - 12029 \cdot T^{-1}$ , which practically coincides with the reference data. Lead selenide vapor pressure is determined indirectly by static method variant at temperatures of 1100-1200 °. As a result of the distillation evaporation of lead selenide and condensate study by X-ray diffractometry it was indirectly found that the liquid lead selenide evaporates congruently - vapor is represented by lead selenide molecules. Vapor pressure of the liquid lead selenide corresponds to the equation:  $\ln p_{PbSe_{ж}} [Pa] = 27,42 - 24091 \cdot T^{-1}$ , where  $p_{PbSe_{ж}}$  - vapor pressure of liquid lead selenide. Vapor pressure of components in binary system is presented as temperature-concentration dependences, allowing to determine the thermodynamic characteristics of the condensed and vapor phases.

**Keywords:** selenium, lead selenide, binary system, alloy, vapor pressure, condensed phase, solution, vapor phase

Поступила 14.11.2013

УДК 669.3

Комплексное использование  
минерального сырья. № 1. 2014.

Б.А. КАПСАЛЯМОВ<sup>1</sup>, А.С. КОЛЕСНИКОВ<sup>2\*</sup>, Д.Б. АРИНОВА<sup>2</sup>,  
С.А. КАПСАЛЯМОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Жезказганский университет им. О.А. Байконурова, Жезказган

<sup>2</sup>Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауэзова, Шымкент, \*kas164@rambler.ru

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ CaO В СИСТЕМАХ CaSO<sub>4</sub>- mH<sub>2</sub>(nCH<sub>4</sub>)

В статье приведены результаты исследования образования оксида кальция (CaO) в системах CaSO<sub>4</sub>- mH<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>- nCH<sub>4</sub> из отхода фосфорной промышленности – фосфогипса, совмещением метода термодинамического анализа и математического моделирования эксперимента - методом параметрической оптимизации с использованием многоцелевого программного комплекса «Астра». Показана принципиальная возможность образования оксида кальция при взаимодействии фосфогипса с водородом и метаном в условиях электротермической плавки. Исследовано влияния температуры на распределение кальция (Ca), серы (S) в температурном интервале 1300-1700 К в системе CaSO<sub>4</sub>- mH<sub>2</sub> с числом молей H<sub>2</sub> в интервале от 0,5 до 2,0 и в системе CaSO<sub>4</sub>- nCH<sub>4</sub> с числом молей CH<sub>4</sub> (n) от 0,128 до 0,497 и давлении

0,1 МПа. Найдены оптимальные температурные интервалы распределения кальция и серы в конденсированную и газовую фазы. Получены уравнения регрессии, описывающие процесс образования оксида кальция.

**Ключевые слова:** оксид кальция, термодинамический анализ, математическое моделирование, метан, водород, фосфогипс

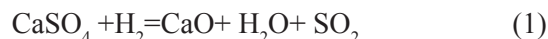
**Введение.** По мере развития промышленности фосфорсодержащих удобрений вопросы использования фосфогипса становятся все более актуальными [1-3] по нескольким причинам. Транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение в них связано с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами. Так, капитальные вложения по отчетным данным предприятий составляют примерно 12% от средней удельной стоимости сооружения собственно производства ЭФК (за рубежом-11% [4]) и значительно увеличиваются при переходе на гидротранспортирование фосфогипса. Эксплуатационные затраты по тем же данным составляют в среднем 17,6% от средней себестоимости переработки сырья. Затраты на удаление фосфогипса изменяются в зависимости от способа удаления и достигают в США 27 долл. на 1 т  $P_2O_5$  [5]. Для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади, иногда даже обрабатываемых земель. Хранение фосфогипса в отвалах, даже при нейтрализации растворимых примесей фосфогипса и правильной эксплуатации отвала, наносит вред окружающей среде. Негативное влияние отвалов фосфогипса на окружающую среду проявляется в загрязнении атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почвенно-растительного покрова вредными веществами, просачивающимися через экран, а также в результате вымывания их атмосферными осадками и пыления [6, 7]. Так, при сухом складировании (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 0,1% фтора, содержащегося в фосфогипсе. В пыли, выделяющейся на отвале, содержится в среднем 10 г фтора на 1 т фосфогипса (радиус распространения пыли до 1,5 км); примерно 10% фтора (по обследованным предприятиям) вымывается осадками [6]. Поэтому решение вопросов, связанных с использованием фосфогипса, в ряде случаев становится условием осуществления строительства новых предприятий фосфорсодержащих удобрений и расширения или даже дальнейшей эксплуатации существующих предприятий. Такая же ситуация сложилась и за рубежом [7, 8].

Фосфогипс является многотоннажным и весьма обременительным отходом производства концентрированных простых и сложных удобрений. В настоящее время в отвалах предприятий СНГ находится более 300 млн. т. фосфогипса. По данным [9-12], ежегодное мировое производство фос-

фогипса составляло 150-200 млн. т. На отдельных предприятиях количество получаемого фосфогипса достигло огромных величин. В частности в г. Таразе в отвалах накоплено более 6 млн. т. Ускорение инновационных методов переработки вторичного сырья с наиболее полной утилизацией отходов, внедрение безотходной (малоотходной) технологии является неотъемлемой частью политики высокоразвитого государства [11]. Считается, что экономическое и социальное развитие стран, потребляющих природные ресурсы, связано с необходимостью широкого вовлечения в хозяйственный оборот вторичных ресурсов, что является одним из важных направлений решения проблемы ресурсосбережения.

В ранних работах [11, 12] описаны способы переработки фосфогипса посредством взаимодействия его с углем. Однако при этом не учитывалось влияние летучих компонентов в его составе, в частности метана и водорода.

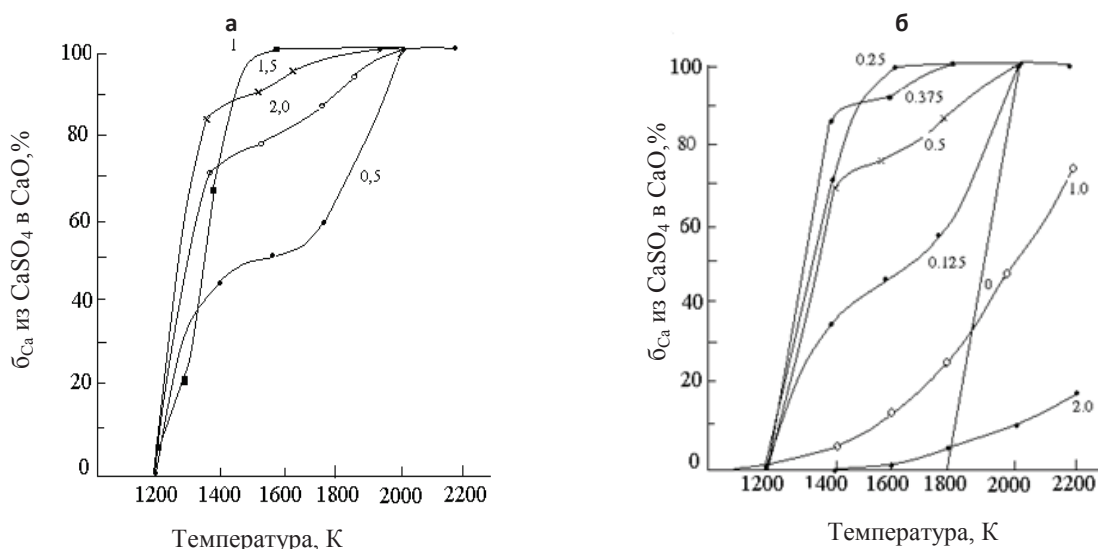
**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** На основе термодинамического моделирования, описанного в [13], нами исследованы системы  $CaSO_4-mH_2$  и  $CaSO_4-nCH_4$ . В системе  $CaSO_4-mH_2$  в качестве базовой рассматривалась реакция:



При этом рассмотрены системы с числом молей водорода ( $m$ ) в интервале от 0,5 до 2,0 и температуры (от 1300 до 1700 К). Как следует из рисунка 1, характер влияния « $m$ » на степень перехода  $CaO$  имеет довольно сложный вид. Используя результаты данных термодинамического моделирования о влиянии числа молей водорода на восстановление сульфата кальция до оксида кальция при различных температурах посредством применения рототабельного планирования второго порядка [14,15], была поставлена задача по определению формы поверхности отклика исследуемого взаимодействия в системе.

Интервалы изменения мольного количества  $H_2$  ( $CH_4$ ) и температуры представлены в таблице 1. В качестве целевой выходной переменной (поверхности отклика) выбрана степень перехода  $Ca$  из  $CaSO_4$  в  $CaO$  ( $\alpha_{CaO}$ ), %.

Независимыми параметрами (факторами) являлись: число молей  $H_2$  ( $CH_4$ ) [кодированный вид-  $X_1$ , натуральный- $m(n)$ ]; температура [кодированный вид-  $X_2$ , натуральный-  $T$ , К].



Цифры на графиках - числа молей  $H_2$  (а) и  $CH_4$  (б)

Рисунок 1- Влияние температуры и числа молей на степень перехода Са из  $CaSO_4$  в  $CaO$

Таблица 1 - Исходные данные для планирования экспериментов

Факторы	Кодированный вид		Натуральный вид		
	$X_1$	$X_2$	$m(n)$		$T, K$
			$H_2$	$CH_4$	
Нижний уровень	-1	-1	0,73	0,182	1360
Верхний уровень	+1	+1	1,77	0,443	1640
Нулевой уровень	0	0	1,25	0,313	1500
Интервал варьирования	Д	Д	0,52	0,131	139
Плечо + б	+1,44	+1,44	1,985	0,497	1700
Плечо - б	-1,44	-1,44	0,515	0,128	1300

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

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

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

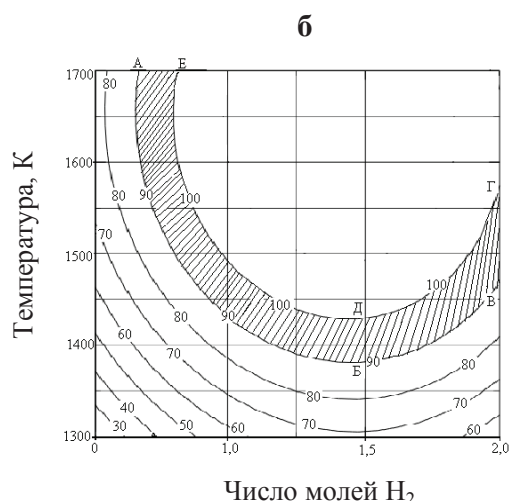
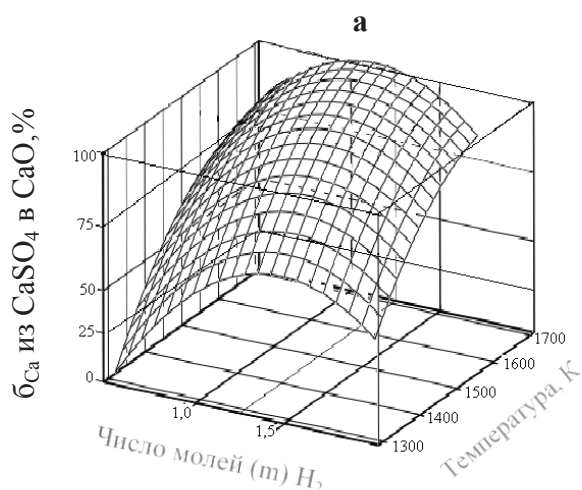
Как видно из таблицы отклонение расчетного результата от экспериментального не превышает 3,9%, что говорит о хорошей сходимости.

Об одновременном влиянии температуры и числа молей водорода на форму поверхности отклика - степень перехода Са из фосфогипса ( $CaSO_4$ ) в СаО- при взаимодействии  $CaSO_4$  с  $H_2$  можно судить по рисунку 2. На рисунке представлена информация о влиянии температуры и числа молей  $H_2$  на форму поверхности отклика - степень перехода Са из  $CaSO_4$  в СаО.

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

Число молей, $m(n)$		$T, K$	$\alpha$		$\alpha$		Отклонение, %	
$H_2$	$CH_4$		$H_2$	$CH_4$	$H_2$	$CH_4$	$H_2$	$CH_4$
0,73	0,182	1361	39,0	32,0	39,9	32,7	-2,2	-2,2
1,77	0,443	1361	65,5	48,0	63,0	47,2	3,9	1,7
0,73	0,182	1639	68,7	77,5	70,7	74,7	-2,9	3,6
1,77	0,443	1639	87,0	88,3	88,2	89,2	-1,3	-1,0
1,99	0,5	1500	72,5	65,0	73,7	65,3	-1,7	-0,5

0,51	0,13	1500	46,3	45,0	45,0	46,6	2,8	-3,4
1,25	0,313	1697	95,0	97,0	91,3	95,5	3,9	1,6
1,25	0,313	1303	50,0	34,5	51,7	35,5	-3,3	-2,9
1,25	0,313	1500	90,3	91,0	89,2	89,1	1,2	2,1
1,25	0,313	1500	92,0	87,0	89,2	89,1	3,0	-2,4
1,25	0,313	1500	87,0	91,0	89,2	89,1	-2,5	2,1
1,25	0,313	1500	88,6	89,0	89,2	89,1	-0,7	-0,1
1,25	0,313	1500	89,4	90,0	89,2	89,1	0,2	1,0



Цифры на линиях- степень перехода Са из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$

Рисунок 2- Влияние температуры и числа молей  $\text{H}_2$  на форму поверхности отклика- степень перехода (а) и на форму изолиний - степень перехода Са из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$  (б)

Форма поверхности имеет экстремальный характер. Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 2 б. Как видно из рисунка, реализация реакции (1) на уровне  $\geq 90\%$  наблюдается в области А-Б-В (заштрихованная область) т.е. при  $T \geq 1370$  К и числе молей  $\text{H}_2$  от 0,5 до 2,0. Полный переход Са из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$  по линии Е-Д-Г, т.е. в температурной области 1430-1700 К и числе молей водорода от 0,6 до 2,0.

При исследовании системы  $\text{CaSO}_4$ -n  $\text{CH}_4$ , в качестве базовой иреакции рассматривалась реакция:



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

Как следует из рисунка 1, степень перехода  $\text{б}_{\text{Са}}$  в  $\text{CaO}$  имеет довольно сложный характер. Используя результаты данных термодинамического моделирования влияния числа молей метана на восстановление сульфата кальция до оксида кальция при различных температурах, посредством использования рототабельного планирования второго по-

рядка [14, 15] была поставлена задача определения формы поверхности отклика исследуемой системы. Интервалы изменения мольного количества  $\text{CH}_4$  и температуры показаны в таблице 1. В качестве целевой выходной переменной (поверхности отклика) выбрана степень перехода Са из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$  ( $\alpha_{\text{СаО}}$ ), %.

На основании проведенных по плану исследований (таблица 2) найдено уравнение регрессии:

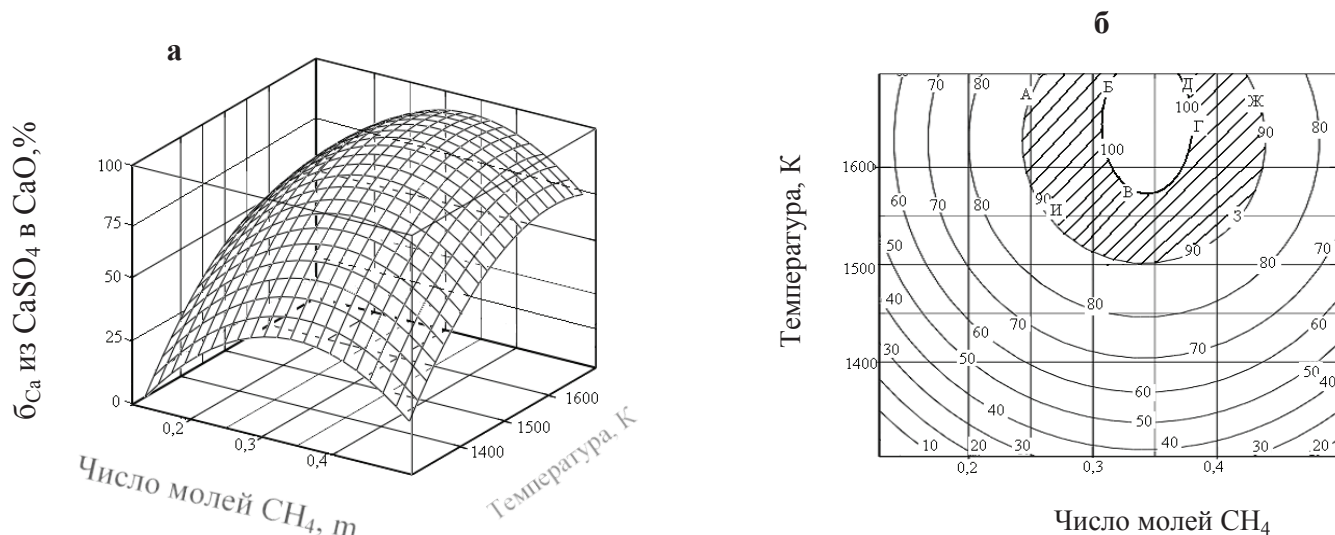
$$\alpha_{\text{СаО}} = 663,05 \cdot m \cdot v + 1,92T - 971,97m^2 - 0,00059T^2 - 1575,72.$$

Форма поверхности имеет выпукло-возрастающий характер (рисунок 3). Горизонтальные сечения поверхности показаны на рисунке 3.

Как видно из рисунка реализация реакции (3) на уровне  $\geq 90\%$  наблюдается в области А-Б-В-Г-Д-Ж-З-И-А (заштрихованная область) т.е. при  $T \geq 1500$  К и числе молей  $\text{CH}_4$  от 0,25 до 0,43. А полный переход Са из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$  по линии Б-В-Г-Д, т.е. в температурной области  $T \geq 1575$  К и числе молей  $\text{CH}_4$  от 0,31 до 0,375.

Об одновременном влиянии температуры и числа молей метана на форму поверхности отклика - степень перехода Са из  $\text{CaSO}_4$  в  $\text{CaO}$  при взаимодействии  $\text{CaSO}_4$  с  $\text{CH}_4$  можно судить по рисунку 3.





Цифры на линиях - степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO  
**Рисунок 3 - Влияние температуры и числа молей  $\text{CH}_4$  на форму поверхности отклика – степень перехода (а) и на форму изолиний - степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO (б)**

**Выводы.** При взаимодействии фосфогипса с водородом в системе  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2$  возможно образование оксида кальция (CaO) в зависимости от температуры процесса и числа молей  $\text{H}_2$ , что описывается уравнением:  $\alpha_{\text{Ca}} = 186,57m + 1,502T - 55,18m^2 - 0,00046T^2 - 0,0194mT - 1241,67$ . При этом полная степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO при восстановлении водородом происходит при температуре более 1430 K и числе молей  $\text{H}_2$  от 0,6 до 2,0.

В системе  $\text{CaSO}_4\text{-CH}_4$  также возможно образование CaO. Установлено, что температура и число молей  $\text{CH}_4$  влияют на степень протекания реакции  $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 = \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$  в соответствии с уравнением регрессии, полученным ранее  $\alpha_{\text{CaO}} = 663,05n + 1,92T - 971,97n^2 - 0,00059T^2 - 1575,72$ .

Полная степень перехода Ca из  $\text{CaSO}_4$  в CaO при восстановлении метаном наблюдается при температуре более 1500 K и числе молей  $\text{CH}_4$  от 0,25 до 0,43.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Новиков А. А. Фосфогипс и его использование // Химическая промышленность. - 1984. - № 12. - С. 727-732.
- 2 Камисов А.М., Леонова О.Е., Кононов Ю.А. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства вяжущих // Сотрудничество для решения проблемы отходов: Матер. Междунар. конф., Белгород, Россия, 2008.- С.1-5.
- 3 Мтибаа М., Свергузова С.В., Чернышева Н.В. Проблемы утилизации фосфогипса в Тунисе // Наука и молодежь в начале нового столетия: Матер. Междунар. научно-практическая конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Москва, 2009, - Ч. 1. - С. 204-205.
- 4 Szczepanik A., Zielinski S. Wplyw pierwiastkow ziem rzadkich na srybkosc uwadniania polwodzianu do gipsu

w roztworach kwasu fosforowego. // Przemysl chemiczny. - 1984. -1. 63. - № 2. - S. 97-99.

5 Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid.- New York and Basel: Marcel Dekker. Inc, 1983. - 585 P. and Second ed., 1989. - 740 P.

6 Мальцева И. М. Калинина Н.А., Юдавичева О.А., Керцбург Л.К., Тихонова М.В. Экологическая и санитарно-гигиеническая оценка фосфогипса и продуктов его переработки // Труды НИУИФ., М.: НИУИФ. 1989. - Вып. - 256. - С. 18-34.

7 Phosphorus and Potassium // Проспекты фирмы Rhone - Poulenc. - 1982. - № 118. - P. 34-37.

8 Phosphorus and Potassium // Проспекты фирмы Rhone - Poulenc. - 1984. - № 130. - P. 7.

9 Carmichael J.S. Manufacture of phosphoric acid // Condensed Papers of The Second Intern. Symp. on Phosphogypsum, Miami, 10-12 December 1986. - P. 29-34.

10 Weterings K. Utilization of Phosphogypsum // Proc. of Intern. Symp. on Phosphogypsum The Fertilizer Soc. London, 1982. - № 208. 43 P.

11 Андреев М.В., Бродский А.А., Забалешинский Ю.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. Под ред. Эвенчик С.Д. и Бродского А.А. - М.: Химия, 1987. - 464 с.

12 Новиков А.А., Эвенчик С.Д. // Использование фосфогипса в народном хозяйстве: Труды НИУИФ, М.: НИУИФ. 1983. - Вып. 243.- С 7-17.

13 Колесников А.С. Разработка комплексной электротермической технологии извлечения цветных металлов и железа из клинкера вельцевания оксидных руд: Автореф. ... канд. техн. наук. Алматы: ЦНЗМО, 2008.- 23 с.

14 Цымбал В.П. Математическое моделирование металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1986.- 240 с.

15 Капсаямов Б.А., Колесников А.С., Калашников Е.Я. Электротермическая переработка фосфогипса и барита с получением ферросплавов и карбида кальция

(монография) - Шымкент, ЮКГУ им. М. Аuezova, 2012, - 248 с.

# REFERENCES

- 1 Novikov A. A. *Khimicheskaya promyshlennost'*, **1984**, 12, 727-732. (in Russ.).
- 2 Kamisov A.M., Leonova O.E., Kononov Yu.A. *Utilizatsiya fosfogipsa s polucheniem materiala dlya proizvodstva vyazhushchikh // Sotrudnichestvo dlya resheniya problemy otkhodov: Mezhdunar. Konf. Belgorod, Russia. 2008*, 1-5. (in Russ.).
- 3 Mtibaa M., Sverguzova C.B., Chernysheva N.V. *Problemy utilizatsii fosfogipsa v Tunise // Nauka i molodezh v nachale novogo stoletiya: Mater. Mezhdunar. nauchno-praktich. konf. studentov, aspirantov i molodykh uchenykh. V. I. Moscow. 2009*, 204-205. (in Russ.).
- 4 Szczepanik A., Zielinski S. *Przemysl chemiczny*, **1984**, 1, 63, 2, 97-99. (in Polsk.).
- 5 Becker P. *Phosphates and Phosphoric Acid. New York and Basel: Marcel Dekker. Inc., 1983*, 585. (Second ed. **1989**, 740) (in Eng.).
- 6 Mal'tseva I. M. Kalinina N.A., Yudavicheva O. A., Kertsburg L.K., Tikhonova M.V. *Trudy NIUIF. M.: NIUIF, 1989*, 256, 18-34. (in Russ.).
- 7 *Phosphorus and Potassium. Rhone- Poulenc firm booklet, 1982*, 118, 34-37. (in Eng.).
- 8 *Phosphorus and Potassium. Rhone- Poulenc firm booklet, 1984*, 130, 7. (in Eng.).
- 9 Carmichael J.S. *Condensed Papers of Second Intern. Symp. on Phosphogypsum. Miami, 10-12 December 1986*, 29-34. (in Eng.).
- 10 Weterings K. *Utilization of Phosphogypsum. Proc. of Intern. Symp. on Phosphogypsum. The Fertilizer Soc. London, 1982*, 208, 43. (in Eng.).
- 11 Andreev M.V., Brodskij A.A., Zabaleshinskij Yu.A. *Tehnologiya fosfornykh i kompleksnykh udobrenij. M.: Khimiya, 1987*, 464. (in Russ.).
- 12 Novikov A.A., Ehvenchik S.D. *Ispol'zovanie fosfogipsa v narodnom hozyajstve. Trudy NIUIF, M.: NIUIF, 1983*, 243, 7-17. (in Russ.).
- 13 Kolesnikov A.S. *Razrabotka kompleksnoj ehlektrotermicheskoy tekhnologii izvlecheniya tsvetnykh metallov i zheleza iz klinkera vel'tsevaniya oksidnykh rud: Avtoref. ... kand. tehn. nauk. Almaty: CNZMO. 2008*, 23. (in Russ.).
- 14 Tsymbal V.P. *Matematicheskoe modelirovanie metallurgicheskikh processov. M.: Metallurgiya, 1986*, 240. (in Russ.).
- 15 Kapsalyamov B.A., Kolesnikov A.S., Kalashnikov E.Ya. *Ehlektrotermicheskaya pererabotka fosfogipsa i barita s polucheniem ferrosplavov i karbida kal'tsiya (monografiya)- Shymkent, YuKGU im. M. Auezova. 2012*, 248. (in Russ.).

## Түйіндеме

Фосфор өндірісінің қалдығы - фосфогипстен  $\text{CaSO}_4 - \text{mH}_2$ ,  $\text{CaSO}_4 - \text{nCH}_4$  жүйесіндегі кальций оксиді ( $\text{CaO}$ ) пайда болуының термодинамикалық және математикалық зерттеулері мақалада келтірілген. “Астра” көпарнаулы бағдарламалық кешенін қолдану арқылы көрсеткіштерді оңтайландыру әдісін қолданып, эксперименттің термодинамикалық зерттеулері мен математикалық модельдеу әдісін үйлестіру арқылы іске асырамыз. Электротермиялық балқыту шартын ескере отырып фосфогипстің сутегі және метанмен әрекеттесуі кезінде кальций оксиді пайда болуының қағидашыл мүмкіндігі көрсетілген.  $\text{CaSO}_4 - \text{mH}_2$  жүйесіндегі  $\text{H}_2$  моль санының интервалы 0,5-тен 2,0- ге дейін және  $\text{CaSO}_4 - \text{nCH}_4$  жүйесіндегі  $\text{CH}_4$  (n) моль санының интервалы 0,128- ден 0,497- ге дейін, қысымы 0,1 МПа болатын 1300 - 1700 К градус температура интервалында кальций (Ca) мен күкірттің (S) температураның әсерінен үйлестірілуі зерттелген. Конденсатты және газ фазасына кальций мен күкірттің үйлестірілуінің оңтайлы температуралық интервалдары табылды. Кальций оксидінің алыну үрдісін сипаттайтын регрессия теңдеуі алынды.

**Түйін сөздер:** кальций оксиді, термодинамикалық талдау, математикалық модельдеу, метан, сутегі, фосфогипс

## Summary

Thermodynamic and mathematical studies of calcium oxide ( $\text{CaO}$ ) forming in systems  $\text{CaSO}_4 - \text{mH}_2$ ,  $\text{CaSO}_4 - \text{nCH}_4$  from waste of phosphor industry - phosphogypsum - by combination of the methods of thermodynamic analysis and experiment mathematical modeling by method of parametric optimization using the multipurpose software complex “Astra” are presented in the article. Principal possibility of calcium oxide formation at the interaction of phosphogypsum with hydrogen and methane in the conditions of electrothermal melting was shows. Influence of temperature on the distribution of calcium (Ca) and sulfur (S) in the temperature interval 1300-1700K in the system  $\text{CaSO}_4 - \text{mH}_2$  with the number of moles of  $\text{H}_2$  in the range from 0.5 up to 2.0 and in the system  $\text{CaSO}_4 - \text{nCH}_4$  with the number of moles of  $\text{CH}_4$  (n) from 0.128 up to 0.497 and pressure 0,1MPa was investigated. Optimal temperature ranges of calcium and sulfur distribution into condensed and the gas phase were found. The regression equations describing the process of formation of calcium oxide were obtained.

**Keywords:** calcium oxide, thermodynamic analysis, mathematical modeling, methane, hydrogen, phosphogypsum

Поступила 13.12.2013.