Inorganic chemistry

к.т.н., доц. Питак И. В., д.т.н., проф. Шапорев В. П., асп. Грубник А. О.
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУХОЙ ГИДРАТАЦИИ КУСКОВОЙ ИЗВЕСТИ В ГИДРАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

В процессе сухой гидратации кусковой извести вода в жидком состоянии вступает в реакцию с $CaO_{СВОБ}$ и образуется гидроксид кальция (ГОК). При этом часть воды за счет выделяющегося тепла испаряется, пар частично используется в реакции, а избыток его отводится в окружающую среду. Реакция протекает в молярном соотношении $CaO_{СВОБ}$ и воды 1:2. продукт гидратации представляет собой сухой дисперсный порошок $Ca(OH)_2$. На практике процесс сухой гидратацииизвести широко распространен и применяется чаще, чем процесс гашения извести избытком воды с образованием известковой суспензии или пасты. В литературе сведения об этом процессе весьма ограничены и противоречивы [1, 2].

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса сухой гидратации кусковой извести в гидраторах различного типа с целью определения зависимости их производительности от ряда факторов.

Процесс исследован на промышленных и опытных гидраторах с вращающимся корпусом, барабанном гидраторе с неподвижным корпусом, внутри которого вращается вал, и в аппарате с селективной гидратации, представляющим собой желоб с лопастной мешалкой. Изучали влияние соотношения $CaO_{СВОБ}$:H_2O, фракционного состава извести и ее активности, определяемой по [3], на производительность аппарата и степень гидратации извести.

С использованием ЭВМ рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, которое отражает влияние исследуемых параметров на скорость превращения CaO в $Ca(OH)_2$.

В таблице 1 представлены среднестатистические результаты анализов извести и продукта гидратации, а также замеров параметров процесса в опытах, проведенных на барабанном гидраторе 2,8×15 м при частоте вращения 2,5 мин$^{-1}$.

Из данных таблицы 1 следует, что химический и фракционный состав извести не оказывает существенного влияния на производительность аппарата и скорость гидратации CaO. На эти показатели влияет лишь мольное соотношение $CaO_{СВОБ}$:H_2O. увеличение данного соотношения в два раза снижает скорость гидратации, которая определяется отношением количества прореагировавшего продукта во времени ко всему количеству реакционной смеси, в 2,5 – раза, степень гидратации – в 1,5–2 раза. Это объясняется тем, что процесс сухой гидратации оксида кальция протекает с выделением большого количества тепла; температура материала в зоне гидратации достигает 280 ^{o}C, в результате чего степень испарения воды повышается и оставшегося ее количестванедостаточно для превращения извести в $Ca(OH)_2$. при этом происходит также «перегорание» и агломерация

получаемого гидроксида кальция, что резко снижает выход продукционной фракции менее 5 мм.

Из данных таблицы 1 видно, что при соотношении $CaO_{СВОБ}$:$H_2O \geq 2$ скорость процесса гидратации является относительно постоянной величиной – $(27{,}1 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$·м$^{-3}$ и не зависит от нагрузки аппарата по физической извести. Из этого можно сделать вывод, что лимитирующими стадиями процесса являются образование зародышей новой фазы $Ca(OH)_2$ и развитие реакционной поверхности раздела фаз. Зависимость скорости гидратации CaO от ее активности проверяли на модели гидратора барабанного типа 0,3×1,5 м. При этом использовали два образца извести – с массовой долей $CaO_{СВОБ}$ 90 и 93,5 % и коэффициентом активности, определяемым по [3], 49,5 и 5°C соответственно. Для активной извести (образец №2) при мольном соотношении $CaO_{СВОБ}$:H_2O = 2,2 степень гидратации составила 96,8%, выход фракции менее 5 мм – 75%, а скорость гидратации – $56{,}2 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$·м$^{-3}$.

Таблица 1 Зависимость производительности аппарата и качества гидроксида кальция от состава извести и соотношения $CaO_{СВОБ}$:H_2O

№ образца	Массовая доля извести (%)		Массовая доля (%) извести фракции (мм)				Коэффициент активности CaO, К	Расход физической извести, т/ч	Массовая доля $CaO_{СВОБ}$:H_2O	Массовая доля $CaO_{СВОБ}$ в ГОК фракции <5 мм, %	Выход фракции <5 мм, %	Степень гидратации ГОК фракции <5 мм, %	Выход $Ca(OH)_2$, т/ч		Скорость гидратации ($\times 10^{-4}$) мин$^{-1}\cdot$м$^{-3}$
	$CaO_{СВОБ}$	$CaCO_3$	<60	60–20	20–1	>1							теоретический	фактический	
1	68,5	23,1	20,7	35,7	28,7	14,9	28,5	15,5	1,0 1,5 2,3	67,5 67,2 66,5	28,5 52,6 82,5	42,5 69,2 94,0	14,2 14,2 14,2	4,2 7,1 13,4	8,6 15,0 28,0
2	78,2	15,2	20,2	53,3	18,3	8,1	20,1	30,6	1,5 2,0	65,5 75,8	45,8 83,8	95 96,0	31,7 31,7	16,9 29,9	16 26,8
3	83,6	7,7	20,5	58,3	18,7	3,5	15,5	50,5	1,5 2,1	72,5 73,8	49,8 84,5	47,6 98,2	54,8 54,8	31,6 53,7	15,0 26,2

При гидратации неактивной извести степень гидратации составила 91,5%, выход фракции менее 5 мм – 92 %, скорость гидратации – $2{,}5\cdot10^{-4}$ мин$^{-1}\cdot$м$^{-3}$. Следует отметить, что с повышением активности выход фракции менее 5 мм уменьшается. Отсюда можно сделать вывод, что из жесткообожженной извести можно получить продукт более высокой дисперсности, что подтверждается и практикой [3].

Аналогичные результаты были получены при исследовании процесса сухой гидратации в различных гидраторах. Результаты этих исследований представлены в таблице 2.

Исследования выполняли с использованием образца извести №3(см. табл. 1). Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 2 следует, что во всех гидраторах в установившемся режиме скорость гидратации составляла $(28{,}1\pm1)\cdot10^{-4}$ мин$^{-1}\cdot$м$^{-3}$, а производительность в основном определялась частотой вращения аппарата и его размерами.

Таблица 2 Показатели работы различных гидраторов

Тип и размеры (длина× диаметр) гидратора	Частота вращения корпуса или вала, мин$^{-1}$	Степень заполнения гидратора материалом, %	Загрузка по $CaO_{своб}$, т/ч	Выход $Ca(OH)_2$, т/ч		Скорость гидрата-ции ($\times10^{-4}$) мин$^{-1}\cdot$м$^{-3}$
				теорети-ческий	факти-ческий	
Барабанный (вращается барабан)						
0,4×4,0	3,65	50	0,26	0,349	0,228	28,9
0,3×1,5	2,0	58	0,02	0,026	0,023	27,0
0,3×1,5	5,0	60	0,04	0,026	0,045	28,5
2,8×15	2,5	22	15,1	19,94	18,9	28,0
2,8×15	2,5	35	37,5	46,5	30,0	27,5
2,8×15	2,5	65	63,0	83,16	60,0	28,0
Барабанный (вращается внутренний вал)						
1,4×8	10,0	12	0,84	1,115	1,01	29,3
Аппарат селективного гашения						
0,25×1,4	10,0	50	3,02	3,983	3,6	29,0

Для получения более общих закономерностей осуществляли физическое моделирование гидратора. Модель гидратора в линейном виде была получена на основании уравнений материального баланса гидратации с использованием результатов работы по моделированию процесса гашения извести в известковую суспензию [4]:

$$\begin{aligned} &G_0C_{10} + X_{10} - L_{10} = 0 \\ &G_0C_{20} + nX_{10} = 0 \\ &G_0C_{30} - L_{30} = 0 \\ &G_0C_{40} - L_{40} = 0 \\ &G_0(C_{20} - C_{10}) + U - Q_{50} = 0 \end{aligned} \qquad (1)$$

где $C_{10} - C_{40}$ − относительные концентрации $CaO_{своб}$:H_2O; $CaCO_3$; примесей;

Q_{50} − количество образовавшегося пара;

U − количество воды подаваемой на гашение;

n − стехиометрический коэффициент перехода CaO в $Ca(OH)_2$;

$L_{10} - L_{40}$ − расход извести и примесей;

G_0 − расход реакционной смеси на выходе из аппарата.

Согласно уравнения (1), достаточно в разряд известных величин перевести X_{10}, чтобы все остальные выходные величины выразить через известные входные. Величина X_{10}, которая представляет собой скорость превращения CaO в $Ca(OH)_2$, отнесенную ко всему объему реакционной смеси в гидраторе, определяется экспериментально (см. таблица 1, 2). В общем случае эта величина определяется зависимостью

$$X_{10} = F_1(Z_{xi})_i = 1,2,3....k.$$

где Z_x − входные воздействия, от которых зависит производительность гидратора.

В развернутом виде эта зависимость должна отражать связь между следующими переменными:

$$Z_{n_0} = \Phi_i(L_{i_0}; L_{m_0}; C_{10},...,C_{i_0}; Q, \gamma, D; N, r_{m_0}; \varepsilon_{r_0}; t; g; \rho), \qquad (2)$$

где D − размер аппарата;

N − скорость вращения;

t – продолжительность пребывания материала в аппарате;

r_{m_0} – средний размер кусков извести;

ε_{r_0} – отклонение от среднего размера куска;

g – ускорение силы тяжести;

ρ – плотность реакционной массы.

Проведя анализ размерностей с учетом системы уравнений материального баланса (1) и приняв в качестве критерия теплового подобия равенство скорости выделения тепла в процессе гидратации, что вполне допустимо, получаем:

$$\frac{X_{10}}{L_{i_0}} = f\left(\frac{L_{10}}{L_0},....,\frac{L_{(i-1)}}{L_{i_0}};\frac{L_{(i+1)}}{L_{i_0}},....,\frac{L_{m_0}}{L_{i_0}};\frac{Q}{L_{i_0}};\frac{Gt}{D^3};\right.$$
$$\left.\frac{\gamma_{L_0}}{\gamma_Q};\frac{r_{m_0}}{D};\frac{C_0}{D};\frac{DN^2}{\rho};\frac{DN^2}{g}\right), \qquad (3)$$

или в критериальном виде:

$$\left(D_{ir}\right)_{t0} = A\left(\frac{L_N}{L}\right)^a \cdot \left(\frac{Q}{L}\right)^b \cdot \left(\frac{\gamma_{L_i}}{\gamma_Q}\right)^c \cdot \left(\frac{r_{m_0}}{D}\right)^d \cdot \left(\frac{\varepsilon_0}{D}\right)^n \cdot H_0^m \,\mathrm{Re}^k\, Fr^L. \qquad (4)$$

При условии установившегося режима процесса и с учетом результатов исследований, приведенных в таблице 1, 2, критерий гомохронности H_0 можно исключить, отношения $\frac{L_N}{L};\frac{Q}{L};\frac{r_{m_o}}{D}$ и $\frac{\varepsilon_0}{D}$ перевести в разряд постоянных, а критерии Re и Fr объединить. В результате получим уравнение (4) в критериальном виде:

$$(D_{ir})t_0 = A_1 N^{\beta} D^{\beta 1}, \qquad (5)$$

где $D_{ir} = \frac{X_{10}}{L_{n0}}$ – критерий Дьяконова.

Критерий Дьяконова выражает отношение массы вещества, расходуемого на единицу времени на химическую реакцию, ко всей массе вещества, поступающего в зону реакции.

Из анализа уравнения (5) следует, что в установившемся режиме основными критериями, которые определяют производительность гидратора, является частота вращения гидратора N и его размеры D.

С использованием ЭВМ по данным таблицы 1, 2 была проведена оценка постоянной A и степеней β и β_1 при использовании извести средней активности. Для исследуемых условий уравнение будет иметь вид:

$$(D_{ir})t_0 = 0,99N^{0,0627}D^{0,0075}. \qquad (6)$$

При гидратации извести пониженной активности (А = 2,49941) при использовании активной извести А = 0,088. Подставив в систему уравнений (1) значения X_{10} из уравнения (6), получим физическую модель гидратора.

Таким образом, из анализа результатов исследований можно сделать вывод, что в установившемся режиме работы аппарата расход извести, ее фракционный и, в исследуемом интервале, химический состав не оказывают существенного влияния на скорость процесса сухой гидратации извести.

Факторами, влияющими на изменение этого показателя, являются активность извести, мольное соотношение $CaO_{СВОБ}$:H_2O, частота вращения и размеры гидратора. При относительно постоянном соотношении $CaO_{СВОБ}$:H_2O и активности извести производительность гидратора определяется только его размерами D и частотой вращения N.

Используя полученные зависимости, можно прогнозировать эффективность работы аппаратов гидратации, выявлять резервы повышения производительности, оценивать работу новых аппаратов, что в конечном счете способствует созданию высокопроизводительной аппаратуры для гидратации извести.

Использованная литература:

1. Gebr. Pteiffer Barbarossawerke A.G., Kaiserslatern Anlage zum fortlaufenden Loschem und Trocknen von gebranntem Kalk D. B. R. 1107. 141. vom 26.6.1958.

2. Фурман, А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества [Текст] / А. А. Фурман. – М.: Химия, 1976. – 86 с.

3. Шапорев, В. П. Сучасні напрями підвищення екологічної безпеки виробництва соди [Текст] / В. П. Шапорев, М. А. Цейтлін, В. Ф. Райко, Л. Л. Гурець, Л. Д. Пляцук, О. В. Шестопалов, О. М. Філенко, Р. А. Васькін. – Суми.: Сумський державний університет, 2014. – 246 с.

4. Цейтлин, М. А. Абсорбционная очистка газов в содовом производстве [Текст] / М. А. Цейтлин, В. Ф. Райко, Л. Л. Товажнянский, В. П. Шапорев. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005, 144 с.