

УДК 66.046.41:661.846.622

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТРИГИДРОКАРБОНАТА МАГНИЯ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧАХ

Впервые представлены результаты по процессу получения активного оксида магния путем прокатки тригидрокарбоната магния (ТГКМ) в промышленных вращающихся печах. Рассмотрены процессы гранулирования ТГКМ перед подачей в печи, механохимической активации сырья, физико-химические основы процесса термического разложения ТГКМ. Установлена возможность интенсификации процесса за счет введения в ТГКМ катализатора и каталитического воздействия газовой атмосферы. Представлена реакторная схема процесса

О.Э. Сердюков
Соискатель*

И.В. Питак
Кандидат технических наук, ассистент*

В.П. Шапоров
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

*Кафедра химической техники и промышленной экологии
Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков-2, 61002

E-mail: ipitak@rambler.ru

Контактный тел.: (8057) 707-66-81

1. Введение

В настоящее время активный оксид магния широко применяется в производствах трансформаторной стали, наполнителей резины, адгезивов, пластических масс, огнеупоров и в других областях.

Одной из основных стадий производства оксида магния является термическое обезвоживание и разложение тригидрокарбоната магния $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (ТГКМ). Этот процесс является типичным топахимическим процессом, протекающим по схеме $AV_{TB} \rightarrow A_T + B_T$, характеризуется сложностью кинетики закономерностей и большой энергоемкостью, составляющей 26 – 27 тыс. кДж на 1 кг получаемого оксида магния.

Тепло необходимое для осуществления рассматриваемой реакции, расходуется на нагрев материала до температуры начала реакции и на протяжении непосредственно химической реакции. При этом существенное значение приобретает теплотехническая

характеристика процесса разложения ТГКМ: условия теплопереноса, диффузионные ограничения и т.п. скорость процесса разложения ТГКМ определяется не столько величиной температуры, сколько размерами зерен (гранул) материала, условиями его перемешивания, скоростью нагрева материала до заданной температуры, интенсивностью отдачи тепла от источника к материалу и др. [1, 2]. На морфологию процесса реакции не влияет изменение кинетического и фазового состава (потеря H_2O ; CO_2), морфология продукта реакции, прежде всего размеры образующихся частиц, удельная поверхность, формируются в ходе изменения структуры вещества [1 - 4]. Таким образом морфология продукта, размеры полученных частиц, удельная площадь поверхности наряду с кинетическим и фазовым составами определяют качество оксида магния и его активность. Соотношение указанных свойств в значительной степени определяется типом печи, в которой осуществляется процесс. Обезвоживание и

прокалка ТГКМ на промышленных предприятиях в настоящее время проводится в камерных муфельных печах неподвижного слоя с ручной загрузкой и выгрузкой материала, а также в механических полочных печах [1, 2]. Имеются сведения о процессе обжига гранулированного ТГКМ в лабораторной печи кипящего слоя [5].

Производительность промышленных печных агрегатов по оксиду магния незначительная и составляет для механических полочных печей ~ 55 кг/ч при начальной влажности материала 50 – 55 % (масс.), а для муфельных печей с неподвижным слоем ~ 8,2 кг/ч с 1 муфеля печи. При этом качество продукта по многим показателям (содержание MgO, удельная поверхность, дисперсность и др.) не отвечает мировым стандартам и технологическим требованиям потребителей.

Данных по процессу обжига ТГКМ в других типах печей, например, во вращающихся печах, в литературе нами не обнаружено, хотя имеются указания о перспективности их применения для повышения производительности и повышения активности продукта [6].

В связи с этим в данной работе приведены результаты экспериментальных исследований по процессу термического разложения ТГКМ во вращающихся печах.

2. Исследование процесса термического разложения ТГКМ

Исследования проводили на полупромышленной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Установка работала следующим образом. Исходный материал из бункера 1 по шнеку-питателю 2 поступал во вращающуюся печь 3. Барабан печи имел длину 8 м, диаметр в свету - 0,5 м и наружный диаметр - 1 м. Скорость вращения барабана регулировалась с помощью привода ПМСМ и во время опытов составляла 4,5 об/мин. Печь обогревалась природным газом, сжигаемым в двухпроводной горелке 7. Дымовые газы последовательно проходили через загрузочную камеру, циклон 4 и выбрасывались вентилятором 5 в атмосферу. Готовый продукт - окись магния - из печи поступал в холодильник, а затем на затаривание. Степень заполнения барабана печи варьировали в пределах от 0,02 до 0,15. Исходным сырьем служила паста ТГКМ (полученная по содовому способу) следующего состава (% масс. в расчете на сухое вещество): MgO - 18,35, CaO - 0,55, SO₄ - 0,29, Fe₂O₃ - 0,05, н. о. в. HCl - 0,20, потери при прокаливании (600°C) - 79,20; CO₂ - 20,95. ТГКМ поступал на обжиг в печь в виде пасты с физической влажностью до 45 %, в порошкообразном виде с содержанием лишь кристаллизационной воды (MgCO₃·3H₂O), а также в виде гранул.

Гранулированию подвергали пасту ТГКМ, при этом в ряде случаев для связки добавляли гель гидроокиси магния в количестве от 0,5 до 10 % (масс). Способ приготовления геля Mg(OH)₃ описан в работе [1]. Гель представлял собой тиксотропную массу с частицами Mg(OH)₂ размером ~ 30 Å, соотношение твердого к жидкому в массе соответствовало 1:(2 - 3).

Для гранулирования пасты использовали шнековую прессформирующую машину (ПФМ) диаметром 110 мм, принципиальная схема которой приведена на рис. 2. Скорость вращения протирающего ножа 8 варьировали от 20 до 70 об/мин.

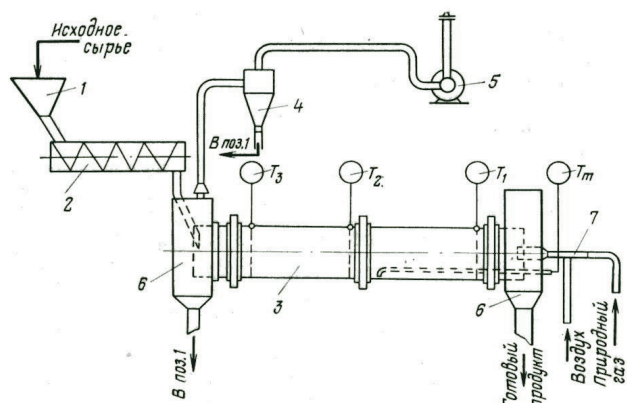


Рисунок 1. Схема опытно-промышленной установки вращающейся печи для обжига тригидрокарбоната магния:

- 1 – бункер; 2 – шнек-питатель; 3 – вращающаяся печь; 4 – циклон; 5 – вентилятор; 6 – приемные камеры; 7 – двухпроводная горелка.

В случае гранулирования пасты ТГКМ производительность ПФМ изменялась от 66 до 72 кг/ч, а при гранулировании пасты со связкой геля Mg(OH)₂ - от 187 до 260 кг/ч.

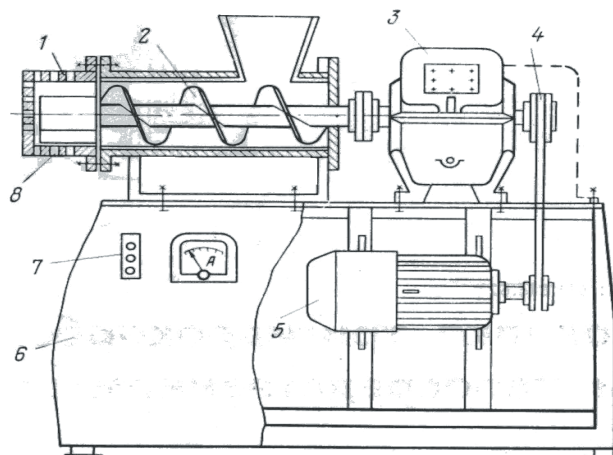


Рисунок 2. Схема опытной прессформирующей машины:

- 1 – перфорированная решетка; 2 – транспортирующий шнек; 3 – редуктор; 4 – клиноременная передача; 5 – электродвигатель; 6 – корпус; 7 – кнопки управления; 8 – эксцентричный протирающий нож.

Гранулометрический состав полупродукта после ПФМ приведен в таблице 1. из приведенных в таблице данных следует, что при гранулировании пасты ТГКМ со связкой геля Mg(OH)₂ оптимальным количеством добавки геля следует считать 4 – 5 % (масс.), поскольку в этом случае около 94 % гранулята составляет гранулы размером более 2 мм, причем эти гранулы обладают наибольшей прочностью.

Таблица 1

Фракционный состав гранулята после прессформирующей машины (средние показатели)

Материал, поступающий на гранулирование	Количество вводимой связки, % (масс.)	Фракционный состав гранулята, % (масс.)		
		Фракция \wedge 5 мм	Фракция 2-5 мм	Фракция \vee 1 мм
Паста ТГКМ с влажностью 45 %	-	9	60	31
	0,5	3	82	15
Паста ТГКМ с влажностью 45 % с связкой геля Mg(OH) ₂	2	4	82,5	13,5
	4	1,7	89,5	8,8
	5	2,05	91,45	6,5
	7	1,5	82,5	16
	10	0,8	74,2	25

Для оценки результатов, полученных на опытно-промышленной установке, необходимо было выяснить зависимость скорости разложения гранул ТГКМ от их размера.

С этой целью был проведен обжиг гранул диаметрами 1, 3, 5, 7 и 10 мм и длиной 8 - 10 мм при постоянной температуре 600°C и времени выдержки 6 мин в плоских тиглях на воздухе. Как было установлено, полнота разложения ТГКМ зависит от диаметра гранул и для испытанных гранул составляет соответственно 0,89; 0,92; 0,96; 0,93 и 0,91. Это объясняется условиями возникновения и развития реакционной поверхности раздела фаз, а также уровнем диффузионных ограничений. Очевидно, что при обжиге гранул ТГКМ диаметрами 5 мм и менее диффузионные ограничения внутри гранул не сказываются на скорость процесса.

Различие же в степенях превращения для этих гранул, по-видимому, зависит от условий формирования реакционной поверхности раздела и, в первую очередь, связано с вероятностью появления и числом зародышей новой фазы на поверхности гранул [7, 8]. Последнее в значительной мере определяется размером гранул и возрастает с его увеличением [7]. Таким образом, оценка совокупности рассмотренных условий протекания процесса в гранулах позволяет принять рациональный размер равный 5 мм.

Кроме того, для гранулирования пасты в случае добавки геля Mg(OH)₂ использовали двухшнековую машину непрерывного действия с зацепляющимися шнеками встречного вращения для переработки высокосвязных масс типа СН [9]. Использовалась серийно выпускаемая машина СН - 400, производительность по грануляту 1200 кг/час. При работе машины технологические операции по длине шнеков проходили в следующей последовательности.

В первом модуле машины смесь ТГКМ и добавки Mg(OH)₂ уплотняются и одновременно за счет испарения свободной воды, которое происходит за счет тепловой энергии вследствие трения, происходит

пароразрыхление материала с освобождением кристаллизационной воды.

В следующем модуле происходит измельчение и пластическое разрушение частиц MgCO₃ на микро и макро уровнях. При этом перепад давления на этих модулях достигает 8 - 10 МПа. В третьем модуле обрабатываемая смесь пластифицируется, перепад давления достигает 10 - 12 МПа. В четвертом модуле происходит гомогенизация материала. Время пребывания материала в машине 420 с. на выходе из машины получали гранулы размером 10 мм в диаметре и длиной 25 - 30 мм. Полученные гранулы имели свободную влагу 20...25 %, критическое усилие на излом 1,27 МПа.

Фракционный состав: фракция менее 10 мм ~ 1,2 %. Фракция \geq 10 мм ~ 98 %. Полнота разложения ТГКМ, для полученного гранулята на машине типа СН, при 600°C составила 0,995. это свидетельствует о более интенсивном протекании процесса термического разложения MgCO₃ за счет механо-химической обработки материала перед подачей его на обжиг.

Эффект ускорения топохимических процессов за счет механо-химической обработки общеизвестна [10]. Для выявления влияния газовой атмосферы на процесс разложения ТГКМ в промышленных печах в схеме установки рис. 1 вращающаяся печь с непосредственным контактом теплоносителя и материала была заменена муфельной вращающейся печью с электрическим обогревом через стенку.

В качестве устройства использована серийно выпускаемая печь типа СБЗ- 10.63/9С, барабан печи выполнен из стали Х23Н18. рабочая температура 600 - 800 °С.

Подробно конструкция печи описана в [11]. На рис. 3 представлена принципиальная конструкция печи.

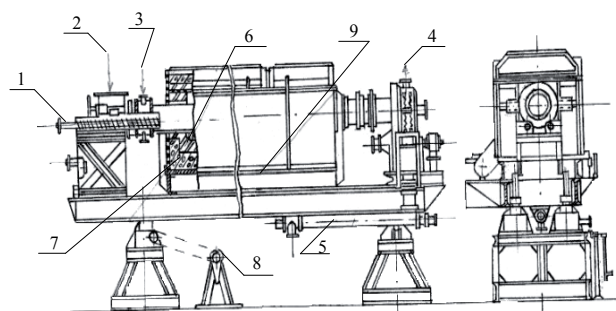


Рисунок 3. Принципиальная конструкция вращающейся электропечи типа СБЗ

1 - дозирующий шнек; 2 - подача гранулята; 3 - подача газа; 4 - отвод отходящего газа; 5 - выгрузка материала; 6 - электронагреватели 4 7 - футеровка печи; 8 - привод печи; 9 - корпус барабана.

3. Результаты опытов по обжигу ТГКМ на полупромышленной установке

Основные результаты по исследованию процесса обжига ТГКМ во вращающихся печах представлены в таблице 2.

Как следует из приведенного в таблице 2 экспери-

Таблица 2

Результаты опытов по обжигу ТГКМ на полупромышленной установке вращающейся печи в установившемся режиме работы (приведены средние показатели)

Показатель	Опыт печь с непосредственным контактом								Опыт печь СБЗ		Опыт газ-воздух
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Продолжительность опыта, ч	Паста ТГКМ	Паста ТГКМ на подложке готового материала	Сухая паста ТГКМ	Паста ТГКМ гранулированная, диаметр гранул – 2.9 мм	Паста ТГКМ гранулированная, диаметр гранул – 4.2 мм	Паста ТГКМ гранулированная, связка-гель Mg(OH) ₂ диаметр гранул – 4.9 мм	Паста ТГКМ гранулированная, связка-гель Mg(OH) ₂ диаметр гранул – 7 мм	Паста ТГКМ гранулированная, связка-гель Mg(OH) ₂ диаметр гранул – 10 мм	Паста ТГКМ, гранулы в СН связка-гель Mg(OH) ₂ диаметр гранул – 10 мм	Паста ТГКМ, гранулы в СН связка-гель Mg(OH) ₂ диаметр гранул – 10 мм	Паста ТГКМ, гранулы в СН связка-гель Mg(OH) ₂ диаметр гранул – 10 мм
Влажность загружаемого материала % (масс.)	44.5	Паста ТГКМ 44.5	Содержит кристаллизированную воду	42.8	43.5	44.5	44.5	25	25	25	25
Производительность по исходному материалу, кг/ч	140	155	148	200	300	420	420	640	420	420	420
Производительность по готовому продукту (100 %-й MgO), кг/ч	28.5	25.4	24.2	33.5	53	72	72	111	100	100	72
Расход, м ³ /ч											
• природного газа	9.9	10.2	10.2	11.5	14.8	15.2	15.8	15.2	-	-	-
• первичного воздуха	30.5	32.0	30.7	35.4	35.0	35.2	35.2	35.2	-	-	-
Температура, °С									Раб. темп. 500	Раб. темп. 500	Раб. темп. 500
• газовой среды в горячей головке печи	820	820	820	780	750	710	710	700			
• отходящих газов	270	250	260	198	210	200	205	190	480	450	690
• выгружаемого из печи материала (перед холодильником)	705	715	700	685	680	630	640	640			
Разрежение в загрузочной камере, мм.вод.ст.	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4
Химический состав готового продукта, %											
• MgO	90.3	91.5	92.0	91.0	93.0	96.9	93.5	99.9	99.5	98.5	93.5
• CO ₂	2.6	1.8	1.9	2.1	1.2	0.5	1.2	1.2	0.2	0.2	1.2
• Потери при прокаливании	6.0	5.0	4.2	5.2	3.8	1.2	4	4	0.3	0.5	4

Продолжение таблицы 2

• Унос пыли (по балансу MgO), % (масс.)	16,4	17,1	19,2	12,4	9,0	5,9	3,3	0,8	0,5	0,5	0,5
Удельный съём готового продукта (100 %-й MgO) с внутренней поверхности печи, кг/(м ² ·ч)	2,2	2,03	1,9	2,6	3,9	5,5	5,5	8,9	9,2	9,2	5,8
Удельный расход условного топлива на 1 т 100%-го MgO, кг/т	427,4	502,8	527,9	377,4	338,4	251,4	252,0	225	200	190,0	352,0
Удельная поверхность готового продукта после холодильника м ² /ч	45,0	50,0	45,0	62,5	65,0	120,5	175,0	190,0	220,0	195,0	175,0

ментального материала, степень превращения ТГКМ и производительность печи возрастают при обжиге гранулята. Обжиг гранулята способствует не только повышению транспортных возможностей печи, но и интенсивному теплообмену в слое обжигаемого материала. Как и следовало ожидать при обжиге в печи наблюдается зависимость степени превращения от размера гранул. Так в первом типе вращающейся печи максимальная степень вращения отмечалась при обжиге гранул размером 4,9 мм. При увеличении размера гранул до 7 мм и более наблюдается уменьшение содержания MgO в продукте. Этого можно избежать, если при гранулировании исходный материал подвергается механо-химической обработке. Последняя обеспечивает не только равномерное распределение связки Mg(OH)₂ по объему гранулы MgCO₃·3H₂O, но и за счет вышеотмеченных особенностей процессов, протекающих в машине типа СН, обеспечивается активация смеси с увеличением количества потенциальных центров зародышеобразования новой фазы, что приводит к интенсификации процесса. Это наглядно следует из данных приведенных в таблице 2 (колонка 8).

Рассмотрим особенности обжига гранул ТГКМ с добавкой в качестве связки Mg(OH)₂. Как следует из приведенных в табл. 2 данных, при прочих равных условиях гранулы с добавкой геля Mg(OH)₂ обжигаются быстрее и достигаются более высокие степени превращения. Анализ наблюдаемого явления показал, что гель Mg(OH)₂ значительно влияет на процесс разложения ТГКМ и это влияние многофакторно. Во-первых, гель Mg(OH)₂ является хорошим связующим материалом. Это интенсифицирует процесс гранулирования, увеличивает прочность формовок и предотвращает их разрушение при термообработке в подвижном слое. Во-вторых, гранулы после зоны сушки в печи (200 - 300°C) имеют развитую пористую структуру.

Пористость гранул с добавкой Mg(OH)₂ составляла 48 % при среднем диаметре пор 16000 Å, в то время как без добавки Mg(OH)₂ пористость была 29% при среднем диаметре пор 6000 Å. Высокая пористость гранул способствует увеличению интенсивности тепло-массообмена вглубь и изнутри на поверхность гранул. Пористость гранул повышается за счет дегидроксиляции Mg(OH)₂ при температурах 200 -300°C, что способствует интенсивной миграции молекул воды изнутри на поверхность гранулы. По-видимому, эти же условия обуславливают не только получение пористой структуры гранул, но и более дефектной структуры карбоната магния. В-третьих образованная из геля Mg(OH)₂ и равномерно распределенная по объему гранулы аморфная окись магния создает до начала разложения MgCO₃ поверхность раздела фаз MgCO₃ - MgO. Наличие такой поверхности, как известно [12], способствует значительному увеличению числа зародышей новой фазы за счет деформационного взаимодействия кристаллических решеток MgCO₃ и MgO.

Следовательно, добавка геля Mg(OH)₂ в гранулы влияет на физические, химические и микроскопические факторы процесса разложения ТГКМ. Это обеспечивает значительное увеличение производительности печи, снижение расходных норм условного топлива на 1 т 100%-ного MgO и повышает реакционную способность продукта. Оценка показателей, полученных на опытно-промышленной установке, показала, что они превосходят аналогичные показатели наиболее эффективных промышленных печей в производстве окиси магния. Так, например, на одном из заводов работает муфельная механическая полочная печь диаметром 4,2 и высотой 7 м, имеющая 4 материальных свода с рабочей поверхностью 70 м². При начальной влажности исходного гидрокарбоната 50 - 55% (масс.) производительность печи состав-

ляет 50 - 55 кг/ч, а удельный съем готового продукта не превышает 1 кг/м². При этом удельный расход топлива на 1 т 100%-ного MgO превышает 2000 кг. Получаемый продукт содержит основного вещества не более 92%.

Приведенные в таблице 2 результаты исследований свидетельствуют, что очень значительное влияние на процесс термического разложения ТГКМ может оказать состав газовой атмосферы в печи (см. табл. 2 колонки 9, 10, 11). Из приведенных данных следует, что обжиг гранулированного материала в атмосфере H₂O или NH₃ позволяет при значительно более низких температурах достичь полного разложения MgCO₃, существенно снизить энергозатраты на процесс и при этом получить продукт с удельной поверхностью более 190 м²/г. механизм влияния этих газов на процесс разложения ТГКМ описан нами ранее [13], из результатов табл. 2 можно сделать вывод о адекватности ранее представленного механизма.

Выводы

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности применения вращающихся печей в производстве окиси магния. Очевидно, что наиболее перспективен обжиг гранулированного материала на связке геля Mg(OH)₂. это способствует улучшению всех показателей печи. В том числе снижению уноса пыли до 0,5 – 3 % по сравнению с уносом при обжиге не гранулированного материала (17 %) и уносом в промышленных печах (19 – 20%).

Для производства специальных сортов активного оксида магния с удельной поверхностью более 190 м²/г и содержанием основного вещества более 97 % целесообразно при гранулировании исходного материала осуществлять механохимическую активацию сырья и последующий обжиг в регулируемой газовой атмосфере. Таким образом приведенные результаты исследований дают основание для модернизации производства активного оксида магния за счет применения вращающихся печей и новых интенсивных режимов обжига, в результате чего выпускаемый продукт активный оксид магния будет отвечать мировым стандартам.

Литература

1. Шапоров В.П. Разработка процесса получения активной окиси магния // Диссер. на соиск. уч. ст. к.т.н. по спец. 05.340. Пермь, ППИ - 1975, 155 с.
2. Шапоров В.П. технология армирующих наполнителей // Диссер. на соиск. уч. ст. д.т.н. по спец. 05.17.01. ХГПУ, Харьков - 1995, 320 с.
3. Ridge M.L., Surkevicius H., Goto M Some Properties of Artificial Orthorhombic anhydrite // Austral J. Chem. – 1964 v 17, № 11p1197.
4. Widemann H.G. Thermal decomposition processes and their nucleation characteristics // Z. anal/ Chem – 1975, B 276, № 1, S 23.
5. Б.Н. Нестеров, Ю.Х. Локшин, Е.В. Коровин. Сушка и прокатка основного карбоната магния в печах кипящего слоя // Вопросы технологии получения магниевых продуктов. сб. ст. под ред. С.С. Макарова, Б.А. Шойхета. ГИПХ, Л. – 1973. с. 102 – 106.
6. Булат А.Е., Долкарт А.Ф., Шапоров В.П. Обжиг тригидрокарбоната магния во вращающихся печах при непосредственном контакте теплоносителя и обжигаемого материала // Химическая промышленность 1978, 3 9, с. 689 – 692.
7. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. М. – Химия, 1974, с. 219.
8. Химия твердого состояния. Под ред. В. Гарнера. М. ил., 1961. – 420 с.
9. А.Я. Ясногородский, А. Г. Звездин. Многоцелевые шнековые машины для перерабатывающих технологий. Харьков, Прапор 2006 – 176 с.
10. В.В. Болдырев. Химия твердого тела, проблемы, перспективы // Изв. СО. АН СССРхим. – 1976, № 4, 8.2 с. 108 – 117.
11. М.Ш. Исламов. Печи химической промышленности. изд. Химия. Л. – 1975 – 432 с.
12. Булат А.Е., Шапоров В.П., Воробьева Р.Д. О термической диссоциации карбонатов магния, кальция, кадмия в присутствии добавок твердого продукта реакции // Журнал прикл. химии – 1978, № 10, с. 2393.
13. Булат А.Е., Шапоров В.П., Воробьева Р.Д. К вопросу о влиянии состава газовой атмосферы на кинетику термической диссоциации карбоната магния // Журн. прикл. химии – 1978, № 10, с. 2393 – 2394.