

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

КОГУТ МИХАЙЛО ДАВИДОВИЧ

**РОЗРОБКА ПРОМИСЛОВОГО ПРОЦЕСУ
ВИРОБНИЦТВА ВАПНЯНОЇ СУСПЕНЗІЇ МЕТОДОМ
ГАСІННЯ ВАПНА РОЗЧИНАМИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

05.17.08 - Процеси, машини та апарати хімічних і
нафтопереробних виробництв

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук



ХАРКІВ - 1997



Дисертація є рукопис

Роботу виконано у виробничому об'єднанні АТ "Сода" м. Стерлітамак,
Башкортостан, Російська Федерація

Науковий керівник

– Заслужений винахідник України,
доктор технічних наук, професор
Ткач Григорій Анатолійович

Офіційні опоненти

– доктор хімічних наук, професор
Полуянов Валерій Петрович
– кандидат технічних наук, профе-
сор Царьова Зинаїда Михайлівна

Провідне підприємство

– Харківський технічний
університет будівництва і
архітектури

Захист відбудеться "15" травня 1997 р. о 10³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 02.09.09 у Харківському державному політехнічному університеті (310002, м. Харків, МСП, вул. Фрунзе, 21)

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці
Харківського державного політехнічного університету

Автореферат розісланий "11" квітня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

 Якименко Г. Я.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. На даний час прогрес у виробництві соди кальцинованої зв'язаний з удосконаленням технологічних стадій содового процесу з точки зору зменшення кількості рідинних та твердих відходів, створення нових продуктів з відходів та розробкою технологій їх переробки, що забезпечують значне зменшення капіталовкладень.

Однією з центральних проблем тут є розробка промислового процесу виробництва вапнової суспензії методом гасіння вапна не-просвітлюваною дистилерною рідиною содового виробництва. Впровадження процесу дозволило б скоротити кількість промислових стоків на $\sim 1,4 \text{ м}^3/\text{т}$ соди; підвищити концентрацію хлоридів в ДР по CaCl_2 з 10 до 13%; підвищити ступінь використання вапна в процесі гасіння до 97-98%; зменшити втрати аміаку з дистилерною рідиною на 14%.

Але до цього часу немає виробництва соди, де було б впроваджено виробництво вапняної суспензії із застосуванням дистилерної рідини. Це зв'язане з тим, що до цього часу немає задовільної теорії і, відповідно, методів утворення суспензії, які дозволяють прогнозувати та керувати фізико-хімічними властивостями створюваної суспензії. Тому розробка теоретичних основ, дослідження та узагальнення закономірностей процесів гасіння вапна та коагуляції часток продукту гасіння становить актуальну науково-технічну проблему, яка має важливе народно-господарське значення.

Робота над даною тематикою та розробка процесу гасіння вапна виконувалася відповідно з програмою та постановою:

- науково-технічні програми 01003 "Створити та налагодити виробництво найважливіших неорганічних продуктів багатоцільового призначення, технічні процеси та обладнання для їх виробництва" на 1986-1990 рр., затв. Держ. Ком. СРСР по науці та техніці № 555 від 30.10.85 р.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

- Постанова уряду Башкірії № 137-47 від 27.01.92 р. про екологічну безпеку в місті Стерлітамак.

Згідно перелічених програм був розроблений технологічний процес виробництва вапняної суспензії, результати роботи впроваджені на АО "Сода", місто Стерлітамак.

Мета роботи. Мета цієї роботи - розроблення теоретичних та експериментальних основ процесу гасіння вапна концентрованими розчинами електролітів з метою виробництва вапняної суспензії відповідно вимогам виробництва кальцинованої соди; розробка апаратурного оформлення процесу гасіння вапна концентрованими розчинами електролітів.

Наукова новизна. На основі виконаних теоретичних та експериментальних досліджень одержані такі наукові результати:

- розроблено теоретичне обґрунтування утворення та зростання нових фаз із заданою морфологією часток у системах "вапно-вода", "вапно-концентрований розчин електролітів", що дозволило запропонувати та обґрунтувати декілька механізмів взаємодії вапна з рідиною та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в рідині, знайти засоби керування процесами аж до змінення їх механізму;

- експериментально доведена можливість реалізації різних механізмів гасіння вапна та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в рідині, т.ш. доведена адекватність теоретичних моделей істинним явищам;

- на основі результатів теоретичних та експериментальних досліджень процесу гасіння вапна концентрованими розчинами електролітів запропоновано і розроблено новий процес виробництва вапняної суспензії, в основу якого покладені методи керування структурою та реакційною здатністю часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- для реалізації нового процесу розроблено апаратурне оформлення, розроблені математичні моделі процесів, що протікають у апаратах, та виконано їх оптимізацію.

Практична цінність і апробація роботи:

- результати теоретичних та експериментальних досліджень дозволили розробити та реалізувати на практиці принципово новий процес гасіння вапна концентрованими розчинами електролітів, конструкції апаратів та методи керування процесами;
- здобуті у цій роботі математичні залежності склали основу методів розрахунку та вибору промислового обладнання для реалізації процесу;
- економічний ефект від впровадження процесу гасіння вапна у виробництві соди за цінами 1995 р. на АО "Сода" складає 1150 рос. крб. на 1 т соди.

Апробація роботи. Основні результати роботи обмірковувались на наукових семінарах ХДПУ (Харків 1993-1995 рр.), на науково-технічних радах АО "Сода" (1992-1995 рр.), на республіканській нараді "Проблеми охорони навколишнього середовища у хімічній, нафтовій та газовій промисловості" (Уфа, респ. Башкірія 1993 р., 1995 р.), на Всеросійській конференції "Зростання ефективності, удосконалення процесів та апаратів хімічних виробництв" (Єкатеринбург, ЄПІ, 1995 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладено у 4 наукових публікаціях.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист. На захист дисертант вносить:

- результати теоретичних та експериментальних досліджень процесу гасіння вапна концентрованими розчинами електролітів та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- методи керування структурою, реакційною здатністю часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та сталістю вапняної суспензії;
- результати досліджень та розробки апаратурного оформлення процесу гасіння вапна, математичні моделі основних процесів.

Характеристика методології, методу досліджень предмету та об'єкту.

При вивченні та дослідженні процесів, що лежать у основі технології, використовувалася системний підхід. При дослідженні кінетики, фізико-

хімічних властивостей продуктів та напівпродуктів використовувались сучасні методи досліджень та методики обробки результатів з використанням ЕОМ. Так використовувались рентгеноструктурний та рентнофазовий аналізи, рентгенофазовий аналіз при поступовому змінненні температури системи (метод *in situ*), методи спектроскопії (ИК, ЯМР, СВЧ, ЕПР), вимірювались електро та теплопровідності систем та компонентів, використовувались ДТА, проводились мікроскопічні дослідження. При дослідженні процесів у промислових умовах використовувались контрольно-вимірювальні прилади та методики контролю, які пройшли держперевірку.

Обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку літератури із 88 найменувань та додатків.

Основний зміст роботи викладений на 75 сторінках машинописного тексту, крім того містить 18 малюнків, 17 таблиць, загальний обсяг роботи 110 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ПРАЦІ

Вступ. Предметом дослідження є гетерогенний процес, який відбувається на поверхні розділу Т:Р та лежить в основі вироблення вапняної суспензії. Доведено, що дослідження цього процесу є актуальною задачею та її вирішення дозволить зробити вагомий внесок у розв'язання проблем содового виробництва.

Глава 1. Огляд літератури. У цьому розділі наведений літературний та патентний огляд, який освітлює стан питання досліджуваного хіміко-технологічного процесу. Аналіз літературних та патентних даних дозволив зробити висновок, що практично розглянуті процеси виробництва вапняної суспензії не мають під собою достатньо вагомого теоретичного обґрунтування. Відсутні універсальні теоретичні положення, які дають можливість одержати задовільні результати з кінетики, механізмів утворення фаз та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Не досліджений механізм впливу елек-

тролітів на процес. Не досліджені також питання, які стосуються взаємозв'язку технологічних параметрів процесів із структурою, морфологією часток вапняної суспензії. Отже, результатом першого розділу є об'єктивна оцінка ступеню знань про процеси, що вивчаються. В підсумку сформульовано мету та завдання даної роботи, які висвітлені у її загальній характеристиці.

Глава 2. Дослідження процесу гасіння вапна розчинами електролітів та механізму коагуляції часток. В даній роботі розглянуті процеси, які протікають у системі $\text{CaO-H}_2\text{O}$ при співвідношенні $\text{T:P} \geq 3$ (мас.). Такі процеси називають процесами гасіння, в результаті яких одержують вискодисперсні вапняні суспензії та пасти. При розгляді процесу гасіння була прийнята постадійна модель протікання процесу. Розглянуто чотири основні стадії взаємодії між MeO та H_2O : фізична адсорбція H_2O (I); хемосорбція H_2O на поверхні кристалу CaO з утворенням реакційної поверхні розділу (II); утворення продуктів гасіння та перехід їх у рідину (фрагментація) (III); кристалізація, структування та коагуляція часток Ca(OH)_2 у рідині (IV). При цьому враховували, що частинки оксиду мають тупікові пори.

2.1. Теоретичні розрахунки та аналіз процесів, що лежать у основі одержання вапняної суспензії. Для першої стадії процесу практичне значення має час, за який частка вбирає воду до відношення $\text{T:P} = 2-2,5$ (мол.), та при цьому не настає друга стадія процесу. При фізосорбції атомна та електронна структура, як на поверхні CaO так і H_2O , в зоні контакту незмінні. У промислових умовах ця стадія називається стадією попереднього змочування вапна і, як правило, її тривалість 20-90 с. Залежність швидкості вбирання води часткою вапна від радіусу пор, типу пор, їх кількості та густини рідини описується відомими з літератури рівняннями. Найбільш важливими є II, III та IV стадії. Теоретичний аналіз цих стадій гасіння складався на таких припущеннях: воду, хемосорбовану оксидом, розглядали як домішку, розташовану на поверхні кри-

сталу (або як структурний дефект); хемосорбована частка H_2O та решітка адсорбату уявляється як єдина квантово-механічна система. Розглядали: взаємодію іонів рідинної фази та діполів з поверхнею кристалів CaO ; процеси, які відбуваються на поверхні CaO при хемосорбції води; процеси, які відбуваються на поверхні розділу фаз $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$; механізми утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та коагуляції часток.

Взаємодію між частками рідини та твердої фази розглядали з використанням методу електричних відображень. Рівняння для енергії взаємодії однозарядного іону E без урахування електронного обміну здобули при розв'язуванні рівняння Шредингера для стаціонарного стану:

$$E_n = -\frac{1}{h^2} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 q^4 m}{32(\epsilon_2 + \epsilon_1)^2 \epsilon_0^2 \epsilon_1^2 h^2} \quad (1)$$

Формулу енергії взаємодії діполя з кристалом з урахуванням нульового та першого приближень одержали у вигляді:

$$E_1 = \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 q^4 m D}{32(\epsilon_2 + \epsilon_1)^2 \epsilon_0^2 \epsilon_1^2 h^2} \quad (2)$$

Розрахунки E_n , E_1 та аналіз дозволили зробити ряд загальних висновків:

1. У зоні контакту іонів H^+ , OH^- та молекул H_2O з поверхнею CaO діелектрична проникність води зменшується до значень $\epsilon_1 < 2$; при цьому повна енергія взаємодії, що перевищує значення середньої теплової енергії, забезпечується на відстані $< 12\text{\AA}$, а повна енергія взаємодії, що перевищує енергію міжмолекулярного зв'язку у структурі H_2O , на відстані $< 4\text{\AA}$.

2. Ефективна взаємодія діполя з кристалом, у наслідок чого відбувається притягання та адсорбція, має місце тільки на відстані, яка забезпечує співвідношення $E_1 > kT$.

3. Для діпольних молекул, що мають у своєму складі сторонні іони, енергія взаємодії з кристалом зростає із зростанням заряду іону, т.щ. має місце наступний ряд по енергії взаємодії:

$$E(kq) < E(q) < E(2q) < E(3q)$$

при цьому, враховуючи майже лінійну залежність енергії від довжини діполя, можна оцінку виконувати відповідно:

$$E(kq):E(nq)=(kq)^4:(nq)^4$$

4. Після адсорбції створюється поверхня розділу CaO/H₂O.

5. Теорія дає відповідь на питання про умови у системі, які повинні бути забезпечені для ефективного процесу адсорбції:

- зниження діелектричної проникності H₂O у зоні ефективної взаємодії з кристалом до значень, близьких до 1;

- у зв'язку з тим, що енергія взаємодії з кристалом вище у іонів рідинної фази ніж з діполем, потрібно підвищувати ступінь дисоціації молекул H₂O.

Розрахунки енергії взаємодії адсорбованих іонів на поверхні кристалу з кристалом CaO виконували згідно з рівнянням Борна-Гейзенберга:

$$E = -4 \cdot 10^{23} \frac{e^2}{R_0} \left(N_1 + \frac{N_2}{1,73} - \frac{N_3}{1,41} \right) \quad (3)$$

Взагалі енергетику процесу електронного переходу між іонами поверхневого шару розраховували за рівнянням:

$$E = E_0 + J_0 + E_{Ca} + J_{Ca} \quad (4)$$

Розрахунки довели, що має місце енергетичний бар'єр електронного переходу, рівний 163 кДж/моль. Встановлено, що адсорбція H⁺, OH⁻ забезпечує електронний перехід та при цьому вигідні аніон-катионні переходи OH⁻ та H⁺ на поверхні CaO. Таким чином, забезпечується квазівільне пересування їх по кристалу. При адсорбції молекули H₂O енергії, що виділяється, в 131 кДж/моль, недостатньо для забезпечення електронного переходу. Доведено також, що енергетично можливі слідуючі процеси: перехід електрону з поверхні кристалу до хемосорбованого іону H⁺, перехід електрону від хемосорбованого іону OH⁻ до Ca²⁺, а також дисоціація H₂O у приповерхневому шарі (<4-10Å) за рівнянням: $E_{H_2O} < E_{OH^-} + E_{H^+}$.

Взагалі енергії дисоціації молекули H_2O (150 кДж/моль) достатньо для переходу електрону від іону OH^- до Ca^{+2} .

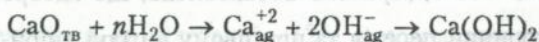
Аналіз розрахунків дозволяє стверджувати:

1. Якщо енергія адсорбції достатня для розриву зв'язку іонів або іонної пари кристалу, то повинен здійснюватися відрив цих іонів з поверхні в об'єм рідиної фази; при недостатній енергії може збуджуватися електронний перехід між різнозаряженими іонами поверхневого шару, або дисоціація H_2O у поверхневому шарі: при цьому для першого варіанту утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протікає у рідині, а для другого варіанту - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється на поверхні розділу, а потім частки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відриваються у рідину (хімічна фрагментація).

2. Енергія, що виділяється у процесах гідратації, гасіння, є наслідком протікання перших стадій процесів (абсорбції, хемосорбції) та повинна виділятися у початкових актах контактування CaO і H_2O , а не після зруйнування кристалічної решітки CaO та завершення утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3. Структура води та ступінь її електролітичної дисоціації, а також структура CaO повинні не більш ніж спочатку процесу гасіння визначати механізми процесу.

Розрахунками встановлено, що при осередку затворіння $\text{pH} < 7$, процес гасіння вапна повинен протікати таким чином:



При $\text{pH} \gg 7$ механізм процесу: адсорбція OH^- на Ca^{+2} та молекул H_2O на O^{2-} , потім електронні переходи від OH^- до Ca^{+2} з утворенням $\text{Ca}(\text{OH})^+$ та від O^{2-} до H_2O з одночасним зруйнуванням зв'язків $\text{OH}-\text{H}$ та утворенням OH^- як на поверхні кристалу, так і у розчині. Енергії, що виділяється у процесі, достатньо тільки для зруйнування зв'язку іонної пари $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{2-}$, тому, з урахуванням електронних процесів, на поверхні кристалу утворюється $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Таким чином, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у формі молекули переходить в розчин.

При $pH \approx 7$ механізм процесу: адсорбція H_2O на поверхні CaO , дисоціація H_2O на H^+ , OH^- , електронні переходи між OH^- та Ca^{2+} ; O^{2-} ; H^+ , утворення на поверхні іонів $Ca(OH)^+$ та OH^- та їх відрив у об'єм рідини. Потім утворення $Ca(OH)_2$ за рівнянням:



Звідси зрозуміло, що в середовищі затворювання при $pH < 7$ та $pH \approx 7$ повинен реалізовуватись розчинний механізм гасіння вапна, а при $pH \gg 7$ - топохімічний механізм. Останній варіант має важливе значення для практики, тому що при реалізації безперервного процесу гасіння у промисловому гасителі вапно неперервно подається у шар вапняної суспензії з $pH \gg 7$.

В розділі також були розглянуті методи управління механізмами адсорбції та хемосорбції та доведено, що найбільш доступним і ефективним є метод управління структурами CaO та H_2O . Вказано, що введення сторонніх іонів з різним числом їх гідратації дозволяє керувати ступенем електролітичної дисоціації води та електропровідності системи.

Далі у розділі розглянуті різні механізми коагуляції часток $Ca(OH)_2$. Аналіз базувався на трьох положеннях:

- взагалі після реалізації того чи іншого механізму гасіння вапна продукт, що утворюється, складається з дрібних часток $Ca(OH)_2$ (100-500Å) та рідини (води $\epsilon_1 = 80$) (до коагуляції); система близька до колоїдної;

- сталість вапняної суспензії залежить від структури, розміру часток $Ca(OH)_2$ та їх поверхневого заряду (після коагуляції);

- специфічність структури часток $Ca(OH)_2$ та поверхневий заряд повністю визначаються принципом розмірної залежності енергії Фермі (E_f), кінетика процесу коагуляції описується рівнянням Ейнштейна-

Смолуховського (з перемінним ядром - $\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} N^2 K_n$):

$$K_{\eta} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi(V_1, V_2) f(V_1, \tau) f(V_2, \tau) dV_1 dV_2 \quad (5)$$

Аналіз ансамблю часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до початку коагуляції виявив, що частки мають різні розміри та фермієвські енергії при ідентичному хімічному складі. З точки зору термодинаміки, для того, щоб енергія системи була мінімальною, електрони від часток з великим значенням E_f переходять до часток з меншим E_f . При цьому ці частки одержать заряди: частка з меншим E_f (-), частка з більшим E_f (+).

Доведено, що у вивчаємії системі повинна бути взаємодія не між окремими частками, а між групами часток. Тому сили притягіння часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з різними поверхневими зарядами мають кооперативний характер. Це потрібно зрозуміти так, що у ансамблі, що складається із багатьох часток, заряд кожної з них залежить від радіусів інших часток та розміщення усіх часток в об'ємі, тому що кожна частка обмінюється електронами з усією рештою часток. У цьому разі сили тяжіння часток (сили взаємного тяжіння) відрізняються від кулоновських сил тим, що заряд частки пропорційній ϵ_1 , відповідно, сила взаємодії між частками теж пропорційна ϵ_1 . Показано, що у всякому разі сили взаємного тяжіння на один-два порядки збільшують швидкість коагуляції. З другого боку показано, якщо ϵ_1 (діелектрична проникність рідини) достатньо велика та рідина має домішкові іони, які забезпечують високу електропровідність, то під впливом сил взаємного тяжіння можливий стиск частки та її деформація майже до фрагментації. Таким чином ймовірність непрокоагулювати для часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ залежить від їх розмірів та однорідності по розмірам, а також властивостей рідини. Однорідність розмірів часток, значна електропровідність рідини та стабільність її структури повинні зменшувати швидкість коагуляції та збільшувати здатність вапняної суспензії. Це дозволило для регулювання електропровідності рідини, її структурної стабільності вибрати домішки (антикоагулянти), які при дисоціації в рідині дають катіони з числом гідратації <4 .

Таким чином, основним здобутком розділу 2.1 є виявлення механізмів гасіння вапна та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у рідині, а також методів керування процесами.

2.2. Дослідження процесу гасіння вапна розчинами електролітів та механізму коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Метою цього розділу є перевірка адекватності теоретичного обґрунтування процесів, вибір раціональних технологічних параметрів, синтез хіміко-технологічної схеми та попередня техніко-економічна оцінка технології.

У першу чергу були досліджені властивості вапна, що виробляється з різної карбонатної сировини при різних температурних режимах. Результати досліджень показали, що поруватість вапна та його реакційна здатність визначається концентрацією дефектів в решітці CaO та долею іонності зв'язку Ca-O . Вапно, що виробляється випалюванням карбонатної сировини при 1473 К, має екстремальні значення всіх фізико-хімічних властивостей (CaO_A). Цей продукт має також максимальну поруватість з розміром пор, близьких до критичного розміру r . Випалювання карбонатної сировини при 1673 К дозволяє виробляти вапно з мінімальною активністю (CaO_H). Крім того, активність виробляемого вапна залежить від типу палива. Використання, наприклад, високосірчаного нафтококсу при $T=1473$ К не дозволяє виробляти високореакційне вапно.

Кінетика капілярного вбирання води зразками CaO_A , CaO_H при занурюванні їх у воду описується відомим рівнянням, критичний час ($\tau_{кр}$), при досягненні якого починається хемосорбція води на зразках, дорівнює, $\text{CaO}_A \leq 15$ с, $\text{CaO}_H \leq 30$ с. Показано, що при $\tau = 0,8\tau_{кр}$ зразки вапна вбирають воду до відношення $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O} = 1,8-2$. На процес фізичної адсорбції води вапном впливають домішки ПАВ у воду. Найефективніше діють: триполіфосфат Na , лаурилпіридиний сульфат Na , метисілікат Na , триамон Na - домішки, які зменшують величину поверхневого натягу рідини та швидкість поглинання води вапном. Це дозволяє при гідратації CaO_A величину $\tau_{кр}$ довести до 120 с, а час ($\tau_{2,5}$), за який поглинається зразком

вапна вода, до співвідношення $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}=2,5$ до 28-48 с. Після досягнення $\tau_{\text{пр}}$ у зразках CaO починаються стадії: II, а потім III, IV. Як і виходить з розділу 2.1, на інтенсивність процесів, що проходять на II, III, IV стадіях гасіння, впливали: активність CaO , склад рідини на рН середовища затворення. Ефект від впливу цих факторів майже повністю передбачений теоретичним обґрунтуванням процесу. Найбільш наглядні, з нашої точки зору, результати термокінетичних досліджень. Встановлено, що завжди при контакті рідини з вапном, незалежно від інших факторів, на термокінетичних кривих спостерігалось три періоди. Перший - до 1,5 хв, у якому температура суміші не зростає - період фізичної адсорбції; другий - у якому спостерігається експоненціальне зростання температури суміші до T_{max} - період хемосорбції; третій - для якого характерна спадаюча витка термокінетичної кривої - період утворення та переходу у рідину. Температура рідинної фази, рН, активність CaO мають визначну роль у процесі та визначають положення T_{max} у координатах $T_{\text{max}}-\tau$, значення T_{max} та інтенсивності зменшення температури після T_{max} .

Кінетичні криві ($\alpha-\tau$) утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та електроопіру ($\chi-\tau$) вапняної суспензії мають S-образний характер. Період індукції складається із часу, необхідного для фізичної адсорбції, хемосорбції та переходу продуктів у рідинну фазу. Найбільший індукційний період τ_n на кривих $\alpha-\tau$ спостерігався при рН - 7,5. Індукційний період на кривих $\chi-\tau$ приблизно у два рази менше періоду на кривих $\alpha-\tau$. Під кінець процесу ($\tau_{n_{\alpha-\tau}} - \tau_{\chi-\tau}$) спостерігається значний зріст електропровідності середовища з досягненням максимуму у кінці $\tau_{n_{\alpha-\tau}}$. Це є свідомством того, що раніш запропонований механізм гасіння при рН, близьким до 7,3, з утворенням на поверхні іонів CaOH^+ та OH^- та їх відриву у об'єм рідини є дійсним, тому що утворення твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ спостерігається після досягнення максимуму χ_{max} . Таким чином, послідовні ділянки кривих $\alpha-\tau$, $\chi-\tau$

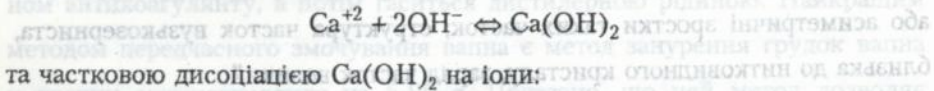
відповідають процесам кристалізації часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з розчину та їх агрегації.

Явно, що процеси кристалізації супроводжуються різким зниженням провідності системи, тому що існує взаємодія іонів CaOH^+ та OH^- . Також характерно, що цей період зниження χ завершується при $\alpha > 80\%$, а потім знову спостерігається стає значення χ , після якого продовжується його зменшення. Кінетика кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з розчину підкоряється кінетичному рівнянню, у основі якого покладено модель утворення трьохмірних зародків із рідини та послідовного виділення твердої фази із рідини:

$$\alpha(\tau) = 1 - ch \frac{\tau}{\sqrt{2}} \cos \frac{\tau}{\sqrt{2}}$$

Зародкоутворення протікає по миттєвому механізму з енергією активації 84-92 кДж/моль.

У випадку, якщо середовище затворення має $\text{pH}=6,2-6,5$, спостерігаються такі ж закономірності. Відмінним було те, що індукційні періоди на кривих α - τ та χ - τ рівнозначні та одночасно із експоненціальним зростанням α у координатах α - τ з таким же темпом зростає χ . У цьому разі у процесі гасіння розчин також насичується іонами Ca^{+2} та OH^- з одночасним утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакціям:



Кінетика процесу кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протікає з утворенням двомірних зародків по миттєвому механізму з енергією активації 73 кДж/моль.

Встановлено, якщо pH середовища затворення дорівнює 12, то індукційний період на кривих χ - τ триває до моменту, коли на кривій α - τ ступінь утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дорівнює $\geq 80\%$, та тільки після цього спо-

стерігається зріст провідності системи. При цьому χ_{\max} на 25-35% зменшується від значення χ_{\max} у попередніх випадках.

Такий характер кінетичних кривих є наслідком реалізації топохімічного механізму. Доведено, що зростання провідності після досягнення $\alpha > 80\%$ зв'язано з концентрацією іонів OH^- у рідині та частковою дисоціацією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на іони. Кінетика утворення описується рівнянням Мампеля:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \quad (6)$$

з енергією активації ~ 38 кДж/моль.

Таким чином встановлено, що теретичні моделі гасіння відповідають практичним. Далі у розділі розглядаються експериментальні результати дослідження вапняних суспензій, одержаних в умовах, коли реалізуються різні механізми утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однозначно доведено, що властивості вапняної суспензії залежать від властивостей диспергуючої рідини, концентрації суспендіруємої фази, розміру та форми часток.

Показано, що електрокінетичний потенціал не впливає на сталість вапняної суспензії. Аналіз досліджень показує, що залежно від структури та розміру часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ спостерігається чотири види структури вапняної суспензії.

Тип 1 - частки є великі, пластинчаті кристали з чіткою огранкою або асиметричні зростки таких часток; структура часток вузькозерниста, близька до нитковидного кристалу, заряд часток великий:

а) якщо частки великі ($\gg 100$ мкм) - низька в'язкість суспензії, невелика агрегатна сталість, низька концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$; після класифікації на ситі з комірною 2 мм;

б) якщо частки малі (< 50 мкм), дуже зростає в'язкість суспензії, реакційна спроможність часток дуже низька, суспензію практично неможливо транспортувати.

Тип 2 - частки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є маленькі кристали симетричної форми без чіткої огранки, спектр зерна широкий, заряд часток значно менший, ніж у типі 1:

а) якщо частки великі (≥ 80 мкм), найменша в'язкість суспензії, середня реакційна спроможність часток, суспензія має високу сталість, концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ висока;

б) якщо частки малі (≤ 50 мкм) - в'язкість суспензії відповідає швидкості стікання 12-16 г/с, суспензія має дуже високу сталість, високу концентрацію $\text{Ca}(\text{OH})_2$, частки мають особливо високу реакційну спроможність.

При цьому, перший тип (а, б) є характерним для вапняної суспензії, що виробляється методом гасіння вапна дистилерною рідиною, а другий тип (а, б) - для вапняної суспензії, що виробляється методом гасіння вапна технічною водою або дистилерною рідиною з додатками антикоагулянтів.

Доведено, що найбільш ефективні антикоагулянти це: винна кислота та її солі, силікатні з'єднання Na (Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$), $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, NH_4NO_3 , лаурілпіридиній сульфат калію.

Крім того, встановлено, що найбільш ефективна дія антикоагулянтів проявляється у разі, якщо грудкове вапно передчасно змочується розчином антикоагулянту, а потім гаситься дистилерною рідиною. Найкращим методом передчасного змочування вапна є метод занурення грудок вапна у розчин антикоагулянту на 5-90 с. Показано, що цей метод дозволяє підвищити ефективність дії антикоагулянту на порядок, зменшити кількість використання антикоагулянту у 2-3 рази.

Таким чином, метод передчасного змочування грудкового вапна розчином антикоагулянту є перспективним для рішення поставлених задач.

Далі у розділі розроблена принципова апаратурно-технологічна схема процесу гасіння вапна дистилерною рідиною з домішками антикоагу-

лянтів, а також проведено техніко-економічну оцінку розробленої технології та апаратурно-технологічної схеми.

Показано, що реалізація цього методу дозволяє досягти високої ефективності (майже 557,1 рос. крб. на 1 т соди, ціни 1993 р.).

В кінці проведений аналіз експериментальних та теоретичних результатів, доведено адекватність теоретичних розрахунків моделям, що спостерігаються на практиці, відмічено, що здобутих результатів достатньо для розробки промислового процесу.

Глава 3. Розробка апарату змочування вапна для реалізації технології гасіння вапна дистилерною рідиною. У цій частині розглянуті результати досліджень по розробці та створенню основних апаратів для реалізації технології гасіння. Основним здобутком цього розділу є розробка математичної моделі процесу змочування вапна у розчині антикоагулянту, розрахунок та конструювання на основі моделі принципово нового апарату змочування вапна продуктивністю 70-100 т/годину з високою працездатністю конструкції у промислових умовах, виявлення технологічних режимів, що забезпечують мінімальний вихід твердих відходів у процесі гасіння вапна на основі теплової моделі гасителя.

У розділі показано, що для гасіння треба використовувати апарати, які є на даний час на заводах. Створювати необхідно конструкцію апарату для передчасного змочування вапна методом занурювання у рідину на 5-90 с. Конструкція подібного апарату працездатністю до 10 т/год описана у роботах Шапорєва В.П. Але для содового виробництва працездатність апарату повинна бути 70-100 т/год. У зв'язку з цим треба було створювати фактично новий апарат. Як основу для розробки апарату змочування вапна було обрано перфорований барабан, що обертається і поділений на секції перфорованими лопатками. Процес змочування вапна описується рівняннями:

$$\rho_{bf} \cdot W_f \frac{\partial W_f}{\partial Z} = \rho_{fg} + \mu_f \frac{\partial^2}{\partial y^2} W_f - (K_{fw} + K_{cb}) W_f$$

$$C = \int_0^Z (K_{fw} + K_{cb}) dZ = \langle W_f \rangle \quad (7)$$

Рішення цих рівнянь виконували з метою визначення швидкості стікання рідини $\langle W_f \rangle$, часу змочування грудки вапна T_f , середньої швидкості пересування грудок вапна у зоні змочування $\langle\langle W_m \rangle\rangle$, а потім розраховували довжину зони змочування за рівнянням:

$$L \approx T_f \cdot \langle\langle W_m \rangle\rangle$$

Рішення розглядали для трьох основних випадків, які відрізняються мірами відносних вкладів інерційної та в'язкої течій. Рішення моделі та розрахунки дозволили визначити основні габарити апарату $l=1,5$ м, $d=2,6$ м та швидкість обертання барабану $n=1,6-2,4$ об/хв. Профіль лопаток підбирався емпірично, виходячи з необхідності утримання на лопатці грудки вапна до миті, коли грудки повинні перевалитися у транспортний шнек, за допомогою якого змочене вапно доставляється до апарату. Далі була створена конструкція апарату змочування вапна, виконана у металі та у промислових умовах була доведена її висока працездатність, а крім того, і висока працездатність технології. Далі у розділі для розробленого процесу гасіння вапна були визначені оптимальні режими, які забезпечують максимальну ступінь використання вапна у процесі та виявляють оптимальні параметри регулювання процесу.

Розглядання промислового процесу гасіння вапна дистильною рідиною засноване на тепловій моделі процесу, яка описується рівняннями:

$$\frac{dT}{d\tau} = k(h - T);$$

$$h = \frac{q_1 + W_2 + W_3}{m_a}; \quad k = \frac{m_a}{C_{pH_2O} M} \quad (8)$$

$$\Delta T = \frac{m_3 \Delta H_R}{C_{p_{H_2O}}(m_2 - 0,321m_3) + C_{p_{Ca(OH)_2}} \cdot 1,321M_3} \quad (9)$$

З використанням моделі було розраховано теоретичні криві зростання температури у суміші "вапно-рідина" залежно від концентрації CaO_A у вапняній суспензії та температури рідини, що подається на гасіння. Потім було виконано промисловий експеримент, у якому на гасіння подавали вапно з відносно малими концентраціями домішок та великою реакційною здібністю CaO , змочене в антикоагулянті, і навпаки. Також подавали дистилерну рідину з різною температурою.

Здобуті результати при виконанні промислового експерименту дуже близькі до теоретичних, що є свідомством адекватності моделі.

Була проведена оптимізація моделі, яка дозволила виявити значення матеріальних потоків та їх температури, які дозволяють досягти максимальну ступінь використання вапна, максимальну концентрацію $Ca(OH)_2$ у суспензії, її температуру та її сталість. Завершає розділ аналіз виконаних досліджень.

Глава 4. Промислове застосування процесу гасіння вапна дистилерною рідиною. У цьому розділі приведено результати, які доводять, що розроблений у даній роботі процес та апарат мають високу надійність при їх промисловій експлуатації. Крім того, доведено, що впровадження розробленого процесу у промислову практику має важливе значення як для вирішення екологічних питань, так і для вирішення енергетичних та економічних питань.

Одним із основних здобутків цього розділу є планування експерименту для знаходження екстремальних умов гасіння грудкового вапна дистилерною рідиною та використання суспензії на станції дистиляції. За функцію мети було обране економічний ефект від впровадження процесу гасіння вапна, який розроблено у даній роботі, та від використання суспензії на станції дистиляції. Результатом було створення алгоритму програми ЕЕГ (економічний ефект гасіння).

Розрахунки дали можливість визначити для умов АО "Сода" оптимальні витрати ресурсів на станції дистиляції.

Далі у розділі приведені статистичні дані, здобуті при промисловій експлуатації розробленого процесу. При цьому експлуатація процесу велась за умов, які визначено при оптимізації процесу гасіння вапна та результатів планування експерименту. Крім високої надійності розробленого процесу гасіння вапна доведено, що виробляема вапняна суспензія відповідає вимогам до суспензії, яка потрібна для реакції регенерації аміаку з розчину NH_4Cl . Також доведено, що в процесах гасіння вапна і регенерації аміаку зникає пересичення по CaSO_4 , що забезпечує безінкрустаційний режим у дистилері.

Показано, що при дотриманні оптимальних параметрів процесу досягається максимальний економічний ефект, а також досягаються очікувані показники по зменшенню кількості промстоків на $1,4 \text{ м}^3/\text{т}$ соди і підвищенню концентрації хлоридів з 10 до 13% мас.

Загальні висновки. У цьому розділі дисертації зроблено загальні висновки, які випливають із результатів роботи.

1. Предметом дослідження став гетерогенний процес, який протікає на поверхні розділу Т:Р і покладений в основу процесу гасіння вапна. Показано та оцінено ступінь знань про цей процес з точки зору достатності для розробки процесу. В результаті сформульовані мета та завдання цієї роботи.

2. Розроблені теоретичні основи процесу гасіння вапна та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$, які покладено в основу методу вироблення вапняної суспензії в промислових умовах.

3. На основі теоретичних положень процесів гасіння вапна та коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ запропоновано антикоагулянти, що забезпечують можливість здійснити процес гасіння вапна з використанням неосвітленої дистилерної рідини содового виробництва на обладнанні заводів без істотних капітальних затрат.

4. Експериментальні дослідження підтвердили основні положення теоретичних досліджень і показали адекватність теоретичних моделей процесу гасіння вапна і коагуляції часток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реальним умовам.

5. Розроблено математичну модель змочування грудкового вапна в результаті рішення рівнянь моделі з граничними умовами. Розраховано параметри зони змочування та сконструйовано апарат змочування, який впевнено пройшов експлуатаційні випробування.

6. Розроблено математичну модель теплових процесів в апараті, яка дозволяє по температурі вапняної суспензії прогнозувати її властивості, кількість та властивості твердих відходів. Проведено оптимізацію моделі.

7. Виконане планування експерименту на промисловій установці з метою виявлення найбільш раціональних потоків реагентів, які забезпечують екстремум функції мети. За функцію мети було вибрано економічний ефект від впровадження розробленого процесу гасіння вапна.

8. З урахуванням оптимізації теплової моделі і оптимальних параметрів, здобутих при плануванні промислового експерименту, здобуті основні параметри процесів гасіння вапна та регенерації аміаку, які забезпечують максимальний ефект. Промислова експлуатація показала високу надійність розробленого процесу, що забезпечує заплановані показники.

9. Економічний ефект від впровадження розробленого процесу з урахуванням ефекту на дистиляцію дорівнює 1150 рос. крб./т соди (1995 р.).

Умовні означення:

$E, E_n, E_1, \Delta H_R$ - відповідно енергія активації, енергія взаємодії
однозарядного іона з поверхнею СаО, діполя з
поверхнею СаО, тепловий ефект, кДж/моль;

ϵ_i - діелектрична проникливість;

q, q_1 - відповідно заряд, кількість тепла;

m, m_i - відповідно маса електрону, маса компоненту;

h - константа Планка;

R_i - параметр ґрати;

J - спорідність до електрону;

$\Phi f(V_1 V_2); f(V_1 \tau); f(V_2 \tau)$ - функції розподілу випадкової величини (розмір
часток Са(ОН)₂);

τ - час, с, хв;

α - ступінь перетворення;

k_{ij} - кінетичні константи;

ρ - густина речовини;

$T, \Delta T$ - температура, різниця температур, °С, К;

C_{p_i} - теплоємність речовини, кДж/моль К.

Основний зміст дисертації викладений у наступних роботах:

1. Ткач Г.А., Шапоров В.П., Когут М.Д. Исследование процесса гашения извести в производстве кальцинированной соды. // «Экология хим. техники и биотехнологии», Сб. научн. трудов каф. ХТПЭ, Харьковский государственный политехнический университет, т. 2 «Экология и ресурсосбережение», - Харьков, 1997 г., с. 36-43.
2. Шапоров В.П., Когут М.Д. Влияние малых добавок электролитов на реологические свойства и агрегативную устойчивость известковой суспензии, приготовленной методом гашения извести дистиллерной жидкостью содового производства. // Там же - с. 52-59.
3. Шапоров В.П., Когут М.Д. Приближенное решение уравнения коагуляции с некоторыми модельными ядрами. // Там же - с. 73-77.
4. Шапоров В.П., Когут М.Д. Исследование параметров трубопроводного транспортирования известкового молока. // Там же - с. 82-89.
5. Ткач Г.А., Шапоров В.П., Когут М.Д. Защита потенциально опасного процесса производства извести в содовом производстве. // Тез. докл. научн.-практич. конф. «Безопасность применения оборудования потенциально опасных производств», Москва, 1996 г.
6. Шапоров В.П., Лучинина Л.А., Когут М.Д. Трубопроводное транспортирование известкового молока. // Тез. докл. Межвуз. научн.-практ. конф. «Экономический рост: проблемы развития науки, техники и совершенствования производства». г. Стерлитамак, 1996 г., с. 39-40.

Особистий внесок. В кожній наведеній публікації присутній особистий внесок Когута М.Д. Так, у роботах (1, 2) автор, виконавши дослідження процесу гасіння вапна на промисловому обладнанні, встановив вплив концентрації електролітів на сталість вапняної суспензії та на процес коагуляції $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В роботі (3) Когутом М.Д. розроблено алгоритм розв'язання рівнянь для досліджуваної системи. В роботі (5) автор встановив основні параметри окислення CO до CO_2 . В роботі (6) Когут М.Д. встановив вимоги до концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

ABSTRACT

Kogut M. D. Work out industrial processes productions calcareous suspended method extinguish calcareous solution electrolyte.

Thesis for a candidate degree in speciality 05.17.08

- process machine and apparatus chemical and oilchemical production.

Kharkov State Politechnical University, Kharkov, 1996.

The defended thesis contains theoretical and experimental researching the processes receive calcareous suspended method extinguish lime waters and solution electrolytes.

The author has formulated theoretical principles and mathematical models of processes and has displayed adequacy of models to experiment. Also qualitative and quantitative interrelation between kinetic processes parameters, texture and physicochemical properties of obtained products have been determined. Properties of products have been thoroughly investigated. Also industrially modified methods of technological processes control and apparatus technological circuits, accepted by some plants in Ukraine and CIS, have been developed. The author has demonstrated high effectiveness of elaboration.

АННОТАЦИЯ


Когут М.Д. Разработка промышленного процесса производства известковой суспензии методом гашения извести растворами электролитов.

Диссертация является рукописью и подана на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 - процессы, машины и аппараты химических и нефтехимических производств, Харьковский государственный политехнический университет, Харьков, 1996 г.

Защищается диссертационная работа, которая содержит теоретические и экспериментальные исследования по процессу получения известковой суспензии путем гашения извести водой и растворами электролитов. Разработаны теоретические основы процессов и их математические модели, показана адекватность моделей эксперименту. Установлена качественная и количественная взаимосвязь между кинетическими параметрами процессов, текстурой и физико-химическими свойствами продуктов. Разработаны методы управления процессом и его аппаратное оформление, процесс освоен в промышленности. Показана высокая эффективность процесса.

Замовлення № 1539

Ключові слова: вапно, електроліт, вапняна суспензія, гасіння, коагуляція, сталість суспензії, кристалізація, процес, обладнання.

43


Підл. до друку 07.04.97 г.
Формат А5.
Папір офсетний 70 г/м²
Ум.-друк. арк. 1,0
Тираж 100 прим.
Замовлення № 1539

ООО Курсор, м. Харків, пр. Театральний 11/13, тел. (0572) 47-71-74

435809

AB 37.515

AB 37.515