

11. Стрикленд-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., Паповян О.Э.

МГТУ «МАМИ»

8 (499) 267-12-69, olgapapovyan@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-

лов в зоне пересыщения рядом с фронтом реакции гидратации или непосредственно на поверхности CaO , т.к. это уменьшает площадь непосредственного контакта реагентов, затрудняет доставку воды в зону реакции и способствует росту размеров микрокристаллов. Частично это решается тем, что интенсивно испаряющаяся вода в результате выделения большого количества тепла в процессе гидратации “выносит” микрокристаллы Ca(OH)_2 из зоны реакции.

Для наших целей осадок необходимо было развести в растворе ацетона и отделить осажденные частицы МГК, а надосадочную жидкость, содержащую известковое молоко, удалить [1].

В работе [6] измерено распределение крупности частиц четырех гидратов высококальциевой извести методом осаждения из суспензии, в которой диспергирующей средой служил бутанол, были определены размеры частиц до 2 мк. Установлено, что гидраты, полученные по мокрому способу, значительно тоньше, они содержат намного больше частиц субмикронных размеров.

Многие исследователи, в том числе [7], полагают, что гашение извести большим избытком воды улучшает диспергирование частиц гидрата, окиси кальция, способствуя образованию более тонких частиц и более медленному их оседанию в суспензиях. Напротив, если прибавить воду в недостаточном количестве или лишь в небольшом избытке, то произойдет необратимая агломерация (слипание) тонких частиц гидрата в грубые, быстро оседающие частицы, обладающие низкой химической активностью. Обобщая различные точки зрения на рекомендуемую температуру гашения извести, можно принять, что сухое гашение следует вести при температуре кипения или при несколько более низкой температуре, а мокрое гашение – приблизительно в интервале от 71 до 93 °С. При этом наиболее тонкодисперсные частицы получаются при быстром гашении извести, так как в этом случае МГК гидроксида кальция не слипаются и не агломерируются.

Особого внимания требует стадия завершения процесса гидратации и обезвоживания полученного кристаллогидрата. На этом этапе количество воды, активной окиси кальция и поверхности их соприкосновения значительно уменьшается как за счет уменьшения общего количества, так и за счет значительной доли объема, занимаемого получившимися кристаллами Ca(OH)_2 . Происходит увеличение концентрации растворенного Ca(OH)_2 как за счет растворения, так и за счет концентрирования растворенного Ca(OH)_2 вследствие интенсивного испарения воды.

На этой стадии возможно значительное увеличение размеров кристаллов за счет их роста из пересыщенного водного раствора (степень пересыщения на этой стадии уже не столь велика) и, что более важно, за счет их “слипания” в агломераты при повышенной температуре с уменьшением удельной и адсорбционной поверхности и понижением реакционной активности получаемого сорбента. Перенос вещества происходит через насыщенный водный раствор Ca(OH)_2 , а движущей силой может быть уменьшение поверхностной энергии кристаллов в соответствии с зависимостью $\sigma \sim \sigma_0(1-a/r)$, где σ_0 – величина поверхностной энергии бесконечно большой частицы, r – размер кристалла, a – параметр.

Чрезвычайную важность завершающей стадии процесса подтверждает и то, что при “мокром” гашении с большим избытком воды при прочих равных условиях всегда образуются более дисперсные кристаллы Ca(OH)_2 . Даже при образовании “сухого” сорбента будет происходить его агломерация. [12]. Связано это с тем, что для частиц микронных размеров становится существенным влияние потенциала Леннарда-Джонса. [8]

В работе [9], методом просасывания воздуха по Блейну, проведены измерения удельной поверхности и диаметра частиц, гашенной по мокрому способу при различном количестве воды и различной температуре. Эти приведены в табл. 1. и 2.

Влияние температуры гашения и водоизвесткового отношения на удельную поверхность высококальцевой извести

Отношение H ₂ O/CaO	Удельная поверхность в см ² /г гидратной извести, полученной гашением при температуре в, °С					
	4	10	20	40	60	90
2,5	50736	54293	52790	56606	57355	58300
4,5	-	-	48307	-	52260	55255
7,5	35246	34534	-	47035	49183	53070
10,5	29133	29840	-	45203	48920	51 126
13,5	23166	24419	36520	41 080	45967	52658
18	17833	18968	31556	37620	48307	53925
25	15314	18597	29405	40910	48244	53295

Таблица 2

Влияние температуры гашения и водоизвесткового отношения на расчетный диаметр частиц высококальцевой извести

Отношение H ₂ O/CaO	Диаметр частиц в мк гидратной извести, полученной гашением при температуре в, °С					
	4	10	20	40	60	90
2,5	0,53	0,49	0,5	0,47	0,46	0,46
4,5	-	-	0,55	-	0,51	0,48
7,5	0,76	0,77		0,57	0,54	0,5
10,5	0,91	0,89	—	0,59	0,54	0,52
13,5	1,15	1,09	0,73	0,65	0,58	0,51
18	1,49	1,4	0,84	0,71	0,55	0,49
25	1,74	1,43	0,9	0,65	0,55	0,5

В наших экспериментах проводились исследования процесса гашения пробы извести с низким содержанием активных CaO+MgO (93.65 %), повышенным содержанием примесей (2,30 %) и относительно медленными сроками гашения (5 мин). При гашении пробы в дробленом виде (до 5 мм) получена гидратная известь с содержанием Ca(OH)₂ – 92.7 %, удельной плотностью (по ПСХ) 2.03 м²/г и адсорбционной поверхностью (по БЭТ) 11.6 м²/г. Гашение той же пробы извести в измельченном виде (менее 1 мм) в аналогичном количестве воды позволило увеличить удельную поверхность гидратной извести до 2.3 м²/г, а адсорбционную – до 34 м²/г.

Таким образом, для получения сорбента на основе микрокристаллического гидроксида кальция с максимальной адсорбционной поверхностью, необходимо проведение процесса гидратации с максимальной скоростью за минимальное время. Для этого необходимо:

- Использования свежеприготовленного исходного сырья CaO с минимальным содержанием примесей и максимальной удельной поверхностью.
- Одновременным приведением в контакт с водой максимального объема CaO с макси-

мальной поверхностью для увеличения удельной площади реакции и ускорения процесса гидратации.

- Максимально быстрое удаление образующихся микрокристаллов из зоны реакции.
- Проведение процесса при температуре воды максимально близкой к температуре кипения.

- Быстрое охлаждение и сушка продуктов реакции при пониженной температуре.

- Недопущение слипания полученных микрокристаллов.

Проведенными лабораторными исследованиями подтверждена возможность получения отечественного известкового сорбента на основе микрокристаллического гидроксида кальция, соответствующего по своим физико-химическим свойствам (составу, дисперсности и адсорбционной поверхности) лучшим зарубежным аналогам. Разработана в лабораторных условиях технология гашения, позволяющая получить известковый сорбент с большой адсорбционной поверхностью, что может оказаться экономически интересным в системах газоочистки многих промышленных предприятий, т.к. появляется возможность использования двух компонентов гашеной извести: аморфной фазы, как реагента и МГК, как сорбента.

Литература

1. Гонопольский А.М., Паповян О.Э. Исследование микрокристаллического гидроксида кальция для очистки отходящих газов промышленных предприятий // «Экология и промышленность России». - 2012- № 2- с.21-23
2. Бойко В.Н., Федоров О.Г., Федоров С.С., Форись С.Н. Энергосберегающая технология утилизации отходов известково-обжигового производства // В сб. материалов 5-ой международной конференции "Сотрудничество для решения проблемы отходов", Харьков, Украина, 2008 г.
3. Монастырев А. В., Производство извести, 3 изд., М., 1978;
4. Гонопольский А.М., Паповян О.Э. Определение сорбционных свойств микрокристаллического гидроксида кальция и сравнение его с активированным углем // В сб. материалов 4-й Международной заочной научно-практ. конф. «Научная дискуссия: вопросы технических наук», Москва, 2012, с. 74-79.
5. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986 г.
6. Бейтс Р. Л. Геология неметаллических полезных ископаемых. М., «Мир», 1965.
7. Брусиловский Г.Н., Производство извести. М.:Госхимиздат, 1954г.
8. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982.
9. Буров Ю. С, Колокольников В. С. Лабораторный практикум по курсу «Минеральные вяжущие вещества». М.: Стройиздат, 1974.
10. Гонопольский А.М., Паповян О.Э. Исследование сорбента на основе микрокристаллического гашеной извести для очистки отходящих газов промышленных предприятий // В сб. материалов 8-й Международной научно-практ. конф. «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии», Москва, 2012, с. 18-25
11. Кузнецова Т. В., Кудряшов И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. — М.: Высш. шк., 1989.
12. Страница «ИЗВЕСТЬ» подготовлена по материалам химической энциклопедии [Электронный ресурс]. URL: http://airtech.ucoz.ru/item/vse_pro_izvest.doc (дата обращения: 20.12.2012).