

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА МЕТАЛЛУРГИИ, ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ

УДК 66.046.4.001.57

Мирзаев Д.А., Копцев В.В.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ CaCO₃

Рассмотрена и проанализирована кинетика декарбонизации CaCO₃ известняка. Показано, что при температурах выше 900°C процесс декарбонизации в слоях кусочка обрабатываемого известняка (максимальный радиус частицы 20 мм) происходит практически мгновенно.

Ключевые слова: кинетика, декарбонизация, известняк, известь, температура.

Kinetics of limestones CaCO₃ decarbonization are considered and analysed. It is shown that decarbonization process in layers of a slice of processed limestone (the maximum radius of a particle of 20 mm) at temperatures above 900°C occurs almost instantly.

Key words: kinetics, decarbonization, limestone, lime, temperature.

При разработке математической модели работы вращающейся печи [1, 2] предполагается, что при достижении кусочком известняка температуры разложения карбоната кальция CaCO₃ практически мгновенно происходит его разложение по реакции



Это положение, разумеется, не следует понимать в точном значении слова «мгновенно». Рассмотрим проблему длительности разложения кусочков карбоната на основе кинетической теории [3], выдвинутой в свое время членом-корреспондентом АН СССР П.В. Гельдом и сохранившей свое значение до сегодняшнего дня.

Отметим прежде всего, что в том случае, когда изотермическая выдержка CaCO₃ происходит в ограниченном объеме, в нем устанавливается равновесное давление CO₂, зависящее от температуры. Например, по данным [3]

$$\lg P_{\text{CO}_2} = \frac{9300}{T} - 7,85, \quad (2)$$

где P_{CO_2} – равновесное давление CO₂, выраженное в атмосферах (1 атм ≈ 0,1 МПа).

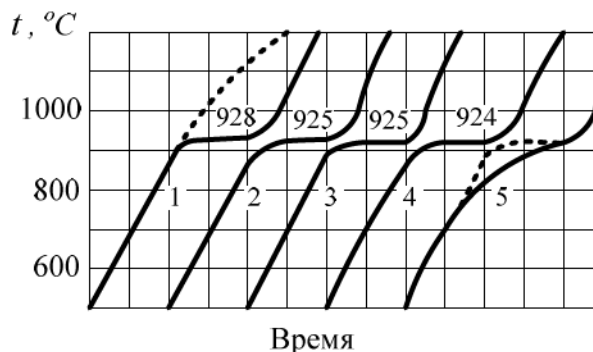
Величины равновесного давления по результатам разных работ несколько различаются [3], и это свидетельствует о влиянии на упругость CO₂ диссоциации примесей, а также размеров кусочков карбоната. При температурах 773, 973, 1073, 1173 и 1273 К равновесное давление CO₂ составляет 0,66·10⁻⁵, 0,196·10⁻², 0,015 и 0,35 МПа соответственно. Таким образом, равновесное давление резко возрастает с повышением температуры.

Значение $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа достигается при температуре 1185 К или 912°C. Это очень важная температура. На термограммах нагрева образцов карбоната (см. рисунок) имеются горизонтальные площадки (т.е. участки с постоянной температурой), обусловленные

тем, что поступающая от нагревателя теплота расходуется на обеспечение теплового эффекта превращения, ибо диссоциация карбоната происходит с поглощением теплоты [3]:

$$\begin{aligned} & \cdot H \cdot 175590 \cdot 13,81 \cdot T \cdot 20,92 \cdot 10^3 \cdot \\ & \cdot T^2 \cdot \cdot 2,59 \cdot 10^6 \cdot T^3 \text{ Дж / моль.} \end{aligned} \quad (3)$$

Вблизи температуры 1185 К поглощается теплота, $\Delta H = 166900$ Дж/моль.



Термограммы образцов карбоната кальция, полученные в работе [4] при разложении: 1 – чистого, осажденного CaCO₃; 2 – серого кристаллического известняка (0,7% SiO₂; 0,52% Fe₂O₃); 3 – мела (1,1% SiO₂; 0,84% Fe₂O₃); 4 – плотного мелкозернистого (0,005 мм) литографического камня (1,94% SiO₂; 0,50% Fe₂O₃; 0,92% MgO); 5 – плотного мелкозернистого мергеля (18,42% SiO₂; 1,72% Fe₂O₃)

Появление площадки нагрева обычно наблюдается у металлов и сплавов, испытывающих фазовые переходы. Но в случае диссоциации карбоната причина иная. Фронт выделения CO₂ при нагревании перемещается от поверхности, например, сферического образца вглубь, а сверху сохраняется слой CaO, образовавшийся первым. Поэтому возникает проблема диффузии (просачивания) CO₂ через слой оксида кальция. При

этом важно учитывать, что просачивание затруднено существованием внешнего атмосферного давления. По-видимому, превышение P_{CO_2} над атмосферным поз-

воляет реализовать каналы прохода CO_2 через слой CaO , которые, очевидно, обеспечивают быструю сквозную диссоциацию кусочка карбоната. Именно это обстоятельство наряду с ускоряющим реакцию воздействием температуры, а также ростом скорости диссоциации в ходе развития превращения (примерно на 50-70%) обуславливают температурную остановку.

Как и во всех процессах фазовых переходов, в твердом состоянии образование CaO происходит в результате зарождения кристаллов оксида кальция на фронте превращения в непревращенных объемах $CaCO_3$ и их последующего роста.

Известно несколько механизмов роста. Примем, что образец имеет вид шара радиусом R , через r обозначим радиус произвольной сферы в образце, а положение фронта превращения определим радиусом ρ . В сферическом слое $R > r > \rho$ существует CaO , а внутренняя сфера $r < \rho$ заполнена только $CaCO_3$. Допустим, что в момент t поверхность раздела характеризуется радиусом $r_1 = \rho(t)$, а через промежуток времени dt она перемещается на сферу с радиусом $r_2 = \rho + d\rho$. Тогда можно ввести скорость продвижения фронта реакции

$$V = -\frac{d\rho}{dt} \tag{4}$$

На ранней стадии превращения, когда слой CaO еще тонкий и удаление (десорбция) CO_2 не встречает препятствия, для скорости перемещения фронта справедливо выражение $V \cdot k_1 \cdot S \cdot (1 - \frac{P}{P_0})$, (5)

где k_1 – константа скорости реакции на этой стадии; P и P_0 – фактическое и равновесное давление CO_2 в газовой фазе, окружающей образец (P_0 определяется по уравнению (2)); S – площадь поверхности раздела.

Кинетический коэффициент $k_1 \cdot k_{10} \cdot e^{\frac{E}{RT}}$, причем энергия активации E процесса близка по величине к теплоте разложения карбоната, равной приблизительно 170 кДж/моль.

Формула (5) отражает пропорциональность между скоростью процесса и разностью давлений P и P_0 .

Когда слой CaO становится достаточно большим, необходимо считаться с диффузией CO_2 , при этом предполагается, что теплообмен не является лимитирующей стадией. В этом случае для скорости роста справедливо выражение

$$V \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho^2 \cdot R \cdot k_1 \cdot (P_0 - P)}{P_0 \cdot D \cdot R + \rho \cdot k_1 (R - \rho)} \tag{6}$$

где D – коэффициент фильтрации углекислоты через слой образовавшейся CaO .

В том случае, когда известняк нагревается выше температуры 900°C, то давление CO_2 сначала сравни-

вается, а затем начинает превосходить атмосферное. Из-за растрескивания CaO появляются каналы для беспрепятственного удаления газа CO_2 . В таких условиях единственным процессом, ограничивающим скорость распада $CaCO_3$, является подвод тепла, причем температура T на фронте распада будет оставаться практически постоянной для того, чтобы обеспечивать растрескивание новых слоев CaO . Итак, в условиях интенсивного разложения карбоната кальция лимитирующей стадией становится теплообмен. Поэтому в работах [1, 2] было уделено основное внимание теплообмену.

Гельд П.В. [3] считает, что при указанном расположении фронта превращения известняка через слой CaO течет стационарный тепловой поток к фронту реакции. В этом слое температура от времени не зависит и определяется выражением

$$T_a - T_1 = -\frac{Q' \cdot \gamma}{\lambda} \cdot \rho \cdot \frac{R - \rho}{R} \cdot \frac{d\rho}{dt} \tag{7}$$

где T_a – температура окружающей среды, т.е. температура печи в данной точке; Q' – тепловой эффект, отнесенный к единице массы $CaCO_3$; γ – плотность известняка; T_1 – температура, немного превышающая температуру начала интенсивной декарбонизации $T_0 \approx 900^\circ C$, т. е.

$$T_1 = T_0 + v \tag{8}$$

К поверхности реакционной зоны подходит тепловой поток

$$q_1 = -\lambda \cdot \left| \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=\rho} \tag{9}$$

который расходуется на покрытие эндотермического эффекта реакции

$$q = Q' \cdot \gamma \cdot \frac{d\rho}{dt} \tag{10}$$

Приравняв q_1 и q , Гельд П.В. получает выражение, связывающее скорость перемещения фронта и разность температур, практически аналогичное полученному в работе [2].

Знание скорости перемещения фронта и размера частицы позволяют оценить время полного разложения образца карбоната

$$\tau_{II} = \frac{Q' \cdot \gamma}{\lambda} \cdot \frac{R^2}{6 \cdot (T_a - T_1)} \tag{11}$$

Видно, что длительность разложения зависит от температуры в печи T_a . Примем $Q' = 1780$ кДж/кг [2]; $\gamma = 3,4$ г/см³ в интервале температур 1000 – 1400°C; $\lambda = 5,8 - 10$ кДж/(м ч град); $R = 20$ мм (наибольший радиус частицы известняка). Тогда найдем соответственно

$T_a, ^\circ C$	1000	1100	1200	1300	1400
$\tau_{II}, ч$	0,672	0,336	0,224	0,148	0,1355

При температурах распада ниже T_1 для скорости движения фронта следует использовать выражение (6), что приведет к увеличению τ_n в сотни или тысячи раз. Фактический распад проходит при температурах печи выше T_1 .

Поэтому можно считать, что гипотеза мгновенного превращения оправдана. Кроме того, в математической модели использован тот же подход, что и в работе В.П. Гельда, который, приравнявая выражения (9) и (10), также принимает, что превращение происходит мгновенно. Возможность такой гипотезы обусловлена тем, что лимитирующей стадией при $T > 900^\circ\text{C}$ является теплообмен. Для температур, которые существенно ниже 900°C , несомненно нужно учитывать диффузию CO_2 , однако эта температурная область практически не дает вклада в процесс превращения карбоната кальция.

Отметим также работу [5], в которой дополнительно учтены теплообмен между атмосферой печи и частицами карбоната, а также теплопроводность вдоль радиуса частиц. Но основная идея о том, что превращение лимитируется подводом тепла к фронту превращения, сохраняется. В таких условиях можно допустить, что образование слоя CaO происходит как бы мгновенно при температуре T_1 , формально игра-

ющей роль температуры фазового перехода.

Заключение. Приведен анализ кинетики декарбонизации CaCO_3 , показано, что при температурах выше 900°C процесс декарбонизации в слоях кусочка обрабатываемой извести (максимальный радиус частицы 20 мм) происходит практически мгновенно.

Список литературы

1. Копцев В.В. Моделирование работы вращающейся печи по обжигу известняка // Вестник СамГТУ. Сер. «Технические науки». 2005. № 39. С. 158–162.
2. Копцев В.В., Копцев А.В. Математическая модель нагрева гранулированной среды // Вестник СамГТУ. Сер. «Физико-математические науки». 2005. № 38. С. 128–131.
3. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск: Metallurgizdat, 1962. С. 671.
4. Потапенко С.В. // М.С. Ж. прикл. химии. 1932, № 5. 693.
5. Табунщиков Н.П. Производство извести. М.: Химия, 1974. С. 240.

Bibliography

1. Koptsev V.V. Modeling of operation of the rotating furnace on limestone roasting. // Messenger of Samara State Technical University. Series «Technical science series». 2005. No. 39. P. 158-162.
2. Koptsev V.V., Koptsev A.V. Mathematical model of heating of the granulated environment. // Messenger of Samara State Technical University. Series «Physical and mathematical sciences». 2005. No. 38. P. 128-131.
3. Yesin O.A., Geld P.V. Physical chemistry of pyrometallurgical processes. Sverdlovsk: State science and tech. publishing house literatures on ferrous and nonferrous metallurgy, 1962. P. 671.
4. Potapenko S. V.. Journal of Applied Chemistry. 1932. No. 5. P. 693.
5. Tabunshchikov N. P. Production of a lime. M.: Chemistry, 1974. P. 240.