

**Литература**

1. Улиг Г.Г., Реви Р.У. / Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. // -Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1989. 455 с.
2. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Зайцев А.И и др. / Факторы, контролирующие коррозионную стойкость и эксплуатационную надежность металлопродукции различного назначения из углеродистых и низколегированных сталей.// Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2009. №4. С. 43-47.
3. Королев А.А., Сизая О.И., Игнатенко П.Л., Черединков О.Н. Особенности коррозии малоуглеродистой стали в потоке воды отопительной системы.// Коррозия: материалы, защита. 2009. №4. С.1-13.
4. Кузнецова Е.Г. Противокоррозионная защита городских трубопроводов // Международная школа повышения квалификации “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”. Труды Пятой сессии. Под ред. В.А .Махлина. Москва. 1999. Т. 2. С.115-132.
5. Завьялов В.В. Проблемы анткоррозионной защиты в нефтеперерабатывающей промышленности // Международная школа повышения квалификации “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”. Труды Пятой сессии. Под ред. В.А. Махлина. Москва. 1999. Т. 2. С.48-70.
6. Реформатская И.И., Завьялов В.В., Подобаев А.Н. и др. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов. // Защита металлов.1999. Т.35. № 5. С.472-480.
7. Артамонов О.Ю., Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Подобаев А.Н. Электрохимический отклик на фазовые выделения черных сталей. // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», Всероссийская научная школа для молодежи «Актуальные проблемы современной физической химии», Всероссийская научная школа для молодежи «Современные аспекты твердотельной электрохимии». Москва. Октябрь-ноябрь 2009. с. 128.
8. Артамонов О.Ю., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. Роль микродобавок ванадия в коррозионно-электрохимическом поведении углеродистых и низколегированных сталей// Всероссийская конференция «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященная 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (мемориал Я.М. Колотыркина. Пятая сессия.) Москва. ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 8-22 октября 2010 г. С. 305.

***Моделирование кинетики кристаллизации и сопряженного тепломассопереноса в гелевой среде***

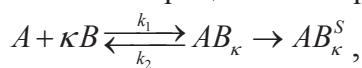
Чл.-корр. РАН, д.х.н. проф. Мелихов И.В., к.ф-м.н. с.н.с. Горбачевский А.Я.,  
к.х.н. с.н.с. Николаев А.Л., к.х.н. с.н.с. Гопин А.В.  
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

**Аннотация.** В работе рассмотрены особенности зонарной кристаллизации при больших скоростях процесса. Учитываются процессы тепловыделения и изменения состояния реагентов в растворе, связанные с их высокой концентрацией. Исследована кинетика роста кристаллов в гелевой среде и выявлен алгоритм управления проницаемостью слоя выпадающей твердой фазы. Рассмотрены параметры, определяющие локализацию области роста кристаллов, показана возможность образования непроницаемой пробки заданной локализации. Полученные результаты представляют интерес для решения некоторых проблем медицины, связанных с управляемым транспортом лекарственных веществ.

**Ключевые слова:** тепломассоперенос, кристаллизация, гелевая среда, уравнение Фоккера - Планка.

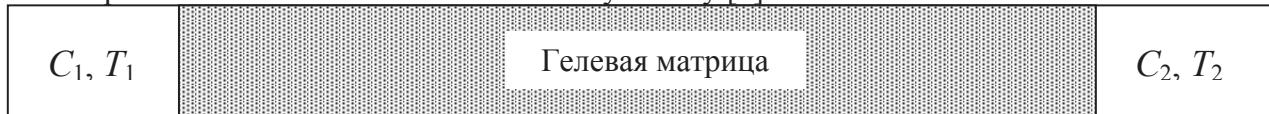
В природе и в химической технологии распространена кристаллизация в пористом слое инертного вещества, например кристаллизация в мембранах при фильтровании пересыщенных растворов, в отстойниках и застойных зонах реакторов при аварийных выбросах, в биологических объектах, природных геологических объектах, в почвах [1, 2]. Химическая кристаллизация в пористом слое при малых скоростях процесса, рассмотрена в [3, 4]. Показано, что в определенном интервале концентраций реагентов кристаллизация локализована в узкой области (или областях) внутри слоя т.е. имеет место зонарность кристаллизации. В данной работе в развитие моделей, изложенных в [4, 5] рассмотрены особенности зонарной кристаллизации при больших скоростях процесса с учетом роли тепла кристаллизации и изменения состояния реагентов в растворе из-за высокой их концентрации.

**Физико-химическая модель.** Процессы, приводящие к образованию твердого кристаллического модификатора в гелевой матрице можно представить как:



где  $\kappa$  – стехиометрический коэффициент взаимодействия веществ  $A$  и  $B$ , индекс  $S$  относится к твердой фазе. Гелевая матрица представляет собой слой среды, разделяющий растворы веществ, внутри которого осуществляется только диффузионный перенос вещества, т.е. конвекция отсутствует.

Реагент А дифундирует в объем слоя. В рассматриваемом случае принято, что скорость гомогенной стадии процесса значительно больше скорости диффузии, так что вещества А, В, АВ в поровом растворе в любой момент процесса находятся в квазиравновесии. Вследствие диффузии и гомогенной реакции между А и В в объем слоя поровый раствор становится пересыщенным по АВ. В пересыщенном растворе зарождаются и растут кристаллы  $AB_{\kappa}^S$ . Выросшие кристаллы  $AB_{\kappa}^S$  входят в контакт друг с другом и с частицами матрицы. Границы кристаллов, вошедших в контакт с соседними частицами, или прекращают рост, или продолжают его с прежней скоростью, деформируя гелевую среду. Продукт  $AB_{\kappa}^S$  заполняет пространство между частицами матрицы и проницаемость слоя уменьшается вплоть до полной его "закупорки" [6]. Скорость диффузии, нуклеации и роста кристаллов определяется термодинамической активностью компонентов раствора при незначительном взаимном влиянии диффузии компонентов. Принято, что отвод тепла кристаллизации из слоя происходит в основном по частицам матрицы. Нуклеация и рост кристаллов происходят в объеме пор. Параметры нуклеации и роста определяются исключительно термодинамической активностью кристаллизующегося вещества в поровом растворе. Вырастая, кристаллы оттесняют частицы матрицы с сохранением механического равновесия в любой момент времени, при этом порозность слоя изменяется известному закону [6].



**Рисунок 1. Схема слоя гелевой среды**

У поверхности слоя концентрация определяется балансом массы в ограниченном объеме, а температура раствора поддерживается неизменной. Вследствие диффузии и гомогенной реакции между  $A$  и  $B$  в объем слоя поровый раствор становится пересыщенным по  $AB$ . В пересыщенном растворе зарождаются и растут кристаллы  $AB_{\kappa}^S$ , которые изменяют пористость вплоть до закупорки. Параметры нуклеации и роста определяются термодинамической активностью кристаллизующегося вещества в поровом растворе.

**Массоперенос в слое.** Обозначим  $C_i(x, t)$  профили мольных концентраций реагентов ( $i=1, 2$ ), и продукта гомогенной реакции ( $i=3$ ) по толщине слоя  $x$  ( $0 < x < L$ ) в момент  $t$ . Уравнения переноса реагентов в слое имеют вид:

$$\partial_t (\varepsilon C_i) = \partial_x (D_i \partial_x C_i) + \mathfrak{J}_i(x, t). \quad (1)$$

Здесь стоки  $\mathfrak{J}_1$  и  $\mathfrak{J}_2$  определяются кинетикой гомогенной реакции, а  $\mathfrak{J}_3$  – кинетикой гомогенной реакции и кинетикой кристаллизации. Функция распределения по размеру кристаллов определена как  $\Psi(x, L, t) = \partial_L N$ , где  $N$  – число кристаллов в точке слоя  $x$  размер которых меньше  $L$  в единичном объеме слоя. Объем кристаллов, образовавшихся в порах слоя, определяется выражением

$$V_k = 4\pi/3 \int_0^\infty L^3 \Psi(x, L, t) dL. \quad (2)$$

Порозность слоя определена как  $\varepsilon = 1 - V_k - V_m$ , а  $V_m = V_{m0} (1 + \alpha_m T)$ , где  $V_m$  и  $V_{m0}$  – доля объема слоя, занятого матрицей при температуре  $T$  и исходной температуре слоя,  $\alpha_m$  – коэффициент теплового расширения матрицы. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии и зависимость от температуры среды с хорошей точностью передает уравнение [6]

$$D_i = D_{i0} \partial_{\ln C_i} (\ln a_i) \exp[-E_{Di}/(RT)] q, \quad (3)$$

где  $a_i$  – термодинамическая активность растворенного реагента,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{Di}$  – энергия активации диффузии,  $D_{i0}$  – коэффициент диффузии при температуре  $T_0$ , параметр  $q$  зависит от размера, формы и ориентации частиц матрицы [6]  $q = k(\varepsilon - \varepsilon_0)^b$ , где  $k$  и  $b$  – параметры слоя,  $\varepsilon_0$  – минимальная порозность, при которой все поры становятся замкнутыми и диффузия в слое прекращается.

**Теплоперенос в слое.** Локальная температура  $T(x, t)$  определяется как [7]:

$$k_T \partial_t T = \partial_x (\lambda \partial_x T) + \mathfrak{J}_T(x, t), \quad (4)$$

где  $k_T$  – коэффициент теплоемкости,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности слоя. Примем, что локальная теплоемкость слоя аддитивно складывается из теплоемкости матрицы, кристаллов и раствора в объеме. Считаем, что значение  $\lambda$  близко к коэффициенту теплопроводности матрицы, которая проводит тепло быстрее, чем раствор. В уравнении (4)  $\mathfrak{J}_T$  – источник тепла за счет химической реакции и кристаллизации. Начальное условие  $T(x, 0) = T_0(x)$ . На границах слоя известно распределение  $T$  по времени и источник тепла в каждой точке определяются как

$$\mathfrak{J}_T(x, t) = 4\pi\rho_k U \int_0^\infty \Psi(x, L, t) L^2 G dL + U_1 \varepsilon (\partial_t C_3), \quad (5)$$

где  $U$  – молярная энталпия образования кристаллов  $AB$ ,  $U_1$  – молярная энталпия образования реагента  $AB$  при гомогенной реакции.

**Кинетика гомогенной реакции.** Термодинамическая активность реагента  $a_i$  определяется соотношением [6, 7]

$$a_i = C_i \exp[(-\gamma_i + A_i C_i)/(RT)], \quad (6)$$

где  $\gamma_i$  и  $A_i$  – параметры состояния  $i$ -го вещества в растворе, реакции протекают в соответствии с соотношениями:

$$\begin{aligned}\mathfrak{I}_1(x,t) &= (k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3) \varepsilon \kappa, \quad \mathfrak{I}_2(x,t) = (k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3)(1-\kappa) \varepsilon, \\ \mathfrak{I}_3(x,t) &= 4\pi \rho_k \int_0^\infty \Psi(x, L, t) L^2 G dL - (\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2),\end{aligned}\quad (7)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей прямой и обратной гомогенных реакций,  $a_1$  и  $a_2$  – активности реагентов в поровом растворе,  $\kappa$  – стехиометрический коэффициент,  $\rho_k$  – плотность кристаллов. Константы скоростей  $k_1, k_2$  зависят от температуры:

$$k_i = k_{i0} \exp\left[-E_i/(RT)\right], \quad (8)$$

где  $E_i$  – энергия активации,  $k_{i0}$  – константа.

**Кинетика кристаллизации.** Функция распределения кристаллов дисперсной фазы по размерам  $\Psi(x, L, t)$  в каждой точке слоя подчиняется уравнению Фоккера-Планка [8, 9]:

$$\partial_t \Psi = -\partial_L (\Psi G) + \partial_L (p_t \partial_L (\Psi G)). \quad (9)$$

В пересыщенных средах скорость нуклеации  $\eta$  и роста  $G$  определяются термодинамической активностью продукта реакции  $a_i$  в растворе, а зарождение кристаллов в объеме раствора зависит от пересыщения и наличия примесей [9]:

$$\eta = \beta_0 \left[ \left( a_3 / a_s \right)^{m_1} - 1 \right] + A_{imp} \delta(t) \text{ при } a_3 > a_s \text{ и } \eta = 0 \text{ при } a_3 < a_s, \quad (10)$$

где  $\beta_0$  и  $m_1$  – кинетический коэффициент и порядок гомогенной нуклеации,  $A_{imp}$  – количество примесных центров в растворе,  $a_s$  – растворимость вещества,  $\delta(t)$  – функция Дирака. Рост и растворение кристаллов происходит с линейной скоростью [10]:

$$G = \beta_1 \left[ \left( a_3 / a_s \right)^{n_1} - 1 \right] \text{ при } a_3 > a_s \text{ или } G = \beta_2 \left[ \left( a_3 / a_s \right)^{n_2} - 1 \right] \text{ при } a_3 < a_s, \quad (11)$$

где  $\beta_1, \beta_2$  и  $n_1, n_2$  – кинетические коэффициенты и порядок реакции растворения и роста. Растворимость при температуре  $T$  для кристалла размером  $L$  определяется как [11, 12]:

$$a_s = a_{sl}^0 \exp[2\sigma\nu_0/(kT(L + p_t))], \quad (12)$$

где  $\nu_0$  – число молекул,  $k$  – константа Больцмана,  $a_{sl}^0$  – растворимость кристалла при стандартных условиях,  $\sigma$  – удельная поверхностная свободная энергия кристалла, осредненная по всем граням,  $p_t$  – характерная флюктуационная длина. Кинетические коэффициенты  $\beta_0$  и  $\beta_1$  зависят от температуры:

$$\beta_j = \beta_{j0} \exp\left[-E_j/(RT)\right], \quad (13)$$

где  $E_j$  – энергия активации для нуклеации ( $j=0$ ) и роста кристаллов ( $j=1$ ).

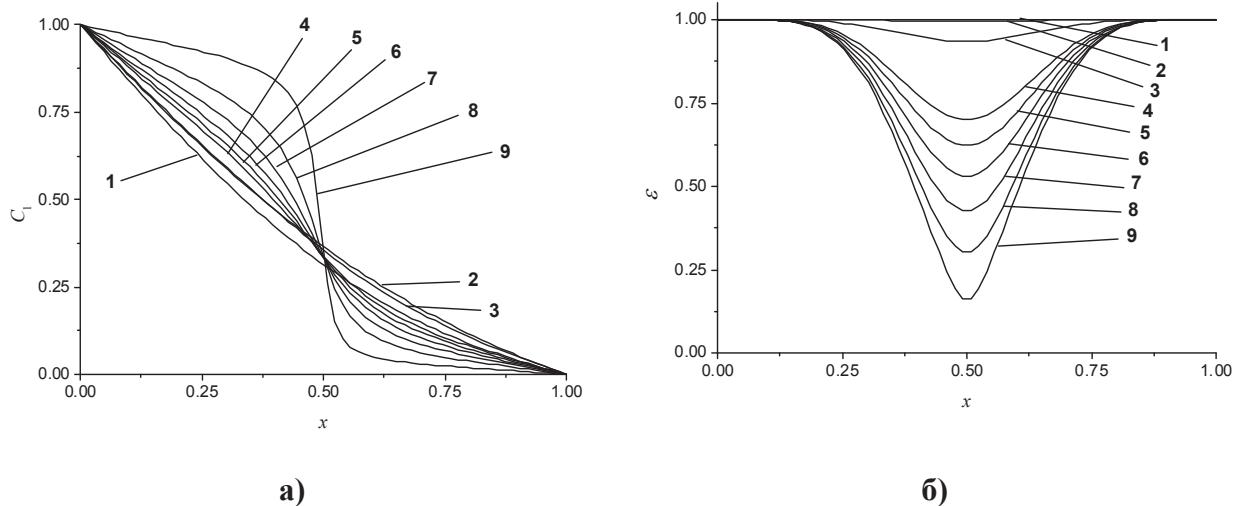
Образование кристаллов в гелевом матрице, начальную концентрацию первого реагента на границе слоя, начальное значение температуры, диффузию времени  $t' = Dt^2/2H$ . Задача в безразмерных переменных (1) – (13) с начальными и граничными условиями представляет собой нелинейную нестационарную задачу. Изучение модели (1)–(13) проводилось численными методами с помощью специально разработанного программного комплекса на базе теории разностных схем [13].

**Симметричный базовый случай теплопереноса и кристаллизация.** В сопряженных процессах тепломассопереноса (ТМП), сопровождающихся гомогенными и гетерогенными реакциями можно выделить две стадии процесса:

- на первой стадии, нет существенного влияния гомогенных реакций и кристаллизации на проницаемость и кинетику химических реакций, протекание процессов ТМП и кинетики химических реакций квазинезависимо;

- на второй стадии существенно влияние синергетических эффектов при взаимодействии ТМП и кинетики химических гомогенных и гетерогенных реакций в локальной области роста кристаллов.

Рассмотрен случай диффузии с симметричными граничными условиями:  $D_1=1$ ,  $C_1(0)=1$ ,  $D_2=1$ ,  $C_2(1)=1$ ,  $D_3=1$ ,  $T_1=1$ ,  $T_2=1$ , и кинетических коэффициентах  $\beta_0=10$ ,  $\beta_1=10$ ,  $\beta_2=10$ ,  $k_l=1$ ,  $k_2=0.01$  (необратимая гомогенная реакция), значениях порядков реакций растворения и роста.  $n_1=1$ ,  $n_2=1$ .

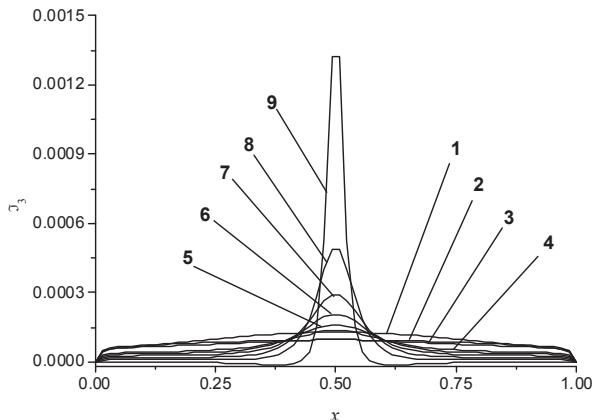


**Рисунок 2. Концентрация реагента A (а) и порозность (б) по координате слоя при  $D_1=D_2=1$ ,  $C_1=C_2=1$  и  $T_1=T_2=1$  для моментов времени  $t=0.5$  (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 16 (5), 17 (6), 18 (7), 19 (8), 20 (9)**

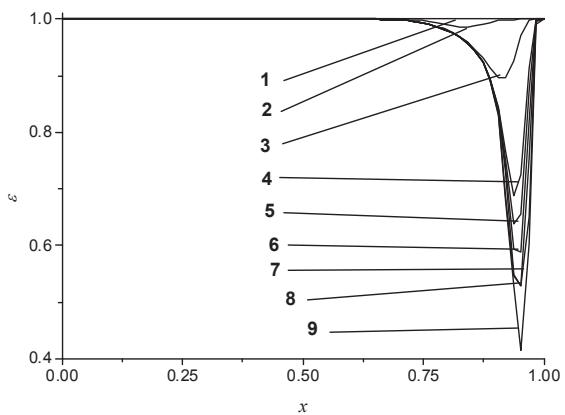
Диффузия реагента  $A$  представлена на рисунке 2а, для второго реагента график зеркально симметричен. В начале процесса концентрации имеют характер диффузионного масопереноса, (кривые 1-3), а в дальнейшем при снижении порозности слоя и увеличении потребления реагента АВ в твердую фазу характер кривых концентрации существенно изменяется (кривые 4-9). Это соответствует распределению массы кристаллов и линейно связанной с массой порозности в центре слоя, представленной на рисунке 2б. Порозность изменяется от значения в центре слоя  $\varepsilon=0.95$  при  $t=10$  для кривой 3 на рисунке 3 до значения  $\varepsilon=0.18$  к моменту времени  $t=20$ . Уменьшение значений порозности приводит к изменению характера распределения реагентов, вплоть до почти полной локализации исходных веществ в половине слоя (кривая 9, рисунок 2б). При этом характер переноса исходного компонента  $C_1$  изменяется от классических диффузионных профилей концентрации (кривые 1-3 на рисунке 2а) до  $S$ -образной формы (кривая 9 на рисунке 2а). Высокий градиент концентраций  $C_1$  и  $C_2$  в центре слоя обусловлен двумя причинами: локальным снижением проницаемости слоя при росте кристаллов (рисунок 2а, кривые 4-9) и значительным стоком исходных реагентов в цепочке гомогенных и гетерогенных реакций. В области высокого градиента переноса при больших временах интенсивность источника продукта гомогенной реакции  $\mathfrak{I}_3$  локализуется (рисунок 3, кривые 6-9), и сужается до ширины 0.2 от ширины гелевой матрицы к моменту времени  $t=20$  (кривая 9 на рисунке 3). В этом случае небольшие концентрации первого реагента проникают за зону роста кристаллов через достаточно широкую (рис. 2б) пористую кристаллическую преграду.

Кинетический режим кристаллизации (рисунки 2а, 2б) определяется медленным протеканием химических процессов по сравнению с диффузионным переносом. При этом (при значениях кинетических коэффициентов  $\beta_0=0.2$ ,  $\beta_1=0.005$ ,  $k_l=0.5$ ,  $k_2=0.2$ ) продукт реакции  $AB_k$  с концентрацией  $C_3$  успевает продиффундировать к границам слоя, и кристаллы распо-

лагаются почти по всей гелевой среде. Это случай кристаллизации, контролируемой диффузионными процессами транспорта реагентов.



**Рисунок 3. Функция источника для продукта  $AB$  по координате слоя при  $D_1=D_2=1$ ,  $C_1=C_2=1$  и  $T_1=T_2=1$  для моментов времени  $t=0.5$  (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 16 (5), 17 (6), 18 (7), 19 (8), 20 (9).**

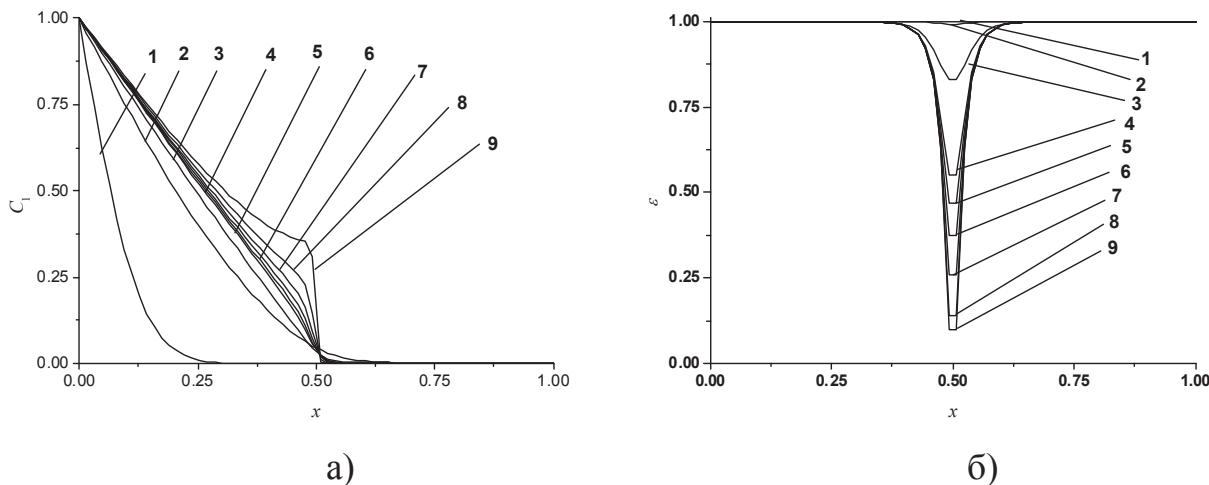


**Рисунок 4. Порозность по координате слоя при переменном поле температуры в слое  $D_1=1$ ,  $D_2=0.2$ ,  $C_1=1$ ,  $C_2=0.2$  и  $T_1=T_2=1$  для моментов времени  $t=0.01125$  (1),  $0.1125$  (2),  $0.225$  (3),  $0.3375$  (4),  $0.36$  (5),  $0.3825$  (6),  $0.405$  (7),  $0.4275$  (8),  $0.45$  (9).**

**Влияние параметров тепломассопереноса на положение области роста кристаллов.** При диффузии веществ с различными коэффициентами диффузии, как показано на рис. 4, значения коэффициентов диффузии и концентраций на гоаницах мембранны различаются в 5 раз, значения кинетических коэффициентов  $\beta_0=0.2$ ,  $\beta_1=0.005$ ,  $k_1=0.5$ ,  $k_2=0.2$ . При этом зона образования кристаллов смещается к правой границе гелевой среды (рис. 4) и существенно сужается ширина области роста. А в интервале 0.14 от ширины слоя образуется 95% от общей массы кристаллов.

**Влияние переменного поля температуры.** Для симметричного по концентрациям и коэффициентам диффузии случая влияние градиента температуры ( $T_1=1$ ,  $T_2=0.2$ ) приводит к смещению области роста в сторону низких температур. Изменение коэффициентов диффузии приводит к смещению области химических реакций и роста в сторону охлажденной границы. На кинетику образования продукта влияет влияние температуры на растворимость (12) и коэффициенты гетерогенных (13) и гомогенных реакций (8). Это приводит к изменению параметров переноса, асимметричному смещению полей концентраций исходных реагентов и изменению локального значения кинетического коэффициента скорости роста кристаллов от значения 0.45 при  $x=0$  до 0.20 при  $x=1$ .

**Гипотетический оптимальный синергетический процесс.** Для целого ряда практически значимых задач медицины представляет интерес определение условий образования твердой фазы в предельно узкой области, т.е. требуется максимально локализовать образование твердой фазы. В частности, такие проблемы возникают при решении задач направленного транспорта лекарственных веществ. Выявление наиболее чувствительных параметров для этого случая фазообразования является очень важным моментом также и при оптимизации сонодинамических схем ультразвуковой терапии онкологических заболеваний. Расчеты показывают, что наиболее чувствительными параметрами является интенсификация гетерогенных процессов: кинетический коэффициент и порядок гомогенной нуклеации, и кинетические коэффициенты и порядок реакции растворения и роста. При этом существенен вклад нелинейных эффектов, связанных с перекрестными влияниями ТМП и химической кинетики.



**Рисунок 5. Профиль концентрации реагента  $A$  (а) и порозность в слое (б) в моменты времени:  $t=0.00575$  (1),  $0.0575$  (2),  $0.115$  (3),  $0.1725$  (4),  $0.184$  (5),  $0.1955$  (6),  $0.207$  (7),  $0.2185$  (8),  $0.23$  (9).**

На рисунке 5 представлены результаты для значений параметров  $D_1=1$ ,  $D_2=1$ ,  $D_3=1$ ,  $\beta_1=10$ ,  $\beta_2=10$ ,  $k_1=1$ ,  $k_2=0.01$  (необратимая гомогенная реакция) и граничных условий:  $C_1(0)=1$ ,  $C_2(1)=1$ ,  $T_1=1$ ,  $T_2=1$ .

При гипотетических значениях порядков реакций растворения и роста.  $n_1=10$ ,  $n_2=1$  кристаллизация протекает интенсивно и поступление реагентов через область роста кристаллов прекращается при  $t=0.1725$ , все диффундирующее вещество расходуется на рост в узкой зоне с шириной порядка 0.1 от ширины мембранны.

В общем случае может наблюдаться подрастворение образовавшегося на начальных этапах процесса кристаллов, в областях, удаленных от центра слоя.

Моделирование показывает механизмы, приводящие к интенсификации процесса образования кристаллической преграды и локализации кристаллизации в узкой области мембранны.

#### Литература

1. Mullin J.W. Crystallization. Butterworths, London, 1961, 268 pp.
2. Сысуев В.В. Моделирование процессов в ландшафтно-геохимических системах. –М.: Hayka, 1986. 301 с.
3. Горбачевский А.Я., Вабищевич П.Н. Математическое моделирование химической кристаллизации в пористой среде с учетом тепломассопереноса // Химическая промышленность 1993, №8, с. 377-381.
4. Вабищевич П.Н., Горбачевский А.Я., Мелихов И.В. Моделирование роста кристаллов в пористой среде из бинарных растворов//Математическое моделирование, 1991.т.3.№4.с.31-37.
5. Мелихов И.В. Диффузия в пористой среде с матрицей, претерпевающей фазовый переход // Журн. Физ. Хим. 1990. т. 64, №4. С. 1047-1053.
6. Kirkpatrick S. Percolation and conduction //Rev. mod. phys. 1973, V.45, №4. P. 574-588.
7. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. // Wiley, 1995, 406 pp. Computational Heat Transfer, vol. 1 — Mathematical Modelling.
8. Stauffer D. Scaling theory of percolation clusters. // Phys. reports 51979, V.54, №1 P. 1-74.
9. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции: кинетика и макрокинетика. –М.: Hayka, 1980.
10. Дальмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. –М.: Мир, 1972. 552 с.

- 
- 11. Стриклэнд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. —Л.: Недра, 1971. 412 с.
  - 12. Balesku R. Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics. Wiley. 1975. 756 pp.
  - 13. Samarskii A.A., Vabishchevich P.N. // Wiley, New York, 1995, 421 pp. Computational Heat Transfer, vol. 2 —The Finite Difference Methodology.

## **Исследование технологических возможностей получения нового сорбента – микрокристаллического гидроксида кальция**

д.т.н. проф. Гонопольский А.М., Папоян О.Э.

МГТУ «МАМИ»

8 (499) 267-12-69, olgaparapyan@yandex.ru

**Аннотация.** В данной работе была подтверждена возможность получения отечественного известкового сорбента на основе микрокристаллического гидроксида кальция (МГК), соответствующего по своим физико-химическим свойствам лучшим зарубежным аналогам. Проанализированы параметры традиционного технологического процесса гашения извести. Проведены эксперименты гашения проб МГК с повышенным содержанием примесей. Разработана в лабораторных условиях технология гашения, позволяющая получить известковый сорбент с большой адсорбционной поверхностью.

**Ключевые слова:** газоочистка, сорбент, гашение извести.

Как показано в работах [1, 2], отходы производства широко применяемого в промышленности «известкового молочка» [3], могут использоваться для получения нового сорбента – микрокристаллического гидроксида кальция (МГК). Согласно полученным экспериментальным данным [4], сорбционные свойства МГК в газовых потоках близки к свойствам активированных углей и определяются, как хемосорбцией, так и осмотическими адсорбционными взаимодействиями с сорбатами, такими как хлор, фтор, сере, ионам тяжелых металлов (Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn). Из результатов исследований следует, что для повышения сорбционных свойств МГК процесс гидратации необходимо провести так, чтобы удельная поверхность микрокристаллов была бы максимальной.

С этой целью необходимо проанализировать параметры традиционного технологического процесса гашения извести.

В традиционных промышленных процессах для получения гидроксида кальция необходима исходная известь с гранулометрическим составом до 6,36-12,7 мм [5]. Затем, для эффективного ее гашения используют тонко размолотую высокоактивную известь с размером частиц 1 – 7 мм и обеспечивают эффективное дозированное перемешивание водного раствора извести в гидраторе [2]. При этом процессе, как показали наши эксперименты, наряду с раствором, образуется осадок, содержащий мелкие частицы, в том числе МГК. Для получения как можно большей концентрации МГК, важно создать условия, при которых образуются тонкие пластинчатые частицы [10]. Это происходит при пересыщении раствора гидроксида кальция, который дает начало возникновению большего или меньшего количества зародышей кристаллизации. Минимальное пересыщение будет достигнуто тогда, когда кристаллизация будет происходить при низкой температуре, так как в этих условиях концентрация насыщения относительно высокая. Далее важно, чтобы оксид кальция был размолот как можно тоньше, а наполнение гидратора водой должно быть быстрым. Это вызывает мгновенное высокое пересыщение, результатом чего и будет образование большого количества зародышей кристаллизации.

Большое значение имеет время пребывания образовавшихся зародышей микрокристал-