

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Қўлёзма ҳуқуқида

УДК 644.084.117

АБДУРАСУЛОВ АРСЛОН ТУЙЧИЕВИЧ
КАЛЬЦИЙЛАНГАН СОДА ИШЛАБ ЧИКАРИШДА ОХАКТОШНИ
КУЙДИРИШДА МАССА АЛМАШИНИШ ЖАРАЁНИНИ АМАЛГА
ОШИРУВЧИ АСОСИЙ КУРИЛМАНИ ХИСОБЛАШ ВА
ЛОЙИХАЛАШ

Мутахассислик: 5А520707 – Кимёвий ишлаб чиқариш машина ва
апаратлари

Магистр академик даражасини

олиш учун ёзилган

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:

проф. Нурмухамедов Х.С.

НМТ технологияси кафедраси

“ ___ ” _____ 2010 йил ___ сонли

мажлисининг қарорига асосан

ҳимояга тавсия қилинди:

Кафедра мудири

доц. Тохтахунова Г.А.

Ҳимояга рухсат этилди:

« ___ » _____ 2010 й.

Магистратура бўлими бошлиғи

доц. Абдурахмонов А.К.

Тошкент 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Термодинамика диссоциации карбоната кальция	12
1.2. Механизм процесса диссоциации CaCO_3	17
1.3. Кинетика процесса диссоциации CaCO_3	22
1.4. Математическое описание процесса диссоциации CaCO_3 в кусках	27
1.5. Процессы спекания при обжиге CaCO_3 и их влияние на свойства CaO	28
1.6. Побочные реакции при обжиге CaCO_3	34
ГЛАВА II. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗОВ	41
2.1. Характеристика сырья для производства кальцинированной соды.....	41
2.2. Методы проведения анализов и исследований	46
ГЛАВА III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЖИГА ИЗВЕСТНЯКА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ	55
3.1. Основные проблемы технологии УП Кунградского содового завода.....	55
3.2. Исследование и анализа эффективной работы установки по обогащению печного газа.....	60
3.3. Исследование и анализ эффективной работы обжиговой печи.....	64
3.3.1. Улучшение теплотехнического режима обжиговой печи.....	64
3.3.2. Анализ работы печей по составу печных газов	78
3.3.3. Расчет предельно минимального расхода тепла и коэффициента теплоиспользования	84
3.4. Расчет предельного содержания окиси кальция в получаемой извести.....	88
3.5. Усовершенствованная технологическая схема обжига известняка.....	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	
ПРИЛОЖЕНИЯ	

ВВЕДЕНИЕ

Президент Республики Узбекистан И.А. Каримов в своей последней книге отметил, что одной из важнейших задач в преодолении мирового кризиса является модернизация производства, совершенствование технического и технологического перевооружения

Всемирный финансово-экономический кризис, разразившийся в 2008 году и приобретающий сегодня большие масштабы и глубину в оценках многих международных экспертов и специалистов, получает больше вопросов, чем ответов о причинах и прогнозах его дальнейшего развития.

Именно это обстоятельство обуславливает актуальность публикуемого труда «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана», состоящего из двух частей:

первая — воздействие мирового финансового кризиса на экономику Узбекистана и факторы, предупредившие и смягчившие его последствия;

вторая — поддержка банковской системы, модернизация, техническое обновление и диверсификация производства, широкое внедрение инновационных технологий — надежный путь преодоления кризиса и выхода Узбекистана на новые рубежи на мировом рынке.

Воздействие мирового финансового кризиса на экономику Узбекистана и факторы, предупредившие и смягчившие его последствия.

Самая актуальная проблема сегодняшнего дня — это разразившийся в 2008 году мировой финансовый кризис, его воздействие и негативные последствия, поиск путей выхода из складывающейся ситуации.

Коротко о самом мировом финансовом кризисе.

Получив начало с провалов и несостоятельности ипотечного кредитования в США, кризис нашел свое масштабное отражение в кризисе ликвидности важнейших банков и финансовых структур, катастрофическом падении индексов и рыночной стоимости крупнейших компаний на ведущих

фондовых рынках мира. Все это, в свою очередь, явилось причиной серьезного спада производства, резкого снижения темпов роста экономики во многих странах, со всеми вытекающими отсюда негативными последствиями.

Многие ведущие аналитические и экспертные центры, анализируя и обобщая материалы, связанные с состоянием и возможными последствиями глобального финансового кризиса, приходят к следующим выводам.

Первое — подтверждаются практически глобальные масштабы кризисных процессов, происходящих в финансово-банковской системе, неизбежность рецессии и экономического спада, свертывание объемов инвестиционной активности, снижение спроса и сокращение объемов международной торговли, а также серьезные социальные потери, которые могут коснуться многих стран в мире.

Второе — разразившийся глобальный финансовый кризис продемонстрировал серьезные пробелы и необходимость кардинального реформирования действующей мировой финансово-банковской системы, подтвердил отсутствие должного контроля за деятельностью банков, которые в основном обслуживали свои корпоративные интересы, увлекаясь различными спекулятивными операциями на кредитном рынке и рынке ценных бумаг.

Третье — масштабы, глубина и последствия финансово-экономического кризиса в каждом отдельном государстве будут во многом зависеть, прежде всего, от прочности финансово-валютной системы, капитализации и ликвидности национальных кредитных институтов, их зависимости от иностранных и корпоративных банковских структур, а также размеров золото-валютных резервов и способности оплачивать зарубежные кредиты, в конечном итоге — от уровня устойчивости, диверсификации и конкурентоспособности экономики страны.

Четвертое — скорейший выход из мирового финансового кризиса и смягчение его последствий во многом зависит от эффективности и согласованности принимаемых мер в рамках отдельных государств и мирового сообщества в целом.

Состоявшийся в ноябре в Вашингтоне Саммит 20 крупнейших государств, объединяющих около 85 процентов мирового совокупного продукта, подтвердил все возрастающие масштабы глобального финансового кризиса.

Обсуждения на Саммите показали, что сегодня речь не идет о предупреждении, а только о поисках путей выхода из мирового финансового кризиса, то есть рубеж невозврата к прежним позициям практически пройден.

Обсуждения также продемонстрировали, что участники Саммита не имеют единых подходов к анализу причин возникновения кризиса, и соответственно пока рано говорить о выработке какой-то общей эффективной программы по нейтрализации серьезных и далеко идущих последствий продолжающегося глобального финансового кризиса.

Вместе с тем сам факт, что такой Саммит состоялся и на нем были обсуждены проблемы и сложившаяся ситуация в связи с мировым финансовым кризисом — само по себе является обнадеживающим сигналом.

Думаю, нет необходимости сегодня доказывать, что степень и глубина подверженности каждой страны воздействию мирового финансового кризиса, в первую очередь зависит от устойчивости и надежности финансово-экономической и банковской систем и от того, насколько сильны заложенные в них защитные механизмы.

Принятая в Узбекистане собственная модель реформирования и модернизации, ставя перед собой целью достижение национальных интересов в долгосрочной перспективе, изначально подразумевала отказ от

настойчиво навязываемых нам методов шоковой терапии, наивных, обманчивых представлений о саморегулировании рыночной экономики.

Мы выбрали эволюционный подход в процессе перехода от административно-командной к рыночной системе управления, путь постепенных и поэтапных реформ, действуя по известному принципу: «не построив нового дома, не разрушай старый».

И что было особенно важным — для того, чтобы не подвергаться влиянию стихии и хаоса, мы четко определили, что в переходный период именно государство должно взять на себя ответственность главного реформатора.

Там, где это диктовалось долгосрочными интересами страны и необходимостью разрешения и выхода из экстремальных ситуаций, применялись методы государственного регулирования, что в конечном итоге полностью себя оправдало.

В Узбекистане созданы достаточный запас прочности и необходимая ресурсная база для того, чтобы обеспечить устойчивую и бесперебойную работу нашей финансово-экономической, бюджетной, банковско-кредитной системы, а также предприятий и отраслей реальной экономики.

Остановлюсь только на некоторых примерах.

Ни для кого не секрет, что одним из наиболее важных составляющих мирового финансового кризиса является обострение проблемы ликвидности банков, кризис на кредитном рынке, проще говоря, нехватка денежных средств.

Сумма активов коммерческих банков Узбекистана, составляющая сегодня с учетом сформированных в соответствии с Законом «О гарантиях защиты вкладов граждан в банках» резервов, превышает 13 триллионов 360 млрд. сумов, или примерно в 2,4 раза превышает объемы привлеченных депозитов и населения, и хозяйствующих субъектов.

С учетом значительно возросших объемов банковских активов в республике сегодня 100-процентная государственная гарантия обеспечивается по всем депозитным банковским вкладам населения.

Особо хотел бы остановиться на работе созданного в 2006 году «Микрокредитбанка», призванного обеспечивать кредитами малый бизнес и сектор предпринимательства, имеющий на территории республики 78 филиалов и более 270 мини-банков.

За истекшие два года сумма активов банка увеличилась в 3,5 раза, объем кредитования малого бизнеса и частного предпринимательства возрос в 4 раза, на эти цели направлено свыше 150 млрд. сумов.

Указом Президента принято решение увеличить уставный фонд «Микрокредитбанка» на 72 млрд. сумов и довести его до 150 млрд. сумов.

Следующий вопрос, на котором хотел бы остановиться, — это внешний долг и проблемы по его обслуживанию.

Надо сказать, что глубоко непродуманная политика многих государств по внешнему заимствованию поставила экономику этих стран в уязвимое и сильно зависимое от внешних факторов и угроз положение.

Узбекистан за истекший период своего независимого развития всегда придерживался принципа по отказу от краткосрочных спекулятивных кредитов и привлечения иностранных инвестиций в основном на долгосрочной основе и по льготным процентным ставкам.

Хотел бы также отметить, что в нашей практике были такие факты, когда мы отказывались от некоторых предложений по кредитованию тех или иных проектов, где не было твердой уверенности и гарантий по своевременному их обслуживанию.

Не вызывает никакой тревоги состояние и объемы выплат наших коммерческих банков по внешним обязательствам, что также подчеркивает, что наша банковская система не подвержена воздействию негативных процессов в связи с мировым финансовым кризисом.

Актуальность проблемы. Кальцинированная сода применяется в нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, черной металлургии, машиностроении, медицине и ряде других отраслей промышленности .

Спрос на кальцинированную соду во всем мире удерживается на высоком уровне, отмечается нехватка этих продуктов на рынке, цены на них значительно повысились.

Анализ литературы показывает увеличение объемов производства природной и синтетической кальцинированной соды после застоя середины 80-х годов.

По сравнению с 1987г. производство кальцинированной соды во всем мире увеличилось и достигло 31 млн.т. В США за этот же период ее производство возросло до 6,68 млн.т., а ее потребление увеличилось на 7%. Экспорт соды из США также возрос на 7% и составил 2,15 млн.т. США экспортирует этот вид продукции, главным образом, в Мексику, Венесуэлу, Францию, Тайвань и Южную Корею. Импорт соды в США из Канады остался примерно на одном уровне. В настоящее время в ряде других стран, в частности Турции, Ботсване, Китае, намечается ввод в эксплуатацию новых предприятий по производству соды. В странах Западной Европы выпуск соды достиг 6,3 млн.т., а в странах Восточной Европы – 9,5 млн.т., в том числе в СНГ – 5,3 млн.т. В ряде стран, в частности в Японии, выпуск соды несколько снизился.

В соответствии с Постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан для удовлетворения потребности народного хозяйства в кальцинированной соде в районе города Кунград Республики Каракалпакстан построен и начал работать завод по производству 100 тыс. т. в год кальцинированной соды.

Базирующийся на использовании весьма дешевого и доступного сырья (поваренной соли и известняка) производство кальцинированной соды по

аммиачному способу на УП Кунградский содовый завод (УП КСЗ) имеет высокий уровень организации технологических процессов (непрерывность, комплексная автоматизация) и сравнительно высокую экономическую эффективность. В то же время технология получения соды аммиачным способом весьма несовершенна по степени использования сырья, наличию значительного количества жидких, твердых и газообразных отходов, а также потерь тепловой энергии.

Анализ производства УП Кунградский содовый завод показал, что используется сырье высокого качества (поваренная соль и известняк), а продукт полностью отвечает требованиям ГОСТа. Однако производство отличается поступлением в отделение карбонизации низкоконцентрированного печного газа (25,8% CO₂) из отделения обжига известняка.

Поэтому, в отличие от других заводов, на УП КСЗ печной газ после пылеулавливания сразу не используется в производстве, а поступает для обогащения в установку PSA, где производится его адсорбция и десорбция при колебаниях давления.

Как показал опыт работы УП КСЗ, установка PSA не работала эффективно из-за забивки пор адсорбентов пылью и газом, содержащимися в печном газе, и как следствие, не происходило обогащения газа по диоксиду углерода, что не давало предприятию возможности выйти на проектную мощность в течение длительного времени.

В связи с этим усовершенствование процесса обжига известняка с целью повышения концентрации диоксида углерода в печном газе является очень актуальной задачей.

Цель задачи проекта. Целью исследования является усовершенствование теплотехнического режима обжига известняка природным газом для повышения концентрации диоксида углерода в обжиговом газе и снижения энергетических затрат.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решались следующие задачи:

- анализ возможности снижения расхода природного газа за счет его подогрева обжиговым газом;
- анализ особенностей снижения газообразного топлива в кусковом слое известняка;
- исследование влияния сегрегации кусков шахте;
- анализ работы печей по составу печных газов;
- подбор температурного режима в зонах обжига и подогрева шахтных печей;
- разработки технологической схемы усовершенствования процесса обжига известняка.

Научная новизна. Впервые рассматривается вопрос подогрева подаваемого в печь природного газа с целью экономии энергетических затрат. Сделан анализ особенностей сжигания природного газа, влияния сегрегации кусков в шахте и работы печей по составу печных газов.

Предмет исследования. Предметом исследования является подбор технологических параметров, позволяющий уменьшить расход топлива для обжига известняка в печи и повысить концентрацию диоксида углерода в печном газе.

Объект исследования. Объектами исследований являются известняк Джамансайского месторождения, диоксид углерода, воздух, обжиговый газ, известь, кислород, оксид углерода.

Практическая ценность. В результате проведенных исследований будут выявлены оптимальные технологические параметры процесса усовершенствования обжига известняка, которые позволяют снизить затраты на расходе природного газа, улучшить качество получаемой извести и повысить концентрацию диоксида углерода в обжиговом газе.

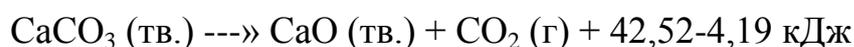
Апробация. Результаты проведенных научных исследований доложены на научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов ТХТИ в 2009 и 2010 гг. Опубликован тезис в сборнике ТХТИ за 2010г.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на страницах компьютерного текста, включает –10 таблиц и –12 рисунков. Состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, насчитывающего 58 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Термодинамика диссоциации карбоната кальция.

Процесс диссоциации карбоната кальция протекает с поглощением тепла:



Изменение энтальпии системы H или теплового эффекта реакции при постоянном давлении Q_p в зависимости от температуры, согласно закону Кирхгоффа, соответствует уравнению

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

где ΔC_p — разность теплоемкостей конечных и начальных продуктов реакции.

Изменение энтальпии системы (в ккал/моль) при температуре T будет равно

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T (2.53 - 8.38 \cdot 10^{-3} T - 0.525 \cdot 10^{-5} T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_T = 41969 + 2.53T - 4.19 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.525 \cdot 10^{-5} T^{-1}$$

При $t=900^\circ\text{C}$ $\Delta H_{1173} = 32.216 \cdot 4.19 \text{ кДж/моль}$

Согласно правилу фаз, в системе $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ при трех фазах и двух компонентах в состоянии равновесия имеется только одна степень свободы.

В качестве независимого параметра обычно принимают температуру. Тогда, учитывая, что общее давление совпадает с давлением двуокиси углерода, получаем

$$P = P_{\text{CO}_2} = f(T)$$

Ввиду того что диссоциация CaCO_3 является процессом эндотермическим, повышение температуры сдвигает равновесие вправо, в сторону увеличения P_{CO_2} .

Вид функциональной зависимости $P_{\text{CO}_2} = f(T)$ может быть установлен

следующим образом.

Константа равновесия равна

$$K = \frac{f_{CO_2} \alpha_{CaO}}{\alpha_{CaCO_3}}$$

где f_{CO_2} — фугитивность (летучесть) двуокиси углерода; α_{CaO} , α_{CaCO_3} — активность CaO и CaCO₃. При небольших значениях общего давления $f_{CO_2} \approx P_{CO_2}$ активности конденсированных фаз постоянного состава $\alpha_{CaO} \approx \alpha_{CaCO_3} = 1$, вследствие этого $K \approx P_{CO_2}$. Отсюда, пользуясь уравнением (II, 1) и уравнением изобары реакции

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

получим искомую функцию:

$$\ln P_{CO_2} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{2.53}{R} \ln T - \frac{4.19 \cdot 10^{-3}}{R} T - \frac{0.525 \cdot 10^5}{2RT^2} + C$$

где C — константа интегрирования.

Зависимость P_{CO_2} от температуры графически изображается в виде восходящей кривой. Эта кривая представляет собой геометрическое место точек, отображающих условия равновесного сосуществования всех трех веществ: CaCO₃, CaO и CO₂. Такие значения P_{CO_2} принято называть давлением диссоциации CaCO₃.

Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал, «свободная энергия») твердых тел представляет собой сумму «объемной свободной энергии» F_v^o и «поверхностной свободной энергии» F_s^o . Последняя зависит от степени дисперсности вещества и может колебаться в значительных пределах [2]. В том случае, когда препараты высокодисперсные, число частиц, находящихся на поверхности кристаллов, сравнимо с числом частиц в объеме. Величина F_s^o в пересчете на одно и то же число частиц становится больше величины F_v^o . И этом случае изменение

«свободной энергии» зависит от степени дисперсности исходных и конечных продуктов реакции:

Отсюда следует, что, несмотря на постоянство температуры, величина P_{CO_2} может меняться в зависимости от степени дисперсности CaO и CaCO₃.

Поскольку образование новых фаз в объеме всегда проходит через стадии зарождения и первоначального роста частиц, в начальный период разложения CaCO₃ в системе присутствует высокодисперсная окись кальция. Обладая повышенной свободной энергией, мелкие кристаллы CaO будут стремиться к рекристаллизации (росту крупных кристаллов за счет мелких), в результате чего запас «свободной энергии» уменьшится.

Если полученная окись кальция крупнокристаллическая, то величиной F_s^o можно пренебречь, и тогда с ростом $F_{s, CaCO_3}$, согласно уравнению возрастает и P_{CO_2} . Ясно, что с увеличением дисперсности CaO при неизменных размерах кристаллов карбоната кальция P_{CO_2} понизится.

Таким образом, в зависимости от соотношения размеров кристаллов CaO и CaCO₃ может получиться не одна функциональная зависимость $P_{CO_2}=f(T)$, а несколько. Все они, кроме одной, не отражают равновесных условий в полном смысле этого слова, что и подтверждается результатами работы [3] различные по величине кристаллы исландского шпата имели соответственно и различные P_{CO_2} .

Аналогичные данные о влиянии степени дисперсности были получены [4] для некоторых природных карбонатов кальция.

Результаты определения температуры разложения природных карбонатов кальция различной степени дисперсности приведены ниже

$$[P_{CO_2} = 10^5 \text{ Па (1 кгс/см}^2\text{)}, t = 1000 + 5 \text{ }^\circ\text{C}, V_{CO_2} = 2,62 \text{ л/мин}];$$

Данные, полученные другими исследователями для разнообразных образцов, в том числе и осажденного CaCO₃, хорошо укладываются в пределы значений для природных карбонатов кальция [4].

Сырье	Месторождение	Температура разложения, °С
Мел	Райгородское	892
Мел	Голосниковское	895
Известняк	Шахтау	890
Известняк	Голубовское	900
Кальцит	Еленовское	911
Известняк	Усть-Ангинское	916
Мрамор		921

Тонкодисперсные образцы разлагаются при температуре $882 \div 895$ °С. Крупнокристаллические образцы разлагаются при более высокой температуре ($911 \div 921$ °С). Известняк, который по своему геологическому происхождению занимает промежуточное положение в зависимости от продолжительности и условий рекристаллизации может приближаться либо к мелу (например, известняк Шахтау), либо к мрамору (Усть-Ангинский известняк), разлагается в интервале температур $890 \div 916$ °С.

Несколько отличается от приведенного выше результат, полученный для природного кальцита. Можно было предполагать, что у него должна быть наиболее высокая температура разложения, но она оказалась такой же, как у известняков. По-видимому, это объясняется измельчением кристаллов при их нагревании из-за различного термического расширения кристаллов кальцита вдоль осей симметрии.

Растрескивание кристаллов кальцита описано в работе [5]. Влияние примесей на давление диссоциации CaCO_3 достаточно подробно рассмотрено в работе [6]. Анализируя работу [7], авторы пришли к выводу, что примеси могут оказывать влияние на величину P_{CO_2} . Так, при образовании раствора

CaO в SiO₂ активность первого понижается ($a_{CaO} < 1$), что, согласно равенству

$$P_{CO} = K \frac{a_{CaCO_3}}{a_{CaO}}$$

при $a_{CaCO_3} = \text{const}$ ведет к повышению P_{CO_2} . Указанное действие продолжается до тех пор, пока количество примесей достаточно для растворения выделяющейся окиси кальция. Отсюда можно сделать вывод, что небольшие количества любых примесей не должны заметно влиять на равновесное состояние системы при значительном содержании CaO.

Предполагалось, что на величину P_{CO_2} может влиять образование твердых растворов в системе CaCO₃ — CaO. Однако, как показали более поздние исследования [8], взаимная растворимость CaO и CaCO₃ невелика, и поэтому образование твердых растворов не оказывает существенного влияния на изменение температуры диссоциации.

1.2 Механизм процесса диссоциации CaCO_3

Различают идеальные и реальные кристаллы. Абстрагированное понятие идеального кристалла относится к кристаллам, лишенным каких бы то ни было дефектов. Структура их совершенна, и к ним применимы в строгой форме законы кристаллографии.

Реальные кристаллы, встречающиеся в природе, являются совокупностью монокристалликов. Эти мельчайшие монокристаллики несколько дезориентированы один относительно другого и образуют «мозаичную» структуру. Между монокристалликами имеются микрощели и поры, образованные незаконченными в своем росте поверхностями кристалликов, которые, в свою очередь, покрыты выступами и впадинами.

Такие дефекты кристаллов являются «внерешеточными» дефектами, или макродефектами. Дефекты в кристаллических решетках называются «внутрирешеточными», или микродефектами. К последним относятся дефекты механические, электрические и вызванные примесями. Механические (физические) дефекты обусловлены отсутствием атомов в отдельных узлах или, наоборот, появлением лишних в пространстве между узлами. Электрические дефекты вызываются аномальными зарядами части составляющих решетку ионов. Такие дефекты могут возникать под влиянием теплоты или облучения. Нарушения, вызываемые примесями, характеризуются замещением отдельных узлов атомами или ионами посторонних веществ или внедрением этих атомов между узлами решетки.

Указанные деформации и дефекты решетки (при отсутствии посторонних веществ) не должны возникать, когда кристаллизация протекает со скоростью, равной скорости упорядочения кристаллической решетки, или при температуре, обеспечивающей переход атомов из неравновесного положения в равновесное. Физические дефекты значительно менее устойчивы, чем химические, обусловленные примесями.

Устранение физических дефектов решетки происходит при спекании и

рекристаллизации. Рекристаллизация заключается в одновременном упорядочении решетки (за счет устранения неравновесного положения ее атомов или ионов) и увеличении размеров кристаллов.

Деформации решетки неизбежно возникают, если в процессе кристаллизации происходит абсорбция посторонних веществ, снижается температура кристаллизации или если скорость образования кристаллов становится большой [9-11].

Кристаллические вещества характеризуются первичной кристаллической структурой - монокристалликами и вторичной структурой - величиной частиц и взаимным расположением монокристалликов в них, количеством пор и их размерами.

Процесс диссоциации состоит из следующих стадий:

- а) разрушение частиц CaCO_3 с образованием пересыщенного раствора CaO в CaCO_3 ;
- б) распад пересыщенного раствора с образованием кристаллов;
- в) десорбция и последующая диффузия газа.

Разрушение частиц CaCO_3 при нагревании сводится к отрыву иона O^{2-} от аниона CO_3^{2-} . Для осуществления этого процесса частицы должны накопить известный запас кинетической энергии, необходимой для разрушения старых связей и образования новых.

При протекании топохимических процессов помимо распада аниона весьма существенную роль играет стадия разрушения кристаллической решетки.

Согласно кинетической теории процесса зарождения новой фазы [12], в любой молекулярной или атомной системе, находящейся в состоянии теплового равновесия, в различных ее точках происходят отклонения различных параметров от наиболее вероятных значений. Эти отклонения непрерывно возникают и исчезают; они могут изменяться в широких пределах.

Начиная с некоторой величины, называемой критической, отклонения становятся более устойчивыми и не исчезают со временем, а продолжают расти, в результате чего образуются центры кристаллизации новой фазы. В зависимости от заданных условий изменяется уровень критических отклонений. Возникновение последних сопровождается изменением «свободной энергии» системы не только вследствие различия химических потенциалов частиц в новом и старом состояниях, но также и за счет образования поверхности раздела.

Наиболее благоприятные условия для распада создаются там, где имеются наибольшие искажения решетки и связь между частицами сильно ослаблена, а запас свободной энергии достаточно высок. Такие места являются активными центрами, где начинается и осуществляется распад анионов.

По мере развития процесса распада CO_3^{2-} вблизи активных центров происходит накопление адсорбированных молекул CO_2 и увеличение концентрации ионов CO_2 в поверхностном слое, следствием чего является искажение этого участка кристаллической решетки и образование пересыщенного раствора CaO в $CaCO_3$, так как растворимость первого в последнем невелика.

Десорбция CO_2 происходит относительно легко и быстро.

При достаточно больших концентрациях O^{2-} в поверхностном слое активных участков могут возникать кристаллические зародыши. Образующаяся новая фаза будет высокодисперсной, следовательно, она будет обладать повышенным запасом свободной энергии. Последнее обстоятельство делает ее метастабильной, что обуславливает появление ложных равновесий.

С уменьшением числа дефектных мест у исходных кристаллов $CaCO_3$, а также с уменьшением отклонения системы от равновесия (малые

пресыщения) снижается и число возникающих зародышей в единицу времени. Следовательно, чем крупнее кристаллы исходного CaCO_3 и чем правильнее они огранены, тем медленнее совершается переход активных центров исходной фазы в зародыши новой, т. е. тем длительные так называемый индукционный период, во время которого может наблюдаться перегрев реакционной зоны.

Наглядной иллюстрацией к описанной схеме механизма процесса диссоциации является перегрев CaCO_3 в начальный период разложения крупнокристаллических образцов. Температура начала заметного разложения этих образцов была на $6\div 7$ °C выше температуры ядра куска в основном периоде диссоциации.

Крупнокристаллические образцы CaCO_3 имели меньше активных центров, что затрудняло образование кристаллических зародышей CaO . Повышение температуры ускоряет все стадии процесса, в частности разрушение кристаллической решетки и диффузионное перемещение ионов, необходимые для возникновения и роста кристаллов новой фазы. С момента образования кристаллических зародышей процесс развивается на границе раздела $\text{CaO}\div\text{CaCO}_3$. Образующаяся CaO оказывает деформирующее действие на анион CO_3^{2-} , облегчая его распад. Температура реакционной зоны при этом понижается.

Таким образом, после образования кристаллических зародышей CaO процесс разложения будет протекать при более низкой температуре.

Числом возникающих в единицу времени зародышей определяются в некоторой степени и размеры конечных кристаллов. Если число кристаллических зародышей велико, то для их роста количество новой фазы может оказаться недостаточным и кристаллы будут мелкими. В том случае, когда зародышей мало, образующееся вещество расходуется в основном на рост кристаллов, и продукт получается крупнокристаллическим.

Легко видеть, что помимо начального числа зародышей на конечный

размер кристаллов продукта влияет соотношение скоростей образования зародышей и роста кристаллов. Если скорость кристаллизации (скорость роста кристаллов) выше скорости зарождения зародышей, то продукт будет крупнокристаллическим, и наоборот [13].

Появление границы раздела фаз $\text{CaO} \div \text{CaCO}_3$ действует как ускоряющий фактор, и процесс диссоциации приобретает автокаталитический характер. После того как отдельные участки поверхности раздела, образующиеся вокруг активных центров, сольются, по мере продвижения реакции вглубь кристалла CaCO_3 поверхность раздела будет уменьшаться. Последнее обстоятельство вызовет понижение скорости процесса.

1.3. Кинетика процесса диссоциации CaCO₃

При рассмотрении кинетики процесса необходимо различать чистую, или классическую, химическую кинетику и макроскопическую кинетику. Классическая химическая кинетика изучает протекание химической реакции в идеализированных условиях: при постоянной (как во времени, так и в пространстве) температуре и постоянных в пространстве концентрациях веществ.

Задачей макроскопической кинетики является изучение химической реакции в реальных условиях ее макроскопического протекания в природе или в технике, т. е. с учетом побочных физических процессов, накладывающихся на основной химический процесс [14]. Побочными физическими процессами в данном случае будут диффузия продуктов реакции, поглощение и распространение тепла и др.

Согласно представлениям химической кинетики скорость диссоциации CaCO₃ зависит от температуры и степени удаления системы от равновесного состояния. Чем выше температура нагрева материала, тем большим запасом кинетической (колебательной) энергии обладают ионы, тем большее число молекул CO₂ может выделяться из кристаллической решетки в единицу времени. С повышением температуры облегчается и диффузия ионов, формирующих кристаллическую решетку.

Скорость реакции растет с повышением температуры, что выражается зависимостью константы скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса):

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где A — постоянная, учитывающая фактор вероятности; E — энергия активации, которая для CaCO₃ близка тепловому эффекту реакции; T — температура.

Очевидно, что $\lg k$ является линейной функцией $1/T$, а величина

энергии активации в этих координатах характеризуется углом наклона прямой.

Скорость реакции возрастает и с увеличением разности между равновесным давлением двуокиси углерода P_0 и давлением P , поддерживаемым в реакционном сосуде. Эта зависимость является линейной:

$$v=A(P_0-P)$$

Лимитирующей стадией процесса диссоциации является образование кристаллических зародышей CaO [15], что, в свою очередь, зависит от скорости диффузии ионов.

В работе [16] , на основе изучения диффузии ионов Ca в CaO в интервале $900 \div 1400$ °С, приводится следующее уравнение температурной зависимости константы диффузии (в $\text{см}^2/\text{с}$):

$$D=0.4\exp\left(-\frac{81.000}{RT}\right)$$

Из уравнения вытекает, что с повышением температуры возрастает и константа диффузии, следовательно, создаются более благоприятные условия для зарождения кристаллов.

Однако общие положения химической кинетики не могут характеризовать реального процесса, поскольку они не учитывают условий, в которых он осуществляется, и, в частности, не учитывают значения теплопередачи, которая оказывает решающее влияние на скорость диссоциации кусков карбоната кальция.

Ввиду того что кинетика разложения зависит от температуры реакционной зоны, теплопередача должна влиять и на температуру диссоциации CaCO_3 , т. е. на температуру «химического кипения».

В литературе [17] нередко указывается, что температура диссоциации CaCO_3 не зависит от температуры окружающей среды. Это ошибочное мнение подкрепляли ссылкой на чисто физический процесс кипения жидкости, при котором температура кипящей жидкости остается постоянной,

независимо от температуры теплоносителя. В этом случае процесс парообразования определяется только количеством подводимого тепла.

Иначе обстоит дело в случае диссоциации CaCO_3 . Суммарная скорость процесса может определяться как интенсивностью подвода тепла, так и скоростью термического разложения. В некотором интервале температур скорость распада CaCO_3 оказывается соизмеримой со скоростью подвода тепла, и тогда результирующее значение кинетики процесса определяется соотношением влияния этих факторов.

Образование на термограмме разложения CaCO_3 площадки, характеризующей постоянство температуры во времени, свидетельствует об установившемся равновесии между подводимым теплом $dQ=kF(t_r-t_B)d\tau$ и теплом, расходуемым на покрытие эндотермического эффекта реакции dQ_p и на повышение внутренней энергии dU .

Для тех процессов, скорость которых лимитируется теплопередачей, температура разложения не изменяется с повышением температуры окружающей среды (кинетика процесса не является лимитирующей стадией).

Для процессов, скорость протекания которых может зависеть как от кинетики разложения, так и от интенсивности подвода тепла (скорость подвода тепла и скорость его поглощения одного порядка), температура зоны реакции не может оставаться постоянной — она будет возрастать с повышением температуры окружающей среды. При обжиге мела в виде цилиндров диаметром 80 мм и высотой 80 мм и скачкообразном снижении температуры окружающей среды (с от 1100 до 1000 и 900 °С понижалась и температура реакционной зоны t_B). Новое значение температуры устанавливалось примерно через 15 мин после изменения температурного режима.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что увеличение теплового потока вызывает повышение температуры зоны реакции, что в свою очередь приводит к увеличению скорости распада CaCO_3 до

достижения теплового равновесия между поступающим и расходуемым теплом при новой, более высокой температуре.

В работе [5] описано определение влияния температуры окружающей среды на температуру в зоне реакции на образцах цилиндрической формы $d = h = 40$ и 30 мм, изготовленных из мела Райгородского месторождения. Обжиг осуществлялся в потоке азота, имевшем во всех опытах постоянную скорость $5,5$ см/с. Полученные результаты (в $^{\circ}\text{C}$) приведены ниже (температура потока азота — t_r , температура разложения t_b , $\Delta t = t_r - t_b$, повышение температуры разложения - Δt_b):

810	768	42	0	962	843	119	75
831	785	46	17	982	850	132	82
850	799	51	31	1003	855	148	87
857	807	50	39	1128	880	348	112
900	824	76	56	1213	903	310	135
924	835	89	67				

Аналогичная зависимость вытекает из работы. Вместе с тем где следует отметить, что приведенные в ней данные для крупнокристаллических образцов при $P_{\text{CO}_2} \approx 101 \div 102$ кПа ($760 \div 770$ мм рт. ст.) почтительно превышают значение температуры диссоциации для известняка [18] и даже для мрамора. Данные же работ [18] и [5] хорошо совпадают между собой (при температуре газовой среды, 1000°C).

Влияние температуры газовой среды и содержания в ней двуокиси углерода на температуру диссоциации описывается следующими эмпирическими уравнениями:

При обжиге мела

$$t_{\text{дис}} = 618 + 0,235t_r + 0,67 \text{ CO}_2^r$$

при $924 < t_r < 1213^{\circ}\text{C}$ и $0 < \text{CO}_2^r < 35\%$.

При обжиге известняка

$$t_{\text{дис}} = 740 + 0,148 t_r + 0,13 \text{CO}_2'$$

при $1025 < t_r < 1214$ °С и $0 < \text{CO}_2' < 100\%$.

Изменение скорости газовой среды (в пределах, не сказывающихся на коэффициенте теплопередачи от газов к поверхности кусков) влияет на температуру разложения CaCO_3 только вследствие понижения парциального давления CO_2

Результаты опытов по определению температуры разложения образцов мола цилиндрической формы в зависимости от скорости потока азота v приведены ниже:

$t_r, ^\circ\text{C}$	1000	1000	1000	1000	999	1000	992	999
$v, \text{см/с}$	0,0	1,5	1,9	3,0	5,5	7,8	10,6	14,0
$t_B, ^\circ\text{C}$	859	846	848	847	850	848	850	849

Из экспериментальных данных видно, что при движении газов со скоростью 1,5 см/с обеспечивается разбавление выделяющейся двуокиси углерода, после чего увеличение скорости газового потока уже не оказывает влияния на температуру зоны реакции. Эти данные соответствуют результатам работы [19].

В производственной практике данные по кинетике процесса диссоциации используются для определения длительности обжига различных по размерам кусков сырья, поэтому скорость процесса часто характеризует скоростью перемещения зоны разложения вглубь куска. В работе [20] в качестве первого приближения допускалось, что скорость перемещения фронта диссоциации является лишь функцией температуры среды и не зависит от формы и размера частиц.

Позже была показана ошибочность таких допущений и установлена зависимость скорости продвижения фронта реакции и времени полного обжига от формы кусков, что будет подробнее рассмотрено ниже.

1.4. Математическое описание процесса диссоциации CaCO_3 в кусках

Вопросы математического описания процесса диссоциации рассматривались в ряде работ. В основу были положены различные физические модели с теми или иными упрощающими допущениями. Наиболее обоснованной нам представляется физическая модель, предложенная в работе [21]. Однако не со всеми допущениями в этой работе можно согласиться, так как в ней не учтены такие важные факторы, как изменение теплофизических свойств материала с температурой и изменение температуры греющей среды. В работе [22] сделана попытка учесть влияние этих факторов.

Ограничиваясь рассмотрением разложения единичного куска, примем следующие основные положения:

1. Кусок имеет форму сферы радиусом r_0 .
2. Температура разложения t_b принимается в первом приближении постоянной.
3. Температура греющей среды (t_c не является постоянной и может быть приближенно аппроксимирована выражением вида (τ — время)

$$t_c = t_{c0}(1 + b\tau)$$

Задаемся достаточно малым интервалом времени, в пределах которого t_c может быть принята постоянной. Обозначим начало этого интервала τ_i' , конец τ_i'' . Тогда можно приближенно принять

$$t_{ci} = \frac{t_{co}}{\tau_i'' - \tau_i'} \int_{\tau_i'}^{\tau_i''} (1 + b\tau) d\tau = t_{co} \left[1 + b \frac{\tau_i'' + \tau_i'}{2} \right]$$

4. Коэффициент теплопроводности [23] может быть выражен формулой

$$\lambda = \lambda_0(1 + \epsilon t)$$

По данным [24] аппроксимация справедлива. Однако следует отметить, что на коэффициент теплопроводности оказывает существенное влияние объемная плотность образцов, которая изменяется с температурой в большей степени, чем λ . Поэтому числовые значения коэффициентов, входящих в уравнение, следует использовать с известной осторожностью. Существенно то, что в любом случае коэффициент теплопроводности λ , нельзя считать постоянной величиной.

1.5 Процессы спекания при обжиге CaCO_3 и их влияние на свойства CaO

При нагревании частиц карбоната кальция до температуры диссоциации, а также при прокалке образующейся окиси кальция происходит спекание материала, сопровождающееся повышением предела прочности на раздавливание.

Механизм процесса спекания [25] заключается в следующем. Малые кристаллические зерна под влиянием сил молекулярного (атомного) сцепления срастаются друг с другом в компактное кристаллическое тело. Часть пор оказывается окруженной со всех сторон компактным кристаллическим веществом. Образовавшееся таким образом тело еще сохраняет поликристаллическую структуру. Дальнейшим прокаливанием (при более высокой температуре) вызывает рекристаллизацию и рост кристаллов.

При спекании, наряду с образованием поликристаллических зерен, идет процесс «заживления» кристаллов, имеющих искажения и первичной кристаллической структуре в кристаллической решетке [26]. С повышением температуры «дефектные», «несовершенные» неравновесные кристаллы превращаются в нормальные. Процесс «заживления» кристаллов сопровождается понижением активности вещества. Существование искажений в кристаллической решетке выявляется по пониженной плотности, пониженной степени резкости линий на рентгенограмме, повышенным теплотой растворения и другим свойствам.

Детали процесса спекания удалось наблюдать с помощью электронного микроскопа [27-28]. Отмечалось, что спекание материала сопровождается перемещениями (поворотами, скольжением) целых кристаллов относительно друг друга.

Изучение спекания углекислых солей [29] показало, что начиная с 700°C прочность спекав резко повышается. Это обуславливается наличием двух фаз окиси кальция и карбоната кальция.

Л. Ф. Борячком и И. А. Беловым были определены пределы прочности

и на раздавливание комового мела и брикетов из Райгородского, Белогоровского и Голосниковского мела при нагревании до разных температур.

Образцы нагревали до указанных температур со скоростью $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. в час и охлаждали до комнатной температуры. Выдержка при максимальной температуре не проводилась.

Интенсивное повышение прочности образцов происходило при температурах нагрева выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Аналогичное явление наблюдается и при прокалке CaO [18, 30-34]. Первоначально образовавшиеся кристаллики CaO высокодисперсные и имеют большое количество искажений в кристаллической решетке. По мере дальнейшего нагревания происходит «заживление» кристаллов и их спекание. Наглядное представление об этих процессах дают результаты определения температурной зависимости истинной кажущейся плотностей окиси кальция, рентгеноструктурный анализ и наблюдения вторичной кристаллической структуры с помощью электронного микроскопа.

Окись кальция, полученная при низких температурах обжига (в вакууме), имела пониженную плотность и максимальную пористость. Время гашения ее водой, характеризующее реакционную способность, весьма незначительно и до $t_{\text{обж}} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ измерялось секундами.

Высокая активность извести объясняется наличием большого числа дефектов строения и высокой дисперсностью кристаллов. На фотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа, контуры частичек CaO ($t_{\text{обж}} - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме) как бы усыпаны мельчайшими кристалликами, размер которых не превышает $0,03 \div 0,05\text{ }\mu\text{m}$. Рентгеноструктурный анализ образцов подтвердил их высокую дисперсность при неизменных параметрах кристаллической решетки CaO [$a = (4,80-0,01)10^{-10}\text{ м}$].

В интервале $950 \div 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходило уплотнение и упрочнение

структуры (процесс спекания), уменьшилась пористость, увеличились зерна вещества с некоторым, ростом размеров кристаллов (до $8\div 12$ мкм). На снимке частицы СаО, полученной при температуре обжига $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, также видна мелкопористая структура СаО, но на поверхности зерен уже почти нет субмикроскопических кристаллов.

При температуре прокаливания $1200\div 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекал процесс рекристаллизации. На рентгенограммах наблюдался значительный рост кристаллов. Некоторое снижение их истинной плотности указывает, по-видимому, на образование разобщенных пор. Реакционная активность окиси кальция снижается.

Дальнейшее повышение температуры сопровождалось ростом кристаллов и заполнением «скрытых» пор. Компактность структуры СаО возрастала, на снимках хорошо видны грани кристаллов.

Процесс спекания протекает во времени, причем каждой температуре по окончании спекания соответствует определенное состояние вторичной кристаллической структуры, а следовательно, и определенная реакционная активность окиси кальция. Реакционную активность окиси кальция или так называемую относительную активность извести можно характеризовать временем достижения максимальной температуры при взаимодействии СаО с водой.

Изменение времени прокаливания извести от 15 до 60 мин значительно уменьшает ее реакционную активность, в то время как дальнейшее увеличение продолжительности процесса (до 7 ч) практически уже не влияет на время гашения извести, полученной из промышленного карбонатного сырья (мел Секменевского, Райгородского Голосниковского карьеров, известняк горы Шахтау).

В случае обжига чистой окиси кальция ее реакционная активность падает с увеличением продолжительности обжига, хотя и в очень незначительной степени [31].

Влияние температуры и продолжительности обжига на величину кажущейся плотности [18].

Изменение кажущейся плотности также характеризует состояние вторичной кристаллической структуры, т.е. реакционную активность СаО. Из приведенных данных следует, что в первые два часа наблюдается увеличение кажущейся плотности, после чего она остается постоянной, характерной для данной температуры прокаливания. Позже к аналогичному выводу пришли другие авторы [35-38]. Таким образом, можно констатировать, что процесс спекания заканчивается в течение первых 1÷2 ч прокаливания при заданной температуре.

Зависимость между температурой обжига и временем гашения может быть использована для определения температуры прокаливания СаО по ее относительной активности.

В работе [39] приведены результаты измерения размеров кристаллов СаО. При температуре обжига 800 °С и выдержке 10 ч размеры кристаллов составляли 0,3 мкм, при 900 °С и той же выдержке они увеличились до 0,5÷0,7 мкм, при 1200 °С через 1,5 ч прокаливания до 3÷5 мкм, а после 10 ч прокаливания до 6÷13 мкм.

Степень усадки образцов при обжиге приведена в работах [40, 41].

При температуре обжига 910 °С усадка СаО составила 5% (обжигался исландский шпат); при 1120 °С она увеличилась до 10÷15%, а при 1210 °С достигла 20%, т. е. теоретического максимума [42-45], и получался плотно спекшийся продукт.

Аналогичная картина наблюдается и при прокаливании доломита и магнезита.

Определение зависимости размера частиц MgO от температуры обжига и времени выдержки описано в работе [43]. Подтверждено, что размер частиц увеличивается, а пористость и реакционная способность MgO уменьшаются по мере повышения температуры обжига. Отмечается [45], что реакционная

способность MgO, например скорость гидратации, зависит не от удельной поверхности образца, а от определяемой удельной поверхности микропор материала.

О состоянии кристаллической структуры вещества можно судить также по электропроводности или электрическому сопротивлению образцов. Электропроводность в ионных кристаллах вызывается движением ионов, находящихся в дефектных местах кристаллической решетки. С увеличением энергии взаимодействия ионов в решетке, с повышением частоты и уменьшением амплитуды колебаний проводимость ионных соединений уменьшается.

В работе [35] измеряли электрическую проводимость обожженных дисков диаметром 70 мм и толщиной 6 мм, спрессованных из порошка и известняка под давлением $3 \cdot 10^7$ Па (300 кгс/см^2). Обжиг проводили в интервале температур $1100 \div 1400$ °С с экспозицией при заданной температуре в течение 30 мин. Осуществлялись как постепенный, так и «резкий» режимы обжига: в последнем случае образец вносили и предварительно нагретую до заданной температуры печь на 30 мин. При постепенном обжиге образцы разогревали вместе с печью.

Авторами установлено, что резкий обжиг благоприятствует формированию правильной кристаллической решетки. Электропроводность CaO, образовавшейся при быстром нагреве карбоната кальция, как правило, ниже электропроводности образцов, полученных при медленном обжиге.

Проведено [46] интересное исследование связи между физическими (определяемыми полупроводниковой природой CaO) и химическими свойствами извести. Сопоставление экспериментальных данных показало, что образцы с более низкой температурой начала эмиссии имеют высокую теплоту гидратации. Поскольку начало термоионной эмиссии определяется работой выхода электрона и, следовательно, положением уровня Ферми в кристалле, реакционная способность извести в процессе гидратации также

зависит от уровня Ферми в CaO. Чем выше уровень Ферми, тем активнее известь.

Влияние примесей на процесс спекания сводится к тому, что образующиеся из них легкоплавкие соединения заполняют межкристалльные, поры, способствуя или в некоторых случаях препятствуя спеканию и рекристаллизации.

Опытные данные показывают, что ряд легкоплавких добавок, например Na_2O , K_2O и др., значительно ухудшают спекание, несмотря на то что содержание расплава в массе увеличивается. Окислы железа и алюминия, наоборот, способствуют спеканию в результате понижения температуры образования жидкой фазы.

Влияние поваренной соли на обжиг известняка описано в работе [47]. Известь, обожженная без добавки NaCl, имела, в зависимости от температуры обжига, кристаллы следующих размеров: при 1000°C — около 1 мкм, при 1200°C — 2 мкм, а при 1300°C ~ 3 мкм. Агрегаты кристаллов получались более компактными с ростом температуры обжига. Окись кальция, обожженная при 1670°C , представляла собой плотную массу, состоящую из кристаллов размером $20 \div 60$ мкм.

В присутствии паров NaCl кристаллы росли значительно интенсивнее. Если при 1000°C они имели размер примерно такой же, как и без NaCl (1 мкм), то при 1200°C они достигали 8 мкм, а при 1300°C 11 мкм. Кристаллы CaO, обожженной в присутствии NaCl, представляли собой многогранники одинаковых размеров. Увеличиваясь в размерах, они образовывали рыхлые, пористые агрегаты.

Некоторые природные карбонаты кальция содержат хлористый натрий (например, мел Индерского месторождения). При обжиге их действительно получается очень рыхлая, рассыпающаяся в порошок! известь, вследствие чего такие карбонатные породы в ряде случаев не могут быть использованы для обжига в шахтных печах.

1.6 Побочные реакции при обжиге CaCO_3

Реакции CaO с SiO_2 . Кремнезем — постоянный спутник карбонатных пород. Он находится в них в виде отдельных включений либо равномерно распределен по всей массе. Содержание SiO_2 в карбонатной породе обычно не превышает 3÷3,5%.

Чистый кремнезем плавится при 1713 °С. В реакции с основными окислами он вступает в твердом состоянии уже при 700÷800 °С [48]. Чем равномернее распределен SiO_2 в известняке или меле, тем быстрее и полнее идет реакция взаимодействия с образованием следующих соединений [49] CaO-SiO_2 метасиликат кальция ($t_{\text{пл}}=1540^\circ\text{C}$), $3\text{CaO}-2\text{SiO}_2$ полторакальциевый силикат ($t_{\text{пл}} = 1475^\circ\text{C}$), $2\text{CaO}-\text{SiO}_2$ двукальциевый силикат, или ортосиликат ($t_{\text{пл}} = 2130^\circ\text{C}$), $3\text{CaO}-\text{SiO}_2$ трехкальциевый силикат ($t_{\text{разл}} = 1900^\circ\text{C}$).

Двукальциевый силикат существует в трех модификациях: α -, β -, γ -. Самой устойчивой является γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. При превращении β - в γ - форму происходит рассыпание материала вследствие значительного увеличения объема. Плотность β - $2\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 3,28, а γ - $2\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 2,97 г/см³.

По данным [48, 49], при спекании CaO с SiO_2 всегда вначале образуется двукальциевый силикат, независимо от первоначального состава смеси.

Ввиду того что в извести имеется избыток CaO , реакция взаимодействия идет в сторону наибольшего насыщения силикатов окиси кальция до образования трехкальциевого силиката.

Силикаты кальция представляют собой весьма тугоплавкие соединения и при 1300÷1400 °С не образуют сплава. Вместе с тем при наличии жидкой фазы они могут растворяться в ней.

Кремнезем может вступать во взаимодействие не только с CaO , но и с другими окислами — Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO . Однако осуществление этих реакций, вследствие незначительного содержания указанных окислов по

сравнению с CaO, вряд ли возможно, поэтому их обычно не учитывают.

Силикаты кальция, образующиеся в процессе обжига, представляют собой безвозвратные потери обожженной извести.

Реакции CaO с Fe₂O₃ и Al₂O₃. Окислы железа и алюминия также являются неперенными спутниками карбонатных пород. Окраска природных карбонатов часто обусловлена наличием окиси железа.

В системе CaO — Fe₂O₃ известны монокальциевый и двухкальциевый ферриты: CaO·Fe₂O₃ (t_{пл} = 1225—1250 °C) и 2CaO·Fe₂O₃ (t_{пл} = 1300—1325 °C).

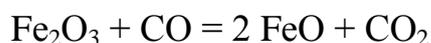
Реакция в этой системе протекает уже при 800÷900 °C. Ферриты кальция плавятся при сравнительно низких температурах и вызывают снижение температуры плавления соответствующих систем.

При этом, очевидно, снижается и вязкость жидкой фазы, которая определяет способность «обволакивать» зерна извести [48].

Насколько велико влияние окиси железа на снижение температуры образования жидкой фазы, видно из того, что при производстве цемента Fe₂O₃ применяют в качестве минерализующей добавки.

Огромное влияние оказывает окись железа и на стойкость футеровки. Известно, что при высоких температурах шамот не обладает стойкостью к окислам железа. Стойким огнеупором в этом случае оказывается магнезит (MgO). Окись железа образует с MgO магнезиоферрит MgO·Fe₂O₃, который, в свою очередь, входит в твердый раствор с MgO. Магнезиоферрит и твердый раствор высокоогнеупорные. Плавление не начинается до тех пор, пока содержание Fe₂O₃ не превысит 70%.

Некоторые авторы [50] полагают, что окись углерода, которая всегда присутствует в газе, в зоне обжига может восстанавливать окись железа в закись железа по реакции



Закись железа способна образовывать чрезвычайно легкоплавкие

соединения, как, например, файялит $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} = 1065 \text{ }^\circ\text{C}$). Это позволяет предположить, что в процессе обжига закись железа может иметь еще большее значение, чем окись.

Глинозем, по данным различных авторов, вступает в реакцию с CaO в интервале температур $500 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Реакция образования алюминатов идет с большой скоростью при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, причем сначала образуется моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. По мере дальнейшего повышения температуры соединение насыщается окисью кальция и образуется $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Трехкальциевый алюминат обладает исключительно способностью переводить известь в малоактивную форму.

Трехкальциевый алюминат с ферритом кальция образует браунмиллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{пл}} = 1380 \text{ }^\circ\text{C}$). Соединения этого типа и составляют основную массу жидкой фазы. В расплавившихся алюминатах и ферритах кальция растворяются затем MgO и CaO , а также силикаты кальция. После образования жидкой фазы реакция между CaO и SiO_2 идет более полно [48].

Таким образом, соединения CaO с окислами железа и алюминия наиболее легкоплавки и образуют первые порции жидкой фазы. Следовательно, можно сделать вывод, что окислы железа и алюминия играют более важную роль при оплавлении извести, чем кремнезем.

Влияние CaSO_4 . Небольшое количество сульфата всегда присутствует в карбонатных породах. Содержание сульфата в извести может излечиваться за счет образования его в процессе обжига при использовании сернистых углей. Некоторое количество сульфата, как и других примесей, попадает в известь с золой топлива.

Сернистый ангидрид поглощается известью значительно быстрее, чем CO_2 и при более низких температурах ($400 \text{ }^\circ\text{C}$). До $550 \text{ }^\circ\text{C}$ реакция протекает с образованием сульфита кальция, а при более высоких температурах образуются сульфид и сульфат:



Детальное изучение термической диссоциации гипса [51] показало, что разложение начинается при 1100°C и в интервале 1100 ÷ 1400 °C протекает с небольшой скоростью из-за образования весьма вязкой жидкой фазы. Выше 1400 °C разложение идет быстро.

Основное влияние примеси сульфата на процесс обжига извести заключается в понижении температуры образования жидкой фазы. Гипс, как и окись железа, является добавкой, обеспечивающей более легкую спекаемость портландцементного клинкера [48].

Наличие примеси сульфата кальция влияет также и на процесс гидратации извести, сильно замедляя его.

Влияние MgCO_3 . При диссоциации природных карбонатов кальция происходит разложение и MgCO_3 . Карбонат магния всегда присутствует в природных карбонатах кальция. В зависимости от его содержания различают известняки чистые, доломитизированные (12÷21%) и магнезиальные (выше 21% MgCO_3).

Разложение доломитизированных известняков идет в две стадии [7, 52-53]. Вначале разлагается MgCO_3 , затем CaCO_3 . Температура разложения MgCO_3 , по данным различных авторов, колеблется от 402 °C (по Марку и Симеку) до 756 °C (по Митчеллу). Такой широкий диапазон температур разложения объясняют различной структурой MgCO_3 в природных карбонатах.

Так как обжиг CaCO_3 идет при значительно более высоких температурах, чем обжиг MgCO_3 , то получающийся MgO теряет в значительной степени свою активность при нагревании до температуры разложения CaCO_3 .

Окись магния из-за наличия избытка CaO не вступает во взаимодействие с другими примесями. Многие исследователи указывают, что MgO даже в расплаве находится, как правило, в свободном состоянии. Окись

магния заметно понижает температуру плавления жидкой фазы и сама способна растворяться в расплаве в значительном количестве [54].

Таким образом, присутствующий в извести $MgCO_3$ не просто балласт, как утверждают некоторые авторы [55-56], а вредная примесь, способствующая образованию жидкой фазы.

Влияние водяных паров. Присутствие водяных паров оказывает влияние на процесс диссоциации $CaCO_3$, если последний протекает при низких температурах окружающей среды. Каталитическое действие водяного пара особенно резко выражено при $650\div 750$ °С. Это действие объясняется [48] тем, что водяной пар адсорбируется на поверхности реагирующих кристаллов, нарушая устойчивость этих частей решетки и облегчая выход колеблющихся ионов за ее пределы.

При высоких температурах обжига (1000 °С и выше), которые обычно наблюдаются в промышленных печах, присутствие водяного пара не оказывает каталитического действия на процесс диссоциации. Он, по-видимому, подобно другим инертным газам, диффундирует в зону разложения куска и понижает парциальное давление двуокиси углерода. Это подтверждается наблюдениями [18] за изменением давления внутри испытываемых образцов (цилиндры диаметром 85 мм и высотой 250 мм) через вмонтированную в ядро герметическую трубку с термопарой. Особенно удачные результаты были получены в опытах с мелом.

При замене двуокиси углерода азотом наступал неожиданный и сравнительно высокий подъем давления, который через некоторое время прекращался. Затем давление падало, но оставалось несколько более высоким, чем в атмосфере CO_2 . Если в печь снова подавали CO_2 то столь же быстро в куске создавалось разрежение. Те же явления наблюдались в случае применения вместо азота водяного пара. Было замечено, что кривая давления в присутствии посторонних газов лежит выше, чем при чистой двуокиси углерода.

Автор объясняет изменение давления внутри куска следующим образом. При подаче инертного газа скорость диффузии его внутрь куска превосходит скорость обратной диффузии двуокиси углерода и в куске возникает повышенное давление. Аналогично объясняется возникновение разрежения внутри куска при замене в окружающей среде инертного газа на чистую двуокись углерода.

Влияние вторичной карбонизации. Взаимодействие окиси кальция с двуокисью углерода начинается при 350 °С и ускоряется при повышении температуры. Значительная скорость достигается при 600 °С и выше. Исследование [57] показало, что рекарбонизация протекает при комнатной температуре не только во влажном, но и в абсолютно сухом CO_2 . Водяные пары ускоряют рекарбонизацию при температуре ниже температуры разложения гидрата окиси кальция и незначительно замедляют ее выше этой температуры.

Скорость реакции карбонизации и полнота ее зависят также от качества извести и степени ее измельчения.

В том случае, когда окись кальция в известковой печи находится в атмосфере, содержащей CO_2 , при 600÷800 °С может протекать реакция вторичной карбонизации. При этом куски извести покрываются плотной коркой CaCO_3 .

Заключение по литературному обзору.

Анализ научной литературы показывает, что имеется определенный материал по совершенствованию технологии получения кальцинированной соды аммиачным способом с использованием печного газа различной концентрации по диоксиду углерода. В данных разработках печной газ получается обжигом карбонатного сырья за счет сгорания кокса и поэтому концентрация диоксида углерода составляет не менее 32÷40%.

В технологии на УП Кунградский содовый завод обжиг известняка осуществляется за счет сжигания природного газа и поэтому получается

низкоконцентрированный печной газ с содержанием диоксида углерода не более 25-27%. Имеется разработка по использованию такого низкоконцентрированного печного газа обогащением за счет частичной адсорбции и десорбции диоксида углерода твердыми адсорбентами. Опыт работы УП Кунградский содовый завод показал, что узел обогащения печного газа по ряду причин работает неудовлетворительно и мощность предприятия не превышала 30% от проектной.

В литературе отсутствуют разработки по непосредственному использованию низкоконцентрированного печного газа (25÷27% CO₂) для производства кальцинированной соды, за счет подбора технологического режима и изменения подачи печного газа в карбонизационную колонну.

При использовании низкоконцентрированного печного газа не рассмотрено влияние технологических параметров на процесс карбонизации аммонизированного рассола и выдувания аммиака из карбонизационных колонн. Целью исследования является усовершенствование теплотехнического режима обжига известняка природным газом для повышения концентрации диоксида углерода в обжиговом газе и снижения энергетических затрат и разработать принципиальную технологическую схему получения кальцинированной соды с применением низкоконцентрированного печного газа.

ГЛАВА II. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И АНАЛИЗОВ.

2.1. Характеристика сырья для производства кальцинированной соды.

В настоящее время практически все проектируемые, строящиеся и построенные содовые заводы во многих странах мира, кроме США, Кении и частично Мексики, и обладающие месторождениями природной соды, используют именно аммиачный способ.

В качестве базы хлорнатриевого сырья приняты запасы [1] соли месторождения Барсакельмес, расположенного в 30 км от Кунградского содового завода.

В качестве карбонатного сырья при выполнении ТЭО Кунградского содового завода в соответствии с утвержденным заданием 7 февраля 1997 г и выполненным базовым проектом были приняты запасы Джамансайского месторождения известняков, расположенного в южных отрогах центральной части гор Султануиздаг со строительством вблизи месторождения известняка дробильно – сортировочной фабрики (ДСФ). Данные и параметры известняка Джамансайского карьера приведены в Таблице 2.1.2.

Учитывая поручение Кабинета Министров Республики Узбекистан по поиску резервов для сокращения затрат на строительство Кунградского содового завода решено использовать существующий Шейхджелинский дробильно – сортировочный завод (ДСЗ), предназначенный для выпуска щебня в объеме 1100 тыс.м³/год [2].

Запасы минеральных солей а твердой фазе месторождения Барсакельмес для производства соды кальцинированной, соли поваренной пищевой, кормовой и технической приведены в табл. 2.1.1.

Таблица 2.1.1.

**Запасы и среднее качество самосадочной соли по блокам
месторождения Барсакельмес**

Всего		В том числе, для производства кальцинированной соды. Выварочной и пищевой соли 1 сорта								Предельное содержание по выработке (пробе) в % масс. (протокол 14кг от 28.09.93г)
Запасы солей тыс.т	Содержание NaCl, %	Выход солей, %	Запасы солей тыс.т.	Массовая доля компонентов, %						
				NaCl	н.о	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁻	K ⁺	
12933	97,07	98,3	12713	97,23	1,61	0,36	0,11	0,15	0,01	NaCl не менее 90,0 н.н., не более 7,0 SO ₄ - ион не более 2,2 Mg – ион не более 0,25 Ca – ион не более 0,5
17640	94,96	79,2	13971	96,76	2,09	0,38	0,09	0,14	0,01	
8836	97,55	100	8836	97,55	1,29	0,35	0,10	0,17	0,01	
91644	96,37	93,5	85687	96,97	1,80	0,41	0,14	0,13	0,01	
1311053	96,32	92,5	121202	97,02	1,70	0,38	0,11	0,015	0,01	

Усредненные составы известняка Джамансойского карьера и Западно – Джамансойского месторождения были приняты в соответствии с материалами [3,4].

Природного газа содержит: 92,45% CH₄; 3,57% C₂H₆; 0,88% C₃H₈; 0,35% C₄H₁₀; 0,10% C₅H₁₂; 0,03% C₆H₁₄;

Для получения бикарбоната натрия в качестве сырья используются газы с содержанием CO₂ из отделения обжига известняка и компрессии следующего состава; (%):

CO₂ ≈ 25,98;

H₂O ≈ 7,5;

O₂ ≈ 3,7;

N₂ ≈ 62,91.

Газообразный аммиак из сети завода следующего состава, %:

N H₃ ≈ 99,6;

Массовая доля воды (остаток после испарения) 0,2-0,4;

Массовая концентрация масла, мг/дм³, не боле 8;

Массовая концентрация железа мг/дм³, не боле 2;

Кальцинированная сода или углекислый натрий, (Na_2CO_3) представляет собой кристаллический порошок белого цвета. Молекулярный вес 105,99
Температура плавления - 851 °С.

Объемный вес зависит от величины кристаллов и составляет 0,5÷0,57 кг/л.

Таблица 2.1.2.

Состав известняка Джамансайского месторождение

Химическая формула	Состав в %	
	Джамансайский карьер известняка КСЗ	Западно-Джамансайское месторождения Караузьякского района
CaCO_3	95,6	93,45
CaO	54,79	52,50
MgO	0,72	0,46
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,35	3,10
Fe_2O_3	0,09	0,08
SO_3	0,07	Следы
$\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$	0,14	0,10
TiO_2	0,012	следы
P_2O_5	0,02	Не приведено
Прочие	43,87	43,50
Mn	0,01	Не приведено
H_2O	0,20	Не приведено
CO_2	Не приведено	43,00

Кальцинированная сода хорошо растворяется в воде, причем с повышением температуры растворимость увеличивается (в 100г воды при 0°С растворяется 6,80г. Na_2CO_3 , при 100 °С – 44,5г.) Водные растворы соды обладают сильно щелочными свойствами.

При действии кислот на соду образуется натриевая соль соответствующей кислоты. Кальцинированная соды способна поглощать из воздуха пары воды и CO_2 , превращаясь в бикарбонат. Это следует учитывать при хранении соды.

Углекислый газ, применяемый в производстве бикарбоната натрия, получают из углекислого кальция CaCO_3 .

С этой целью в известкового - обжигательных печах шахтного типа обжигают мел или известняк (карбонатное сырье). В процессе обжига, который проводится при температуре выше 850 °С, CaCO₃ разлагается на CaO и CO₂.

CO₂ – газ без цвета и запаха. Молекулярной вес 44,01. плотность при 0 °С и 760 мм. рт. ст. – 1,977г/л.

После обжига карбонатного сырья содержание CO₂ в газе, используемом в производстве бикарбоната натрия, следует поддерживать в пределах 38-40 объемны %. Концентрация кислорода не должна превышать 1,2 объемных %, а окиси углерода – 0,5 объемных %.

При применении газа, содержащего меньшее количество CO₂ снижается производительность карбонизационной колонны и замедляется процесс образования бикарбоната натрия (карбонизация). Использование для карбонизации более концентрированного углекислого газа, получаемого в содовых печах при производстве кальцинированной соды и в декарбонизаторе, не представляется возможным, так как в газе содержится примесь аммиака, загрязняющая готовый продукт.

Повышенная концентрация кислорода в газе нежелательна вследствие интенсификации окислительных процессов и получения продукта, не соответствующего ГОСТу.

Для получения углекислого газа, удовлетворяющего производственным требованиям, необходимо применять топливо для обжига карбонатного сырья, содержащее минимальное количество золы и летучих веществ, загрязняющих готовый продукт. Кроме того, газ должен подвергаться очистке от увлеченных им пыли и смолистых веществ в специальных промывных аппаратах электрофильтрах.

Готовым продуктом процесса дистилляции маточного раствора, абсорбции аммиака очищенным рассолом хлористого натрия карбонизации аммонизированного рассола и фильтрации полученной суспензии является

бикарбонат натрия – промежуточный продукт производства кальцинированной соды.

Химическая формула: NaHCO_3

Влажный технический бикарбонат имеет следующий химический состав (в % масс):

Хлористый натрий (NaCl).....	0,2;
Вода (H_2O) не более.....	18,0;
Бикарбонат натрия (NaHCO_3).....	78,19;
Карбонат натрия (Na_2CO_3).....	0,50;
Бикарбонат аммония (NH_4HCO_3).....	3,98;

Температура получаемого бикарбоната натрия 32°C

Плотность влажного технического бикарбоната натрия 750кг/м^3

Содержание воды и хлористого натрия в техническом бикарбонате натрия меняется в зависимости от формы и размеров (качества) его кристаллов.

Бикарбонат натрия хорошего качества (влажность $14\div 18\%$) легко отмывается от маточной жидкости и имеет кристаллы правильной бочкообразной формы со средним размером $80\div 90$ микрон.

2.2. Методы проведения анализов и исследований.

Кроме рассола, для получения соды аммиачным методом необходим известняк или мел. В меле (известняке) определяются влажность, SiO_2 и не растворимые в NaCl примеси, полуторные окислы R_2O_3 (сумма $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), CaCO_3 и MgCO_3 .

Определение влажности. Влажность продукта определяется по уменьшению его веса при просушивании при $t=105^\circ\text{C}$.

Ход анализа. Для определения влаги в стеклянный бюкс берут на аналитических весах навеску тонкоизмельченного мела (2-3 г) и помещают ее в сушильный шкаф при $105-110^\circ\text{C}$ на 2-3ч. О полном удалении влаги судят по постоянству веса двух последовательных взвешиваний высушенной пробы.

Расчет. Влажность продукта (W) рассчитывается из соотношения

$$\% W = \frac{b_1 - b_2}{b} 100 ,$$

где b_1 -вес бюкса с навеской до высушивания, г; b_2 -вес бюкса с навеской после высушивания, г; b -навеска, г.

Определение SiO_2 и нерастворимого остатка. Навеска мела обрабатывается концентрированной соляной кислотой плотностью 1, (SiO_2 в соляной кислоте не растворяется).

Реактивы:

Соляная кислота, концентрированная, полностью 1,19

Соляная кислота, разведенная в отношении 1 : 1 по объему.

Ход анализа. 1 г сухого мела переносят количественно в фарфоровую чашку и добавляют к пробе, покрыв предварительно чашечку часовым стеклом, 10-15 мл концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19. Часовое стекло после окончания реакции обмывают дистиллированной водой, после чего фарфоровую чашечку ставят на песчаную баню для

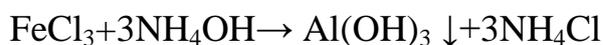
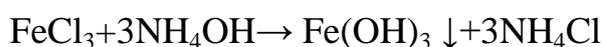
выпаривания раствора досуха. В охлажденную чашечку в осадок добавляют 5-7 мл концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19. После растворения осадка раствор вновь выпаривают досуха на песчаной бане. К осадку добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, разведенной водой в отношении 1:1 и 25-30 мл горячей дистиллированной воды и чашечку помещают на водяную баню на 2-3 ч. Раствор затем фильтруется через безвольный фильтр в стеклянный стакан емкостью 250мл. Промывка осадка на фильтре производится горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Фильтр вместе с осадком переносят в тигель, осторожно сжигают в муфельной печи и затем прокаливают при температуре 600-800⁰С до постоянного веса.

Расчет. Суммарное содержание в меле SiO₂ и нерастворимого остатка (x) рассчитывается из уравнения

$$\% x = \frac{b_1 - b_2}{b} 100 ,$$

где b₁-вес тигля с осадком, г; b₂-вес пустого тигля, г; b-навеска, сухого мела, г.

Определение суммы полуторных окислов. Полуторные окислы осаждают аммиаком в присутствии хлористого аммония согласно реакциям:



Отфильтрованный осадок сжигается и прокаливается для перевода гидроокисей в форму R₂O₃.

Реактивы:

Азотная кислота, концентрированная, плотность 1,64 г/см³

Аммиак, 10%-ный водный раствор.

Ход анализа. Для определения R₂O₃ фильтрат, оставшийся после определения SiO₂ и нерастворимых примесей выпаривается на водяной бане

до объема порядка 100-150мл. после чего к нему добавляют несколько капель концентрированной HNO_3 плотностью 1,64. Раствор доводится до кипения и ему осторожно добавляется 10%-ный раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака. Образовавшийся осадок отфильтровывается через беззольный фильтр и промывается горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлор-ион. Фильтр с осадком переносится в тигель, осторожно сжигается и прокаливается в муфельной печи

Расчет содержания R_2O_3 рассчитывается из уравнения

$$\% \text{R}_2\text{O}_3 = \frac{b_1 - b}{b} \cdot 100 ,$$

где b_1 - вес прокаленного тигля с осадком, г; b_2 -вес пустого тигля, г; b - навеска сухого мела, г.

Определение содержания Ca^{2+} (CaCO_3). Ca^{2+} определяется в фильтрате после отделения R_2O_3 титрованием раствора трилоном Б.

Ход анализа. Фильтрат после отделения R_2O_3 количественно переносят в мерную колбу емкостью 250мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Из мерной колбы отбирают 25мл раствора в коническую колбу, добавляют к нему 50-100 мл дистиллированной воды, 5-10 мл 1 н. NaOH для создания щелочной реакции, 5÷6 капель индикатора мурексида и титруют 0,05-0,1 н. раствором трилона Б до перехода розовой окраски в сиреневую.

Расчет. Содержание Ca^{2+} в пересчете на CaCO_3 рассчитывают по формуле

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{VKH \cdot 250 \cdot \text{Э}_{\text{CaCO}_3}}{b \cdot 25 \cdot 1000} \cdot 100 ,$$

где V – количество трилона Б, пошедшее на титрование пробы, мл; H – нормальность раствора трилона Б; K - поправочный коэффициент к нормальности трилона Б; b – навеска сухого мела, г; Э_{CaCO_3} - вес 1 г-экв CaCO_3 ($\text{Э}_{\text{CaCO}_3} = 50,04$).

Определение содержания Mg^{2+} ($MgCO_3$).

Ход анализа. Mg^{2+} определяется в фильтрате после отделения R_2O_3 титрованием раствора трилоном Б с индикатором хром темно-синий получают суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. Титруя параллельную пробу трилоном Б с мурексидом, получают содержание в растворе ионов Ca^{2+} .

Расчет. Расчет содержания $MgCO_3$ проводится по формуле

$$\% MgCO_3 = \frac{(V_1 - V_2) KH \cdot 250 \cdot \mathcal{E}_{CaCO_3}}{b \cdot 25 \cdot 1000} \cdot 100 ,$$

где V_1 – количество трилона Б, пошедшего на титрование пробы с индикатором хром темно-синий, мл; V_2 – количество трилона Б, пошедшего на титрование пробы с индикатором мурексидом, мл; Н – нормальность раствора трилона Б; К – поправочный коэффициент к нормальности трилона Б; \mathcal{E}_{CaCO_3} - вес 1 г-эquiv $MgCO_3$ ($\mathcal{E}_{MgCO_3} = 42.16$); b – навеска сухого мела, г;

Место отбора пробы вершина каждой печи обжига известняка.

Объекты анализа двуокисный углерод, кислород, моноокисный углерод, газовый азот, двуокись серы и вода.

Анализ измерение двуокиси углерод.

Принцип применяет раствор гидроокиси натрия для поглощения двуокиси углерода в печном газе, по проценту уменьшения газового объема вычисляет содержание двуокиси углерода .

Порядок измерения. Повешает жидкостную поверхность поглотительного раствора во всех поглотительных бутылках аустенитного газового анализатора до шкалы, вплотную закрывает клапан и обеспечит отсутствие протечки газа.

Соединять печной газ после удаления от пыли с входной трубой аустенитного газового анализатора. Открывать двухходовые и трёхходовые клапаны, нормальную бутылку соединять с вакуумом, непрерывно всасывать

печной газ, через определенное время закрывать клапан входящего газа. Прерывает вакуум, повышает поверхность жидкости нормальной бутылки до уровня жидкости в мерной газовой трубе, в это время объем газа должен больше 100, потом открывает клапан выпуска газа, чтобы газ медленно выпускался, одновременно продолжает повышать нормальную бутылку, чтобы поверхность жидкостей в бутылке достигла уровня 100 мерной газовой трубы, закрывает клапан выпуска газа, открывает двухходовой клапан по поглотительной бутылку, CO_2 потом повышает нормальную бутылку газ полностью в CO_2 поглотительную бутылку, потом понижает нормальную бутылку, чтобы газ возвращался в мерную газовую бутылку, при этом обратить внимание на то, что поглотительная жидкость не должна проходить двухходовой клапан, и так повторно погашается газ до тех пор, пока объем газа больше не изменяется (обычно $8 \div 10$ раз). Понижает нормальную бутылку, чтобы уровень жидкости поднялся в исходное положение. Закрывает двухходовой клапан, поднимает нормальную бутылку, чтобы поверхность жидкости в бутылке находилась снова в одном и том же уровне с поверхностью жидкости мерной газовой трубы, записать объем газа V_1 в данное время и сохранить остаточный газ для измерения O_2 и CO .

Вычисление

$$\text{CO}_2\% = 100 - V,$$

ГДЕ: V_1 : объем остаточного газа после поглощения CO_2

Внимание

- Газ поглощать сначала CO_2 потом поглощает другие составы нельзя самовольно перевернуть их последовательность.
- Применяет 35% NaOH и 50% KOH в качестве поглотительной жидкости CO_2 1 объем этого раствора может поглощать 40 объем CO_2 . Лучше использовать KOH , потому что NaOH и CO_2 образует NaCO_2 , при насыщении NaCO_3 легко кристаллизуется и выделяется, особенно зимой.

В стороне поглотительной бутылки, которая контактируется с воздухом, лучше всего добавить несколько жидкого парафина во избежание поглощения двуокиси углерода в воздухе, что понижает концентрацию.

Измерение кислорода.

Принцип пирогалловая кислота также называется фталевым фенолом $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, после реакции его щелочного раствора с кислородом образует гексооксинатрийдифинил.

Порядок измерения. Открывает двухходовой клапан кислород - поглотительной бутылки, вдавит полностью остаточный газ после измерения CO_2 , согласно процессу анализу CO_2 проводит операции до тех пор, пока объем остаточного газа больше не изменяется. Повышает кислород - поглотительную жидкость до исходного положения, закрывает двухходовой клапан, потом уравнивает жидкостную поверхность нормальной бутылки с жидкостной поверхностью мерной газовой трубы и записывает этот объем остаточного газа.

Вычисление:
$$\text{O}_2\% = V_1 - V_2$$

Где: V_2 объем остаточного газа после поглощения двуокиси углерода и кислорода.

Внимание

- Щелочной раствор пирогалловой кислоты снижает скорость поглощения кислорода по мере снижения температуры, при $15\sim 20^\circ\text{C}$ 1 объем раствор почти может поглощать 8 объем кислорода, но при 0°C почти остановить поглощение, поэтому лучше всего держать температуры более 15°C .
- Щелочной раствор пирогалловой кислоты и может поглотить CO_2 , поэтому до поглощения кислорода необходимо поглощать полностью CO_2 , иначе легко вызывает погрешность содержания кислорода.
- Во избежание поглощения CO_2 и кислорода в воздухе и снижение эффективности препаратов, другая сторона кислород - поглотительной

бутылки лучше всего покрывается слоем жидкого парафина во избежание контакта с воздухом.

Измерение монооксида углерода.

Принцип применяет аммиачный медистый хлорид в качестве поглотителя CO.

Порядок измерения открывает CO поглотительную бутылку и проводится операция согласно процессу анализа CO₂ до тех пор, пока объем остаточного газа больше не изменяется. Повышая CO - поглотительную жидкость до исходного положения, закрывает двухходовой клапан, потом уравнивает жидкостную поверхность нормальной бутылки с жидкостной поверхностью мерной газовой трубы, и записывает этот объем остаточного газа V₃.

Вычисление $CO\% = V_2 - V_3$.

где: V₃: объём остаточного газа после поглощения двуоксида углерода, кислорода и монооксида углерода.

Внимание

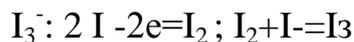
- 1 объем раствора аммиачного медистого хлорида может поглощать 16 объем CO, но соединение аммиачного медистого хлорида с CO не устойчиво, при повышении температуры оно разлагает и выделяет CO, при вибрации раствора аммиачного медистого хлорида, поглощенного большое количество CO, также выделяется CO поэтому в растворе аммиачного медистого хлорида часто добавляет спиральную медную проволоку или бронзовую плитки, чтобы увеличить его устойчивость. Аммиачный медистый хлорид также может поглощать CO₂ и O₂, поэтому последовательность поглощения нельзя перевернуть.

Измерение двуоксида серы.

Принцип углеродное водородное соединение встречается с газом, содержащим кислород, и может сгореть и образует двуокись углерода и воду,

в том числе большинство микроорганической серы образует двуокисную серу.

Пара платиновой проволоки как электрод вставлена в раствор йодного калия, окисленный уксусной кислотой, питать электрод электропитанием, на аноде возникает йод и образует



Когда поток, содержащий двуокисную серу, входит в раствор, двуокисная сера реагирует на $I_3^- + SO_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$

В растворе снижается концентрация I_3^- . Вставляя электродную пару платина-каломель в раствор, при этом платиновый электрод как показательный электрод, каломель-электрод как сравнительный электрод, разность потенциалов между платиновым электродом и раствором имеет положительную пропорцию с концентрацией I_3^- в растворе. Из-за реакции двуокисной серы с I_3^- , концентрация I_3^- жухется, что вызывает понижение потенциала измерительного электрод, в это время вновь питать током электрод электролиза. При равенстве I_3^- , возникаемого электролизом и I_3^- , затраченного двуокисной серой, концентрация I_3^- в растворе восстанавливается, и потенциал измерительного электрода также возвращается в прежнее положение.

По закону электролиза знаем, что при величине электричества электролиза $2 \cdot 96500$ кулон возникает 1 моль йода, и проводится полная реакция с 1 моль йода, и проводится полная реакция с 1 моль двуокисной серой, что эквивалентно титрованию серы 32г, то есть на титрование 1 миллимикrogramм серы затрачивается электричество электролиза 6,03 микрокулон, поэтому можно показать содержание серы в первоначальной испытательной пробе (миллимикrogramм) с помощью величины электричества электролиза. (2) Приготовление реагента.

а. 10% раствор уксусной кислоты.

Извлекает 25 мл уксусную кислоту аналитической чистоты, положит в 250 мл объемную колбу, разбавляет дистиллированной водой до шкалы.

б. раствора электролиза.

Точно взвешивает 0,5г йод калия аналитической чистоты, положит в 1000 мл коричневую объемную колбу, прибавляет немного дистиллированной воды, прибавляет 10 % раствор уксусной кислоты 4 мл пипеткой, разбавляет дистиллированной водой до шкалы и взболтает. Если температура в помещении выше 25°C, следует хранить в ледяной ванне.

ГЛАВА III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЖИГА ИЗВЕСТНЯКА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ.

3.1. Основные проблемы технологии Кунградского содового завода.

УП Кунградский содовый завод является единственным по производству кальцинированной соды на территории Центральной Азии. На рисунок.3.1.1. приведена в обобщенном виде существующая технологическая схема производства кальцинированной соды на УП Кунградский содовый завод.

Поваренная соль из месторождения Барсакельмес растворяется водой в специальных емкостях для получения сырого рассола. Полученный сырой рассол очищается от ионов кальция и магния соответственно раствором соды, который готовится из продукционной соды, и слабым известковым молоком, поступающим из отделения гашения извести. Крепкое известковое молоко разбавляется рассолом и подается на очистку сырого рассола. Содовый раствор для очистки сырого рассола готовится растворением продукционной кальцинированной соды в рассоле. Небольшая часть очищенного рассола также подается в промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ) и далее в сборник растворов для дальнейшей подачи на процесс абсорбции. Некоторое количество очищенного рассола подается в промыватель газа колонн (ПГКЛ) и далее в сборник промывных растворов. Основная часть очищенного рассола направляется в промыватель газов абсорбции (ПГАБ), а затем в сборник промывных растворов. Газы после ПГАБ смешиваются с потоком газа, идущим с отделения кальцинации. Все промывные растворы из сборника поступают на абсорбцию (АБ), куда поступает аммиак из станции жидкого аммиака и газы отделения дистилляции, содержащие в основном аммиак и некоторое количество диоксида углерода.

известковых печей, который концентрируется в адсорбционных колоннах (PSA). После предварительной карбонизации суспензия подается в рабочие колонны, где для карбонизации рассола используются газ известковых печей (после PSA) и концентрированный диоксид углерода из отделения кальцинации после скруббера. Отходящие газы из колонны предварительной карбонизации (КЛПК) и рабочих колонн (КЛ) промываются очищенным рассолом в промывателе газа колонн (ПГКЛ).

Суспензия, полученная в результате карбонизации аммонизированного рассола, для разделения твердой (NaHCO_3) и жидкой фаз (NH_4Cl) фильтруется на барабанном вакуум-фильтре. Для промывки осадка используется промывная жидкость после скруббера отделения кальцинации. Воздух из фильтров направляется в промыватель воздуха фильтров (ПВФЛ), где осуществляется улавливание диоксида углерода и аммиака очищенным рассолом.

Твердый осадок бикарбоната натрия после фильтрации обжигается в содовой печи (СП), где получается готовый продукт - кальцинированная сода и концентрированный газ-диоксид углерода. Кальцинированная сода направляется на склад готовой продукции, а часть её идет на растворение для приготовления содового раствора, используемого для очистки сырого рассола. Газы СП проходят промыватель газа содовых печей (ПГСП), где из них улавливаются частицы соды, из газа и направляются в СП. После этого газ в конденсаторе содовой печи (КСП) конденсирует из себя водяные пары и направляется в нижнюю часть конденсатора дистилляции (КДС) в дистиллере слабой жидкости. Одна часть жидкой фазы из КСП идет на промывку в ПГСП, а газовая фаза поступает в скруббер, где идет промывка водой. Промывная вода из скруббера перекачивается на фильтр для промывки. Газ после скруббера, представляющий собой концентрированный диоксид углерода, подается на процесс карбонизации в рабочие карбонизационные колонны.

Диоксид углерода и аммиак, необходимые для производства кальцинированной соды, получают в отделениях обжига известняка и дистилляции. Для поставки в отделение дистилляции известкового молока имеется отделение гашения извести.

В известковой печи (ИП) происходит обжиг природного известняка месторождения Джамансай с получением извести и диоксида углерода. Температура обжига (1000-1100°С) достигается за счет сжигания природного газа. Газ после промывки концентрируется, проходя через адсорберы (PSA) и далее компрессорами подается в колонну предварительной карбонизации (КЛПК) и среднюю часть рабочих колонн карбонизации. Известь, выходящая из известковой печи, гасится водой в гасителе с получением известкового молока, основная часть которого направляется в смеситель (СМ) отделения дистилляции, а остальная часть используется для очистки рассола.

В отделении дистилляции фильтровая жидкость после фильтра (ФЛ) направляется в холодильник газов дистилляции (ХГДС). Здесь происходит охлаждение газов дистилляции и нагрев фильтровой жидкости. Газы после ХГДС поступают в КДС. Образующиеся в КДС газы идут в отделение абсорбции, а жидкость подвергается дистилляции в дистиллере слабой жидкости (ДСЖ). Образующиеся в ДСЖ газы присоединяются к потоку газов дистилляции, идущих в холодильник газов дистилляции (ХГДС). Жидкая фаза после ДСЖ используется для гашения извести и промывки скруббера газов содовой печи.

Из фильтра жидкость поступает в теплообменник газов дистилляции, где в газовую фазу в результате разложения углеаммонийных солей выделяются аммиак и диоксид углерода, которые поступают в ХГДС. После теплообменника газов дистилляции (ТДС) фильтровая жидкость взаимодействует с известковым молоком, поступающим из гасителя извести, с выделением в газовую фазу аммиака из хлорида аммония. В дистиллере (ДС) и испарителе (ИС) происходит дальнейшая отгонка аммиака и диоксида

углерода в газовую фазу. Из нижней части дистиляционной колонны выходит дистиллерная жидкость, являющаяся отходом производства кальцинированной соды, и направляемая в специальные шламонакопители [58]. В период освоения Кунградского содового завода возник ряд проблем, связанных с подготовкой сырья и переработкой отходов производства.

Добыча поваренной соли осуществляется открытым способом из месторождения Барсакельмес, представляющим собой большое озеро, на середину которого заезжают самосвалы, куда экскаватором загружается соль и транспортируется на 8 км.

Для более экономичной добычи соли можно будет на краю озера вырыть траншею, куда будет стекать насыщенный солевой раствор и после его естественного испарения образуется твердая соль, транспортируемая в производство на значительно меньшее расстояние.

При добыче известняка мелкая фракция (40÷50%) не используется и выбрасывается в отвал. Это связано с тем, что при загрузке мелкой фракции известняка в печь увеличивается гидравлическое сопротивление, т.е. затрудняется проход топочных газов через слой известняка.

Использование мелкой фракции известняка значительно улучшит технико-экономические показатели рудника. Одним из путей решения данной проблемы может быть разработка или подбор обжиговой печи другой конструкции.

Анализ данных производства УП Кунградский содовый завод показал, что используется сырье высокого качества (поваренная соль и известняк), а продукт полностью отвечает требованиям ГОСТа. Однако производство имеет низкую производительность из-за поступления в отделение карбонизации низкоконцентрированного печного газа (25,8% CO₂) из отделения обжига известняка [59].

3.2. Исследование и анализа эффективной работы установки по обогащению печного газа.

Производство кальцинированной соды на УП Кунградский содовый завод имеет низкую производительность из-за поступления в отделение карбонизации низкоконцентрированного печного газа (25,8% CO_2) из отделения обжига известняка. Как показано [60], полезный расход тепла на разложение карбоната кальция зависит от типа и качества карбонатного сырья и топлива, соответственно удельный расход топлива будет наибольшим при обжиге мела с использованием в качестве топлива антрацита и наименьшим – кокса. Содержание CO_2 в печном газе наибольшее в последнем случае и концентрация достигает 39-40%. На УП КСЗ в качестве теплоносителя вместо кокса ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$) используется природный газ ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). В этом случае на 1 моль CO_2 образуется дополнительно 2 моля H_2O и поэтому концентрация печного газа не превышает 25-27%. Для эффективной работы отделения карбонизации производства кальцинированной соды необходимо получать в отделении обжига известняка газ с относительно высоким содержанием диоксида углерода.

В отличие от других заводов в УП КСЗ печной газ после пылеулавливания сразу не используется в производстве, а поступает для обогащения в установку PSA, где производится его адсорбция при колебаниях давления (рисунок.3.2.1.).

Установка PSA состоит из 4-х колонн адсорбции, включает по 2 газодувки и вакуумных насоса, а также буферные емкости. В каждый момент времени два адсорбера из 4-х работают в режиме адсорбции, два других работают в режиме регенерации. Установка работает под контролем программы компьютера.

Из газа известково-обжигательных печей, поступающего из отделения обжига с содержанием 25,8% CO₂, посредством использования избирательных адсорбционных свойств адсорбентов и вакуума получается газ с содержанием 60% CO₂, который смешивается с необработанным газом из печей обжига.

Для этого газ известково-обжигательных печей на установке PSA делится на два потока. Один поток газодувкой сырьевого газа подается снизу в адсорбционные колонны для получения газа с содержанием 60% CO₂. Второй поток необработанного газа другой газодувкой подается в буферную емкость, где смешивается с газом из адсорбционных колонн, извлеченным при помощи вакуумирования. При этом получается производственный газ с содержанием 40% CO₂, который поступает на компрессию. Нами были сняты показания приборов ЦПУ по расходу печного газа перед подачей в абсорберы и после резервуара. Перед подачей в компрессию концентрация газов определялась в центральной заводской лаборатории. Анализ данных показал, что в среднем получается 13000 нм³/ч печного газа с концентрацией 25,2 % CO₂. В пересчете на 100% количество CO₂ в нормальных условиях будет составлять $13000 \cdot 0,252 = 3276$ нм³/час. Несмотря на то, что мощность газодувки (С701) рассчитана на подачу 14728 нм³/час печного газа, фактически подается в среднем 8400 нм³/час печного газа, что в пересчете на 100%-ное количество CO₂ будет $8400 \cdot 0,252 = 2117$ нм³/ч. После резервуара (поз. F702), где смешивается газ после адсорберов и обжиговой печи, для получения газа с концентрацией 35-40% CO₂ выходит 5100 нм³/ч газа с концентрацией 35% CO₂, что в пересчете на 100%-ное количество CO₂ будет $5100 \cdot 0,35 = 1785$ нм³/час. Из этих данных видно, что даже без учета добавлений газа, поступающего непосредственно из обжиговой печи, потери по CO₂ составляют 45,52%.

Проведенный анализ позволяет прийти к выводу, что большие потери CO_2 происходят на узле адсорбции печного газа, вероятнее всего, из-за низкой степени адсорбции углекислого газа.

По нашему мнению, причинами снижения эффективности работы установки PSA является следующее:

1. Большой объем водяных паров, образующихся при сжигании природного газа в процессе разложения обжига известняка. По материальному балансу содержание водяных паров в печном газе до охлаждения в скрубберах составляет 14,50% (1860 кг/ч), а после конденсации части паров при охлаждении, его концентрация в газе снижается до 7,52% (890,8 кг/час).

Поэтому из-за недостаточного объема и ограниченной поглотительной способности алюмогеля в нижней части адсорбционных колонн, возможно, большие объемы водяных паров проскакивают в слой силикагеля и ограничивают её поглотительную способность по CO_2 , т.к. водяные пары также хорошо поглощаются силикагелем.

2. Не учтены проектировщиками возможности засорения адсорбентов пылью из печного газа.

По литературным данным содержание пыли в содовых заводах, регламентируется не более 10мг/м^3 [58,59]. Даже при таком содержании пыли в установку PSA на адсорбенты поступает пыли.

$$\text{- в час-} 17408 \text{ м}^3 \times 0,01\text{г/м}^3 = 174\text{г}$$

$$\text{- в сутки-} 0,174 \text{ г} \times 24 \text{ час} = 4,18 \text{ кг}$$

$$\text{- в месяц-} 4,18 \text{ кг} \times 30 \text{ дней} = 125,4 \text{ кг.}$$

Пыль извести, попадающая на адсорбенты, может забить поверхность адсорбентов и снижать поглотительную способность.

Для повышения эффективности использования слабого печного газа в производстве кальцинированной соды нами предлагается слабый газ подавать непосредственно в карбоколонну или синтезировать из него

кристаллы карбонатных солей аммония или их растворы, из которых дистилляцией возможно получить концентрированный углекислый газ. Исходя из этого, и на основании лабораторных исследований разработаны три варианта повышения эффективности использования слабого печного газа.

В первом варианте слабый печной газ с концентрацией диоксида углерода 25,89% с помощью двух компрессоров будет непосредственно подаваться в карбонизационную колонну. Как известно, в карбонизационную колонну подается два вида углекислого газа. В низ колонны подается концентрированный углекислый газ из содовых печей отделения кальцинации, а в среднюю часть – газ из обжиговых печей известняка. Концентрация этого газа (25,89% CO_2) меньше чем в известных технологиях, где концентрация CO_2 составляет 38-40%. По второму варианту из слабого печного газа и аммиака в отдельной колонне будет получаться раствор углеаммонийной соли, из которой в малой дистилляции происходит возгонка с получением концентрированного газа, направляемого в карбонизационную колонну. Полученный в результате возгонки аммиак направляется в колонну получения раствора углеаммонийной соли.

3.3. Исследование и анализа эффективной работы обжиговой печи.

3.3.1. Улучшение теплотехнического режима обжиговой печи.

Зона горения топлива, располагающаяся ниже зоны подготовки, не совпадает по размерам с зоной обжига CaCO_3 – последняя всегда оказывается более короткой. Закономерность этого явления со всей очевидностью вытекает из теплового баланса зоны охлаждения – обожженная известь может нагреть воздух, подаваемый в печь, лишь до 600-700 °С (в зависимости от удельного расхода последнего). Поэтому часть топлива сгорает ниже зоны разложения, и это тепло расходуется на нагрев газов.

Отсюда вытекает, что зоной обжига следует называть зону, в которой происходит выделение CO_2 вследствие разложения углекислого кальция, а зоной горения – зону, в которой происходит расходование кислорода на сжигание топлива.

Высота зоны горения в известково-обжигательных печах резко возрастает по сравнению с сжиганием твердого топлива в слое и зависит главным образом от диаметра среднего куска топлива, степени разубоживания слоя топлива и концентрации кислорода. При обжиге известняка верхние границы зон разложения и горения совпадают. В случае обжига сырья с большим содержанием влаги часть топлива может сгорать в зоне подогрева, чем покрывается расход тепла на ее испарение.

Подобная картина может наблюдаться и при смещении зоны горения относительно ее нормального положения. Рассмотрим эти случаи подробнее.

Когда зона горения смещена вверх, объем зоны подогрева сокращается и газы не успевают отдать прежнее количество тепла карбонатному сырью. Температура отходящих газов, а следовательно, и количество тепла, уносимого с отходящими газами, возрастает. Для обеспечения нагрева шихты до 830-850 °С потребуется уже более высокая температура газов на входе в зону подогрева.

Следовательно, потерянное с отходящими газами тепло будет выведено из зоны обжига, и соответственно, уменьшится количество разложившегося карбоната кальция. В результате сократится выделение CO_2 и снизится его концентрация в печном газе.

При значительном смещении зоны горения вверх может произойти проскок неиспользованного кислорода через зону горения, что вызовет дополнительное уменьшение содержания CO_2 в печных газах. Расход CaCO_3 и топлива на тонну извести возрастет.

Когда зона горения смещена резко вниз, тепло, содержащееся в извести, расходуется на нагрев воздуха не полностью, и последний поступит в зону горения недостаточно подогретым. В этой зоне на его нагрев будет израсходована часть тепла, выделяющаяся при сжигании топлива, которое обычно расходуется на разложение CaCO_3 . Вследствие этого уменьшится количество разложившегося CaCO_3 и соответственно выделится меньше CO_2 , следовательно, понизится концентрация CO_2 в отходящих газах.

Спецификой обжиговых печей является необходимость охлаждения получаемого продукта. Поэтому воздух полностью или частично должен подаваться в печь через зону охлаждения, что предопределяет диффузионный режим горения, протекающий в межкусковых порах. Кусковой слой может оказывать различное влияние на процесс горения. Кусковой слой может оказывать различное влияние на процесс горения. С одной стороны, компактный слой препятствует полному и быстрому перемешиванию газов и этим резко замедляет горение, с другой – наличие раскаленной насадки может способствовать зарождению активных центров, ускоряющих течение основной реакции. И все же скорость всего процесса лимитируется образованием смеси. Поэтому изучение закономерностей перемешивания газов в компактном и кипящем слое кусковой засыпки приобретает особо важное значение.

Трудность образования газовой смеси в слое кускового материала приводит к тому, что углеводороды, движущиеся через нагретый кусковой слой, подвергаются термической диссоциации с образованием элементарного углерода. Элементарный углерод, выделяющийся в виде сажи, очень трудно сжечь в шахтной печи. Влияние его на процесс не ограничивается только увеличением расхода топлива на обжиг извести. Вследствие неполного сгорания углерода в стыках и трещинах откладывается сажа, что разрушающе действует на футеровку, резко сокращая срок ее службы.

Горение газообразного топлива при вводе его через фурмы изучалось на промышленной печи. Результаты анализа проб газа, отобранных в радиальном направлении на уровнях 1,6 и 3,6 м от оси диффузионной и инжекционной горелок, приведены на рис.3.3.1.,3.3.1.2.

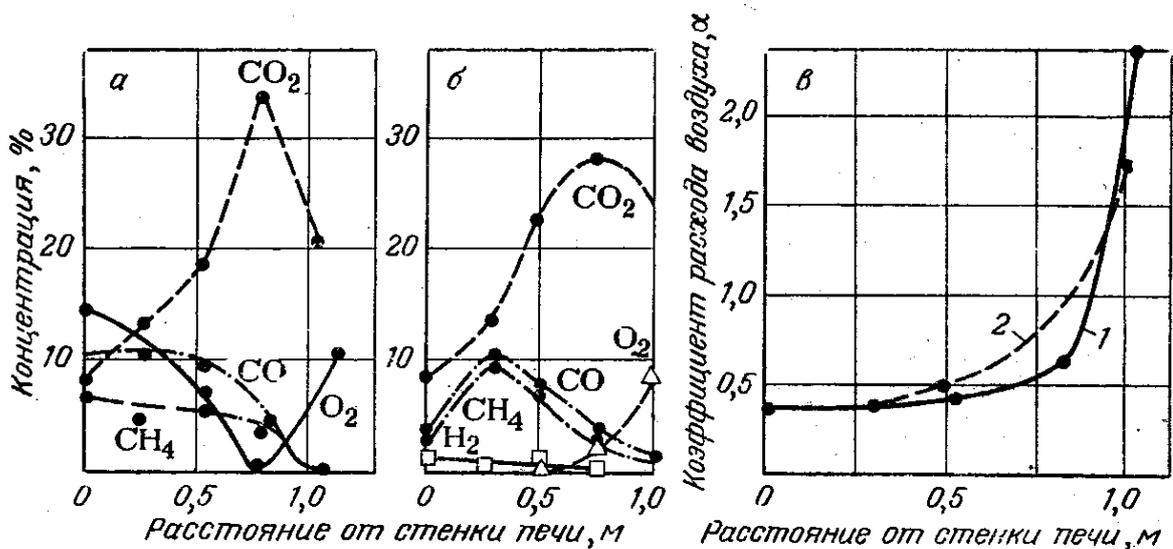


Рисунок 3.3.1.1. Состав газа по радиусу печи на высоте 1,6 м (а) и 3,6м (б) над уровнем газовых фурм и значения коэффициента расхода воздуха (в) для этих высот.

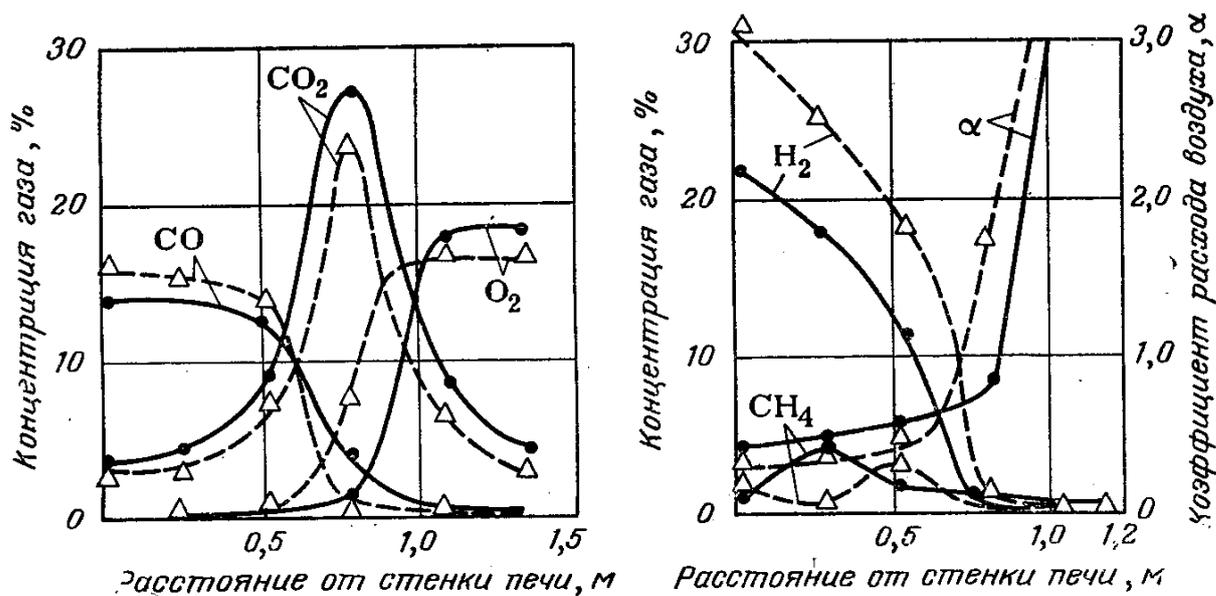


Рисунок 3.3.1.2. Состав газа по радиусу печи при работе инжекционной горелки с подсосом (●) и без подсоса (Δ) воздуха (H = 1,6м).

Экспериментальные данные показывают, что на расстоянии до 0, м от стенки шахты происходит неполное горение метана. Коэффициента расхода воздуха изменяется в пределах 0,4-0,6, в газах отмечается высокое содержание CH₄, CO и H₂, что свидетельствует о плохом перемещении газа с воздухом в слое кускового материала

Увеличение пути прохождения газа по высоте шахты не приводило к повышению полноты его сжигания в при стенном слое из-за недостатка кислорода. Интенсивное перемешивание газа с воздухом происходило лишь на небольшом участке на расстоянии 0,8-1,0м от стенки печи.

Применение газообразного топлива для обжига карбонатного сырья вместо твердого имеет ряд преимуществ, а именно: снижение себестоимости топлива, удобство и легкость дозирования газа и регулирования процесса обжига, упрощение технологической схемы, а следовательно снижение производственных затрат, получение более чистого продукта, что особенно важно для производства карбида и гипохлорита кальция, рапной окиси магния и др.

Недостатками применения газообразного топлива при обжиге компактного слоя является: трудность равномерного распределения газа по поперечному сечению печи, плохие условия для перемешивания газа с воздухом и вследствие этого – неполнота сгорания газа, относительно низкая концентрация углекислого газа, что затрудняет дальнейшее использование отходящих печных газов в технологических процессах.

Из анализа особенности сжигания газообразного топлива в кусковом слое вытекают требования к горелочным устройствам для шахтных обжиговых печей:

1. Обеспечивать распределение газа по всему поперечному сечению и вводить газообразное топливо непосредственно в зону горения.

2. Обеспечивать хотя бы частично, предварительное перемешивание газа и воздуха, горение газозвушной смеси в слое без разрушения футеровки, по возможности образовывать свободное топочное пространство внутри печи.

3. Горелочные устройства, особенно изготовленные из стали, не должны нагреваться выше 500 °С, так как при этой температуре вследствие каталитического действия металла резко ускоряется процесс термической диссоциации углеводородов.

Таблица 3.3.1.1. Расход природного газа и концентрация диоксида углерода в печном газе в зависимости от температуры природного газа.

№ п/п	Температура природного газа, °С	Удельный расход природного газа, нм ³ /кг СаО	Состав печного газа, %.		
			СО ₂	СО	О ₂
1	20	0,190	25,3	2,8	10,2
2	30	0,186	25,7	2,5	9,8
3	40	0,183	26,9	2,3	9,2
4	50	0,181	27,2	2,1	8,6
5	60	0,178	29,3	1,9	8,0

6	70	0,177	27,8	1,7	7,9
7	80	0,175	28,1	1,6	7,7
8	90	0,173	29,9	1,5	7,5
9	100	0,171	29,4	1,4	7,2
10	110	0,169	29,7	1,3	7,0
11	120	0,167	30,0	1,1	6,8
12	130	0,165	30,0	0,9	6,4
13	140	0,163	30,5	0,8	6,2
14	150	0,160	30,8	0,6	5,9
15	160	0,159	31,0	0,5	5,6

4. В соответствии с результатами анализа применения в качестве топлива природного газа нами в технологической схеме обжига известняка предлагается перемешивание газа и воздуха, а также подогрев природного газа отходящими печным газом. Причем для подачи воздуха не используется воздухоподогреватель. Воздух идет за счет естественного всоса.

Результаты материально-тепловых балансов показывают что за счет этого расхода природного газа сокращается на 5-7 %, а концентрация диоксида углерода в печном газе повышается в среднем на 1,5% (таблица 3.3.1.1).

Также повышается содержание активного оксида кальция на 1,9%.
Общая концентрация CO₂ в печном газе повышается до 30%.

Ниже приводится пример расчета материального и теплового печи, работающей на природном газе.

Исходные данные.

Известняк: 96,79% CaCO₃; 1,33% MgCO₃

Топливо: природный газ, состав которого приведен в предыдущем примере:

$Q^P = 8472 \times 4,19$ кДж/м³, удельный расход газа 0,1875 м³/кг CaO.

Известь: температура 300 °С; $\sigma = 92\%$.

Печной газ: 29,8% CO₂; 2,5% O₂; 0,9% CO; 0,2% H₂; 0,3% CH₄; 66,3% N₂.

Температура газа 150⁰С; 200⁰С; 250⁰С; 300⁰С; окружающей среды 0⁰С.

$$\alpha = \frac{66,3}{66,3 - 3,76(2,5 - 0,5 * 0,9 - 0,5 * 0,2 - 2 * 0,3)} = 1,083$$

Вычислить расход воздуха, количество и состав продуктов полного горения природного газа, если известно, что сухой газ содержит: 92,45% CH₄; 3,57% C₂H₆; 0,88% C₃H₈; 0,35% C₄H₁₀; 0,10% C₅H₁₂; 0,03% C₆H₁₄; следы H₂; 1,46; CO₂.

Содержание водяных паров в газе:

$$H_2O_{\Gamma} = 0,4\%$$

Расход кислорода на горения сухого газа:

$$V_{O_2}^0 = 0,01(2CH_4 + 3,5C_2H_6 + 5C_3H_8 + 6,5C_4H_{10} + 8C_5H_{12} + 9,5 C_6H_{14} + 0,5H_2) =$$

$$0,01(2*92,45 + 3,5*3,57 + 5*0,88 + 6,5*0,35 + 8*0,10 + 9,5*0,03 + 0,5*1,11) =$$

$$2,0571 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Расход сухого воздуха при $\alpha = 1,2$:

$$V_{\text{возд}} = 4,76*1,2*2,0571 = 11,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Объем отдельных составляющих продуктов горения, м³/м³ газа:

$$V_{CO_2}^0 = 0,01(CO_2 + CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_{10} + 5C_5H_{12} + 6C_6H_{14}) =$$

$$0,01(1,46 + 92,45 + 2*3,57 + 3*0,88 + 4*0,35 + 5*0,10 + 6*0,03) = 1,0577$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,01(H_2O + 2CH_4 + 3C_2H_6 + 4C_3H_8 + 5C_4H_{10} + 6C_5H_{12} + 7C_6H_{14}) =$$

$$0,01(0,4 + 2*92,45 + 3*3,57 + 4*0,88 + 5*0,35 + 6*0,10 + 7*0,03) = 2,0209$$

$$V_{N_2}^0 = 0,1*5,2 + 3,76*1,2*2,0571 = 9,801$$

$$V_{O_2}^{CB} = (1,2 - 1)*2,0571 = 0,4114$$

Общий объем продуктов горения:

$$V_{\alpha} = V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{N_2}^0 + V_{O_2}^{CB} =$$

$$1,0577 + 2,0209 + 9,801 + 0,4114 = 13,291 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

Объем сухих продуктов горения:

$$V_{\alpha}^{сух} = 13,291 - V_{H_2O}^0 = 11,2701$$

Состав продуктов горения:

$$CO_2 = \frac{1,0577 * 100}{11,2701} = 9,38 \%$$

$$O_2 = \frac{0,4114 * 100}{11,2701} = 3,65 \%$$

$$N_2 = \frac{9,801 * 100}{11,2701} = 86,96 \%$$

Ввиду того что влага, содержащаяся в газе, при химическом анализе конденсируется, ее объем не включается в объем газов при расчете состав продуктов горения.

В случае если полностью сжечь газ при $\alpha = 1$, можно получить предельно возможную концентрацию CO_2 в дымовых газах:

$$V_0^{сух} = 1,0577 + (0,052 + 3,76 * 2,0571) = 8,845 \text{ м}^3 / \text{м}^3$$

Предельно возможное содержание CO_2 в продуктах горения:

$$CO_2 = \frac{1,0577 * 100}{8,845} = 11,96 \%$$

В результате смешения продуктов горения с CO_2 , выделяющимся из $CaCO_3$, образуется печной газ с более высоким содержанием CO_2 .

Материальный баланс.

Расчет производим на 1 кг СаО:

$$K_c^c = 2,006 \text{ кг} \quad K_u^\phi = 1,2006 \text{ кг}$$

Выход CO_2 при разложении:

$$V_{CO_2}^{разл} = 0,40 + 0,266 * 2,006 * 0,01 * 1,51 = 0,408 \text{ м}^3$$

Выход сухих печных газов:

$$V_{с.п.г} = \frac{0,136 * 1,005 + 0,408}{0,01 (29,8 + 0,9 + 0,3)} = 1,75 \text{ м}^3$$

Выход CO_2 при горении природного газа:

$$V_{CO_2}^{гор} = 0,01 * 29,8 * 1,75 - 0,408 = 0,1135 \text{ м}^3$$

Объем кислорода:

$$V_{O_2} = 0,01 * 2,5 * 1,75 = 0,0437 \text{ м}^3$$

Объем окиси углерода:

$$V_{CO} = 0,01 * 0,9 * 1,75 = 0,0157 \text{ м}^3$$

Объем водорода:

$$V_{H_2} = 0,01 * 0,2 * 1,75 = 0,0035 \text{ м}^3$$

Объем метана:

$$V_{CH_4} = 0,01 * 0,3 * 1,75 = 0,00525 \text{ м}^3$$

Объем водяных паров:

$$V_{H_2O} = 0,136 * 1,966 - 0,01 (2 * 0,3 + 0,2) 1,75 = 0,253 \text{ м}^3$$

Тепловой баланс.

Приход тепла:

$$Q' = 0,136 * 8472 * 4,19 = 1152 * 4,19 \text{ кДж}$$

Расход тепла:

На разложение $CaCO_3$:

$$Q_1 = 759 * 4,19 \text{ кДж}$$

На разложение $MgCO_3$:

$$Q_2 = 2,006 * 0,151 * 273 * 4,19 = 8,2 * 4,19 \text{ кДж}$$

Потери тепла с сухими печными газами:

$$Q_3 = 1,75 * 0,337 * 150 * 4,19 = 88,4 * 4,19 \text{ кДж}$$

Потери тепла с водяными парами:

$$Q_4 = 0,253 * 0,368 * 150 * 4,19 = 13,9 * 4,19 \text{ кДж}$$

Потери тепла с известью:

$$Q_5 = 1,206 * 0,20 * 150 * 4,19 = 36,1 * 4,19 \text{ кДж}$$

Потери тепла с химическим недожогом при теплоте сгорания $CO-3044$
 $X 4,19 \text{ кДж/м}^3$; $H_2 - 2577 \cdot 4,19 \text{ кДж/м}^3$; $CH_4 - 8575 \cdot 4,19 \text{ кДж/м}^3$.

$$Q_6 = (0,0157 * 3044 + 0,0035 * 2577 + 0,00525 * 8575) 4,19 = 101,83 * 4,19 \text{ кДж}$$

Прочие потери (в окружающую среду и на охлаждение горелочного устройства):

$$361,4 \cdot 4,19 \text{ кДж.}$$

Статьи расхода теплового баланса приведены ниже:

Таблица 3.3.1.2. Исследование влияния температуры извести на статьи расхода тепла при обжиге известняка Джамансайского месторождения.

№	Статья	150 С			200			250			300		
		ккал	кДж	%	ккал	кДж	%	ккал	кДж	%	ккал	кДж	%
1	На разложение CaCO ₃	759	3180	66	759	3180	66	759	3180	66	759	3180	66
2	На разложение MgCO ₃	8,2	34,4	0,7	8,2	34,4	0,7	8,2	34,4	0,7	8,2	34,4	0,7
3	С сухими печными газами	88,4	370	7,7	118	494	10	147	618	13	177	741	15
4	С водяными парами	13,9	58,2	1,2	18,6	77,9	1,6	23,3	97,6	2	27,9	117	2,4
5	С известью	36,1	151	3,1	48,2	202	4,2	60,3	253	5,2	72,4	303	6,3
6	С химическим недожогом	102	427	8,8	102	427	8,8	102	427	8,8	102	427	8,8
7	Прочие потери	145	606	13	98,3	412	8,5	52	218	4,5	5,84	24,5	0,5
	Итого	1152	4827	100	1152	4827	100	1152	4827	100	1152	4827	100

Таблица 3.3.1.3, Исследования влияния технологических параметров на процесс обжига известняка Джамансайского месторождения

№	Месяц	Декады	Сред. выгрузка известь кг/ч	Расход отх. Газа CO ₂ , нм ³ /ч	Содержание, %		Содержание, %		степень разложения	Удельный расход прир-го газа, нм ³ /кг CaO
					CO ₂	O ₂	CaO	CaCO ₃		
1	Январь	1	4950	9148	29,1	3,8	81,1	17,6	87,61	0,17
2		2	4900	9120	29,5	3,5	82,7	15,7	88,02	0,15
3		3	4910	8879	29,6	3,6	83,6	15,1	89,15	0,15
4	Февраль	1	4950	8810	29,2	3,4	83,4	15,8	89,73	0,149
5		2	5140	9021	29,0	3,6	83,16	16,0	88,92	0,148
6		3	5200	9110	29,6	3,0	82,6	17,0	89,77	0,149
7	Март	1	4820	9002	29,1	3,6	82,6	16,2	89,41	0,154
8		2	4720	9080	29,6	3,1	85,6	13,8	91,48	0,145
9		3	4559	9254	29,8	3,0	82,6	17,0	90,25	0,155
10	Апрель	1	4365	9210	29,7	3,2	80,22	18,2	88,51	0,152
11		2	4251	9273	30,0	2,8	83,44	15,0	90,59	0,146
12		3	4522	8961	30,0	3,0	80,22	18,5	87,66	0,137
13	Май	1	4350	8460	30,1	2,8	82,66	17,0	87,93	0,141
14		2	4480	8318	30,2	3,2	81,6	18,0	87,93	0,142
15		3	4512	8359	30,0	3,0	82,6	17,0	88,37	0,14
16	Июнь	1	4742	8128	30,2	2,8	84,5	14,8	89,83	0,134
17		2	4418	8216	30,4	2,4	83,44	16,5	88,72	0,142
18		3	4460	8322	30,2	3,0	82,6	17,3	88,18	0,142

№	Месяц	Декады	Сред. загрузка известняка кг/ч	Расх. прир-го газа, нм3/ч	Расх. рецер-ное газа, нм3/ч	Температуры				Давления		
						цент. горелка	пере-й горелка	печ-го газа	на фильт.	прир. газа	отх. газа	внут. печи
1	Январь	1	7148	680	1088	158	709	192	140	4,4	-1065	-36
2		2	6758	610	1090	170	755	230	165	4,1	-1035	-32
3		3	7192	610	1071	142	745	226	170	4,4	-998	-28
4	Февраль	1	8012	612	1039	150	752	218	168	4,3	-1008	-26
5		2	7810	635	1049	154	770	189	165	4,61	-1057	-31
6		3	7970	640	1065	165	749,5	245	162	4,44	-1000	-29
7	Март	1	7663	612	1130	139	741	200	156	4,75	-930	-28
8		2	7576	585	1165	139	732	249	165	4,85	-989	-27
9		3	8360	583	1120	145	745	230	145	4,61	-982	-29
10	Апрель	1	7275	531	1100	157	740	240	133	4,4	-971	-22
11		2	7130	519	1170	155	738	252	139	4,31	-982	-25
12		3	7135	496	1049	160	775	247	133	4,3	-867	-24
13	Май	1	6835	507	1159	165	768	232	138	4,35	-861	-25
14		2	7029	520	1169	156	755	244	137	4,35	-892	-23
15		3	6942	523	1043	147	770	247	135	4,4	-928	-20
16	Июнь	1	7260	538	1052	148	785	241	136	4,3	-896	-19
17		2	6800	523	1003	145	786	249	139	4,44	-891	-19
18		3	6870	523	950	150	775	240	135	4,35	-920	-21

**Таблица 3.3.1.4, Исследования влияния технологических параметров на процесс
обжига известняка Джамансайского месторождения**

№	Месяц	Декады	Сред. выгрузка известь кг/ч	Сред. загрузка известняка кг/ч	Содержание, %		Содержание, %		степень разложение	Удельный расход прир-го газа, нм3/кг СаО
					СО2	О2	СаО	СаСО3		
1	Январь	1	4060	6761	28,6	4,0	81,29	18,3	88,43	0,157
2		2	5224	8072	28,6	3,6	84,0	15,5	89,44	0,13
3		3	5474	8424	29,0	3,0	80,6	18,5	87,34	0,13
4	Февраль	1	5546	8544	29,4	3,2	84,0	15,0	89,75	0,13
5		2	5240	8154	29,0	3,6	82,32	16,1	89,11	0,146
6		3	5030	7856	28,2	4,1	81,76	16,5	88,88	0,155
7	Март	1	5147	7919	29,2	3,6	84,0	14,5	90,1	0,148
8		2	5244	8090	29,6	3,6	81,2	18,5	87,4	0,141
9		3	4500	7165	29,6	3,4	84,0	15,5	89,7	0,153
10	Апрель	1	4660	7640	29,8	3,2	85,96	14,0	91,1	0,142
11		2	4784	7365	30,0	3,2	85,6	14,0	90,4	0,131
12		3	4389	7439	30,0	3,1	85,6	13,4	91,7	0,135
13	Май	1	4876	7502	29,6	3,4	83,44	15,0	89,7	0,131
14		2	5090	7832	30,2	3,0	85,1	14,0	90,4	0,123
15		3	5132	7864	30,2	3,0	83,1	16,0	89	0,141
16	Июнь	1	5132	7902	30,1	3,0	82,2	16,0	89	0,143
17		2	5244	7994	30,2	2,8	81,2	17,5	88	0,14
18		3	5059	7783	29,8	3,0	83,1	15,0	89,7	0,143

№	Месяц	Декады	Расход прир-го газа, нм3/ч	Расход отх. Газа CO2, нм3/ч	Расход рецер-ное газа, нм3/ч	Температуры				Давления		
						цент. горелка	переф-й горелка	печ-го газа	на фильтере	прир. газа	отх. газа	внутри печи
1	Январь	1	520	8300	1065	200	658	192	178	4,5	-635	-25
2		2	560	9250	1042	234	688	230	185	4,23	-760	-25
3		3	574	8600	1056	236	777	225	184	4,2	-730	-24
4	Февраль	1	602	9400	1069	257	748	245	175	4,1	-790	-25
5		2	630	9350	1040	250	742	215	160	4,4	-808	-27
6		3	640	9300	1054	245	730	216	158	4,3	-754	-24
7	Март	1	640	9379	1055	258	725	207	148	4,4	-745	-22
8		2	600	9488	1067	235	754	256	158	4,6	-900	-24
9		3	580	9522	1056	265	745	250	147	4,6	-820	-23
10	Апрель	1	569	9598	1060	190	742	241	141	4,3	-903	-21
11		2	535	10100	1102	220	735	239	135	4,4	-860	-24
12		3	510	9860	1155	195	726	280	151	4,3	-862	-29
13	Май	1	532	9610	1125	210	732	250	134	4,3	-810	-26
14		2	533	9410	1130	260	740	250	130	4,4	-841	-25
15		3	600	9500	1179	276	745	264	138	4,3	-830	-22
16	Июнь	1	605	9610	978	225	740	253	140	4,4	-860	-25
17		2	596	9610	1125	278	738	245	137	4,4	-883	-25
18		3	600	9560	1145	265	745	235	140	4,4	-887	-27

3.3.2. Анализ работы печей состава печных газов.

На практике часто возникает необходимость сравнить показатели работы нескольких печей или проанализировать работу одной печи в различные периоды. Наиболее объективным показателем для этого может служить состав печного газа.

Проиллюстрируем сказанное примером. Из рисунка 3.3.2.1(а) видно что с переходом зимний период к летному концентрация печного газа по CO_2 увеличивается, одновременно со снижением содержание кислорода от 3,8 до 2,7%. Это связано с снижением удельного расхода природного газа от 0,17 до 0,14 $\text{нм}^3/\text{кг CaO}$ и расход воздуха от 2,13 до 1,5 $\text{м}^3/\text{кг CaO}$, поскольку температура воздуха зимним сезоне равняется средний минус 26°C , которая потребует дополнительный расход природного газа и соответственно излишнего воздуха. Такой же картинно повторяется на печи II, с января до марта содержания CO_2 в печных газов повышается плавно от 28,6 до 29,2 однако с переходом от марта месяца к апрелю содержания CO_2 в печных газов повышается плавно от 29,2 до 30 %. Это связано что с переходом от марта к апрелю расход природного газа снижается до 6,7 $\text{нм}^3/\text{ч}$ место 3,82 раза меньше чем перехода от февраля месяца к марту, которая равен 18 $\text{нм}^3/\text{ч}$. Оценим работу печей, состав печного газа которых характеризуется следующими данными (в %): (таблица 3.3.1.3; 3.3.1.4 и рисунки 3.3.2.1., 3.3.2.2., 3.3.2.3).

№		МЕСЯЦ											
		Январь		Февраль		Март		Апрель		Май		Июнь	
		CO_2	O_2										
2		28,7	3,5	28,9	3,63	29,5	3,53	29,9	3,2	30,0	3,1	30,3	2,9
1		29,4	3,63	29,2	3,3	29,5	3,23	29,2	3,0	30,1	3,0	30,3	2,73

Печи I-III работают под разрежением, печь IV – под давлением. Сопоставление данных, на первый взгляд, говорит о том, что лучше всех работает, по-видимому, печь IV, а хуже всех – печь III.

Для того чтобы иметь объективные данные для оценки, необходимо исключить влияние кислорода, присутствующего в печном газе. Это легко сделать пересчитав состав газа на безкислородную смесь. Вместе с кислородом из состава газа должна быть исключена и соответствующая доля азота. Коэффициента пересчета можно выразить так:

$$K = \frac{100}{100 - \frac{O_2 \cdot 100}{21}} = \frac{21}{21 - O_2}$$

После исключения избыточного воздуха печной газ будет иметь следующий состав:

МЕСЯЦ						
№	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
	O ₂					
1	35,57	34,75	34,81	34,98	35,22	34,85
2	34,4	34,97	35,40	35,28	35,1	35,15

По концентрации CO₂ можно судить о том, что печь III расходует наименьшее количество тепла. Потери от химического недожога у нее также наиболее низкие. Несколько хуже работает печь II, у которой больше расход тепла и выше потери от химического недожога. Еще большие потери тепла с окисью углерода у печи II

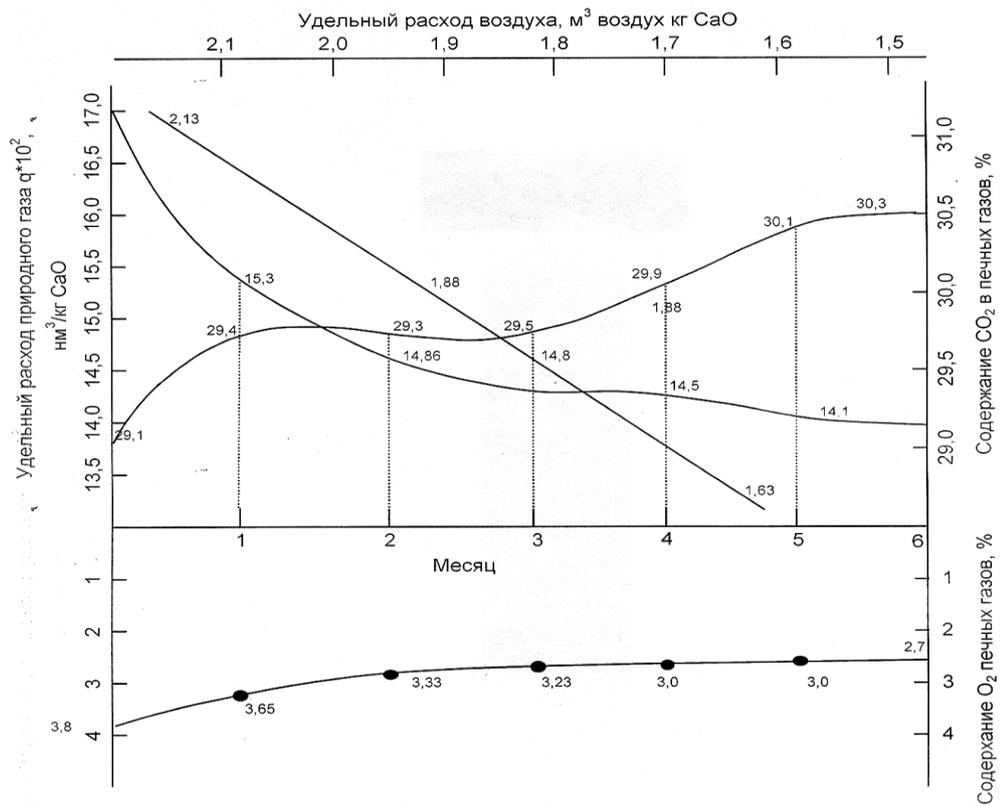


Рисунок 3.3.2.1. Зависимость изменение состава печных газов и удельный расход природного газа от сезона года.

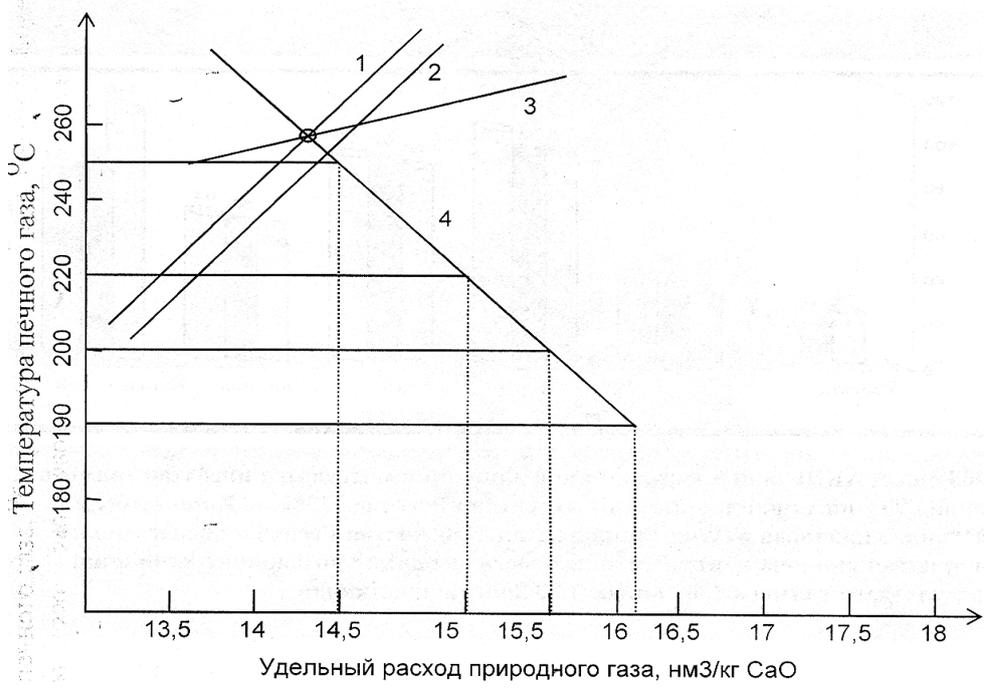


Рисунок 3.3.2.2. Зависимость конечной температуры печных газов от удельного расхода природного газа и воздуха (при различных объемных содержаниях O_2 в печном газе).

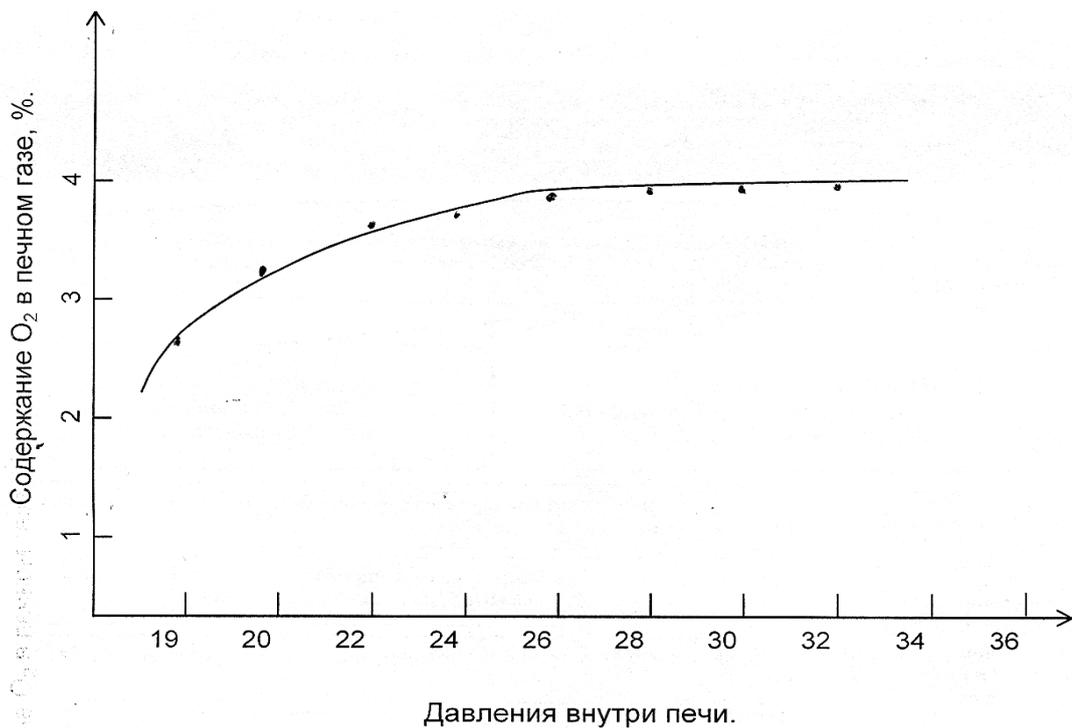


Рисунок 3.3.2.3. Изменение содержания O₂ в печном газе в зависимости от давления внутри печи.

Для оценка конечной температуры выходящего (рисунок 3.3.2.3) из печи газового потока и потока материала необходимо знать водяные эквиваленты - W_r и W_m ; W – расход воды, кг/ч, эквивалент по теплоемкости данному конкретному потоку. Если теплоемкость белеться.

Водяной эквивалент потока материала при высокой температуре обжига будет минимальным (рисунок 3.3.2.3). При нормальной работе печи обеспечивается и минимальным расход воздуха, т.е. и водяной эквивалент газового потока будет минимальными. Следовательно, все тепло отходящих газов может быть использовано в печи. Увеличение расхода топлива потребует большего расхода воздуха, что увеличить водяной эквивалент газового потока, и часть тепла будет выведена из печи с отходящими газами (рисунок 3.3.2.1).

Нужно отметить, что на состав отходящих газов не влияет механический недожог топлива, поэтому фактический расход топлива на этих печах может отличаться еще и на величину механического недожога.

Хуже всех в тепловом отношении работает печь I. В ней происходит генерация CO и расход тепла на обжиг существенно выше. Это может происходить, в частности, при вводе в шихту избыточного количества топлива. в этом случае увеличение количества воздуха, подаваемого в печь, не снизит содержания CO, так как избыточному теплу некуда деваться. Интенсификация горения приведет лишь к дальнейшему повышению температуры в зоне обжига и может вызвать образование плава в печи. Снизить содержание CO можно только уменьшением дозы топлива в шихте.

Повышенная генерация CO в печи может также вызываться излишне высокой шахтой (наличие резервной высоты между зонами подогрева и обжига).

По концентрации кислорода в газе можно сделать заключение, что на печи II, работающей под разрежением, неисправно запорное устройство на головке печи. Из таблица 3.3.1.3., 3.3.1.4 и рисунок 3.3.2.2.(а, б) что с увеличением разрежение и расхода природного газа содержания O₂ в печных газов увеличивается от 2,6 до 4 %. Низкая концентрация O₂ на печи I объясняется работой ее низкое разложении по сравнению I I печь , когда подсос воздуха в головке печи уменьшается. В этом случае увеличением подачи дутья рециркулирующим газом так же не удастся повысить содержание кислорода в отходящем газе, потому что в печи всегда имеется топливо в зоне подогрева. Это топливо обычно не горит только потому, что в газе уже не остается кислорода. Увеличение подачи воздуха до стехиометрических норм, таким образом, приведет к увеличению количества сжигаемого в единицу времени топлива, практически не влияя на состав отходящего газе.

Повышение содержания кислорода в этом случае возможно только при смещении зоны горения вверх, когда топливо не успевает на греться до температуры воспламенения и наблюдается проскок кислорода.

Таким образом для повышения содержания CO_2 в печных газах летном периоде необходимо поддержать низкая разрежения, а в зимним периоде кроме этого необходимо нагревать воздуха до 30- 40 °С. При этом расход газ снижается от 0,16- 0,17 до 0,13- 0,14 $\text{нм}^3/\text{ч}$ то есть на 12,5- 24%. Средний 15%, продолжительность зимним периоде 4 месяца тогда годовая экономия природного газа составляет $18 \cdot 4 / 12 = 6,0\%$.

3.3.3. Расчет предельно минимального расхода тепла и коэффициента тепло использования.

Коэффициентом теплоиспользования $\eta_{и.т.}$ условимся назвать отношение полезно затраченного тепла ко всему затраченному теплу:

$$\eta_{и.т.} = \frac{759}{Q_{\Sigma}} = 1 - \frac{Q_{н.г} + Q_{co} + Q_{мех} + Q_{окр} + Q_5}{Q_{\Sigma}}$$

Если принять, что топливо сгорает полностью ($Q_{CO} = Q_{мех} = 0$) при коэффициенте расхода воздуха $\alpha=1$ и при минимальных значениях всех остальных статей потерь тепла, то получим предельно минимальный расход тепла и значение предельного коэффициента теплоиспользования. Указанные величины рассчитаны для условий работы на твердом топливе, на природном газе с теплотой сгорания $8470 \cdot 4,19$ кДж/м³ и следующим составом газов: $CO_2=0,995$; $H_2O=1,98$; $O_2=0$; $N_2=7,50$; $V_{г}=10,475$ м³/м³; $CO^2=1,639$; $H^2O=1,198$; $V_{г}=11,256$ м³/кг и на мазуте $Q_H^p = 9700 \cdot 4,19$ кДж / кг

Потери в окружающую среду на современных печах составляют $15 \cdot 4,19$ кДж/кг. Дальнейшее снижение потерь в окружающую среду вряд ли целесообразно, поэтому в расчетах принята эта величина.

Потери тепла с выгружаемой известью приняты минимальными - $9 \cdot 4,19$ кДж/кг.

Температура газов на входе в зону подогрева принята равной температуре диссоциации, а концентрация CO_2 в газе при работе на твердом топливе 40% при работе на газообразном топливе – 25%.

При выполнении расчетов удобно пользоваться значениями относительного выноса тепла с дымовыми газами, зависимость которого от температуры, при использовании природного газа, представлена на рис. 3.3.3.1. Определив неизбежный расход тепла в зоне обжига, легко подсчитать количество тепла, которое выносится в зону подогрева, а по тепловому балансу этой зоны найти потери тепла с газами

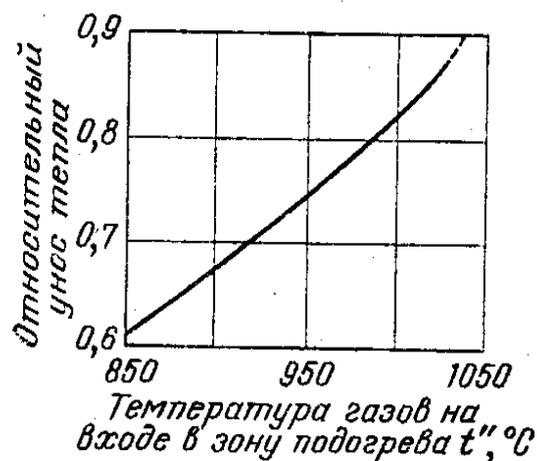


Рисунок 3.3.3.1. Относительный вынос тепла дымовыми газами при работе на природном газе.

Показатели температурного режима и статьи расхода тепла в зонах обжига и подогрева приведены в таблица 3.3.3.1.

Таблица 3.3.3.1.

Показатель	Твердое топливо	Природный газ	Мазут
Температура, $^{\circ}\text{C}$			
материала на входе	874	872	873
газов	875	875	875
Расход тепла в зоне обжига, ккал/кг (4,19кДж/кг)			
на разложение	700	700	700
в окружающую среду	15	15	15
с выгружаемой известью	9	9	9
общий	724	724	724
Расход тепла в зоне подогрева, ккал/кг (4,19кДж/кг)			
на нагрев материала	521	469	469
на разложение MgCO_3	6	6	6
с отходящими газами	46	170	130
Относительный вынос тепла дымовыми газами	0,545	0,642	0,587
Вынос тепла, ккал/кг (4,19 кДж/кг)			
дымовыми газами	395	465	425
суммарный	575	645	605

Тепловой эффект реакции в зоне обжига взят при температуре разложения CaCO_3 , а в тепловом балансе – при нормальных условиях.

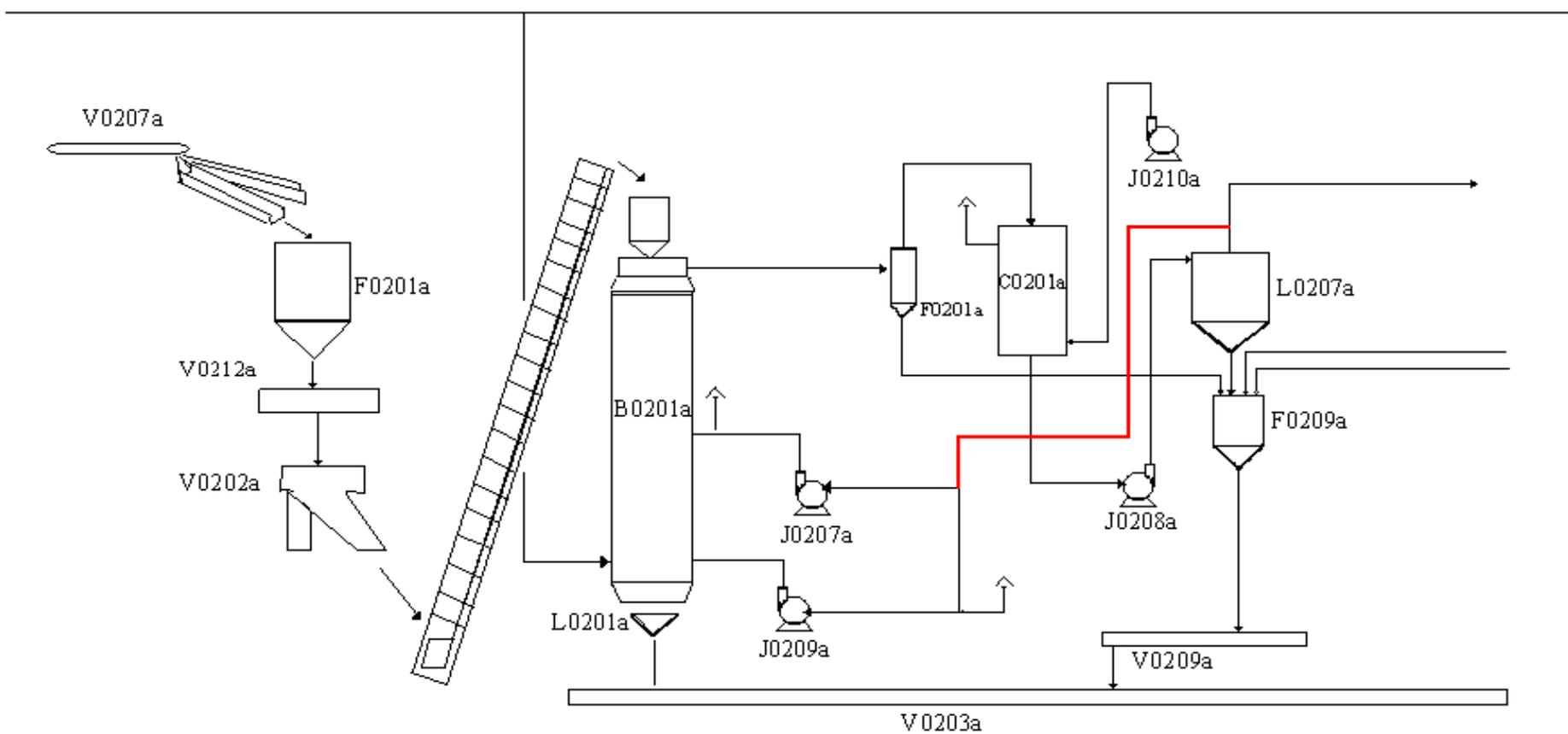
Расход высокотемпературного тепла в зоне обжига для всех рассмотренных видов топлива остается неизменным, а использование тепла в зоне подогрева различно.

При работе на твердом топливе часть тепла дополнительно используется на нагрев топлива, поэтому потери тепла с отходящими газами в этом случае оказываются минимальными. Для антрацита добавляются потери тепла с летучими веществами. Для мазута и природного газа потери тепла с отходящими газами возрастают за счет большего выноса его в зону подогрева. Вследствие этого понижается и предельный коэффициент теплоиспользования (табл. 3), достигая самого низкого значения при работе на природном газе. Там же приведены фактические расходы на лучших печах и так называемые коэффициенты теплового совершенства печи, представляющие собой отношение предельно минимального расхода тепла к фактическому расходу. Этот коэффициент повышается по мере освоения печей. Поскольку мазут в шахтных печах начал применяться совсем недавно, то и коэффициент теплового совершенства у этих печей имеет самое низкое значение.

Таблица 3.3.3.2. Статьи расхода тепла и коэффициенты теплоиспользования в шахтных печах.

Статьи	Твердое топливо		Природный газ	Мазут
	кокс	антрацит		
Расход тепла, ккал/кг (4,19 кДж/кг)				
на разложение CaCO_3	759	759	759	759
на разложение MgCO_3	6	6	6	6
в окружающую среду	15	15	15	15
с выгружаемой известью	9	9	9	9
с летучими веществами	-	67	-	-
с отходящими газами	48	48	170	130
предельно минимальный	837	904	959	920
Предельный коэффициент теплоиспользования	0,907	0,840	0,792	0,826
Предельная концентрация CO_2 в газе, %	45,0	44,7	37,5	41,0
Фактический расход на лучших печах, ккал/кг (4,19 кДж/кг)	940	1080	1260	1400
Расход электроэнергии, кВт ч/т	9	9	22	-
Коэффициент теплового совершенства	0,890	0,837	0,761	0,657

Рисунок 3.3.3.2. Существующие принципиальная технологическая схема процесса обжига известняка



3.4. Расчет предельного содержания окиси кальция в получаемой извести.

Предельное содержание свободной окиси кальция (в %) в извести легко определить из отношения

$$CaO \text{ (своб.)} = 100 / K_u^\phi$$

Выход натуральной извести определяется по материальному балансу. Если материальный баланс не составляется, то содержание CaO (своб.) может быть подсчитано по уравнению

$$CaO \text{ (своб.)} = \frac{100 CaCO_3^{c.c} \sigma}{17860 - 92,87 MgCO_3^{c/c} + CaCO_3^{c/c} \sigma \cdot 0,01 \cdot K_T^P [p_{\text{мех}} + (1 - 0,01 p_{\text{мех}}) Ap] - 0,7857}$$

При работе на газообразном топливе в извести отсутствует примесь золы и остатков несгоревшего топлива и уравнение будет иметь вид.

$$CaO \text{ (своб.)} = \frac{100 CaCO_3^{c.c} \sigma}{17860 - 92,87 MgCO_3^{c.c} + 0,7857 CaCO_3^{c.c} \sigma}$$

Из приведенных уравнений вытекает, что содержание CaO (своб.) в значительной мере зависит от состава исходного сырья и вида топлива. Поэтому устанавливать норму содержания CaO (своб.) в извести для заводов можно только с учетом этих показателей. Правильнее регламентировать степень обжига сырья, а содержание CaO (своб.) в извести будет определяться составом сырья

Здесь говорилось о предельном содержании CaO (своб.), т.е. о максимально возможном содержании CaO, которое образуется при отсутствии побочных реакций CaO с примесями. Фактически эти реакции в той или иной степени протекают при обжиге, и содержание CaO(своб.) в результате этого будет снижаться.

Уменьшить влияние реакций образования силикатов, ферритов и алюминатов кальция можно только при минимальном расходе топлива на обжиг. Таким образом, борьба за снижение расхода тепла на обжиг не

ограничивается экономией топлива – одновременно возрастает содержание CaO (своб.) в извести и повышается концентрация CO₂ в печных газах, что имеет большое значение при дальнейшем использовании углекислого газа в технологических целях.

Пример. Определить содержание CaO (своб.) в извести, если известно:

96,79 % CaCO₃^{c.c}; 1,33 % MgCO₃^{c.c}; σ = 92 %; K_T^P = 0,1623 kr; A^P = 12,66 %; q_{мех} = 5 %

$$CaO \text{ (своб.)} = \frac{100 * 96,79 * 92}{17860 - 92,87 - 1,33 + 96,79 * 92 \{0,01 * 0,1623 [5 + (1 - 0,05)12,66]\} - 0,7857} = 81,05 \%$$

Если этот же известняк будет обжигаться газообразным топливом с той же степенью обжига, содержание CaO (своб.) в извести повысится:

$$CaO \text{ (своб.)} = \frac{100 * 96,79 * 92}{17860 - 92,87 * 1,33 - 0,7857 * 96,79 * 92} = 82,3 \%$$

3.5. Усовершенствования технологическая схема обжига известняка.

На рисунке представлена усовершенствованная принципиальная технологическая схема процесса обжига известняка Джамансайского месторождения на УП «Кунградский содовый завод». Обжиг известняка производится сжиганием природного газа. Усовершенствование технологической схемы вызвано трудностью равномерного распределения газа по поперечному сечению печи, плохими условиями для перемешивания газа с воздухом и вследствие этого - неполнотой сгорания газа, относительно низкой концентрацией углекислого газа, что затрудняет дальнейшее использование отходящих печных газов в технологических процессах и соответствующий перерасход природного газа. По этим причинам необходимо обеспечить распределение газа по всему поперечному сечению и вводить газообразное топливо непосредственно в зону горения, обеспечивать перемешивание газа и воздуха, горение газовой смеси в слое без разрушения футеровки, по возможности образовывать свободное топочное пространство внутри печи.

Горелочные устройства, особенно изготовленные из стали, не должны нагреваться выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как при этой температуре вследствие каталитического действия металла резко ускоряется процесс термической диссоциации углеводородов.

По разработанной технологической схеме печной газ, образующийся в результате обжига известняка, после очистки (небольшая часть) направляется на нагрев природного газа, являющегося топливом. Далее основная часть очищенного печного газа направляется в отделение карбонизации для проведения основной реакции получения кальцинированной соды. В схеме также предусмотрено смешение природного газа с воздухом.

Кроме того на периферийные горелки газ подается после обеспыливателя (в существующей схеме до обеспыливателя), вследствие

этого уменьшается загрязнение пылью печного газа и несколько повышается его концентрация.

В существующей схеме убирается воздуходувка и подача воздуха осуществляется за счет естественного всасывания. Регенерация обеспыливателя осуществляется в результате создания перепада давления внутри аппарата с помощью байпаса. При этом уменьшается количество подаваемого воздуха, а следовательно происходит дополнительный нагрев природного газа и увеличивается концентрация CO_2 в печном газе.

Таким образом, в результате осуществления предложенной технологии в 1,5–2 раза интенсифицируется процесс обжига известняка, карбонизации аммонизированного рассола и сокращаются: стадия обогащения печного газа, на 20-80% потери углекислого газа, и на 2-5% расход электроэнергии; увеличивается коэффициент использования углекислого газа. Полученный бикарбонат натрия содержит остаточную влагу и хлор-ионов 14-18% и 0,08-0,019% соответственно.

Технико-экономические расчеты свидетельствуют о рентабельности предлагаемого способа. Экономия достигается за счёт интенсификации процесса обжига известняка и карбонизации, упрощения общей технологической схемы, увеличения коэффициента использования углекислого газа и сокращения удельного расхода природного газа.

ВЫВОДЫ

По выполненной работе можно сделать следующие выводы:

1. За счет введенных усовершенствований в технологическую схему обжига известняка экономится топливо – природный газ, увеличивается концентрация углекислого газа в печном газе и содержание активного оксида кальция в твердом продукте. Из анализа особенностей сжигания газообразного топлива в пусковом слое известняка установлено, что необходимо обеспечивать распределение газа по всему поперечному сечению печи обжига и вводить газообразное топливо непосредственно в зону горения.

2. Обеспечивать предварительное перемешивание газа и воздуха, горение газоздушной смеси в слое без разрушения футеровки, по возможности образовывать свободное топочное пространство внутри печи.

3. Материально-тепловыми расчетными установлены состав печного газа 28-32% и количество активного СаО в твердом продукте (87%).

4. Проведены расчеты предельно минимального расхода тепла и коэффициента теплоиспользования.

5. Разработана усовершенствованная технологическая схема процесса обжига известняка позволяющая на 5-7% сократить расход природного газа и повысить содержание углекислого газа в печном газе до 30,8 % и активного оксида кальция в твердом продукте до 87%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Каримов И.А. «Пути и меры преодоления мирового финансово-экономического кризиса в условиях Узбекистана» Узбекистан-Ташкент. - 2009 с. 54.
2. Krustinsonsj, Z. *physic. Chem(A)*.- 1930.- Bd. 150.- S. 310.
3. Попов К. Г. Исследование шахтных известково-обжигательных печей М.- «Химия».- 1964.- с. 69.
4. Satterfield, Ftakes, A. I. *Ch. E. Journ.*, 1959, v. 5, № 1, p. 115-121.
5. Передерий И. А. *Строит, материалы*, 1937. № 11. с. 55.
6. Г е л ь д П. В., П а ш и л о в А. И., Ч у ч м а р е в С. К. *ДАН СССР* 1953. № 9, с. 1115.
7. Хенней Н. В кн. *Химия твердого тела*. М., «Мир», с. 1971, с. 223.
8. Вильке К. Т. В кн.: *Методы выращивания кристаллов*. Л., «Недра», 1968, с. 423.
9. Рубинштейн А. М. *Усп. хим.*, 1952, т. 21. вып. 2, с. 1287.
10. Френкель Я. И. *Изв. сектора физ.-хим. анализа*, 1943, т. 16, ими. I, с. 82.
11. Кузнецов В. Д. В кн.: *Кристаллы и кристаллизация*. М., Гостехиздат, 1954, с. 411.
12. Франк-Каменецкий Д. А. В кн.: *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.-Л., изд-во АН СССР, 1947, с. 621.
13. Bachmann Z., Cremer E., *Z. angew .u.allgem.Chem.*, 1961, Bd.309, №1-2, S.65-70.
14. Zindner R., *Acta.scand.*, 1952, V. 6, p. 468.
15. Л ю б а н А. П., Манчинский В. Г. *ЖПХ*, 1952, т. 25, № 8, с. 817.
16. Wuhrer J., *Sem. Ing. Techn.*, 1958, № 1, S. 19; *Химю и химю технол.*, 1958. № 10, с.9.
17. Л о г и н о в В. И. В кн.: *Труды Днепропетров. металлургич. ин-та*, 1955, т. 33, с. 39.

18. Furna, Ind. Eng. Chem., 1931, v. 23, № 5, p. 534.
19. К о л л е р о в Д. К. ИФЖ, 1959, т. 2. № 8, с. 3.
20. Айзен А. М. и др. «Черная металлургия», 1974, № 7.
21. Кутателадзе С. С., Боришанский М. В. Справочник по теплопередаче. М., Госэнергоиздат, 1959.
22. Гинзбург Д. М. ЖХП, 1959, № 6, с. 48.
23. Айзен А. М. ИФЖ, 1970, т. 19, № 5, с. 947.
24. Айзен А. М. и др. ТВТ, 1970, № 6, с. 1249—1256.
25. Wuhrer J., Radermacher G., Chem. Ing. Techn., 1956, Bd. 28, H. 4, S. 328.
26. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1946, т. 16, вып. 1, с. 39—52.
27. Ивенсен В. А. ЖТФ, 1950, т. 20, вып. 12, с. 1483—1489.
28. Е ч е и с т о в а А. И., Шехтер А. Б. Изв. АН СССР. ОХН, 1949, № 1, с. 13—17.
29. Шехтер А. Б. «Проблемы кинетики и катализа», 1949, т. 6. с. 137.
30. Зворыкин А. Я. ЖПХ, 1951, т. 24, № 11, с. 1131.
31. Табунщиков Н. П. «Труды ВИСП», 1952, т. 6, с. 5—27.
32. Табунщиков Н. П. В кн.: Исследование шахтных известково-обжигательных печей. М., «Химия», 1964, с. 41.
33. Н и к и т и н Е. Н. ДАН СССР, 1963, т. 90, № 4, с. 591—594.
34. Х а в к и н Л. И. Сб. трудов Республ. ин-та местных строит, материалов, 1953, № 4, с. 99 — 114.
35. Gunther P., Tonind.Ztg., 1953, Bd.77, №9/10, S.165-170.
36. Лугинина И. Г., Барбанягре В. Д. Изв. вузов, хим. и хим. технол., 1963, № 6, с. 1011.
37. Merry, Pita a.Quarry, 1957, т. 49, № 11, с. 122.
38. Webb T.L., Walt T.S., Afric.Industr, Chemist, 1957, V. 2, № 12, p. 258.
39. Glasson D.R., T.Appl.Chem., 1958, V. 8, № 12, p. 793..
40. Arbe W., Rock Prod., 1954, v. 57, № 2, p. 118
41. Hedin, Teknisk tidskrift, 1956, v. 86, № 37, p. 851

42. Hedin, Zement-Kalk Gips, 1956, Bd. 9, Hedin 12, S. 521.
43. Хазанов Е. И., Сафонова Е. Г. В кн.: Физико-химический анализ. Труды юбилейной конференции. Новосибирск, изд-во СО АН СССР, Ин-т неорг. хим., 1963, с. 269.
44. Глебов С. В. «Огнеупоры», 1953, № 2, с. 5—27.
45. Glasson D.R., J. Appl. Chem., 1964, v. 14, № 3, S. 121-125.
46. Coleman D.S., Ford W.E. , Trans . Brit. Ceram. Soc., 1964, v. 63, № 7, p. 365.
47. Chatterji A.K.. Phatak T.C., Dhariyal K.D., Nature, 1964, v. 203, № 4940, p. 61.
48. Noda T.,J.Soc.Chem.Ind.Japan [Suppl.], 1937, V. 40, p. 417.
49. Юнг В. Н. и др. В кн.: Технология вяжущих веществ. М., Стройиздат, 1947, с. 20—27.
50. Кеколев Г. В. В кн.: Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966, с. 463.
51. Щеголев М. М. В кн.: Топливо, топки и котельные установки. М., Госстройиздат, 1953, с. 544.
52. Сердюков В. Н. ЖОХ, 1940, т. 10, вып. 14, с. 1306—1318.
53. Гельд П. В., Есин О. А. ЖПХ, 1949, т. 22, № 3, с. 240—244.
54. Певзнер Э. Д. Строит, материалы, 1963, № 6, с. 10—11.
55. Те Пан Г о. В кн.: Производство кальцинированной соды. М., Госхимиздат, 1948, с. 423.
56. Brumbaugh, Chem. Eng. Progr., 1948, v. 44 № 12, p. 881
57. Wuhrer J.L., Tonind. Ztg., 1957, Bd. 81 № 19—20, 3. 332—335.
58. Табунщиков Н. П., Тимошенко В. В. «Труды ВИСП», 1954, т. 7, с. 44—50.