

Карбонатна сировина та паливо для одержання вапна в цукровому виробництві

Л.М. Верченко, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний університет харчових технологій

Т.С. Кос, кандидат технічних наук, старший викладач, Національний університет харчових технологій

В.П. Василів, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний Університет біоресурсів і природокористування

В статті наводяться дані про практичний досвід та наукові міркування щодо технічних характеристик карбонатної сировини та палива, які найбільш прийнятні для одержання вапна в цукровому виробництві.

В статье приводятся данные практического опыта и научные соображения относительно технических характеристик карбонатного сырья и топлива, которые более всего подходят для получения извести в сахарном производстве.

This feature contains facts about practical experience and scientific speculations over specifications of carbonate material and firing which are the most acceptable for lime preparation in sugar production.

У промисловості вапно одержують шляхом випалу кальціймагнійвміщуючих гірських порід – вапняків. Хімічний склад та кристалічна структура карбонатних порід визначаються генезисом відкладень та умовами їх утворення. Класифікують вапняки за різними принципами: геологічним віком та геологічним походженням, хімічним складом, кристалічною

структурою, розміром кристалів, із яких складена порода та ін. [1]. Для характеристики вапняків, які використовує цукрова промисловість, ми скористалися класифікацією за геологічним походженням та кристалічною структурою, бо саме вони визначають хімічний, мінеральний склад та зернистість породи, що в подальшому позначається на якості вапна.

За геологічним генезисом вапняки поділяються на групи, що представлені на схемі (рис. 1).

Більша частина вапняків після свого утворення перекристалізувалась, створюючи кристалічну різновидність: криптозернисті, тобто скритозернисті, мікрозернисті, дрібнозернисті, середньозернисті та крупнокристалічні [2].

Для одержання вапна цу-

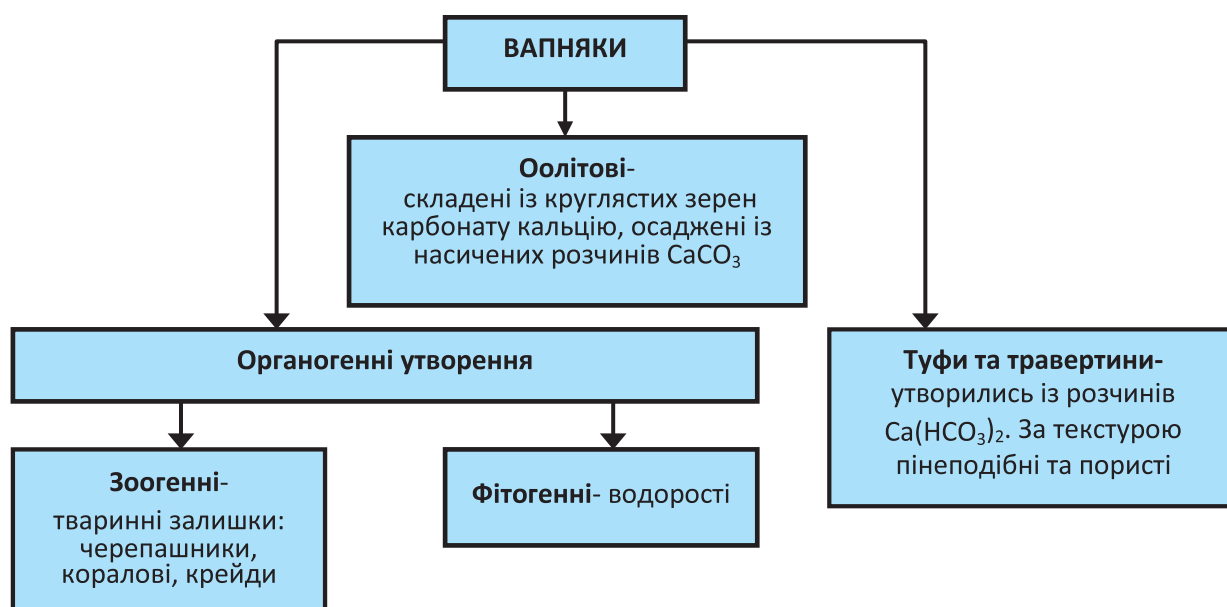
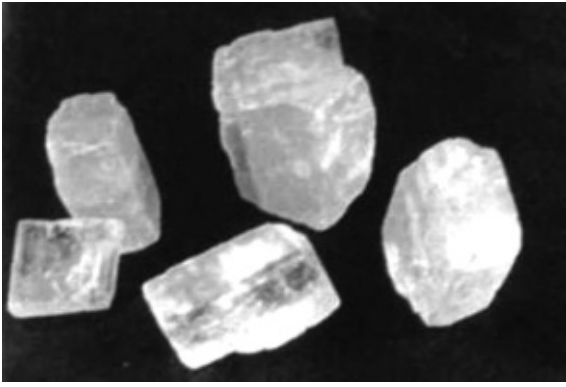
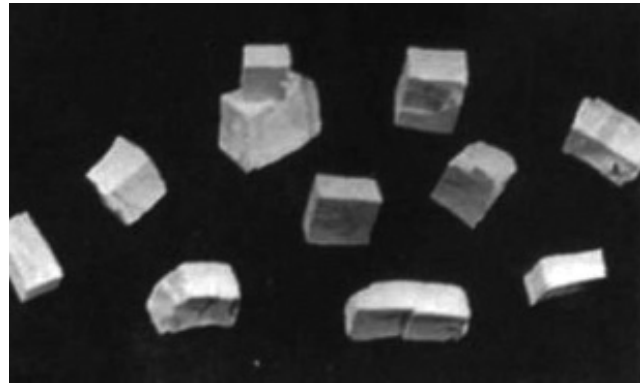


Рис. 1. Схема розподілення вапняків за геологічним походженням



а) Кальцит



б) Вапно, яке одержане із кальциту

Рис. 2. Зовнішній вигляд кристалів чистого кальциту (Саякське родовище, республіка Казахстан) та вапна, яке одержане із нього

крова промисловість використовує вапняки переважно органічного походження. Це здебільшого морські осади, що вміщують черепашки, кістяки тварин та рослин, які поступово накопичуються шар за шаром, утворили вапняки. Тепло та тиск зцементували мікроскопічні карбонатні частинки, перетворивши їх на гігантські компактні маси. Ці маси залягають шаруватими пластами, утворюючи вапняки, які часто різняться за хімічним складом та міцністю, котрі бувають різними навіть в одному і тому ж кар'єрі. Винятком із цього є крейди. Які залягають компактною масою без шаруватості, а тому хімічний склад та міцність крейди одного і того ж родовища однакові.

Карбонат кальцію вапняків представлений переважно мінералом кальцитом (рис. 2), кристали якого мають вигляд ромбоєдра та за кристалічною симетрією відносяться до тригональної сингонії [3]. Сингонією зветься група видів кристалів, котра характеризується певним типом кристалографічних вісей та має один або декілька елементів симетрії [3]. Сингонія кристалів може бути кубічною, гексагональною, тригональною, ромбічною та ін.

Нажаль в промислових масштабах кальцит не використовується, бо має низьку міцність. Зате широко вико-

ристовується в дослідницьких цілях, бо має ту ж саму кристалічну будову, що і технічні вапняки, та майже повну відсутність домішок.

Іноді карбонат кальцію в породі представлений арагонітом, кристалічна симетрія якого відноситься до ромбічної сингонії. В деяких випадках карбонатна складова у вапняках представлена доломітом $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ або магnezитом MgCO_3 , кристалічна симетрія яких також характеризується тригональною сингонією. Вивчення кристалічної структури вапняків, які найчастіше вживає цукрова промисловість: крупнокристалічного мармуру, середньозернистого металургійного вапняку, черепашнику, дрібнозернистого мармуроподібного та крейдоподібного, довело, що всі вони органогенного походження [4]. Проте всі ці вапняки мають різний природний розмір зерен карбонату кальцію, який коливається від 2-3мм у мармурів до 20 мкм у крейдоподібних вапняків. Дослідження [5] засвідчили, що за умов випалу вапняків в так званому «м'якому» режимі, розмір кристалів карбонату кальцію впливає на розмір кристалів вапна, а саме, чим дрібніший був CaCO_3 у вапняку, тим дрібнішим буде кристал одержаного вапна.

До фізико-механічних властивостей вапняків, які впливають на їх перероб-

ку та якість одержаного вапна, відносяться щільність та міцність або опір на стискання. В зв'язку з тим, що вапняки є пористі породи, розрізняють їх істинну та уявну щільність. Під істиною щільністю розуміють масу одиниці об'єму вапняку без об'єму його пор; під уявною щільністю – масу одиниці об'єму із урахуванням об'єму пор. Здебільшого вапняки є щільними породами, але серед них по низькій щільності виділяється рихла різновидність – крейда. Якщо вапняки кондиційні, тобто хімічно чисті, із високим вмістом CaCO_3 , колір їх світлий, майже білий. Забарвленість вапнякам надає характер домішок. Так сірі, або чорні вапняки забруднені домішками бітумінозних складових: асфальтом, нафтою, бітумом [2], брудно-жовтий, або колір іржі притаманний вапнякам із підвищеним вмістом оксиду заліза. Слід мати на увазі, що придатність карбонатної сировини для одержання вапна оцінюється не стільки її фізико-механічними властивостями, скільки властивостями випаленого із неї вапна. Часто трапляється, що щільні та міцні вапняки (крупнокристалічні структури) утворюють рихле вапно, яке розсипається в порошок, а тому виявляються непридатними для випалу в шахтних печах. І навпаки, рихла крейда під час нагріву зміцнюється, а

ТЕХНОЛОГІЇ

Таблиця 1

Хімічний склад деяких карбонатних порід України, які придатні для випалу на вапно, %маси сухої речовини

Родовище, область, порода	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	MgCO ₃	CaSO ₄	K ₂ O+Na ₂ O
Джугастрівське, Вінницька, вапняк	92,63	<1,5	0,5+0,1	1,89	-	0,03+0,09
Вигнанське, Житомирська, вапняк	94,92	3,15	0,50+0,37	1,32	-	0,03+0,04
Івахнівське, Хмельницька, вапняк	95,3	1,5	1,0+0,06	2,06	-	-
Красівське Львівська, вапняк	97,06	0,84	0,15+0,13	1,34	0,29	0,03+0,04
Добрянське, Львівська, вапняк	96,15	1,1	0,62+0,15	1,23	0,28	0,03+0,04
Крупецьке, Рівненська, крейда	98,81	0,71	±0,10	1,045	-	0,06+0,04
Потуторське, Тернопільська, вапняк	93,15	2,4	0,17+0,27	2,07	0,27	0,03+0,05
Стриганцівське, Ів.-Франк., вапняк	97,91	0,52	0,10+0,14	0,61	0,1	0,03+0,04

Таблиця 2

Фізико-механічні властивості деяких карбонатних порід України та якість одержаного із них вапна

Родовище, область, порода	Вапняк					Вапно		
	Щільність, кг/м ³		Пористість, %	Вологовбирність, %	Межа міцності в сухому стані, МПа (кгс/см ²)	Активність, %	Тривалість гасіння, хв	Максимальна температура при гасінні, °С
	Істинна	Уявна						
Джугастрівське, Вінницька, вапняк	2680	2390	10,82	4,12	59,8 (598)	88,5	3,0	99,0
Вигнанське, Житомирська, вапняк	2700	2340	13,33	3,48	272 (2720)	89,5	1,5	98
Івахнівське, Хмельницька, вапняк	3000	2800	13,8	15,2	7,3 (73)	90,5	1,0	99
Красівське Львівська, вапняк	2720	2020	10,80	25,74	21,9 (219)	94,2	2,0	99,5
Добрянське, Львівська, вапняк	2720	2010	10,10	25,92	194 (1940)	92,3	2,0	99
Крупецьке, Рівненська, крейда	2670	1590	40,45	22,14	6,2 (62)	97,6	1,2	99
Потуторське, Тернопільська, вапняк	2770	2260	18,41	7,55	28,6 (286)	88,2	1,0	99
Стриганцівське, Ів.-Франк., вапняк	2710	2040	8,73	-	248 (2480)	95,5	2,0	99,5

одержане із неї вапно за опором на стискання та хімічним складом не відрізняється від вапна, яке одержане із вапняку [6]. Хімічний склад та фізико-механічні властивості деяких карбонатних порід України, а також якість одержаного із них вапна представлені в **таблицях 1 та 2**.

Із всіх вапняків, які увійшли в **таблиці 1 та 2**, тільки Івахнівський та Красівський дали після випалу вапно із слабким розтріскуванням. Всі інші вапняки утворили високоякісні вапно та вапняне молоко, яке мало високі активність, текучість та білосніжний колір.

Під час розвідки нових родовищ вапняків, щоб оцінити придатність їх для одержання вапна, вивчають хімічні та фізико-механічні властивості карбонатної породи, хімічний склад, реакційну здатність та фізико-механічні властивості одержаного вапна [6]. Це необхідно знати не тільки для встановлення придатності вапняків для випалу

коефіцієнт внутрішнього тертя та тертя матеріалу об стінки. Фізико-механічні властивості одержаного із такої сировини вапна оцінюють по опорі на стискання, по стиранню шматків вапна, істинній щільності, уявній щільності, пористості, насипній щільності, а також по куту природного нахилу різних фракцій, коефіцієнту внутрішнього тертя вапна та коефіцієнту тертя вапна об стінки [6].

Вапняки, які випаляють в цукровій промисловості на вапно, мають відповідати державному стандарту ДСТУ 1451-91 «Камінь вапняковий для цукрової промисловості. Технічні умови». Державний стандарт регламентує: хімічний, фракційний склад вапняку та опір на стискання.

Межа міцності при стисканні вапняку в повітряно-сухому стані повинна бути не менше 107 Па (100 кгс/см³).

Цілком зрозуміло, що чим більший вміст карбонату кальцію у вапняку, тим менша буде його питома витра-

ховуючи, що такі домішки, як SiO₂, Al₂O₃ та Fe₂O₃, CaSO₄, MgCO₃, волога, оксиди лужних металів калію та натрію, іноді в незначній кількості їх хлориди, є невід'ємними супутниками карбонатів кальцію у вапняках, слід окремо розглянути їх вплив на процес випалу, якість вапна та процес очищення соку.

Вплив кремнезему (SiO₂). Оксид кремнію у вапняках зустрічається у вигляді окремих крапель, які мають кристалічну структуру, але найчастіше він розподілений по всій масі карбонатної породи у вигляді аморфної речовини. В реакцію із вапном та іншими основними оксидами кремнезем вступає вже за температур 700-800°C [8]. Кремнезем може реагувати також із Al₂O₃, Fe₂O₃, із основним оксидом MgO, але ці реакції навряд чи здійснюються в печі внаслідок незначного вмісту згаданих оксидів порівняно із CaO. Температури плавлення силікатів кальцію (1475 – 1900°C) свідчать, що вони вельми туго-

Таблиця 3

Хімічний склад вапняку за державним стандартом України ДСТУ 1451 -96

Назва показника	Норма, %
Масова частка вуглекислого кальцію (CaCO ₃), не менше	93,00
Масова частка речовин, які не розчинні в соляній кислоті, SiO ₂ та ін.), не більше	3,00
Масова частка оксидів алюмінію та заліза в сумі (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃), не більше	1,50
Масова частка вуглекислого магнію (MgCO ₃), не більше	2,50
Масова частка сірчаноокислого кальцію (CaSO ₄), не більше	0,40
Масова частка оксидів лужних металів калію та натрію в сумі (K ₂ O+Na ₂ O), не більше	0,25
Масова частка сторонніх домішок (глина та ін.), не більше	3,00

на вапно, встановлення режиму випалу, а і для проектування вапняних відділень та вибору обладнання для них в цілому. До фізико-механічних властивостей карбонатної сировини відносять - опір на стискання, стирання шматків, істину щільність, уявну щільність, пористість, насипну щільність, розтріскування шматків під час випалу, а також кут природного нахилу,

та на одержання масової одиниці активного вапна. До того ж, підвищений вміст карбонату кальцію визначає зменшену кількість домішок в карбонатній сировині. Вказані в таблиці 3 домішки не тільки ускладнюють процес випалу, забруднюють вапно, знижують його активність, а і негативно впливають на процес очищення соку. На це наголошував ще Зуєв М.Д. [7]. Вра-

плавкі, але якщо в печі вже є рідка фаза, ці сполуки можуть в ній розчинитися. Рідка фаза ошлаковує зерна та шматки вапна [9]. Захисні плівки, що утворилися на поверхні вапна, під час гасіння перешкоджають доступу води до нього. Тому CaO неактивне, яке утворилося від ошлакування ванна, видаляється із відходами вапняного відділення, складаючи безповоротні втра-

ТЕХНОЛОГІЇ

ти ванна для цукрового виробництва. Кількість відходів за рахунок ошлакованого вапна може досягати 12% маси всього вапна, яке вивантажується із печі. Якщо чистий оксид кремнію із вапняку перейшов у вапно та був погано видалений під час очищення вапняного молока від домішок, він псує робочі органи насосів, засмічує вентиля, заносить трубопроводи, збільшує кількість продувок апаратів дефекосатурації. Переходячи частково у розчин в колоїдному стані, силікати кальцію потім виділяються на поверхні нагріву випарної установки, а також сприяють корозії труб випарних апаратів.

Вплив оксидів алюмінію та заліза ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$). Найбільш небезпечною домішкою у вапняках, яка активно сприяє утворенню плавів в печі, є суміш оксидів алюмінію та заліза. Наявність підвищеної кількості оксиду заліза у вапняках обумовлює забарвлення карбонатної породи у брудно-жовтий колір або колір іржі. В реакцію із CaO оксид заліза вступає за температур 800-900°C. Оксид кальцію в присутності Fe_2O_3 утворює монокальцієвий та двокальцієвий ферити: $CaO \cdot Fe_2O_3$ ($t_{пл} = 1225-1250^\circ C$) та $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ($t_{пл} = 1300-1325^\circ C$). Знижуючи температуру плавлення системи $CaO \cdot Fe_2O_3$, оксид заліза сприяє обгортанню зерен, або цілих шматків вапна рідкою фазою, переводячи вапно у неактивний стан. Оксид заліза знижує також стійкість шамотної футеровки.

Оксид алюмінію-глинозем (Al_2O_3) вступає в реакцію із оксидом кальцію за температур 500-900°C. Але активна реакція вапна із глиноземом відбувається за температури 1000°C з утворенням спочатку моноалюмінату кальцію $CaO \cdot Al_2O_3$, а потім трикальцієвого алюмінату $3CaO \cdot Al_2O_3$. Трикальцієвий

алюмінат має виключно здатність переводити вапно у малоактивну форму. Останній в присутності суміші полуторних оксидів утворює браунмиллерит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ($t_{пл} = 1380^\circ C$). В розплавлених алюмінатах та феритах кальцію розчиняються MgO , CaO , а також силікати кальцію. Саме цим пояснюється утворення охолоді та плавів в печах, які футеровані шамотною цеглою, бо вона вміщує до 40% глинозему, від 1,5% оксиду заліза, останнє припадає на кремнезем. Виходячи з цього, шамот вогнетривкий доменний ніяк не підходить для футерування шахтних печей цукрових заводів. Більш стійкою в такому разі виявляється магнезитова або хромітопериклазова футеровка. Враховуючи, що сполуки CaO із оксидами алюмінію та заліза найбільш легкоплавкі та утворюють перші порції рідкої фази в печі, вони відіграють більш важливу роль в оплавленні вапна, ніж кремнезем [6].

В разі погано організованого очищення вапняного молока від домішок у виробничих умовах спостерігаються відкладення на тканині фільтрів для соку або сиропу аморфного осаду, який вміщує до 5% гідратів окису алюмінію або заліза. Це особливо помітно, якщо вапняк вміщує більше ніж 2% полуторних оксидів алюмінію та заліза [7].

Вплив гіпсу ($CaSO_4$). Невелика кількість сульфату завжди присутня у карбонатних породах. Сульфати можуть також утворюватись, якщо в твердому паливі вміщується вільна сірка. Вивчення термічної дисоціації гіпсу показало, що розклад його починається за температури 1100°C, а в інтервалі температур 1100-1400°C відбувається із невеликою швидкістю, бо в діапазоні цих температур утворюється вельми в'язка рідина. І тіль-

ки вище температури 1400°C розклад $CaSO_4$ прискорюється. Основний вплив домішок сульфату кальцію на процес випалу полягає в зниженні температури утворення рідкої фази. Домішки сульфату кальцію впливають на процес гасіння вапна, суттєво гальмуючи його [10]. В технології виробництва бікарбонату натрію зафіксовано, що сульфат кальцію вапняною молоком перешкоджає фільтруванню напівпродуктів тому, що дрібні кристали сульфату забивають пори фільтрувальної тканини, що порушує нормальну роботу фільтрів. В цукровому виробництві на дефєкації частини на гіпсу внаслідок його підвищеної розчинності в цукрових розчинах переходить в сік, а потім випадає на поверхні нагріву під час випаровування [10].

Вплив карбонату магнію ($MgCO_3$). Карбонат магнію є невід'ємною складовою вапняку. Залежно від його вмісту вапняки поділяються на чисті, доломітизовані (12-21%) та магнезіальні (понад 21% $MgCO_3$). Відповідно до Державного стандарту на вапняк для цукрової промисловості вміст карбонату магнію обмежено до 2,5%. Проте трапляється, що цукрові заводи отримують вапняки із більш високим вмістом $MgCO_3$.

Незалежно від концентрації $MgCO_3$ у вапняку, розклад карбонатів в печі йде у дві стадії: спочатку дисоціює $MgCO_3$ (температура дисоціації 400-750°C), потім $CaCO_3$ (температура дисоціації ~ 900°C) [6]. Оскільки у зоні випалу вапняної печі, що працює на твердому паливі, за дотримання технологічного режиму випалу встановлюються температури близько 1250°C, оксид магнію, що утворився в результаті дисоціації $MgCO_3$, знає рекристалізації і в крупнокристалічному вигляді присутній у пічному вапні, тобто є

жорстко випаленим. Перепал MgO мало активний і під час гасіння навіть високоактивного пічного вапна практично не вступає у реакцію з водою. Непогашений MgO майже повністю видаляється з відходами у процесі очищення вапняного молока від домішок. При цьому високий вміст MgO у пічному вапні значно збільшує втрати CaO з домішками під час очищення вапняного молока. Проте слід відзначити, що на практиці за випалу вапняків з підвищеним вмістом карбонату магнію завжди якась частина оксиду магнію все ж потрапляє на верстат сокоочисного відділення, викликаючи порушення технологічного режиму: зниження ефекту очищення порівняно з роботою на кондиційному вапняку, швидке загорання фільтрувальної тканини та поверхонь нагріву випарних апаратів [15].

Крім того, присутній у вапняку $MgCO_3$ сприяє створенню рідкої фази у процесі випалу, тому що MgO знижує температуру плавлення і сам розчиняється у рідкій фазі [6]. Через це завод повинен відмовлятися від використання не тільки доломітистих вапняків, але і вапняків із вмістом карбонату магнію понад 2,5%.

Якщо це неможливо, то, як встановлено експериментально і підтверджено практикою, при роботі з доломітистим вапняком для зменшення вмісту кальцій-магнієвих солей у соку I та II сатурації, а також для зменшення відкладень MgO на поверхні нагріву випарної установки потрібно підтримувати лужність соку I сатурації 0,1-0,11 % CaO до маси соку, а на II сатурацію вапна не додавати [11]. Перша пропозиція пов'язана з тим, що за більш високої лужності магній знаходиться у соку I сатурації у вигляді слабозчинного $Mg(OH)_2$, при зниженні лужності $Mg(OH)_2$

перетворюється на аморфоподібний $MgCO_3$, розчинність якого у 10 разів більша, ніж у $Mg(OH)_2$. Друга пропозиція пов'язана з тим, що за лужності соків нижче 0,05% CaO карбонат магнію переходить у розчин, а потім виділяється на фільтрувальної тканині та поверхні нагріву випарних апаратів.

Вплив оксидів та хлоридів лужних металів калію і натрію. Дослідні дані свідчать, що оксиди лужних металів K_2O та Na_2O в процесі випалу заважають спіканню шматків вапна, тобто заважають ущільненню шматків вапна із закриттям їх пор. Спікання - процес негативний, бо в подальшому під час гасіння вапна перешкоджається доступу води в середину кусків. Оксиди калію і натрію плаву не утворюють, але якщо він вже є, збільшують його загальну масу [6]. В природних карбонатах іноді присутні хлориди калію та натрію, але в такій незначній кількості, що вміст їх Державним стандартом не регламентується. Але не згадати про їх роль у виробництві вапна не можна, бо в процесі випалу вони сублімуються та потрапляють в газові компресори, засмічуючи їх та прискорюючи їх зношування. Щоб запобігти цьому на деяких іноземних заводах навіть застосовували теплу воду для зрошування скрубєрів на шляху очищення пічного газу від домішок. Вплив хлориду натрію на випал вапняку детально досліджувався японськими вченими [12]. Ними було встановлено, що хлорид натрію під час випалу значно впливає на розмір кристалів CaO : кристали вапна, яке випалене в присутності $NaCl$, збільшені в розмірах та утворюють рихлі, пористі агрегати [12].

В цукровій промисловості є позитивний досвід Сабіно-Знаменівського цукрового за-

воду по випалу вапняку, який зволожували розчином $NaCl$ з концентрацією 0,2 % [13]. Присутність хлориду натрію в шихті дозволила повністю ліквідувати оплавлення шихти та її злипання, підвищити вихід вапна та його активність. Втрати хлориду натрію на зволоження вапняку коливались в межах 0,05-0,2% маси вапняку.

Вплив водяних парів. Незважаючи на високу щільність, вапняки є пористими породами. Тому під час завантажувально-розвантажувальних робіт, транспортування та зберігання, особливо за несприятливих погодних умов, вони поглинають вологу. Волога може потрапляти в піч і з повітрям, яке нагнітається. Досвідчені випальщики шахтних вапняних печей знали, що у вологу погоду випал протікає інтенсивніше і піч видає більше вапна. Це пов'язано з тим, що волога, яка потрапляє в зону випалу із повітрям, прискорює процес дисоціації карбонату кальцію. Механізм каталітичної дії парів води на дисоціацію $CaCO_3$ пояснюється адсорбцією H_2O поверхнею кристалів карбонату кальцію, що знижує їх стійкість до високих температур [14].

Якщо вапняки, які поставляються кар'єрами України на цукрові заводи, за хімічним складом задовольняють вимогам стандарту, то границя міцності їх не завжди відповідає йому. До того ж, вапняки часто мають високу вологовбирність. Це призводить до того, що цукрові заводи втрачають із відходами до 30-50% маси вапняку в процесі його транспортування, завантажувально-розвантажувальних робіт, складування, подрібнення, сортування та зберігання. А якщо на цукрових заводах відсутні станції подрібнення та сортування вапняку, то отримання якісного вапна із крихкої сиро-

ТЕХНОЛОГІЇ

вини стає практично неможливим. Багаторічною практикою випалу вапняків в шахтних вапняно-випалювальних печах доведено, що вапняк повинен мати більшу ніж 100 кгс/см^2 величину опору на стискання. Це гарантує, що вапно буде вивантажуватись із печі не у вигляді дріб'язку та пилу, а у вигляді міцних грудок. В зв'язку з цим лабораторією вапняно-газового господарства УкрНДІЦП свого часу було рекомендовано нашій галузі закуповувати кондиційні та міцні вапняки Донецького та Кримського родовищ: Докучаєвського флюсодоломітового комбінату або Білогірського кар'єроуправління [15]. Ці вапняки мають не тільки більшу величину опору на стискання, яка досягає 800 кгс/см^2 та більше, а і вищу кондицію щодо хімічного складу. Для прикладу в таблиці 4 наведено хімічний склад вапняку одного із родовищ Комсомольського рудоуправління Донецької області.

І хоча вартість цих вапняків майже на 10% вища за вартість вапняків нижчої кондиції, кількість відходів карбонатної сировини низької якості, а

що оптимальною з точки зору технології випалу є фракція 80-150мм. Саме тому в новій редакції стандарту на вапняк для цукрової промисловості, який знаходиться зараз на розгляді, закладено величину опору на стискання вапняку не менше ніж $4 \cdot 10^7 \text{ Па}$ (400 кгс/см^2), а фракційний склад: 50-150 або 80-150мм.

Паливо для випалу вапняку. В цукровій промисловості для випалу карбонатних порід в шахтних вапняних печах використовують виключно тверде паливо: кокс або антрацит. І хоч в промисловості будівельних матеріалів та цукровій промисловості є досвід по використанню для випалу вапняків в шахтних вапняних печах природного газу та мазуту [6, 10], в нашій галузі цей досвід не одержав розповсюдження. В разі випалу вапняків в шахтних вапняних печах вибір типу палива та його якості мають одне із вирішальних значень як для процесу випалу, так і для якості вапна. До твердого палива для шахтних вапняних печей висуваються вимоги за такими показниками: виходу CO_2 ,

розміру вапняку.

Механічна міцність повинна виключати подрібнення палива з утворенням дріб'язку під час транспортування, складування та завантаження його в піч.

Зольність палива має бути мінімальною для того, щоб запобігти утворенню легкоплавких сполук під час випалу та подальшого забруднення вапняного молока домішками. Складові золи палива: SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, SO_3 та сірка, під час випалу вступають в реакцію із CaO . Домішки палива вступають в реакцію головним чином із дрібними фракціями вапна. Тому найбільші втрати вапна у вигляді неактивного CaO спостерігаються у дрібних фракціях. Сірка, що входить у склад золи твердого палива, як і сірка, що входить в склад вапняку, під час випалу перетворюється у сірчистий ангідрид (SO_2). Сірчистий ангідрид поглинається вапном значно легше, ніж CO_2 та за більш низької температури ($\sim 400^\circ\text{C}$). До 550°C реакція відбувається з утворенням сульфату кальцію, а за більш високої температури утворюються сульфід та сульфат кальцію за реакціями:

Таблиця 4

Хімічний склад вапняку Комсомольського рудоуправління Донецької області

Назва показника	Вміст, % маси сухої речовини
Масова частка вуглекислого кальцію (CaCO_3)	98,19
Масова частка речовин, які не розчинні в соляній кислоті, (SiO_2 та ін.)	1,00
Масова частка оксидів алюмінію та заліза в сумі ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}_3$)	0,20
Масова частка вуглекислого магнію (MgCO_3)	0,56
Масова частка сірчаноокислого кальцію (CaSO_4)	Сліди
Масова частка оксидів лужних металів калію та натрію в сумі ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$)	0,012

також значні труднощі ведення процесу її випалу призводять до суттєвого перевищення умовних витрат на некондиційні вапняки порівняно із витратами на вапняки вищої якості.

За державним стандартом вапняк повинен бути подрібненим, розсортованим на фракції з розмірами шматків 30-80; 50-150; 80-150мм. Але знову ж таки, практичний досвід свід-

механічній міцності, зольності, вмісту летючих речовин та істинній або уявній щільності. Щоб запобігти провалюванню шматків палива, тобто втрат його від механічного недопалу, фракційний склад його має наближатись до розмірів випалюваної карбонатної сировини. Зазвичай розміри палива повинні складати в середньому 0,5 - 0,7 частини



Таким чином наявність SO_2 в пічному газі призводить до зв'язування відповідної кількості вапна та утворення втрат CaO активного. Велике значення має легкоплавкість золи, що залежить від її хімічного складу. Збільшенню легкоплавкості золи сприяють домішки в ній оксиду заліза та

сірчистого ангідриду [16]. Це свідчить про те, що відбираючи тверде паливо для вапняних печей, слід орієнтуватися на сорти, що вміщують мінімальну кількість золи, яка до того ж має бути тугоплавкою ($t_{пл} > 1000^\circ\text{C}$), тобто вміщувати мінімум Fe_2O_3 та SO_3 [16].

Високий вміст летючих речовин палива призводить до прямих втрат тепла, бо вони повністю видаляються із палива за температур вищих ніж 800°C , тобто в зоні підігріву, де відсутній кисень. Тому з точки зору тепловикористання вміст летючих горючих речовин в паливі має бути мінімальним.

Одержання високоякісного вапна в значній мірі залежить від рівномірності подавання тепла до окремих шматків вапняка. А це в свою чергу залежить від кількості осередків горіння в об'ємі зони горіння та від рівномірності їх розподілення. З цієї точки зору найбільш доцільним є максимальна кількість шматків палива в одиниці об'єму шихти за умов зберігання його питомої витрати. Тому бажано використовувати паливо з малою істиною щільністю.

Виходячи із перелічених вимог, оптимальним типом палива для шахтних вапняних печей є металургійний кокс. Саме він дозволяє одержати високоякісне вапно, термін гасіння якого не перевищує 5 ± 7 хвилин, та сатураційний газ із концентрацією $35 \pm 40\%$ CO_2 . При цьому витрати його в перерахунку на умовне паливо складають 7% маси вапняку за питомої витрати вапняку $2 \pm 2,1\%$ кг/кг CaO .

Кокс - паливо найбільш дефіцитне та дороге. Теплота його згорання 6900 ± 7200 ккал/кг, або $29000-30000$ кДж/кг. Кокс - це майже стовідсотковий вуглець: вміст С - $96 \pm 98\%$, залишок складають водень, сірка, азот та кисень. Вміст золи $2 \pm 4\%$, летючих речовин - 1% [17]. Його одержують із кам'яного вугілля термічною переробкою без доступу повітря. Про-

цес коксування супроводжується видаленням практично всіх летючих речовин, тому летючі речовини коксу складаються головним чином із адсорбованих негорючих компонентів: азоту, діоксиду вуглецю та слідів метану. В зв'язку з цим втрати тепла з летючими речовинами під час випалу на коксі в 4-6 разів менші, ніж на антрациті, а вміст CO_2 у пічному газі більш високий [18]. Існує загальне положення стосовно співвідношення розмірів шматків палива та вапняку: для коксу 1:2, для антрациту 1:1. Тому для шахтних печей використовують кокс з розміром шматків 30 ± 80 мм та низькою зольністю тому, що зола в процесі випалу, як вище згадано, може сприяти утворенню рідкої фази в печі та потрапляє у вапно, забруднюючи його.

Антрацит - природне вугілля із вмістом вуглецю $92 \pm 97\%$, водню - $2 \pm 3\%$, кисню - $2 \pm 3\%$, азоту - 1% , фосфору - $0,01\%$, вологи - $2 \pm 4\%$, золи - $3 \pm 9\%$, летючих речовин - $2 \pm 8\%$, сірки - $1 \pm 3\%$ [17]. Теплота згорання антрациту 7900 ± 8400 ккал/кг. Із-за підвищеного вмісту летючих речовин, які складаються з метану та водню, втрати теплоти із летючими у антрациті в 4-6 разів вищі, ніж у коксу, а це складає $8 \pm 10\%$ загальної теплоти згорання. До того ж, зола, наприклад, донецьких антрацитів, не має постійного складу і тому буває або легко-, або тугоплавкою. В зв'язку з цим під час випалу вапняків з підвищеним вмістом домішок легкоплавка зола антрациту може сприяти утворенню злипів або коржів [6]. Аналіз пічного газу печі, яка працює на антрациті, показав, що він вміщує $0,2\%$ граничних вуглеводів та $0,4\%$ водню [18]. Для шахтних печей найчастіше використовують «крупний» антрацит (АК) з розміром шматків 50-100 мм та «горіх» (АО) - 25-50 мм по попе-

речному перерізу. Але сьогодні на цукрові заводи поступає і антрацит-плита (АП). Будь-яке паливо перед подаванням в піч має бути відсортованим: куски коксу розміром менше 25 мм відсівають, а розміром більше 80 мм подрібнюють, а антрациту - менше 40 мм відсівають, розміром більше 100 мм - подрібнюють. Дрібні куски подавати в піч не раціонально, бо вони легко пролітають між крупними шматками вапна та виходять із печі невикористаними. Дуже великі шматки палива - більше 100 мм також не встигають згоріти та вивантажуються разом із вапном. І перші, і другі утворюють втрати палива із механічним недопалом. Тому за використання невідсортованого палива витрата його зростає, а вміст CO_2 у пічному газі зменшується. Зрозуміло, що економія дорогого палива на випал має починатися із встановлення на цукрових заводах грохотів для відсіву дріб'язку та пилу.

Сьогодні в зв'язку з високою ціною на кокс його майже на всіх заводах замінюють на антрацит. До того ж, виник інтерес до заміни його іншими видами палива і, в першу чергу газовим вугіллям. Відмінністю антрациту та газового вугілля є великий вміст летючих речовин, які в шахтних печах в зоні підігріву відщеплюються від молекул палива та за відсутності кисню не згорають. Але, якщо летючі речовини антрациту, що складаються з метану та водню, призводять до 8% безповоротних втрат тепла, то при використанні газового вугілля ці втрати сягають вже 30% загальної теплоти згорання. Концентрації метану та водню в печі в цьому разі настільки високі, що в разі підсмоктування повітря можуть утворюватися вибухонебезпечні суміші. До того ж, в газовому вугіллі вміст золи досягає 20-25%, яка складається із наступних компонентів (у

ТЕХНОЛОГІЇ

% маси золи): оксид кремнію 50-55, оксид алюмінію - 21-24 та оксид заліза - 13-17. Це зола легкоплавка і може ініціювати утворення в печі плавів («козлів»). Тому газове вугілля цілком непридатне для використання у шахтних вапняних печах [19]. Стосовно антрациту, то слід мати на увазі, що в разі його використання показники роботи печі значно погіршуються. Пов'язано це з тим, що не тільки 8% його теплотворної здатності вилітають із печі невикористаними, а і тим, що порівняно із коксом антрацит має більшу уявну щільність та значно менший коефіцієнт тертя. Це викликає просипання його шматків в міжкускових проміжках і, як наслідок, збільшує втрати тепла з механічним недопалом. Щоб запобігти цьому рекомендується використовувати антрацит із співвідношенням розмірів шматків в шихті 1:1. Але це призводить до різкого зменшення осередків горіння, а тому можливе пролітання невикористаного кисню.

Крім того, різке зменшення осередків горіння по поперечному перерізу печі призводить до суттєвого погіршення якості вапна: збільшується кількість як перепалу, так і недопалу. Це тягне за собою збільшення питомої витрати вапняку на одержання 1т активного оксиду кальцію. Тому економічність використання антрациту має вирішуватись для кожного заводу окремо з врахуванням не тільки вартості сировини та палива франкозавод, але і якості вапна.

Таким чином багаторічний практичний досвід цукрових заводів по випалу вапняку на твердому паливі свідчить, що для одержання вапна високої технологічної якості та сатураційного газу з високим вмістом діоксиду вуглецю, необхідно перш за все використовувати кондиційну карбонатну сировину та високо сортове па-

ливо - кокс. Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено, що це сприяє не тільки одержанню вапна високої якості, підвищує ефект очищення дифузійного соку, збільшує вихід цукру, але й впливає в цілому на зниження його собівартості [20]. ■

Список використаних джерел

1. *Наука о земле*. Карбонатные породы: генезис, распространение, классификация. – Т.1 / Перевод с английского под редакцией: Д. Чилингара, Г. Бисселла, Р. Фейрбриджа. - М. : Мир. -1970. -350с.
2. *Бойнтон Р.С.* Химия и технология извести. Изд-во лит-ры по строительству. - М. - 1972. -239с.
3. *Кузин М.Ф., Егоров Н.И.* Полевой определитель минералов / М. : Недра. - 1983. - 258с.
4. *Верченко Л.М., Хомічак Л.М., Гусарук Т.С.* та ін. Вплив кристалічної структури вапняку на дисперсність вапняного молока // Цукор України. - №1-2.- 2005.- С.31-34.
5. *Гусарук Т.С.* Технологічна оптимізація якості вапняного молока для підвищення ефекту очищення дифузійного соку. Дис. канд. техн. наук.- Київ.- 2008.- 254с.
6. *Табунщиков Н.П.* Производство извести. -М. : Химия.- 1974.-239с.
7. *Зув М.Д.* Энциклопедия свеклосахарного производства. - К. : Издание сахаротреста, 1924.-Т.2.- С.276.
8. *КукOLEV Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов.- М. : Высшая школа.- 1966.- С.466.
9. *Табунщиков Н.П., Тимошенко В.В.* О причинах образования неактивной извести // Труды ВИСП-1954. - Т.7.- С.44-49.
10. *Производство извести и сатурационного газа на сахарных заводах.* Н.П. Табунщиков, Э.Т. Аксёнов, Р.Я. Гуревич, Л.Д. Шевцов. - М.: Лёгкая и пищевая про-

сть, 1981.- 175с.

11. *О щёлочности соков I и II сатурации при работе с доломистым известняком.* / Г.П. Волошаненко, Н.И. Насталенко, С.Н. Кейсер, И.С. Черкасс // Сахарная промышленность.- 1973.- №6.- С.40-43.

12. *Noda T.* Влияние примесей на рост кристаллов СаО. *Jornal Societe Chemical Industrie Jancen.*- 1942.- V.40, P.417.

13. *Лопина И.С., Лопин А.П.* Устранение аварийного состояния известковогазовой печи // Сахарная и крохмало-паточная промышленность.- М. : ЦНИИТЭИПИЩЕПРОМ.- вып.4.- 1986.- С.4-6.

14. *Юнг В.Н., Бутт Ю.Н., Журавлёв В.Ф., Огороков С.Д.* Технология вяжущих веществ.- М. : Стройиздат, 1952.- 600с.

15. *Шевцов Л.Д., Верченко Л.М.* Особливості роботи цукрового заводу при використанні вапняків із підвищеним вмістом карбонату магнію і вапняків кар'єрів об'єднання «Укрцукоркамін» // Цукор України.-1996.- №1.- С.17.

16. *Щёголев М.М.* Топливо, топки и котельные установки.- М. : Госстройиздат.- 1953.- С.554.

17. *Мала гірнича енциклопедія: в 3-х т.* / За ред. В.С. Білецького.- Донецьк: вид-во «Донбас», 2004.- С.996.

18. *Табунщиков Н.П.* О потерях тепла с летучими веществами в шахтных известково-обжигательных печах // «Хим. пром-сть».-1960.- №5.- С.73-74.

19. *Табунщиков Н.П.* Опыт эксплуатации известковогазовых печей // Цукор України.-2002.-№3.- С.23-26.

20. *Табунщиков Н.П., Штангеев К.О.* Влияние работы известкового отделения на себестоимость сахара // Цукор України.- 2002.- №6.- С.16-18.

Рецензент: Л.М. Хомічак, д.т.н., проф.