

Питак И. В.,
Шапорев В. П.,
Васильев М. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО КАРБОНАТНОГО СЫРЬЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПРОДУКТА ОБЖИГА

В данной работе рассмотрены вопросы обжига мелкодисперсного карбонатного сырья. Приведены результаты комплексного исследования физико-химических свойств нескольких видов мелкодисперсного карбонатного сырья и закономерностей его термической диссоциации, которые позволили установить для каждого случая кинетические и технологические параметры процесса термической диссоциации сырья, при которых достигается максимальная степень превращения CaCO_3 в CaO , при этом продукт обладает наибольшей активностью.

Ключевые слова: обжиг, карбонатное сырье, гранулометрический состав, термическая диссоциация.

1. Введение

Обжиг мелкодисперсного карбонатного сырья (CaCO_3) представляет особый интерес для многих отраслей промышленности. Под этим сырьем понимают отходы химических производств: химически осажденный карбонат кальция, химически осажденный гидроксид кальция или их смесь. Для примера достаточно большие количества указанных отходов образуются в содовом производстве на стадии рассолоочистки [1], в производстве нитроаммофоски [2], в металлургической промышленности [3], производстве сахара [4], целлюлозно-бумажной промышленности [5] и ряда других областей. Ежегодно на Украине образуется около 1 млрд. тонн отходов производства и потребления, из которых только 10–15 % используется как вторичные минеральные ресурсы, остальные попадают в хранилища, терриконы, шламонакопители.

Как отмечалось значительный интерес представляют мелкодисперсные карбонатные отходы, которые могут использоваться в самых разных областях, таких как производство цемента, высокоактивных поглотителей, пигментов и смесей оксидов для электронных устройств, изготовлении порошкообразных ингредиентов, создание сложных и высокопрочных материалов и др. [6].

Основные фракции указанных отходов имеют размер от 10 до 100 мкм, кристаллическая плотность отходов весьма высока. Содержание CaCO_3 колеблется от 90 до 98 %, водопоглощение очень низкое, например, карбонатные отходы нитроаммофоски вообще не смачиваются водой и из них нельзя получить устойчивые суспензии [2]. Основными технологическими приемами обработки указанных отходов является их механическая активация и последующий обжиг с целью получения высокоактивного оксида кальция и после обработки водой последнего — гидроксида кальция [1–6]. Эти соединения, как правило, являются полупродуктами для применения в вышеотмеченных областях [7]. Однако практика обжига мелкодисперсного карбонатного сырья пока не дала хороших результатов. Так, если обжиг производится во

вращающейся печи мокрым способом, добиться равномерного обжига не удастся. В продукте наблюдаются наличие большой доли пережога и недожога. При последующем гашении (обработке водой) невозможно получить нанодисперсный гидроксид кальция, с развитой удельной поверхностью $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЕТ), в то время как оксид кальция, полученный из природного кускового чистого сырья, после процесса сухого гашения имеет удельную поверхность до $40 \text{ м}^2/\text{г}$. При обжиге во вращающейся печи сухим способом, кроме уже отмеченных недостатков необходимо отметить большой пылеунос до 30–35 % и значительные энергозатраты на обжиг. Известны патенты, в которых патентуются способы обжига мелкодисперсного карбонатного сырья в печах псевдоожиженного слоя, циклонного типа [8–10], однако информация о реально работающих печах этого типа по крайней мере в СНГ не обнаружена [5]. Учитывая вышеизложенное очевидно экономически оправдано будет создание технологического процесса обжига карбонатных отходов для получения активной извести (оксида кальция). Это позволит во многих случаях отказаться от покупки на стороне извести, которая часто бывает не очень качественной и сократить объем вывозимых в отвалы твердых отходов в 5–6 раз.

Поэтому исследования направленные на изучение и определение параметров процесса синтеза активного оксида кальция путем диссоциации мелкодисперсных карбонатных отходов, являются актуальными, так как это позволит определить кинетические и технологические параметры процесса при которых известь (продукт обжига) обладает наибольшей активностью и степенью диссоциации.

2. Анализ литературных данных и постановка задач

Анализ публикаций, посвященных проблеме исследования процесса термической диссоциации мелкодисперсных карбонатных отходов и организации производств по их переработке весьма ограничены [1–5, 8–10]. В указанных работах в основном представлены исследования процессов

получения шлама рассолоочистки в производстве кальцинированной соды и его обжига во вращающихся печах. В работах [11–13] показано, что физико-химические свойства пасты карбоната кальция и ее продукта обжига позволяют считать их сырьем для производства высокодисперсного гидроксида кальция, который в настоящее время является дефицитным продуктом. Кроме того в работе [13] представлены качественные показатели по сушке шлама сатурации сахарного производства с целью получения мелиоранта — удобрения. Однако экспериментальные результаты, в которых освещено влияние на процесс физико-химического состава шламов, определены рациональные интервалы температур для получения активной извести, а также зависимость активности извести, скорости диссоциации от скоростей нагрева и значения температуры в литературе отсутствуют. Особенно это ощущается для карбонатного сырья, полученного на других производствах. Таким образом, на основе анализа литературных данных, можно утверждать, что процесс термической диссоциации мелкодисперсного карбонатного сырья исследован недостаточно, не определены параметры, которые влияют на интенсивность технологического процесса и активность продукта обжига, а так же на выбор печи и способа обжига.

3. Объект, цель и задачи исследований

Объект исследования — технологический процесс обжига карбонатных отходов производств.

Цель работы — определение физико-химических закономерностей, посредством которых можно управлять процессом и качеством продукта обжига.

Для достижения поставленной цели необходимо исследовать кинетические закономерности термической диссоциации различных карбонатных шламов, определить кристаллические факторы, которые влияют на активность получаемого оксида, а также установить связь между указанными факторами и режимами обжига.

4. Исследование процесса термической диссоциации мелкодисперсного карбонатного сырья

Для исследований были выбраны образцы карбонатного сырья, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1 (в пересчете на сухое вещество).

Таблица 1

Физико-химические характеристики мелкодисперсного сырья

№	Тип (шлама) мелкодисперсного карбонатного сырья	Химический состав (усредненные данные), % _{масс}													Полуширина индексом (202)	
		CaCO ₃	H ₂ O	NH ₄ NO ₃	P ₂ O ₅	F	SiO ₂	NH ₄ OH	SrCO ₃	CaSO ₄	NaCl	н.р. в HCl	неуч. при-меси	S _г м ² /кг		
1	Химически осажденный мел (марки Х4) (эталон)	98,5	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	400	0,3	
2	Промытый шлам второй стадии рассолоочистки производства соды кальцинированной	97,2	30,3	—	—	—	0,005	—	0,24	0,44	0,35	—	0,3	98,5	0,2	
3	Карбонатные отходы производства нитроаммофоски	91,4	8,2	1,61	0,63	0,47	0,41	1,50	2,2	0,001	—	0,3	0,37	130	0,195	
4	Карбонатные отходы нитроаммофоски механически активированные	91,4	0,2	1,61	0,66	0,93	0,68	1,55	2,5	0,003	—	0,4	1,3	290	0,25	
5	Карбонатные отходы нитроаммофоски с добавкой 5% _{масс} CaO, механически активированный	92	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	320	0,26	
Данные только для Ca(OH) ₂																
6	Гидроксид кальция Ca(OH) ₂ , производство высокодисперсного ГОК (эталон)	Ca(OH) ₂ 96,2	CaCO ₃ 0,83	H ₂ O 0,25	Fe ₂ O ₃ 0,13	Al ₂ O ₃ 0,2	MgO 0,7	—	—	—	—	—	0,05	39,8	[101] 22,9	
7	Карбонатный шлам отделения сатурации в производстве сахара	CaCO ₃ + MgCO ₃ — 80	0,5	Белки, пектиновые и др. — 19,5										420	0,195	
8	Карбонатные отходы целлюлозно-бумажной промышленности (смесь CaCO ₃ и Ca(OH) ₂)	CaCO ₃ — 60	Ca(OH) ₂ — 32	H ₂ O — 7,0	Неучтенные — 1,0										120	0,184

В табл. 1 приведен спектрографический анализ исходных материалов, которые использовались для получения CaO и последующей гидратации CaO. Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на рентгеновском дифрактометре типа ФРОН-2 в изучении $\text{CuK}\alpha$. При исследованиях для CaCO_3 определяли углы отражения линий с индексом (202), (116) и полуширины линии с индексом (202). Положение линий определялось по максимуму интенсивности, оценку межплоскостных расстояний определяли по методике [14]. CaCO_3 кристаллизуется в гексагональной системе с параметрами решетки $A = 4,989$ и $C = 17,067$ Å. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ — низкотемпературной адсорбцией N_2 , морфология частиц и их размер оценивались на электронном микроскопе УЭМ. Из табл. 1 (образцы 1–3, 7, 8) следует, что увеличение массовой доли H_2O сопровождается наряду с сужением дебаевских линий, уменьшением удельной поверхности карбонатного сырья. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что карбонатное сырье (образцы 2, 3, 8) наряду со свободной H_2O имеет адсорбированную воду — $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$, которая нивелирует поверхностные дефекты CaCO_3 и соответственно уменьшает сорбционную способность сырья. На рис. 1 приведены позиции частиц кальцита для образцов (2, 3).

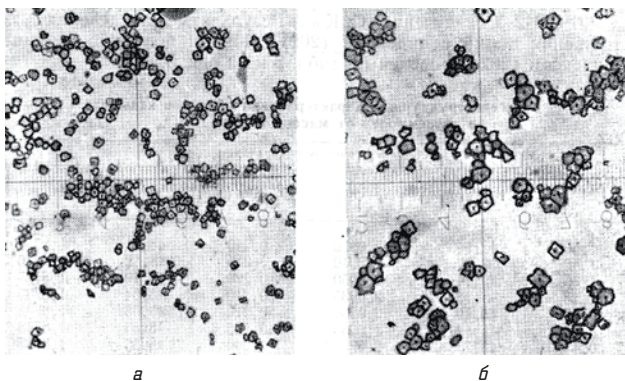


Рис. 1. Частицы кальцита в карбонатном сырье: а — образец 2; б — образец 3 (увеличение 420)

Как видно (рис. 1) частицы карбонатного сырья производства амофоски (образец 3) имеют более совершенную ограниченную структуру, что обеспечивает значительно меньшее количество $\text{H}_2\text{O}_{\text{ад}}$ по сравнению с образцом 2 и соответственно большую удельную поверхность.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные о гранулометрическом составе образцов 1–3, 7, 8.

Гранулометрический состав определяли методом накопления осадка [15], который является одной из разновидностей седиментационного анализа. Как следует из данных рис. 2 — все точки с достаточной достоверностью ложатся на прямую линию. Это свидетельствует о том, что гранулометрический состав образцов подчиняется логарифмическому распределению. Средний размер частиц образцов (рис. 2) составляет ~18 мкм и, по-видимому, не является определяющим фактором, влияющим на величину удельной поверхности. Определяющим фактором, по-видимому, является дефектность кристаллической структуры частиц, о чем свидетельствует корреляция величин удельной поверхности с величиной уширения дебаевских линий (табл. 1), а также

характеристика образцов 4, 5. Эти образцы после удаления влаги были подвергнуты механической активации в виброударной мельнице. После механической активации (табл. 1) удельная поверхность образца 3 увеличилась в 2–2,5 раза, при этом средний размер частиц составлял ~15 мкм, уширение линий с индексом (202) составляло 0,26 по сравнению с образцом 3 — 0,195. Образцы карбонатного сырья, представленные в табл. 1 исследовали также на способность к грануляции. Опыты выполняли в лабораторном тарельчатом грануляторе диаметром 0,5 м, углом наклона тарелки 37° и частотой ее вращения 46 мин^{-1} . При этом определяли влияние таких параметров, как свободная вода, удаляемая при $105\text{--}110^\circ\text{C}$; фракционный состав гранул; механическая прочность влажных, сухих и прокаленных гранул; стойкость гранул к истиранию и разрушению их при свободном падении.

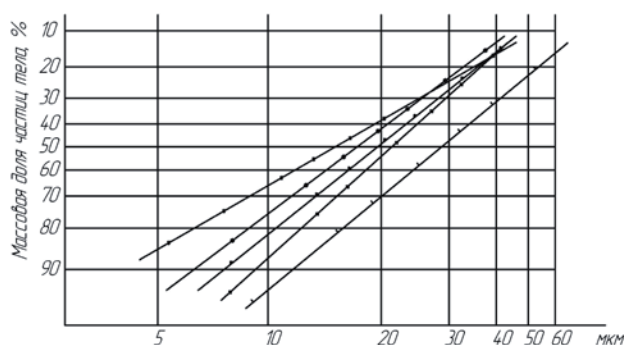


Рис. 2. Результаты анализа экспериментальных данных о гранулометрическом составе на соответствие логарифмическому закону распределения

Фракционный состав определяли путем отсева пробы гранул на ситах с диаметром отверстий 7, 10 и 15 мм. Механическую прочность влажных, сухих и прокаленных гранул исследовали с помощью прибора ВИКА [16]. Истиранию подвергали по 12 гранул размером 10 мм из каждой отобранной пробы. Стойкость гранул к истиранию определяли с помощью лабораторного вибросита, время истирания составляло 10 минут. Показателем служила массовая доля образующейся пыли. За прочность принималась нагрузка в граммах, при которой гранула разрушалась. При этом рассчитывался доверительный интервал механической прочности гранул.

Результаты исследований приведены в табл. 2.

Согласно данным приведенных в табл. 2, как и следовало ожидать, образцы 1 (влажность 0,5 %), 3 (влажность 8,2 %), образец 6 (влажность 0,25 %) практически не подвергается грануляции при вышеуказанных экспериментальных условиях. Остальные образцы не обладают пластичностью, при их гранулировании получены гранулы округлой формы с равномерным фракционным составом (10–15 мм). Гранулы с различной влажностью обладают различными прочностными показателями. Наиболее прочными являются гранулы с начальной влажностью более 5 % $_{\text{масс}}$, однако при этом наблюдается большая их истираемость. В процессе термической обработки при 723 К прочность гранул существенно увеличивается, а истираемость уменьшается. Наиболее прочные гранулы получены при обработке образцов 2, 5, 7, 8. В образцах 2 содержится ощутимое количество CaSO_4 ,

который способствует процессу грануляции [1], гранулы образцов 5, 7, 8 содержат $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и MgCO_3 , которые также являются реагентами ускоряющими процесс образования гранул [17].

Таблица 2

Механические свойства образцов карбонатного сырья (нумерация образцов соответствует табл. 1)

№ образца	Массовая доля H_2O , %	Массовая доля (%) гранул размером, мм		Влажные гранулы		Гранулы, высушенные при 450 °С (723 К)		
		7–10	10–15	предел прочности, см^2	высота падения при разбивании, см	предел прочности, г/см^2	высота падения при разбивании, см	массовая доля пыли при истирании, %
1	0,5	—	—	—	—	—	—	—
1'	10,0	9,1	90,9	190	80,0	1100,0	150	20
2	24,5	7,01	92,99	340	130,0	918	170	30
2'	20,1	—	100	404	170,0	1000,0	170	24
3	8,2	—	—	—	—	—	—	—
4	0,2	7,01	92,99	142	80,0	850	150	30
4'	5,8	5,2	94,8	186	60,0	740	140	34
5	10,0	—	100	260	100,0	3884	130	20
5'	16,0	—	100	404	170,0	3089	150	24
6	0,25	—	—	—	—	—	—	—
7	5,2	—	100	342	130,0	1751	170	30
8	7,0	—	100	400	170,0	4498	200	18

Таким образом, благодаря физико-механическим свойствам карбонатного сырья можно получать гранулированный продукт при термической обработке во вращающейся печи барабанного типа и соответственно продукт обжига различной активности.

С целью изучения параметров процесса синтеза оксида кальция исследован процесс термической диссоциации карбонатного сырья. Известно, что на качество оксида кальция влияние оказывает вид, структура и химический состав карбонатного сырья и условия его обжига. Поэтому для каждого конкретного сырья устанавливают оптимальную температуру и длительность обжига. Исследования кинетики термической диссоциации образцов карбонатного сырья выполняли в изотермических условиях методом дериватографии [18], а также в изотермических условиях — нагреванием и выдерживанием образцов при различных температурах в электрической печи. Методика исследований по термической диссоциации в изотермических условиях была следующей. Образец определенной массы и толщины слоя засыпки помещали в огнеупорный тигель и выдерживали при температурах 1173, 1273, 1373, 1473 и 1573 К в течение 1 часа. В полученных образцах после обжига аналитическим путем определяли содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и $\text{CaO}_{\text{общ}}$. Искомой считалась температура, при которой степень диссоциации CaCO_3 и массовая доля $\text{CaO}_{\text{своб}}$ достигала наибольшей величины.

В табл. 3 приведены результаты по исследованию термической диссоциации образцов карбонатного сырья

в изотермических условиях, а также качественные показатели продукта.

Анализ данных приведенных в табл. 3 свидетельствует о том, что высокая степень превращения образцов карбонатного сырья достигает при температуре 1273 К и выше, учитывая качественные показатели продукта разложения (CaO) наиболее рациональным интервалом можно считать 1273–1373 К. В этом интервале температур достигается требуемая степень разложения, максимальная удельная поверхность продукта и его пористость. Указанные параметры коррелируются с показателями рентгеноструктурного анализа, характеризующими дефектность кристаллической решетки CaO . Характерным для исследуемых образцов является то, что параметры кристаллической решетки как и для образцов с большой удельной поверхностью, так и обожженных при 1773 К остается неизменными и находятся в пределах $4,8 \pm 0,001 \text{ \AA}$. В отмеченных образцах CaO , полученных из образцов сырья 2, 5, 8 (табл. 1), при температурах 1373 и 1773 К определялось количество парамагнитных центров. Регистрация осуществлялась с помощью ЭПР спектрометра, регистрация осуществлялась при постоянной частоте и мощности СВЧ излучений и при изменении напряженности магнитного поля, развертка поля составляла 100 эрстед. Время развертки 1 минута. Длина волны клистрона — 3,2 см. По интенсивности спектрограмм ЭПР образцов рассчитывали концентрацию ПМЦ в материале [19]. В качестве стандартного образца использовались нитевидные кристаллы CaO , полученные перекристаллизацией CaO из раствор-расплава [20]. В результате проведенного эксперимента установлено, что интенсивность спектра образцов обожженных при 1773 К в 4 раза меньше интенсивности спектра тех же образцов обожженных при 1373 К. Так соотношение интенсивностей $I_{\text{мат}}/I_{\text{станд}}$ в первом случае составило 0,1, а во втором 0,45.

Таким образом, очевидно, что симметрия кристаллического поля, создаваемого кислородными анионами вокруг Ca^{2+} , не изменяется. Анализ дифрактограмм по методике [21] показывает, что изменение интенсивности линий определяется микронапряжениями на границах блоков мозаики и их величиной. При этом основным типом дефектов в решетке CaO являются точечные дефекты и мозаичная структура кристалла с правильным расположением атомов в решетке, что согласуется с данными работ [22, 23].

В литературе большое внимание уделяется вопросу изучения взаимодействия CaO с водой. По мнению многих авторов, количество и скорость выделения теплоты при этом взаимодействии связаны с активностью извести [23]. Интенсивность тепловыделения связывают с дефектностью структуры извести, ее удельной поверхностью и сорбционными свойствами [23].

В данной работе скорость взаимодействия полученных образцов CaO водой оценивали по кривым зависимости температуры гидратации от времени с использованием дифференциальных термопар и фотозаписи. Это проводилось по следующей методике. В тигле взвешивали 1 г размолотой и просеянной через сито с размером ячеек 900 мкм извести, помещали ее в термостатированную емкость и выдерживали до установления постоянной температуры. На дне емкости устанавливали два тигля: один с исследуемым образцом, другой — с порошком оксида алюминия; в тигли помещали термопары.

Таблица 3

Результаты исследований термической диссоциации образцов сырья при различных температурах*

№ образца	T, К	Содержание компонента в продукте, %масс			Степень обжига, %	Характеристика продукта					
		CaO _{общ}	CaO _{своб}	CO ₂		удельная поверхность, м ² /т	интегральная ширина основного пика рентгено-граммы CaO [200] рад/10 ³	величина блоков мозаики в решетке CaO, Å	величина микронапряжений в решетке CaO от. ед 10 ⁻⁵	параметр кристаллической решетки, Å	пористость**, %
1'	1173	96,13	53,1	14,59	76,51	2,0	—	—	—	—	—
	1273	98,46	84,0	4,94	93,39	—	—	—	—		
	1373	98,46	96,21	0,82	98,67	42,5	4,9	620	49,6	4,8 ± 0,001	26 ± 5
	1473	98,35	94,0	0,33	99,5	—	—	—	—	4,8 ± 0,001	16 ± 5
	1573	98,25	89,5	0,35	99,53	8,5	~1,1	4000	—		
2'	1173	98,46	31,25	24,96	44,02	2,5	—	—	—	—	—
	1273	98,46	83,2	3,21	95,71	—	—	—	—	—	—
	1373	98,46	96,55	0,41	99,48	89,5	7,4	420	56,6	4,8 ± 0,001	36 ± 5
	1473	98,35	89,0	0,35	99,53	—	—	—	—	—	—
	1573	98,25	89,5	0,33	99,54	9,0	2,5	1690	50,1	4,8 ± 0,001	8 ± 3
3	1173	91,8	28,0	27,1	31,0	—	—	—	—	—	—
	1273	91,8	55,7	14,07	78,1	—	—	—	—	—	—
	1373	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1473	91,8	85,0	0,35	97,5	12,0	2,0	1600	49,6	4,8 ± 0,001	10 ± 5
	1573	91,8	89,5	0,33	99,34	2	—	—	—	—	—
4'	1173	91,8	33,25	24,96	44,0	—	—	—	—	—	—
	1273	91,8	83,2	3,21	95,7	67,0	9,8	520	69	4,8 ± 0,001	41,5
	1373	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1473	91,8	83,0	0,82	98,67	—	—	—	—		
	1573	91,8	72,0	0,3	99,54	7,4	5,5	5100	—	4,8 ± 0,001	12 ± 5
6	973	96,8	47,01	14,0 (ОН)	78,09	133,0	~15,5	280,0	69,0	4,8 ± 0,001	47,1 ± 2
	1073	96,8	96,5	0,4 (ОН)	99,48	100,0	~13,5	320	59,0		36,5
7	1173	68,0	55,7	12,3	81,9	—	—	—	—	4,8 ± 0,001	—
	1273	—	—	—	—	—	—	—	—		
	1373	68,0	61,3	—	90,1	89,0	7,4	400,0	50,6	4,8 ± 0,001	36 ± 5
	1473	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1573	68,0	67,2	0,7	98,8	11,0	2,5	1200	45,5	4,8 ± 0,001	10 ± 3
8	1173	92,5	69,4	23,8	75,0	—	—	—	—	—	—
	1273	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1373	92,5	90,1	0,41	97,4	69,5	6,5	450,0	50,5	4,8 ± 0,001	30 ± 5
	1473	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1573	92,5	83,2	0,21	99,54	15,0	3,1	850	46,6	4,8 ± 0,001	12 ± 5

Примечание: * — навеска образца 50 г, толщина засыпки 25 мм, нумерация образцов соответствует табл. 1; ** — теоретическая пористость CaO, рассчитанная по объему адсорбированного N₂ ниже равновесного давления пара N₂ при 78 К составляет для образцов ~ 50–55 %

В тигель с исследуемой известью доливали 1 мл горячей (80 ± 5) °С дистиллированной воды. Изменение температуры со временем регистрировали автоматически на фотобумаге. Исследовалась максимальная температура гидратации извести (рис. 3).

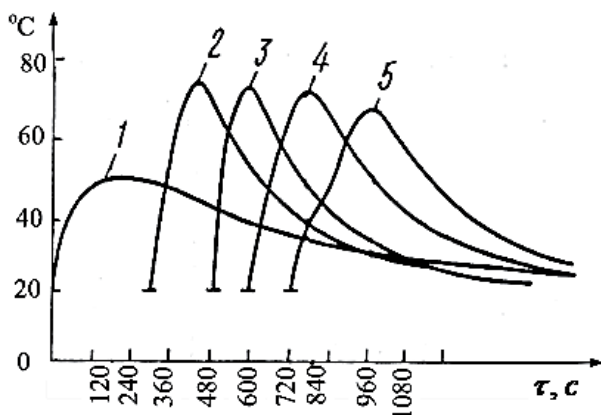


Рис. 3. Зависимость влияния температурного режима обжига на скорость и температуру гидратации извести, обожженной при температурах: 1 — 900; 2 — 1000; 3 — 1100; 4 — 1200; 5 — 1300 °С (исход. обр. табл. 3 — 2', 4', 8)

Соотношение $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и H_2O соответствовало процессу сухой гидратации. Согласно приведенным данным смесь извести и воды представляла собой тестообразную массу, остающуюся инертной в течение определенного периода, который назвали «индукционным». Время индукции извести составляет 60–730 секунд. Начало гидратации увлажненной извести сопровождалось бурным «кипением» смеси, увеличением ее объема в 2,5–3,0 раза, значительным выделением пара и пылеуносом. Если расход воды составлял 65–70 % по отношению к массе $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в извести, то последняя гидратировалась с образованием тонкодисперсного порошка.

Размер частиц продукта гидратации и индукционный период зависит от температуры обжига в процессе получения CaO . Так для CaO полученный при 1273–1373 К индукционный период составляет $100 \div 120$ °С, полученной при температуре синтеза CaO 1573 К индукционный период составлял 720 сек, а размер частиц продукта гидратации составлял $\sim 25 \div 30$ мкм. В табл. 4 приведены данные по процессу гидратации CaO водой с использованием дериватографа Q-1000 при скорости нагрева продукта гидратации 10 °/мин в конусном тигле в атмосфере воздуха.

Приведенные данные в табл. 4 подтверждают влияние активности CaO на процесс тепловыделения при протекании процесса гидратации и на термическую устойчивость полученного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Последнюю можно оценить по значению T_S — пик температуры на ДТА и значением E — энергия активации процесса разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Очевидно, что тепловыделение при гидратации более дефектной структуры CaO происходит более интенсивно и с большими значениями ΔT .

Метод дериватографии в неизотермических условиях исследовали процесс диссоциации пасты карбоната кальция с различной массовой долей примесей при скорости нагрева образцов 10 °С/мин в различных тиглях (рис. 4). Как показал дериватографический анализ, разложение пасты карбоната кальция протекает в два этапа с удалением сначала влаги, затем CO_2 . Замечено

некоторое снижение температуры максимальной скорости реакции и энергии активации с увеличением содержания примеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 2, 4).

Таблица 4

Данные исследований гидратации извести, полученной при различных температурах обжига (табл. 1, образ. 2)

T , К	Содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в извести, % _{масс}	ΔT , К	τ_T , с	T_S , К	n	E , кДж/моль	K_0 , мин ⁻¹
Химически осажденный мел (эталон)							
1323	93,33	65	65	793	0,12	174,625	$1,057 \cdot 10^{11}$
Паста карбоната кальция							
1173	47,01	30	209	788	0,07	147,211*	$1,626 \cdot 10^9$
1273	85,10	56	139	782	0,07	136,531	$2,954 \cdot 10^8$
1323	96,97	56	125	790	0,07	—	—
1873	96,43	54	125	781	0,11	155,030	$7,106 \cdot 10^9$
1473	91,27	52	195	788	0,11	204,233	$1,356 \cdot 10^{13}$
1573	90,92	39	272	793	0,08	161,750	$1,388 \cdot 10^{10}$

Примечание: * — при 900 °С известь не полностью диссоциирована, указанные кинетические параметры характеризуют не гидроксид кальция, а смесь карбоната и гидроксида кальция; τ_T — время начала тепловыделения; T_S — температура диссоциации продукта гидратации; K_0 — константа скорости реакции

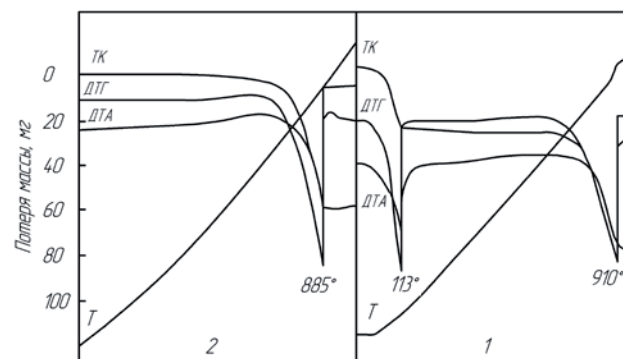


Рис. 4. Дериватограммы образцов карбоната кальция: 1 — химически осажденного мела (табл. 1, образ. 2); 2 — пасты карбоната кальция (табл. 1, образ. 8)

Это, по-видимому, можно объяснить увеличением дефектности структуры кристаллов CaCO_3 . С ростом количества фазовой примеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и создания реакционной поверхности раздела $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$.

При использовании тарельчатых тиглей все кинетические параметры процесса снижаются. Это объясняется смещением реакции диссоциации в кинетическую область за счет уменьшения диффузионного слоя, улучшением теплообмена в тонком слое.

В табл. 5 приведены кинетические параметры термического разложения образцов карбонатного сырья в неизотермических условиях (рис. 4), которые оценивались с помощью методов [24, 25], для расчета энергии активации использовался метод, предложенный в работе [24].

Таблица 5

Кинетические параметры процесса термического разложения пасты карбоната кальция

Тигль	ΔT , °C	T_S , °C	ρ	E , кДж/моль	K_0 , мин ⁻¹
CaCO ₃ — 97,30, CaSO ₄ — 0,33 % _{масс} (рис. 4, образ. 1)					
Конусный	615–940	912	0,15	229,696	$4,425 \cdot 10^{10}$
Тарельчатый	580–780	730	0,48	222,820	$4,280 \cdot 10^9$
CaCO ₃ — 60 %, 7Ca(OH) ₂ — 30 % _{масс} (рис. 4, образ. 2)					
Конусный	645–955	900	0,08	210,193	$2,481 \cdot 10^9$
Тарельчатый	580–770	710	0,49	210,841	$6,340 \cdot 10^9$

При термическом разложении гранулированных образцов (табл. 1, образ. 2, 8) в тарельчатых тиглях получены значения T_S , E и K_0 того же порядка, что и тех же образцов в табл. 5. Соответственно $T_S = 700$ °C, $E = 200$ кДж/моль и $K_0 = 4,245 \cdot 10^{10}$ мин⁻¹. Для сравнения по данным работы [1] природный кальцит имеет в тарельчатых тиглях $T_S = 880$ °C, $E = 256$ кДж/моль и $K_0 = 6,340 \cdot 10^9$ мин⁻¹.

5. Обсуждение полученных результатов исследований процесса термической диссоциации мелкодисперсного карбонатного сырья

Приведенные результаты комплексного исследования физико-химических свойств нескольких видов мелкодисперсного карбонатного сырья и закономерностей его термической диссоциации и определения физико-химических свойств продуктов диссоциации позволили установить для каждого случая кинетические и технологические параметры процесса термической диссоциации сырья, при которых достигается максимальная степень превращения CaCO₃ в CaO и при этом продукт обладает наибольшей активностью. Высокая реакционная способность оксида кальция связана с концентрацией точечных дефектов в решетке оксида, что приводит к изменению доли ковалентной связи между Ca–O. При этом параметры кристаллической решетки CaO не изменяются и равны $4,8 \pm 0,8$ Å. Концентрация точечных дефектов изменяет межъядерное взаимодействие и взаимодействие элементов решетки, что отражается на интенсивности дифрактограмм оксида, его адсорбционной способности (удельной поверхности) и гидратационной активности. Следует отметить, что аналогичное влияние оказывают дефекты структуры исходного карбонатного сырья на интенсивность процесса термической диссоциации сырья и способность к грануляции. Образцы с большей удельной поверхностью способны гранулироваться и гранулы подвергаются меньшему истиранию, процесс диссоциации протекает при более низких температурах по сравнению с природным кальцитом или мелом и меньшими энергозатратами (значение E). Способность к образованию гранул исходного карбонатного сырья позволяет рассчитывать на возможность эффективного обжига сырья во вращающихся барабанных печах со значительно меньшим пылеуносом. Можно ожидать, что

в этом случае, судя по истираемости гранул пылеунос уменьшается с 35 до 8–10 %. Это позволит уменьшить капиталовложения на создание установки, повысить производительность печи по готовому продукту. Такая организация процесса на основе представленных результатов исследований обеспечивает оптимальные режимы подготовки карбонатных отходов и их обжига для получения высокоактивной извести и экономичность производства.

6. Выводы

1. Полученные результаты исследований свидетельствуют о целесообразности разработки технологии обжига мелкодисперсных карбонатных отходов для получения высокоактивной извести в барабанных вращающихся печах.
2. Установленные в результате проведенных исследований кинетические и технологические параметры процесса обжига мелкодисперсных карбонатных отходов и связь реакционной способности продукта обжига с параметрами процесса не противоречат известным фундаментальным работам, в которых рассматриваются методы достижения аналогичных целей.
3. Полученные экспериментальные данные дополняют известные подходы к решению аналогичной задачи и обладают новизной за счет комплексного подхода к оценке качества карбонатных отходов, условий их термической диссоциации и качества полученного оксида.

Литература

1. Ткач, Г. А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст] / Г. А. Ткач, В. П. Шапоров, В. М. Титов. — Харьков: ХГПУ, 1998. — 430 с.
2. Товажнянский, Л. Л. Технология зв'язаного азоту [Текст]: підручник / Л. Л. Товажнянський, О. Я. Лобойко, Г. І. Гринь та ін. — Харків: НТУ «ХПІ», 2007. — 535 с.
3. Бобылев, В. П. Разработка технологий производства шламосодержащих безобжиговых окатышей и их использование в сталеплавильном производстве [Текст] / В. П. Бобылев // Металлургия и горнорудная промышленность. — 1999. — № 1. — С. 96–100.
4. Сапронов, А. Р. Общая технология сахара и сахарных веществ [Текст] / А. Р. Сапронов и др. — М.: Агропромиздат, 1990. — 356 с.
5. Перескоков, А. И. Рециклинг активной извести, используемой в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст] / А. И. Перескоков // Материалы международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». Секция «Промышленные отходы технологии и оборудования для переработки». — Х., 2007. — С. 143–146.
6. Третьяков, Ю. Д. Микро- и наномир современных материалов [Текст] / Ю. Д. Третьяков. — М.: МГУ, 2006. — 69 с.
7. Сайфулин, Р. С. Неорганические композиционные материалы [Текст] / Р. С. Сайфулин. — М.: Химия, 1983. — 36 с.
8. Печь кипящего слоя для обжига материалов [Текст]: Авт. свид. СССР № 425033 кл F 276 15/021 С 22в 43/00; заяв. 12.10.1972, опублик. 25.04.1974. — Откр. Изобретение, пром. образ. товар. знаки, 1974. — № 15. — С. 122.
9. Реактор с вибрирующим псевдооживленным слоем [Текст]: Заявка ЕПВ № 0126191 МКИ В 01 18/40 //F23С 11/02, F 23 С 5/00, С 21В 13/00; заяв. 16.05.1983. опублик. 28.11.1984; № 48 // Изобретение стран мира. — 1985. — Вып. 16, № 15. — С. 29.

10. Устройство для тепловой обработки мелкозернистых материалов [Текст]: Заявка ФРГ (DE) №053325670 МКИ В 011 6/00, F27 В 7/00, F27 D 13/00; опубл. 24.01.1985; № 4 // Изобретение стран мира. — 1985. — Вып. 16, № 15. — С. 38.
11. Мешкова, Л. В. Изучение свойств шлама второй стадии раскислителя как сырья для производства гидроксида кальция на Крымском содовом заводе [Текст]: труды НИОХИМ / Л. В. Мешкова // Интенсификация технологических процессов и аппаратов содового и смежных производств. — Харьков, 1985. — Т. LX. — С. 87–97.
12. Кансо, В. А. Математическое моделирование процесса обжига во вращающихся печах [Текст] / В. А. Кансо, В. Ф. Райко, В. П. Шапоров // Вестник НТУ «ХПИ». — 2006. — № 10. — С. 118–133.
13. Кансо, В. А. Моделирование и интенсификация процессов термического разложения дисперсного карбоната кальция во вращающихся печах [Текст]: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Висам Али Кансо. — Х., 2008. — 133 с.
14. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронографический анализ [Текст] / С. С. Горелик, А. Н. Расторгуев. — М.: Физматгиз, 1970. — 140 с.
15. Гринье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика [Текст]: пер. с франц. / А. Гринье. — М.: Физматгиз, 1961. — 604 с.
16. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных печей и измельченных материалов [Текст] / П. А. Коузов. — Л.: Химия, 1971. — 280 с.
17. Классен, П. В. Основы техники гранулирования [Текст] / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. — М.: Химия, 1982. — 272 с.
18. Беляев, Э. К. Вычисление кинетических параметров по данным дериватографических измерений [Текст] / Э. К. Беляев, В. Ф. Аннапольский // Журнал физической химии. — 1976. — Т. 50, № 3. — С. 790–793.
19. Шапоров, В. П. Технология неорганических армующих наполнителей [Текст]: дис. ... докт. техн. наук: 05.17.01 / Валерий Павлович Шапоров. — Х., 1995. — 365 с.
20. Драго, Р. Физические методы в химии [Текст] / Р. Драго; пер. с англ. под ред. О. А. Реутова. — М.: Мир, 1981. — Ч. 2. — 456 с.
21. Шапоров, В. П. Рентгенографическое изучение структуры и гидратационной активности оксида кальция в зависимости от природы карбонатного сырья и температуры обжига [Текст]: деп. в НИИТЕХИМ 25.05.85 № 696 хп. 182 / В. П. Шапоров, А. В. Долкарт, В. И. Остроушко, З. И. Веденева. — Х., 1985. — 10 с.
22. Шапоров, В. П. Исследование реакционной способности оксида кальция, подученного термическим разложением известняка [Текст] / В. П. Шапоров, И. В. Хитрова, А. В. Дарманян // Вестник ХГПУ. Химическая технология. — 1993. — Вып. 2. — С. 22–25.
23. Pleva, M. Einfluss des Schnellbrandes auf die Eigenschaften des Branntkalkes [Text] / M. Pleva // Baustoff-Industrie. — 1981. — Vol. 24, № 1. — P. 10–12.
24. Гальперин, А. Быстрый расчет энергии активации при помощи термографических методов [Текст] / А. Гальперин // Phys. Rev. — 1960. — Vol. 117. — P. 416.
25. Фотиев, А. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термографии [Текст] / А. Фотиев, В. Молчанов // Журнал неорганической химии. — 1968. — № 13. — С. 1374–1379.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ ДРІБНОДИСПЕРСНОЇ КАРБОНАТНОЇ СИРОВИНИ ТА ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОДУКТУ ВИПАЛУ

У даній роботі розглянуто питання випалу дрібнодисперсної карбонатної сировини. У роботі наведено результати комплексного дослідження фізико-хімічних властивостей декількох видів дрібнодисперсної карбонатної сировини, закономірностей її термічної дисоціації, які дозволили встановити для кожного випадку кінетичні та технологічні параметри процесу термічної дисоціації сировини, при яких досягається максимальний ступінь перетворення CaCO_3 у CaO , при цьому продукт має найбільшу активність.

Ключові слова: випал, карбонатна сировина, гранулометричний склад, термічна дисоціація.

Пітак Інна Вячеславівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Шапоров Валерій Павлович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Васильєв Михайло Ільич, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: mike_v@i.ua.

Пітак Інна Вячеславівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Шапоров Валерій Павлович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Васильєв Михайло Ільич, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Pitak Inna, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Shapovov Valery, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Vasylyev Mykhailo, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: mike_v@i.ua