

5. Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара (таблицы и диаграммы). –М: «Стандарты», 1969.
6. Скаковский Ю.М., Витвицкий В.Д., Шайкова О.П., Бабков А.В. Координация работы участков свеклосахарного производства, расположенных в последовательной технологической цепи // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій/ Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2008 – Вип. 32 С. 59–65.
7. Патент України на корисну модель №63774, МПК F 23N 1/02, Опубл.:25.10.2011, Бюл.№20, 2011 р., «Спосіб автоматичного керування, контролю, захисту та сигналізації котлоагрегату».

УДК 664.1.038

## **ВПЛИВ КАРБОНАТНОЇ СИРОВИНИ ТА ПАЛИВА НА ОТРИМАННЯ ВАПНА В ЦУКРОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ**

**Верченко Л.М.** канд. тех. наук, ст.н.с., **Кос Т.С.**, канд. техн. наук, ст. викладач,  
**Василів В.П.**, канд. техн. наук, ст.н.с.  
**Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ**  
**Кудашев С.М.**, канд. техн. наук, ст.н.с.  
**Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса**  
**Пушкар Т.Д.**, асистент  
**Одеський державний аграрний університет, м. Одеса**

*У статті наводяться дані про практичний досвід і наукових міркуваннях відносно технічних характеристик карбонатної сировини та палива, які найбільш прийнятні для отримання вапна у цукровому виробництві.*

*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.*

Ключові слова: карбонатна сировина, вапняки, кремнезем, оксиди алюмінію та заліза, гіпс, карбонат магнію, кокс, антрацит.

У промисловості вапно отримують шляхом випалення кальціймагнієвмісних гірських порід – вапняків. Хімічний склад і кристалічна структура карбонатних порід визначається генезисом відкладень і умовами їхнього утворення. Класифікують вапняки за різними принципами: геологічним віком і 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 і кристалічною структурою, оскільки саме вони визначають хімічний, мінеральний склад і зернистість породи, яка в подальшому впливає на якість вапна.

Більша частина вапняків після свого утворення перекристалізувалася, створивши кристалічний різновид: криптозернисті, тобто прихованозернисті, мікрозернисті, мілкозернисті, середньозернисті та крупнокристалічні [2].

Для отримання вапна цукрова промисловість використовує вапняки переважно органічного походження. Це більшою частиною морський осад, який містить черепашки, скелети рослин і тварин, які поступово накопичуються, пласт за пластом утворюють вапняки. Тепло і тиск зцементували мікроскопічні карбонатні часточки, перетворивши їх на гігантські компактні маси. Ці маси залягають шаруватими пластами, утворюючи вапняки, які часто розрізняються за хімічним складом і міцністю, які бувають різними навіть в одному і тому ж кар'єрі. Винятком є крейда, яка залягає компактною масою без шаровитості, а тому хімічний склад і міцність крейди того ж родовища однакові.

Карбонат кальцію вапняків представлений переважно мінералом кальцитом.

На жаль, у промислових масштабах кальцит не використовують, оскільки він має ту ж саму кристалічну будову, що і технічні вапняки, та майже повну відсутність домішок.

Вивчення кристалічної структури вапняків, які найчастіше використовують у цукровій промисловості: крупнокристалічного мармуру, середньозернистого металургійного вапняку, черепашнику, мілкозернистого мармуроподібного та крейдоподібного, довело, що всі вони органічного походження [3].

Вапняки, які випалюють у цукровій промисловості на вапно, повинні відповідати державному стандарту ДСТУ 1451-91 «Камінь вапняний для цукрової промисловості. Технічні умови». Державний стандарт регламентує: хімічний, фракційний склад вапняку та опір стисненню.

Межа міцності на стисненні вапняку у повітряно-сухому стані повинна бути не менше 10 Па (100 кгс/см).

Зрозуміло, чим більший вміст карбонату кальцію у вапняку, тим менші будуть його питомі витрати на отримання масової одиниці активного вапна. А ще, підвищений вміст карбонату кальцію визначає зменшена кількість домішок у карбонатній сировині. Домішки не тільки ускладнюють процес випалювання, забруднюють вапно, знижують його активність, а й негативно впливають на процес очистки соку. Це підкреслював ще Зуєв М.Д. [5]. Враховуючи, що такі домішки, як  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ , волога, оксиди лужних металів калію та натрію, інколи в незначній кількості їхні хлориди, є невід'ємними супутниками, карбонатів кальцію у вапняках, потрібно окремо розглянути їхній вплив на процес випалювання, якість вапняку та процес очистки соку.

**Вплив кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ).** 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. У реакцію з вапном та іншими основними оксидами кремнезем вступає уже при температурах 700-800°C [6]. Кремнезем може реагувати також із  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , з основним оксидом  $\text{MgO}$ , але чи здійснюються ці реакції у печі, внаслідок незначного вмісту вищевказаних оксидів у порівнянні з  $\text{CaO}$ . Температура плавлення силікатів кальцію 1475...1900 °C свідчить, що вони дуже тугоплавкі, але якщо у печі уже є рідка фаза, ці сполуки можуть у ній розчинитися. Рідка фаза зашлаковує зерна та куски вапна [7]. Захисні плівки, які утворилися на поверхні вапна, під час гасіння перешкоджають доступу води. Тому  $\text{CaO}$  неактивний, який утворився зашлакуванням вапна, відділяється з відходами вапняного відокремлення, складаючи безповоротні втрати для цукрової промисловості. Кількість відходів за рахунок зашлакованого вапна може досягати 12 % маси усього вапна, яка вивантажується з печі. Якщо чистий оксид кремнію з вапняку перейшов у вапно і був погано видалений під час чистки вапняного молока від домішок, він псує робочі органи насосів, засмічує вентиля та трубопроводи, збільшує кількість продувок апаратів дефекосатурації. Переходячи частково у розчин у колоїдному вигляді, силікати кальцію потім виділяються на поверхні нагріву випарної установки, а також спонукають корозії труб випарних апаратів.

**Вплив оксидів алюмінію заліза ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).** Найбільш небезпечною домішкою у вапняках, яка активно сприяє утворенню плавів у печі, є суміш оксидів алюмінію та заліза. Наявність підвищеної кількості оксиду заліза у вапняках обумовлює забарвлення карбонатної породи в грязно-жовтий колір чи колір іржі.

У випадку погано організованого очищення вапняного молока від домішок у промислових умовах спостерігаються відкладення осаду на тканинах фільтрів для соку чи сиропу аморфного, який містить до 5 % гідратів оксидів алюмінію або заліза. Це особливо помітно, якщо вапняк містить більше ніж 2% полоторних оксидів алюмінію та заліза [5].

**Вплив гіпсу ( $\text{CaSO}_4$ ).** Невелика кількість сульфату завжди присутня в карбонатних породах. Вивчення термічної дисоціації гіпсу показало, що розпад його розпочинається при температурі 1100°C, а в інтервалі температур 1100...1400 °C відбувається з невеликою швидкістю, оскільки у діапазоні цих температур утворюється вельми в'язка рідина. Основний вплив домішок сульфату кальцію на процес випалювання полягає в пониженні температури утворення рідкої фази. Домішки сульфату кальцію впливають на процес гашення вапна, суттєво гальмуючи його [8]. У технології виробництва бікарбонату натрію зафіксовано, що сульфат кальцію вапнякового молока перешкоджає фільтрації напівпродуктів тому, що дрібні кристали сульфату забивають пори фільтрувальної тканини, що порушує нормальну роботу фільтрів. У цукровому виробництві на дефекацію частина гіпсу внаслідок його підвищеної розчинності в цукрових розчинах переходить у сік, а потім випадає на поверхні нагріву під час випаровування [8].

**Вплив карбонату магнію ( $\text{MgCO}_3$ ).** Карбонат магнію є невід'ємною складовою вапняку. Залежно від його вмісту, вапняки діляться на чисті, доломитизовані 12...21 % і магнезіальні (більше 21 %  $\text{MgCO}_3$ ). Згідно з Державним стандартом на вапняк для цукрової промисловості вміст карбонату магнію обмежено до 2,5 %.

При випалюванні вапняків із підвищеним вмістом карбонату магнію завжди якась частина оксиду магнію все ж таки потрапляє на верстат сокоочисного відділення, викликаючи порушення технологічного режиму: пониження ефекту очистки порівняно з роботою на кондиційному вапняку, швидке загоряння фільтрувальної тканини та поверхні нагріву випарних апаратів [10].

Крім того, присутність у вапняку  $\text{MgCO}_3$  сприяє рідкій фазі в процесі випалювання, оскільки  $\text{MgO}$  понижує температуру плавлення й сам розчиняється в рідкій фазі [6]. Із-за цього завод повинен відмовитися від використання не тільки доломитистих вапняків, але і вапняків із вмістом карбонату магнію вище 2,5 %.

**Вплив оксидів і хлоридів лужних металів калію та натрію.** Дослідні дані свідчать, що оксиди лужних металів  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$  у процесі випалювання заважають спіканню кусків вапна, тобто заважають

ущільненню кусків вапна з закриттям їхніх пор. Спікання – процес негативний, оскільки у подальшому під час гасіння вапна воно перешкоджає доступу води у середину кусків. Оксиди калію та натрію плаву не утворюють, але якщо він уже є, збільшують його загальну масу [4]. У природних карбонатах інколи присутні хлориди калію і натрію, але в незначній кількості, так що вміст їх Державним стандартом не регламентується. Але не згадати про їхню роль у виробництві вапна неможливо, оскільки у процесі випалювання вони сублимуються та потрапляють у газові компресори, засмічуючи їх та прискорюючи їхнє зношування. Японськими вченими було встановлено, що хлорид натрію під час випалювання значно впливає на розмір кристалів СаО: кристали вапна, яке обпечене в присутності NaCl, збільшені у розмірах і утворюють рихлі, пористі агрегати [9].

**Вплив водних парів.** Незважаючи на високу щільність, вапняки є пористими породами. Тому під час вантажних робіт, транспортування та зберігання, вапняк поглинає вологу. Волога може потрапляти у піч і з повітрям, яке нагнітається. Досвідні випалювальники шахтних вапнякових печей знали, що в сиру погоду випалювання проходить інтенсивніше й піч видає більше вапна. Це пов'язано з тим, що волога, яка потрапляє в зону випалювання з повітрям, прискорює процес дисоціації СаСО<sub>3</sub>, що пояснюється адсорбцією Н<sub>2</sub>О поверхнею кристалів карбонату кальцію, що понижує їхню стійкість до високих температур [10].

Якщо вапняки, які постачаються кар'єрами України на цукрові заводи, за хімічним складом задовольняють вимогам стандарту, то межа їхньої міцності не завжди відповідає йому. Це призводить до того, що цукрові заводи втрачають разом з відходами до 30...50 % маси вапняку під час його транспортування, вантажно-розвантажувальних робіт, складування, подрібнення, сортування і зберігання. А якщо на цукрових заводах відсутні станції подрібнення та сортування вапняку, то отримання якісного вапна з крихкої сировини стає майже неможливим. Багаторічною практикою випалення вапняку у шахтових печах доведено, що вапняк повинен мати величину опору більшу ніж 100 кгс/см<sup>2</sup> стиснення. Це гарантує, що вапно буде вивантажуватися із печі не у вигляді дрібного пилу, а у вигляді грудок [10]. Ці вапняки мають не лише більшу величину опору стисненню, яка досягає 800 кгс/см<sup>2</sup> та більше, а й високу кондицію за хімічним складом.

За Державним стандартом вапняк повинен бути подрібненим, розфасованим на фракції з розмірами кусків 30...80 мм; 50...150 мм; 80...150 мм. Але знову ж таки, практичний досвід свідчить, що оптимальною з точки зору технології випалювання, є фракція 80...150 мм. Саме тому, в новій редакції стандарту, на вапняк для цукрової промисловості, який знаходиться зараз на розгляданні, закладена величина опору стисненню вапняку не менше ніж  $4 \cdot 10^7$  Па(400кгс/см<sup>2</sup>), а фракційний склад: 50...150 мм або 80...150 мм.

**Паливо для випалювання вапняку.** У цукровій промисловості для випалювання карбонатних порід у шахтних вапнякових печах використовують виключно тверде паливо: кокс або антрацит. І хоча у промисловості будівельних матеріалів і цукровій промисловості є досвід з використання для випалювання вапняків у шахтних вапнякових печах природного газу та мазуту [4, 8], у нашій галузі цей досвід не отримав розповсюдження. У випадку випалювання вапняків у шахтних вапнякових печах вибір типу палива та його якості мають одне із вирішальних значень, як для процесу випалювання, так і для якості вапна. До твердого палива для шахтних вапнякових печей висувають вимоги за такими показниками: виходу СО<sub>2</sub>, механічної міцності, зольності, вмісту летких речовин та істинної або уявної щільності. Щоб попередити провалювання кусків палива, тобто втрат його від механічного недопалювання, фракційний склад його повинен наближатися до розмірів випалюваної карбонатної сировини. Зазвичай розміри палива повинні складати в середньому 0,5...0,7 частини розміру вапняку.

Виходячи з перерахованих вимог, оптимальним типом палива для шахтних вапнякових печей є металургійний кокс. Саме він дозволяє отримати високоякісне вапно, час гасіння якого не перевищує (5÷7) хвилин, а сатураційний газ із концентрацією 35...40 % СО<sub>2</sub>.

**Кокс** – паливо найбільш дефіцитне та дороге. Теплота його горіння 6900...7200 ккал /кг. Кокс – це майже стовідсотковий вуглець: містить С 96...98 %, залишок складає водень, сірка, азот і кисень. Вміст золи 2...4 %, летких речовин – 1% [11]. Його отримують із кам'яного вугілля термічною переробкою без доступу повітря. Процес коксування супроводжується видаленням практично всіх летких речовин, тому склад летких речовин коксу складається в основному з адсорбованих негорючих компонентів: азоту, діоксиду вуглецю та слідів метану. У зв'язку з цим, втрати тепла з леткими речовинами під час випалювання на коксі в 4...6 разів менші, ніж на антрациті, а вміст СО<sub>2</sub> у пічному газі більш високе [12]. Існує загальне положення відносно співвідношення розмірів кусків палива та вапняку: для коксу 1 : 2, для антрациту 1 : 1. Для шахтних печей використовують кокс із розміром кусків (30÷80)мм і низькою зольністю тому, що у процесі випалювання може сприяти утворенню рідкої фази в печі, та, потрапляючи у вапно, забруднює його.

**Антрацит** – природне вугілля зі вмістом вуглецю 92...97 %, водню – 2...3 %, кисню – 2...3 %, азоту – 1 %, фосфору – 0,01 %, вологи – 2...4 %, золи – 3...9 %, летких речовин – 2...8 %, сірки – 1...3 % [11]. Теплоота горіння антрациту 7900...8400 ккал/кг. Із-за підвищеного вмісту летки речовин, які складаються з метану та водню, втрати теплоти з леткими речовинами на антрациті в 4...6 разів вищі ніж на коксі, а це складає 8...10 % від загальної теплоти горіння. А ще зола, наприклад, донецьких антрацитів, не має постійного складу і тому буває або легко-, або тугоплавкою. У зв'язку з цим, під час випалювання вапняків із підвищеним вмістом домішок, легкоплавка зола антрациту може сприяти утворенню сліпів або коржів [4]. Аналіз пічного газу печі, показав, що він містить 0,2 % граничних вуглеводів і 0,4 % водню [12]. Для шахтних печей найчастіше використовують «крупний» антрацит (АК) з розміром кусків 50...100 мм і «горіх» (АГ) – 25...50 мм за повздовжнім розрізом. Але сьогодні на цукрові заводи поступає і антрацит – плита (АП). Будь-яке паливо перед подачею в піч повинно бути відсортованим. Дрібні куски подають у піч не раціонально, оскільки вони легко проскакують між крупними кусками вапна і виходять із печі невикористаними. Дуже великі куски палива, також не встигають згоріти й вивантажуються разом із вапном. І перші, і другі утворюють втрати палива з механічним недопалом. Тому при використанні невідсортованого палива затрати його зростають, а вміст CO<sub>2</sub> в пічному газі зменшується. Зрозуміло, що економія дорогого палива на випалювання повинна розпочинатися з установки на цукрових заводах грохотів для відсіву дрібних кусків і пилу.

Таким чином, багаторічний практичний досвід цукрових заводів з випалювання вапняку на твердому паливі свідчить, що для отримання вапна високої технологічної якості та сатураційного газу з високим вмістом діоксиду вуглецю, необхідно, передусім, використовувати кондиційну карбонатну сировину високосортні паливо – кокс. Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено, що це сприяє не тільки отриманню вапна високої якості, підвищує ефект очистки дифузного соку, збільшує вихід цукру, але й впливає в цілому на зниження його собівартості [13].

### Література

1. Наука о земле. Карбонатные породы: генезис, распространение, классификация. – Т.1 / Перевод с английского под редакцией: Д. Чилингара, Л. 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. 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.
4. Табунщиков Н.П. Производство извести. —М.: Химия.—1974.—239с.
5. Зуев М.Д. Энциклопедия свеклосахарного производства. — К.: Издание сахаротреста, 1924.—Т.2.— С.276.
6. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов.— М.: Высшая школа.— 1966.— С.466.
7. Табунщиков Н.П., Тимошенко В.В. О причинах образования неактивной извести // Труды ВИСП-1954. — Т.7.— С.44-49.
8. Производство извести и сатурационного газа на сахарных заводах. Н.П. Табунщиков,Э.Т. Аксёнов, Р.Я. Гуревич, Л.Д. Шевцов. — М.: Лёгкая и пищевая пром-сть, 1981.— 175с.
9. Noda T. Влияние примесей на рост кристаллов СаО. *Jornal Societe Chemical Industrie Jancen.*— 1942.— V.40, P.417.
10. 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.
11. Мала гірнича енциклопедія: в 3-х т. / За ред. В.С. Білецького.— Донецьк: вид-во «Донбас», 2004.— С.996.
12. Табунщиков Н.П. О потерях тепла с летучими веществами в шахтных известково-обжигательных печах // «Хим. пром-сть».—1960.— №5.—С.73-74.
13. Табунщиков Н.П., Штангеев К.О. Влияние работы известкового отделения на себестоимость сахара // Цукор України.— 2002.— №6.— С.16-18.