

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Сердюков Олег Едуардович



УДК 66.047.45.661.2

**Інтенсифікація тепломасообмінних процесів та удосконалення
обладнання для термічного розкладу гідрокарбонатів магнію**

Спеціальність 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2011

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі хімічної техніки та промислової екології Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник

доктор технічних наук, професор
Шапорев Валерій Павлович
Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут",
м. Харків, завідувач кафедри хімічної
техніки та промислової екології

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Атаманюк Володимир Михайлович
Національний університет "Львівська
політехніка", м. Львів, професор кафедри
хімічної інженерії

кандидат технічних наук, доцент
Посторонко Анатолій Іванович
Українська інженерно-педагогічна
академія, м. Слов'янськ, завідувач кафедри
хімічної технології неорганічних речовин

Захист відбудеться 15 квітня 2011 р. о 14 годині, на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", за адресою: вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут"

Автореферат розіслано 4 березня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



В.К. Тимченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для виробництва гумотехнічних виробів, адгезивних наповнювачів, вогнетривів, трансформаторних сталей, а також в якості адсорбентів при очищенні промислових газових викидів в технологічних процесах використовують активний оксид магнію і продукти його переробки у виді магнезійних гідродисперсій. При використанні оксиду магнію до його якості пред'являються жорсткі вимоги щодо вмісту основної речовини MgO – 98,5-99,5 %, питомої поверхні продукту – не менш $100 \text{ м}^2/\text{г}$, величини часток – менш 80 мкм та інші. Такий продукт хімічною промисловістю України не виробляється, дефіцит продукту покривається за рахунок імпорту з США, Ізраїлю та Великобританії. Оксид магнію, взагалі, виробляється шляхом термічної обробки гідрокарбонатів магнію ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$; $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$) у різному типі печей (нерухомого шару, муфельних обертових, механічних полочних та інших). В цих печах при реалізації процесу термічного розкладу гідрокарбонатів до цього часу недосить повно вивчені деякі питання кінетики дисоціації гідрокарбонатів магнію, аеродинаміки печей з різною геометрією і умовами руху матеріалу, режимної оптимізації процесу та інше.

Враховуючи суттєвий об'єм хімічного і металургійного комплексу в економіці України та значний об'єм продукції яка їм виробляється – розробка науково-практичних рекомендацій щодо удосконалення конструкції печей для випалювання гідрокарбонатів магнію і інтенсифікації процесу випалювання з метою вироблення оксиду магнію, з якість якого відповідає світовим стандартам, а також удосконалення процесів з переробки оксиду магнію в цільові продукти для хімічної та металургійної промисловості є комплексною науково-практичною актуальною задачею, вирішенню якої присвячена дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідною тематикою кафедри хімічної техніки та промислової екології НТУ“ХП”. Здобувач в період 2008-2010 рр. як відповідальний виконавець і керівник робіт проводив наукові дослідження за темою дисертації в рамках договорів про науково-творчу співпрацю з Науково-освітнім центром “ТГТУ-Тамбов НИХИ (Росія)” та Науково-дослідним і проектним інститутом основної хімії (НДІОХІМ, м. Харків).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – розробка ефективних технологічних, теплотехнічних і апаратурних рішень для реалізації процесу випалювання гідрокарбонатів магнію у обертових і механічних полочних печах, що забезпечують вироблення оксиду магнію, відповідного стандартам хімічної та металургійної промисловості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- на основі аналізу літературних джерел і результатів попередніх досліджень теоретично обґрунтувати механізм утворення водних колоїдних суспензій MgO для нанесення

термостійких покриттів і сформулювати вимоги щодо початкового оксиду магнію і умовам його синтезу;

- на основі відомих моделей процесу спікання оксиду магнію і результатів попередніх досліджень щодо структури і фізико-хімічних властивостей оксиду магнію сформулювати вимоги щодо початкового оксиду магнію і умов його синтезу, з якого можливо виробляти якісний периклаз;

- дослідити процес інтенсивного випалювання гідрокарбонатів магнію в обертових і механічних полочних печах з визначенням теплотехнічних і кінетичних закономірностей процесу при випалюванні гранульованого матеріалу, який зазнав попередню механо-хімічну активацію в регульованій газовій атмосфері;

- обґрунтувати і розробити фізичну і математичну модель процесу інтенсивного випалювання, яка реалізується в досліджуваних печах;

- напрацювати дослідні партії оксиду магнію в досліджуваних печах, провести випробування дослідних партій в технологічних процесах хімічної та металургійної промисловості і визначити відповідність фізико-хімічних характеристик напрацьованих партій існуючим вимогам до оксиду магнію, довести адекватність розробленої математичної моделі процесу інтенсивного випалювання;

- розробити комплексну апаратно-технологічну схему процесу вироблення термостійких покриттів з оксиду магнію і провести оптимізацію процесу.

Об'єктом досліджень є тепломасообмінні процеси, що покладені в основу технології випалювання карбонатної сировини і процеси одержання з оксиду магнію продуктів багатоцільового призначення.

Предметом досліджень є технологічні агрегати – печі для випалювання гідрокарбонатів магнію, сировина, продукти і напівпродукти процесу, а також магнезіальні гідродисперсії, що використовуються як покриття.

Методи досліджень. Поставлені завдання вирішувались з використанням теоретичних основ протікання топохімічних реакцій та методів диференціально-термічного і рентгено-структурного аналізу, ІЧ, ЯМР, ЕПР спектроскопії, мікроскопічного вимірювання. При обробці результатів досліджень використовувались стандартні методи математичної статистики та програмні пакети MathCAD, MATLAB, Maple та SAS.

Наукова новизна одержаних результатів. В дисертаційній роботі запропоновано і обґрунтовано нові технічні рішення щодо удосконалення процесу виробництва оксиду магнію багатоцільового призначення:

- вперше визначено кінетичні закономірності процесу термічного розкладу гранульованих гідрокарбонатів магнію у обертових і механічних полочних печах в залежності від температури, розміру гранул і їх однорідності;

- встановлено можливість інтенсифікації процесу випалювання гідрокарбонатів магнію і зниження температури випалювання за рахунок введення в сировину одного з каталізаторів (MgO , V_2O_5 , $Mg(OH)_2$ гель) і її механо-хімічної активації перед процесом гранулювання;
- виявлено можливість інтенсифікації процесу випалювання і зниження температури випалювання гранульованих гідрокарбонатів магнію в атмосфері з регульованою багатокомпонентною газовою сумішшю;
- розроблено математичні моделі термічного перетворювання гранул гідрокарбонатів магнію, що реагують в атмосфері багатокомпонентної газової суміші, які враховують процеси сорбції газової фази, дифузії початкових і кінцевих продуктів, зародкоутворювання і рух реакційної поверхні розділу;
- виявлено особливості переносу тепла в хімічно-реагуючому рухомому гранульованому шарі, які використані при аналізі результатів дослідження процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію;
- на основі проведених досліджень обґрунтовано і рекомендовано нові технологічні режими проведення процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію у двох типах печей: обертовій і механічній полочній (Деклараційний патент України на корисну модель 44170). Під час реалізації нових технологічних режимів випалювання напрацьовано дослідні партії, які відповідають вимогам хімічної та металургійної промисловості;
- вперше визначено механізм і кінетику утворювання магнезійних гідродисперсій, які містять плівкові гелі, встановлено регламентні параметри та проведено оптимізацію процесу одержання магнезійних гідродисперсій.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що результати досліджень, виконаних в роботі дозволили видати конкретні рекомендації відносно процесу виробництва оксиду магнію з необхідними властивостями для хімічної та металургійної промисловості. До результатів, які мають найбільше практичне значення належать такі:

- розроблено макрокінетичну модель термічного розкладу гранул у рухомому шарі і нагріву матеріалу до заданої температури, використання якої дозволяє обґрунтовано визначати раціональні режими процесу випалювання гідрокарбонатів магнію з виробленням продукту з необхідними вимогами;
- результати досліджень щодо процесу випалення захищено патентом України на корисну модель № 44170 від 25.09.2008;
- здобуто оптимальні режими переробки оксиду магнію на гідромагнезійні суспензії для нанесення термостійких покриттів, розроблено апаратурно-технологічну схему.
- результати досліджень запропоновано в якості рекомендацій для практичної реалізації на Верх-Ісецькому і Липецькому металургійних заводах (Росія), а також

започатковано до передпроектної проробки у НДІОХІМ для організації виробництва периклазу на базі сировини України.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи, що складають її сутність, отримані особисто здобувачем.

Серед них: самостійний критичний аналіз наукової літератури по проблемі термічного розкладу гідрокарбонатів магнію; формулювання теоретичних положень і розробка математичних моделей термічного перетворювання; проведення експериментів в лабораторних і дослідно-промислових умовах, обробка та узагальнення отриманих даних; складання основних висновків.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідались, обговорювались і були ухвалені на: наукових семінарах кафедри хімічної техніки та промислової екології у 2008-2010 рр.; XIV Міжнародній науково-технічній конференції "Гідромеханіка в інженерній практиці" (2009 р. м. Чернівці); XVI і XVII Міжнародній науково-практичній конференції "Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я" (2009 р. м. Харків); I Міжнародній науково-практичній конференції і науково-технічній виставці-форумі "Сучасні енерго-і ресурсозберігаючі технології. Проблеми і перспектива" (2009 р. м. Одеса); I Міжнародному конгресі "Захист навколишнього середовища, енергозбереження і збалансоване природокористування" (2009 р. м. Львів).

Публікації. За результатами наукових досліджень за темою дисертації опубліковано 8 наукових праць, в тому числі 5 статей у фахових виданнях ВАК України, 1 патент України на корисну модель.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота є рукописом, складається з вступу, основної частини з 6 розділів, висновку, та додатків. Повний обсяг дисертації 197 сторінок, з яких 26 рисунків по тексту, 3 рисунка на 3 окремих сторінках, 11 таблиць по тексту, 7 таблиць на 8 окремих сторінках, список використаних джерел літератури з 107 найменувань на 12 сторінках, 3 додатків на 11 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано її мету, завдання досліджень, визначено новизну і практичну цінність одержаних результатів.

У першому розділі розглянуто сучасні сфери використання оксиду магнію і вимоги до якості продукції; технологічні процеси вироблення оксиду магнію і обладнання для термообробки; питання пов'язані з процесом гідратації активного, неактивного оксиду магнію. Зокрема, виконано доскональний аналіз конструкцій печей, що використовуються в промисловості для вироблення оксиду магнію. Доведено, що основним шляхом для досягнення мети є інтенсифікація вищезначених процесів і удосконалення обладнання для їх реалізації. Узагальнення відомостей, викладених у даному розділі, дозволило сформулювати основні завдання досліджень, спрямованих на досягнення мети дисертаційної роботи.

У другому розділі відповідно переліку сформульованих завдань наведено методи і методики досліджень процесу і якості напівпродуктів та продуктів з використанням рентгенофазового аналізу та спектральних методів (ІЧ, ЯМР, ЕПР). Наведена також методика проведення досліджень по механічній активації сировини (гідрокарбонатів магнію), її гранулюванню і дослідженню кінетики термічного розкладу грануляту в лабораторних умовах. Наведені методи досліджень процесу випалювання гідрокарбонатів магнію в дослідно-промислових умовах з використанням обертових і механічних полочних печей.

У третьому розділі розглянуто енергетичний підхід, що покладений в основу розрахунку процесів взаємодії в системі $\text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$, який дозволив встановити, що при хемосорбції води поверхнею MgO остання дисоціює на поверхні відповідно енергетичного балансу

$$Q_{\text{AB}} < Q_{\text{AK}} + Q_{\text{BK}} . \quad (1)$$

Тут Q_{AB} – енергія розриву зв'язків в адсорбованій молекулі з урахуванням дисоціації на іони: $\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + \text{H}^+ - 1580$ кДж/моль; Q_{AK} – енергія зв'язку одного з іонів адсорбованої молекули з іоном поверхні ($\text{OH}^- + \text{Mg}^{+2} + 1958$ кДж/моль); Q_{BK} – енергія зв'язку другого іона адсорбованої молекули з іоном поверхні ($\text{H}^+ + \text{O}^{-2} + 765$ кДж/моль).

Відповідно молекула H_2O дисоціює на поверхні MgO з виділенням тепла 1353 кДж/моль. Ця енергія збуджує електронний перехід від іона OH^- до Mg^{+2} . Виділення цієї енергії проходить в початковій стадії контакту частинок оксиду і води. Вважаючи вищезазначене, проміжне з'єднання й комплекс $\text{Mg}(\text{OH})_2$ утворюється по схемі: після хемосорбції молекул води, остання дисоціює на іони $\text{OH}^- + \text{H}^+$, потім проходить електронний перехід від OH^- до Mg^{+2} з утворенням MgOH^+ і от O^{-2} до H_2O при одночасному розриві зв'язків $\text{OH} - \text{H}$ і утворенням OH^- на поверхні. Потім спостерігається утворення і відрив від частинки MgO комплексу $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, далі гель структурується і агломерується до утворення $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з структурою бруситу. Теоретичний аналіз кінетики процесів на кожній зі стадій що описуються довів, що лімітуючою стадією, яка визначає швидкість процесу в цілому, є швидкість відводу продуктів реакції з поверхні розділу оксид-вода і швидкість підводу молекул води до активного центру оксиду.

Шляхом вимірювання Ph було встановлено, що в залежності від Ph осередку, при $Ph < 7$ в осередку підвищена концентрація іонів H^+ , відповідно енергетично більш вигідний перехід іонів Mg^{+2} в рідинну фазу. При $Ph = 7$ в рідинну фазу переходять іони $MgOH^+$ і OH^- . Фактично при $Ph \leq 7$ реалізується кризь розчинний механізм і при кристалізації пересичених розчинів не утворюються стабільні гелі $Mg(OH)_2 \cdot H_2O$.

При $Ph \gg 7$ реалізується топохімічний механізм процесу гідратації MgO , що забезпечує утворення на поверхні оксиду комплексу $Mg(OH)_2$ і його перехід у рідину, при цьому в рідині утворюється плівковий гель $Mg(OH)_2 \cdot H_2O$, який при нормальних умовах є відносно сталим. Дослідження зв'язку між активністю оксиду магнію, яка однозначно визначається дефектністю структури оксиду, і можливістю утворення $Mg(OH)_2 \cdot H_2O$ (гелю) дозволили встановити, що структурні дефекти решітки MgO , наслідком яких є подрібнення блоків мозаїки в кристалі MgO (точечні дефекти, дефекти упаковки, примісні іони, тощо) дозволяють в процесі гідратації MgO при $Ph \gg 7$ здобувати суспензію, яка майже на 70 % має аморфізовану масу у виді $Mg(OH)_2 \cdot H_2O$. Якщо в структурі MgO переважають лінійні дефекти (дислокації), то вищезазначений відсоток зменшується до 10-15 % і відповідно суспензія втрачає сталість. Також визначено, що в якості примісних іонів в решітці MgO раціонально використовувати іони бору і хрому, які підвищують рівень Фермі і зменшують роботу виходу електрона. В розділі наведено результати попередніх дослідів процесу гідратації MgO щодо зміни структури твердої фази з використанням методів електронно-мікроскопічного аналізу, ІЧ, ЯМР, ЕПР спектроскопії, а також результати дослідження сталості суспензії і їх адгезійних характеристик до поверхні електротехнічної сталі. Вищезазначені результати і їх аналіз довели, що гідромагnezіальна суспензія придатна в якості термостійкого покриття, якщо вона має аморфізовану масу у виді $Mg(OH)_2 \cdot H_2O$ не менш ніж 50%. Відповідно оксид магнію повинен бути активним з переважними дефектами структури у виді точених дефектів і примісних іонів. Оксид магнію з вищезазначеною структурою може бути здобутий при високоінтенсивному випалюванні гідрокарбонатів магнію при відносно низьких температурах, відносним показником такої структури MgO є питома поверхня MgO , яка визначається по іодному числу. Аналогічні висновки, щодо якості оксиду магнію, який може бути використаний в процесі виробляння переклазу, зроблені в цьому розділі при аналізі теоретичних засад процесу спікання MgO і попередніх експериментів по процесу спікання. Доведено, що оксид магнію, який має на дифрактограмах поширювання ліній за рахунок подрібнення блоків мозаїки спікається більш інтенсивно і дозволяє здобувати більш щільні зразки з меншою поруватістю, в порівнянні з MgO , яка має інші дефекти структури. Таким чином, основним здобутком розділу 3 є встановлення зв'язку "якість оксиду магнію – якість гідромагnezіальної суспензії", "якість оксиду магнію – якість переклазу". Крім цього, визначений механізм і кінетика утворення гідромагnezіальних суспензій і основні параметри процесу, що дозволяють здобувати суспензію, яка відповідає вимогам для використання в якості термостійкого покриття.

У четвертому розділі наведено результати досліджень процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію і визначено раціональні режими процесу.

Раніш встановлено, що вироблення оксиду магнію, який відповідає вимогам металургійної промисловості, може бути організовано в пічних агрегатах на основі обертових і механічних полочних печей за умови проведення в них процесу інтенсивного випалювання при відносно низьких температурах. Заходи, за рахунок яких можна досягти вищезначених ефектів, це механічна активація гідрокарбонатів магнію, при якій здійснюється подрібнення похідних кристалів сировини і пластичне руйнування структури на мікро- і макрорівнях, що забезпечує значне збільшення потенційних центрів зародкоутворення нової фази; введення в сировину каталізаторів (MgO , $Mg(OH)_2$ гель, V_2O_5 , Cr_2O_3 або їх суміші), що дозволяє в процесі механічної активації рівномірно розподілити їх по об'єму і створити штучну реакційну поверхню розподілу $MgCO_3 - MgO$; гранулювання сировини, що забезпечує при випалюванні нівелювання дифузійних обмежень і досягнення необхідних швидкостей нагріву матеріалу; створення регульованої газової атмосфери в реакційній зоні, що дозволяє за рахунок каталітичної дії газової атмосфери інтенсифікувати процес термічного розкладу.

Таким чином, механічна активація, грануляція з введенням каталізатору стосуються щодо спеціальної підготовки сировини перед подачею її в піч на випалювання. В розділі експериментально було доведено, що ці три заходи раціонально реалізувати в одному реакторі-змішувачі типу СН, який сертифікований і випускається промисловістю. Реактор-змішувач призначений для проведення послідовно по його довжині процесів змішування, диспергування, пластифікації і гранулювання за допомогою філь'єри.

Результати досліджень свідчать про те, що в результаті обробки сировини в реакторі-змішувачі на виході з нього спостерігається сталий гранулометричний склад сировини з переважним розміром гранул 0,001-0,0015 м. При цьому вологість грануляту, при використанні похідного гідрокарбонату ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) з вільною вологістю $\approx 45\%$, зменшується в 1,8 рази за рахунок особливостей протікання процесу в реакторі змішувачі (РЗ). Характерним є те, що при обробці в РЗ вказаної сировини практично вся кристалізаційна вода переходить у вільну форму. Здобуті гранули після РЗ мають досить високу межу міцності 1-2 кгс/см².

Таким чином, при обробці сировини в РЗ досягається однорідність фракцій його складу, необхідна міцність гранул, яка має показник крихкості не більше 7 %. Введення в сировину 2-5 % мас каталізаторів, особливо гелю $Mg(OH)_2$ після РЗ приводить до зменшення показання крихкості гранул до 0,5-1 %. Це дозволяє очікувати при проведенні процесу випалювання грануляту в печах зменшення пилоуносу на порядок у порівнянні з використанням дисперсної сировини. Результати досліджень кінетики процесу термічного розкладу гранульованих гідрокарбонатів в ізотермічних умовах в інтервалі температур 500-700°C довели, що попередня обробка сировини в РЗ дозволяє значно підвищити швидкість процесу. Так, без добавок каталізатору після обробки в РЗ гранули розміром 0,0012 і 0,0015 м при товщині шару загрузки в реактор 0,08м вже при температурі 500°C за період витримки

600 с досягли ступеню перетворення 0,95. Відповідно, при температурі 600°C була досягнута ступень перетворення 0,98. В той же час гранули розміром 0,0015 м після прес-формуєчої машини при таких же умовах досягли ступеня перетворення 0,89-0,91. Ефект підвищення швидкості реакції за рахунок механічної активації можливо розглядати як вказівку на лімітуючу роль процесу зародкоутворення і підвищення інтенсивності цього процесу за рахунок збільшення потенційних центрів зародкоутворення. Встановлено, що кінетика розкладу $MgCO_3$ в досліджуваному інтервалі температур відповідає формальному порядку 2/3 аж до ступенів перетворення 0,8-0,85 і описується рівнянням Мампеля:

$$\frac{K_i}{a_0} = 1 - 1 - \alpha^{1/3}, \quad (2)$$

де α – ступінь перетворення, долі одиниці, K_i – константа швидкості руху реакційної поверхні розділу см/хв, a_0 – початковий розмір гранули, см.

Визначення K_i показали, що майже у всіх випадках ця величина при термічному розкладі гранул після РЗ в 4-5 разів більше ніж при розкладі гранул після інших грануляторів. Якщо в сировину перед процесом гранулювання вводиться каталізатор, то швидкість процесу хімічного розкладу зростає. Було також проведено дослідження кінетики процесу термічного розкладу гранул після РЗ в неізотермічних умовах при нагріві грануляту в інтервалі температур 25-1000 °C з різною швидкістю V_n від 2 до 60°C/хв. Аналіз результатів довів, що підвищення інтенсивності підводу тепла (підвищення швидкості нагріву) енергія активації (E) процесу зменшується від значень 207,8±2 кДж/моль при $V_n = 2^\circ\text{C}/\text{хв}$ до 107,6±1 кДж/моль при $V_n = 60^\circ\text{C}/\text{хв}$. Останнє значення E досягається при $V_n > 10^\circ\text{C}/\text{хв}$., якщо в сировину вводиться каталізатор, при $V_n = 60^\circ\text{C}/\text{хв}$. в присутності каталізатора $E = 67,4$ кДж/моль. Таким чином, кінетичні дослідження довели, що попередні посилки щодо заходів інтенсифікації процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію найшли своє експериментальне підтвердження. При цьому було встановлено, що при інтенсивному випалюванні гідрокарбонатів магнію питома поверхня твердого залишку S змінюється таким чином, що її максимальне значення завжди співпадає зі ступенем перетворення не менш ніж 0,96-0,98. Максимальне значення S залежить від швидкості нагріву і при $V_n > 10^\circ\text{C}/\text{хв}$., S дорівнює 140-160 м²/г. Суттєвий вплив на кінетику процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію і характер зміни питомої поверхні твердої фази має склад газової атмосфери в реакційній зоні.

Значення енергії активації при цьому мали слідуєчі величини: у струмені H_2 – 41,94 кДж/моль; у струмені H_2O – 58,66 кДж/моль; у струмені повітря – 87,49 кДж/моль; у струмені CO_2 – 297 кДж/моль. Очевидно, чим менш енергія активації процесу тим більш інтенсивно протікає дисоціація $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

При цьому, як і передбачають теоретичні засади, зміна питомої поверхні твердої фази характеризується дзвоноподібною кривою, максимум якої досягає 140 м²/г. Максимум співпадає з ступенями перетворення 0,99. У струмені диоксиду вуглецю пригнічується процес дисоціації, а величина питомої поверхні остатку практично не змінюється.

В роботі доведено, що гази які є донорами електронів сприяють утворенню більш дефектної структури карбонатів магнію і таким чином складають передумови для великих швидкостей процесу дисоціації. Гази акцептори електронів(кисень, азот та ін.) сприяють "лікуванню" дефектів в решітках сировини і напівпродуктів, що пригнічує процес, а також змінює активність (питому поверхню) твердої фази. Наряду з вище означеним, при випалюванні у струмені газів (крім CO_2) у всіх випадках проявляється позитивний ефект інтенсифікації процесу дисоціації гідрокарбонату магнію за рахунок віддувки газоподібного продукту реакції CO_2 , а також поліпшення умов теплопередачі. Це в деякій мірі нівелює негативний вплив газів акцепторів. Треба також відмітити, що попередня активація сировини в РЗ також нівелює негативний вплив вищезазначених газів. Так при випалюванні гранул $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, здобутих в прес-формуєчій машині (тобто не підданих механічній активації) при тих же режимах ступінь перетворення у струмені повітря за період 2400 с досягає 0,92, а максимум питомої твердої фази не перевищує $90 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким чином, здобуті результати досліджень в цьому розділі доводять, що комбінування заходів штучного зародкоутворення (обробка в РЗ з добавками каталізатора) і віддувки CO_2 з зони реакції дозволяє виробляти активний оксид магнію, який відповідає вимогам хімічної та металургійної промисловості. Цей же метод дозволить також підвищити продуктивність установок і різко зменшити пилоунос. Крім цього, в результаті аналізу експериментальних даних розділу 4, в роботі запропоновано раціональні технологічні операції і параметри процесу випалювання для промислових умов. Вказані технологічні операції і параметри процесу випалювання вимагають: змішування і гомогенізацію гідрокарбонатів з каталізатором (оксид магнію або гідроксид магнію-гель, оксид хрому, оксид бору) з отриманням суміші в якій сумарна кількість каталізатору складає 3-4 % мас., при цьому кількість каталізатору у виді Cr_2O_3 і V_2O_5 складає 0,3-1 % мас.; механічна активація гранулювання суміші з отриманням гранул 7-15 мм; випалювання шару матеріалу при температурі синтезу $600-650 \text{ }^\circ\text{C}$ з швидкістю нагріву – $0,34-1,34 \text{ град/с}$ (час перебування матеріалу в зоні з цією температурою – 1800-2500 с).

Ці рекомендації захищено патентом України на корисну модель UA 44170 МПК С.01 F5/00.2009. Реалізація цих рекомендацій дозволить виробляти оксид магнію з вмістом основної речовини MgO – 97,5-99% мас. і питомою поверхнею по іодному числу 120-140 $\text{м}^2/\text{г}$ по БЕТ – 115-150 $\text{м}^2/\text{г}$. Таким чином, подальшою основною задачею є реалізація цих режимів в промислових умовах.

У п'ятому розділі Наведено результати досліджень щодо впровадження рекомендацій здобутих в розділі 4 в реальний технологічний процес. Для досліджень були вибрані обертові печі з периферійним електрообігрівом і безпосереднім контактом випалюваного матеріалу і топочних газів, а також механічна муфельна полочна піч. Вибір типу печей обґрунтовано в розділах 1-2, а також витікає з аналізу експериментальних даних розділу 4. В кожному типі печей, шляхом імпульсного вводу трасеру, було визначено математичну модель руху потоку матеріалу в печі. Було встановлено, що практично в кожному типі печі реалізується модель потоку близько до комбінованої моделі змішування – витиснення. Це дозволило при

розрахунках і аналізі теплообміну розглядати випадок нерухомого потоку, або що одне і теж, шару що рухається у стрижневому потоці. Як встановлено в розділі 4, для успішного досягнення мети необхідно забезпечити потрібну швидкість нагріву матеріалу в печі до заданої температури 400-600°C. Тому для печей, де нагрів матеріалу реалізується через стінку(муфельна обертова, механічна полочна піч) і для обертових печей з безпосереднім контактом, було проаналізовано умови теплопередачі від джерела енергії до шару матеріалу, а також здобуто рівняння для визначення температури шару матеріалу і швидкості досягнення заданої температури.

Необхідний час щодо нагріву шару гранули матеріалу до заданої температури розраховується за формулою

$$\tau = \left(\frac{2d_T^2}{\pi} \right) \cdot \frac{1}{a_{\text{еф}}} \cdot \ln \left(\frac{4}{\pi} \cdot \frac{1}{\theta_{x=0}} \right), \quad (3)$$

де d_T – розмір гранули, м; $a_{\text{еф}}$ – коефіцієнт температуропровідності матеріалу, м²/с; $\theta_{x=0}$ – безрозмірна температура (співвідношення середньої температури шару матеріалу до температури джерела теплової енергії, $\theta_{x=0} < 1$).

На основі формули (3) для кожного типу пічного агрегату було визначено зони нагріву матеріалу до температури $T = 600^\circ\text{C}$, величини теплового потоку q , які забезпечують у визначених зонах нагрів з швидкістю $V_n > 10^\circ\text{C}/\text{хв.}$, а також визначено необхідну швидкість стрижневого потоку матеріалу. Таким чином, аналіз умов теплопередачі в печах дозволив встановити теплові режими експлуатації печей, які забезпечують необхідний режим нагріву матеріалу в печі до заданої температури.

Далі в розділі наведено кінетичні криві сушіння і нагріву гранульованого шару матеріалу в досліджуваних печах. При аналізі кінетичних кривих вважали, що матеріал є ізотропним і розміри гранул залишаються незмінними, мігруючим компонентом є вода, тобто при нагріві до заданої температури реакція $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ не протікає. Аналіз експериментальних результатів і відомих моделей для опису швидкості сушіння в періоди незмінної швидкості і швидкості яка падає дозволив здобути рівняння для визначення часу сушіння матеріалу при незмінній швидкості

$$\tau = \frac{\rho_m F_o H_{\text{вип}} \cdot H}{6\lambda_{\text{еф}} (T_v - T_{\text{ш}})}, \quad (4)$$

де ρ_m – густина гранул, F_o – масова кількість вологи, що виділяється з 1 м² поверхні матеріалу в одиницю часу, $H_{\text{вип}}$ – теплота випаровування вологи, Дж/кг; H – висота шару матеріалу, м; $\lambda_{\text{еф}}$ – ефективний коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·град; T_v – температура випарювання, К; $T_{\text{ш}}$ – температура шару, К. При цьому $\lambda_{\text{еф}}$ визначається як:

$$\lambda_{\text{еф}} = \frac{q (X_2^2 - X_1^2)}{2 (T_1 - T_2)}, \quad (5)$$

де X_i – горизонтальна координата по шару, м; T_1, T_2 – відповідні температури по координатам.

Розрахунками за формулами (4-5) було встановлено, що критична точка після якої спостерігається підйом температури, тобто починається період падаючої швидкості корелюється з експериментальними даними і показує розбіжність 10-15 %, що, як відмічається в роботах М.В. Ликова допустимо для таких процесів. Так $\tau_{кр}$ для муфельних печей в середньому складає $(1,8-2,0) \cdot 10^2$ с, а задана $T_{ш}$ після $\tau_{кр}$ досягається в середньому за $5,3 \cdot 10^2$ с. Тобто було визначено, що довжина зони нагріву матеріалу до $T_{ш}=600^\circ\text{C}$ складає 2,25-2,5 м.

Близькими до вищевказаних параметрів спостерігались параметри і в печах при безпосередньому контакті матеріалу і топочних газів $\tau_{кр} = 4,5 \cdot 10^2$ с, довжина зони досягнення $T_{ш} = 600^\circ\text{C}$ близько 3 м. Після досягнення в печах в шарі матеріалу температур синтезу починає протікати хімічна реакція дисоціації MgCO_3 . В цій зоні крім впливу $T_{ш}$ і $\lambda_{эф}$ суттєвим буде вплив складу газової атмосфери над шаром матеріалу і його порак. Тому для аналізу експериментальних результатів і прогнозованого розрахунку ступеня перетворення MgCO_3 в MgO необхідна модель процесу з урахуванням впливу газової фази. Ця модель повинна враховувати вплив на елементарні стадії топохімічного процесу сорбції – десорбції газової фази. В результаті було здобуте рівняння для визначення руху фронту реакції в гранулах у виді:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \cdot \frac{X_1 X_2}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \xi^3 - 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{X_1^2 Y_2 Z_2 + X_2^2 Y_1 Z_2}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \xi^2 - 1 - \\ & - \frac{Z_1 Z_2}{X_1 Z_1 + X_2 Z_1} \frac{X_1 Y_2 - X_2 Y_1}{\xi} - 1 + \frac{Z_1 Z_2}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \frac{X_1 Y_2 - X_2 Y_1}{\xi^2} \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{\xi} \times \\ & \times \cdot \ln \left[\left(\xi + \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \right) \cdot \left(1 + \frac{Z_1 Y_2 + Z_2 Y_1}{X_1 Z_2 + X_2 Z_1} \right)^{-1} \right] = \Delta S \quad t_0 - t, \end{aligned} \quad (6)$$

де $\xi = \frac{R}{R_0}$; $Y_i = \frac{b_i}{k_i} L_i$; $X_i = 1 + \frac{b_i}{k_i} - \frac{b_i L_i}{k_i} \Delta S$; $Z_i = \lambda_i M_i$; $i=1,2$; R, R_0 – радіус

фронту реакції і гранули відповідно; k_i – константа швидкості адсорбції і десорбції газу в

тверду фазу; $\lambda_i = \frac{a_i}{a_1}$, a_i – константа швидкості адсорбції з газової фази; $M_i = \frac{1}{R_0 \phi \cdot l_i^2}$, ϕ –

концентрація регента, присутнього в твердій фазі, помножена на суму стехіометричних коефіцієнтів окремих хімічних реакцій; L_i – характерний лінійний розмір сорбованої молекули

на поверхні твердої фази; $L_i = \frac{k_i l_i R_0}{D_i}$, D_i – коефіцієнт дифузії газового компонента;

$\Delta S = 1 - \sum_{i=1}^N (S_i + S_i^*)$, S_i, S_i^* – долі площі поверхневого шару гранул, що заповнені i -

газовим компонентом; $t = \alpha_i \tau$; τ – час.

З формули (6) при наявності в атмосфері одного газового реагенту $\alpha_2 = \lambda_2 = Z_2 = 0$, або якщо ідентичні кінетичні характеристики газових реагентів ($X_1=X_2$; $Y_2=Y_1$) можна здобути узагальнення у виді формули Гінстлінга-Броунштейна:

$$\frac{dG}{d\tau} = KG^{2/3} (1-G)^{2/3}, \quad (7)$$

де G – доля перетвореної речовини.

Це рівняння, як показано в розділі 4 адекватно описує кінетику розкладу $MgCO_3$ до $\alpha=0,85$. Здобута модель не суперечить експериментальним даним процесу термічного розкладу $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, обґрунтовує характер кінетичних кривих і дозволяє провести оптимізацію газової суміші в реакційній зоні печі.

Далі в розділі наведені кінетичні криві зміни температури $T_{сл}$, концентрації $MgO(C_M)$ і питомої поверхні твердого остатку реакції S в зоні випалювання досліджуваніх печей.

На рис. 1 наведено вищезазначені залежності, які спостерігались у муфельній обертовій

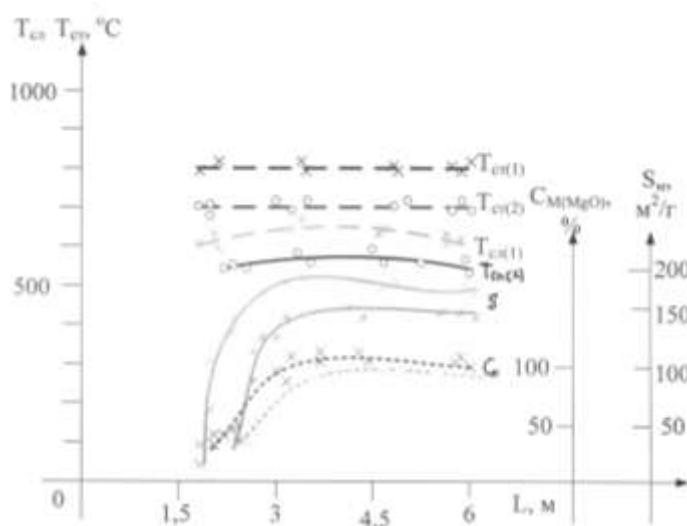


Рис. 1. Кінетичні криві щодо зміни $T_{сл}$, C_M , S в горячій зоні печі. Точки на кривих S_i і C_M відповідають точками $T_{ст}$.

печі з електронагрівом. Обробка кінетичних кривих C_M по рівнянню 7 дозволила встановити, що енергія активації процесу оцінюється величиною 68,5 кДж/моль, що близько до значення здобутого при дослідженні кінетики дисоціації гідрокарбонатів в тоці водяного пару ($E=58,7$ кДж/моль, розділ 4). Питома поверхня твердого остатку реакції $S m^2$ проходить крізь максимум, S має пологість, що свідчить про низькі швидкості агломерації і спікання продукту, крім того S_{max} корелюється

з максимум C_M . Останнє забезпечує високу якість продукту що виходить з печі.

Одержана залежність $S_{1,2}$ від $T_{ш}$ закономірна і як встановлено в розділі 4 є наслідком різних швидкостей утворення зародків нової фази і руху фронту реакції. Пологість кривих $S_{1,2}$ пов'язана з тим, що після досягнення S_{max} , $T_{ш}$ і склад газової фази (переважно H_2O) не забезпечують інтенсивного протікання процесів в результаті яких протікає «лікування» дефектів кристалічної решітки MgO .

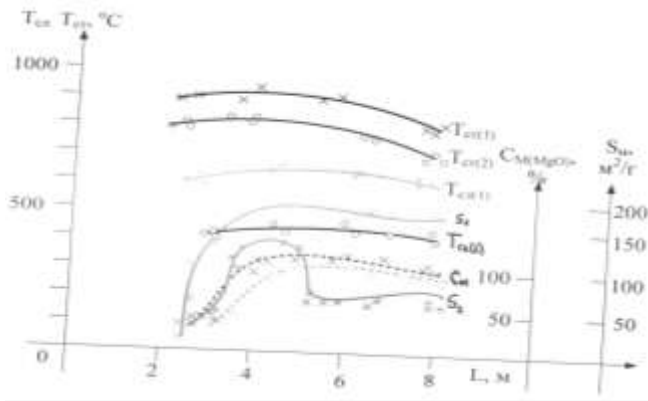


Рис. 2. Кінетичні криві зміни $T_{сл}$, концентрації $MgO(C_M)$ і S в горячій зоні печі. Номера кривих і позначення експериментальних точок відповідають $T_{ст}$.

Склад газової атмосфери в печі орієнтовано CO_2 – 10-15; O_2 – 0,2-0,5; CO – 0,1-0,2; H_2O – 1,5-20; останнє N_2 .

високі концентрації в газі CO_2 і N_2 . Енергія активації процесу складає – 89,2 кДж/моль, що близько до значення E , добутих при дослідженнях процесу розкладу $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ у струмені повітря ($E=87,5$ кДж/моль, розд. 4). На виході питома поверхня продукту в залежності від $T_{сл}$ складає 100-150 м²/г.

Таким чином, наведені результати досліджень свідчать про те, що кінетичні закономірності процесу дисоціації гідрокарбонатів магнію в лабораторних умовах (розділ 4), використані кінетичні моделі і їх рівняння відображають реальні умови.

Далі в розділі наведені результати досліджень щодо процесу випалювання $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ у напівпромисловій установці обертовій печі в сталому режимі роботи і характеристики напрацьованих партій продукту. Експлуатація установки виконувалась з використанням режимних рекомендацій здобутих в розділах 4, 5. Наведені результати довели, що порівняно з результатами досліджень при випалюванні матеріалу не в гранульованому виді в діючих промислових печах, режимні рекомендації що запропоновані як результат роботи і використані при наших експериментах дозволяють знизити умовну витрату палива на 1 т 100 % MgO в 2-2,5 рази і досягти показника 190 кг/т, зменшити пилонос в 6-7разів і досягти показника < 1,5 %, підвищити питомий з'єм продукту з поверхні печі в 3,5- 4,0 рази і досягти 9,2 кг/м². При цьому продукт в вироблених партіях має вміст $MgO > 97\%$, питому поверхню – 120-190 м²/г, що відповідає вимогам. Таким чином, мета роботи щодо розробки процесу інтенсивного випалювання гідрокарбонатів магнію в пічних агрегатах досягнута.

У шостому розділі наведено характеристики напрацьованих дослідних партій активного оксиду магнію, доведено, що за всіма показниками вони відповідають вимогам, які ставляться до активного оксиду магнію, що використовується в хімічній та металургійній промисловості. Напрацьовані партії продукту також порівнювались з характеристикою найкращих партій оксиду магнію, які випускаються фірмами Morton США і #3000 Tateho Chemical – Industries, Японія і використовуються в технологічному процесі здобуття і

На рис. 2 наведено аналогічні залежності, що і на рис. 1, які спостерігаються в обертовій печі з безпосереднім контактом теплоносія і матеріалу.

Аналіз наведених на рис. 2 кривих і їх обробка свідчать про те, що закономірності утворення продукту випалювання і його питомої поверхні аналогічні попереднім.

Відмінність визначається в тому, що криві $S_{1,2}$ мають більш ярко виражений максимум, а після якого явно виражений спад кривих $S_{1,2}$, що свідчить про досить інтенсивне «лікування» дефектів в решітці продукту. Цьому, вірогідно, сприяє досить

нанесення термостійких покриттів на електротехнічні сталі. Результати порівняння довели, що характеристики напрацьованих партій за всіма показниками відповідають, або перевищують якість закордонних продуктів. Перевагою є те, що напрацьовані партії представляють собою гранулят, що як випускна форма оксиду магнію має переваги при використанні в технологічному процесі. На основі напрацьованих партій і закордонних партій оксиду магнію готувалась суспензія $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з розрахунку 25 кг MgO на 300 л. технічної води на установці приготування суспензії і нанесення термостійкого покриття.

Після нанесення покриття полоса висушувалась у струмені повітря при 250-300°C. Висушене покриття мало масу 13-16 г/м² і володіло високою адгезією. Перед високотемпературним випалюванням (ВТВ) штаба згорталась в рулон. Результати заводських досліджень напрацьованих партій довели, що після ВТВ зразки електротехнічної сталі за основними показниками перевищують показники, які були здобуті при використанні закордонних партій продукту. При дослідженнях технологічного процесу приготування суспензії $\text{Mg}(\text{OH})_2$ було визначено оптимальний режим її приготування з необхідною якістю. При проведенні оптимізації в якості функції відкликів прийняті: вологоємкість суспензії $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – Y_1 %, адгезія покриття до сталі після ВТВ 1200°C – Y_2 кг/см², ступінь гідратації MgO – Y_3 %, діаметр агломератів $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – Y_4 мкм. В результаті було здобуто рівняння регресії для визначення вологоємкості, ступеня гідратації та діаметру агломератів. Оптимальними значеннями є: $Y_1=77$ %, $Y_2=100$ кг/см², $Y_3=94$ %, $Y_4=1,4$ мкм. при $\tau_{\text{см}}=40$ хв.

Вищезазначені оптимальні параметри процесу вироблення гідро магнезіальних суспензій, нарівні с технологічними параметрами, щодо інтенсивного випалювання гідрокарбонатів магнію з метою вироблення активного оксиду магнію, рекомендовано до використання на Верх-Ісецькому і Липецькому металургійних комбінатах.

ВИСНОВКИ

В дисертації наведено науково обґрунтовані результати досліджень, які у сукупності вирішують науково-практичну задачу підвищення ефективності процесів і обладнання у виробництві активного оксиду магнію багатоцільового призначення, що забезпечує вироблення оксиду магнію у відповідності до світових стандартів, зниження енергоємності процесу, зменшення втрат сировини і продукту і дає посилки для відмови споживачів від імпорту оксиду магнію із закордону. До найбільш важливих висновків слід віднести наступні:

1. На основі аналізу літературних джерел і попередніх досліджень встановлено, що активний оксид магнію потрібної якості можна одержати тільки в результаті термічного розкладу синтетичних карбонатів магнію, а ефективність його використання визначається якістю гідродисперсій, здобутих на основі активного оксиду магнію. Доведено, що процеси і обладнання, які складають основу вітчизняної технології виробництва оксиду магнію і магнезіальних гідродисперсій не забезпечують вироблення якісних продуктів багатоцільового призначення для технологічних процесів хімічної та металургійної промисловості.

2. Запропоновано шляхи інтенсифікації процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію, за рахунок збільшення потенційних центрів зародкоутворення в сировині, збільшення

швидкості руху реакційної поверхні розділу при випалюванні і інтенсифікації тепломасообмінних процесів в шарі випалюваного матеріалу в печах, шляхом введення в сировину каталізаторів $[MgO, B_2O_3, Cr_2O_3, \text{гелю } Mg(OH)_2]$, механо-хімічної активації, гранулювання суміші і наступного випалювання в рухомому гранульованому шарі.

3. Досліджено кінетичні закономірності процесу термічного розкладу активованої сировини в присутності каталізатора в лабораторних умовах та під час випалювання гранулята в обертових і механічних полочних печах, доведено адекватність кінетичних моделей. Встановлено, що запропоновані в роботі шляхи інтенсифікації процесу випалювання дозволяють знизити енергію активації процесу з 176 до 80-100 кДж/моль, температуру процесу з 800°C до 550-600°C, скоротити час випалювання і забезпечити за умови вмісту основної речовини $MgO \geq 97\%$ величину питомої поверхні не менш ніж 110 м²/г. Встановлено також, що під час випалювання гранулята в печах, пилоунос зменшується в 6-10 разів.

4. Встановлено вплив на кінетику термічного розкладу гранульованого карбонату магнію складу газової атмосфери в печі. Доведено, що в залежності від компонентного складу газової суміші змінюється енергія активації і температура дисоціації сировини. Запропоновано механізм, який пов'язаний зі зміною рівня Фермі, пояснює вплив складу газової фази на кінетику процесу.

5. Розроблено математичну і фізичну моделі макрокінетичного перетворення грануляту у обертових печах з урахуванням впливу газової фази, яка створена за умови довільних співвідношень між швидкостями масообмінних стадій перетворювання. Ця модель є науковою основою для визначення раціональних режимів процесу випалювання гранульованих карбонатів і вироблення продукту з заданими фізико-хімічними властивостями.

6. Виявлено нові закономірності переносу тепла в хімічно реагуючому рухомому гранульованому шарі, які дозволяють визначити темп нагріву шару в печі і розміри зон підігріву матеріалу і випалювання.

7. На основі виконаних в роботі досліджень обґрунтовано і рекомендовано до впровадження нові регламентні умови проведення технологічного процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію у обертових печах, під час реалізації яких досягається необхідна якість продукту. Запропоновано нові режими, які захищені патентом України на корисну модель.

8. Виявлено, що основними споживчими властивостями оксиду магнію є вміст основної речовини і величина питомої поверхні продукту.

9. Вперше встановлено механізм і кінетичні закономірності утворення магnezіальних гідродисперсій, які після гідратації MgO містять плівковий гель $[Mg(OH)_2 \cdot n H_2O]$ амф., та виконано оптимізацію процесу вироблення гідромагnezіальної суспензії для нанесення термостійких покриттів.

10. Результати досліджень пройшли практичну апробацію в промислових умовах і рекомендовані для вироблення магnezіальних суспензій у виробництві трансформаторних сталей на Верх-Ісецькому і Липецькому металургійних комбінатах (Росія), а також прийняті в

якості рекомендацій при проектуванні виробництва оксиду магнію з вітчизняної сировини.

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сердюков О.Е. О некоторых нерешенных проблемах в области производства и применения активного оксида и гидроксида магния / В.П. Шапорев, О.Е. Сердюков, А.Ф. Маккі, Д.Д. Нечипоренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр, 2008. – № 6/4(36)– С. 31-39.

Здобувач провів аналіз роботи печей для вироблення активного оксиду магнію. Прийняв участь в написанні і оформленні публікації.

2. Сердюков О.Е. Один из возможных способов извлечения и производства оксида магния из шлама рассолоочистки содового производства /В.П. Шапорев, О.Е. Сердюков, А.Ф. Маккі, Д.І. Нечипоренко // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Харків: НТУ"ХПІ", 2008.– № 41 – С. 100-110.

Здобувач провів експериментальні дослідження на лабораторній установці щодо процесу випаювання гідрокарбонатів магнію і визначив кінетичні залежності.

3. Сердюков О.Е. Массообмен твердой частицы $MgCO_3$ при обжиге в атмосфере с многокомпонентной газовой смесью/ О.Е. Сердюков, І.В. Питак, В.П. Шапорев // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Харків: НТУ"ХПІ", 2008.– № 43 – С. 101-107

Здобувач розробив математичну модель процесу випаювання гідрокарбонатів магнію.

4. Сердюков О.Е. Теоретический анализ и экспериментальные исследования процесса получения магниезиальных гидродисперсий для металлургической промышленности / О.Е. Сердюков, І.В. Питак, В.П. Шапорев // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ"ХПІ", 2009.– № 1 – С. 75-89.

Здобувач провів теоретичні розрахунки і провів експерименти.

5. Сердюков О.Е. Исследование процесса термического разложения тригидрокарбоната магния во вращающихся печах / О.Е. Сердюков, І.В. Питак, В.П. Шапорев // Східно-європейський журнал передових технологій. – Харків: Технологічний центр, 2009. – № 1/4(37) – С. 38-43.

Здобувач провів аналіз роботи обертових печей для розкладу тригидрокарбонату магнію та довів, що найбільш перспективним є обжиг гранульованого матеріалу у зв'язці гелю $Mg(OH)_2$.

6. Деклараційний патент України на корисну модель 44170 Україна МПК C01F5/00 "Спосіб одержання активного оксиду магнію" І.В. Пітак, О.Е. Сердюков, В.П. Шапорев – И 200902702 заяв. 24.03.2009 опубл. 25.09.2009, Б.18.

Здобувач сформулював формулу винаходу і обґрунтував температурний інтервал.

7. Сердюков О.Е. Особенности интенсификации массообменных процессов при протекании реакций в гетерогенных системах: Тез. доп. III Університетська науково-практична конференція [Інтегровані хімічні технології в хімічній техніці та екології], (Харків

14-16 квітня 2009 р.) / Національний технічний університет "ХПІ". – Харків: НТУ"ХПІ", 2009. – С. 199.

Здобувач теоретично обґрунтував механо-хімічну активацію сировини, як ефективний метод інтенсифікації термічного розкладу $MgCO_3$.

8. Сердюков О.Е. Вивчення теплопереносу в хімічно-реагуючому дисперсному шарі: тези доповідей XVII Міжнародної науково-практичної конференції [Інформаційні технології і наука, техніка, освіта, здоров'я] (Харків 20-22 травня 2009 р) / Національний технічний університет "ХПІ". – Харків: НТУ"ХПІ", 2009. – С. 532.

Здобувач провів експеримент, обробив результати і здобув відповідні критеріальні рівняння.

АНОТАЦІЇ

Сердюков О.Е. Інтенсифікація тепломасообмінних процесів та удосконалення обладнання для термічного розкладу гідрокарбонатів магнію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.08 – процеси і обладнання хімічної технології. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2010.

Дисертацію присвячено моделюванню та інтенсифікації процесу термічного розкладу гідрокарбонатів магнію у різному типі печей з метою вироблення активного оксиду магнію, який відповідає вимогам хімічної та металургійної промисловості. Технологічні процеси та обладнання з випалювання, які експлуатуються на даний час, не забезпечують випуск продукції необхідної якості. Результати проведених досліджень довели, що інтенсифікація процесів, а також підвищення продуктивності обладнання, якості продукції досягаються за рахунок механічної активації сировини, введення каталізаторів (MgO , B_2O_3 , Cr_2O_3), гранулювання суміші і випалювання гранульованої сировини в рухомому шарі.

Для реалізації процесу випалювання обґрунтовано вибрані обертові печі як муфельного типу, так і з безпосереднім контактом теплоносія і випалюваного шару матеріалу. Базуючись на результатах досліджень і аналізу моделі, запропоновано нові технологічні режими процесу випалювання гідрокарбонатів магнію в різному типі печей, які дозволяють виробляти активний оксид магнію відповідно вимогам і світовим стандартам. Результати роботи прийнято до впровадження на металургійних підприємствах Росії і для проектування виробництва активного оксиду магнію в Україні.

Ключові слова: тепломасообмін, термічний розклад, обертова піч, механічна активація, каталізатор, оксид магнію, оптимізація.

Сердюков О.Э. Интенсификация тепломассообменных процессов и усовершенствование оборудования для термического разложения гидрокарбонатов магния. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по

специальности 05.17.08 – процессы и оборудование химической технологии. – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков, 2010.

В диссертации рассмотрены вопросы моделирования и интенсификации процесса термического разложения гидрокарбонатов магния ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в различном виде печного оборудования с целью производства активного оксида магния, отвечающего по качеству требованиям химической и металлургической промышленности. Защитные покрытия изготавливаются путем гидратации активного оксида магния водой с получением гидромагнезиальной суспензии, которая содержит пленочный гель $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Для производства такой суспензии необходим активный оксид магния с содержанием основного вещества $\text{MgO} > 97\%$, содержанием ионов $\text{Cl}^- < 0,05\%$ и удельной поверхностью $> 100 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЕТ. Технологические процессы и оборудование, которые эксплуатируются в настоящее время при обжиге гидрокарбонатов, не обеспечивают выпуск продукции вышеуказанного качества. Результаты проведенных исследований позволили установить, что интенсификация процессов, а также повышение производительности оборудования достигается за счет механической активации сырья, введения катализаторов (MgO , V_2O_5 , Cr_2O_3), гранулирования смеси и обжига гранулированной смеси в подвижном слое. Для реализации процесса обжига обосновано выбраны вращающиеся печи, как муфельного типа, так и с непосредственным контактом теплоносителя и материала. Для последнего типа печей разработана математическая модель процесса обжига, которая учитывает влияние многокомпонентной газовой фазы на процесс.

Основываясь на результатах экспериментов и расчетов по уравнениям модели, предложены новые технологические режимы процесса обжига гидрокарбонатов магния в различных типах печей, реализация которых позволяет достичь поставленную цель. Результаты работы рекомендованы к внедрению на металлургических заводах России и для проектной проработки для организации производства активного оксида магния в Украине.

Ключевые слова: теплообмен, термическое разложение, вращающаяся печь, механическая активация, катализатор, оксид магния, оптимизация.


Serdyukov O.E. Intensification of heat and mass transfer processes and improving equipment for the thermal decomposition of hydrocarbons magnesium. – Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.08 – processes and equipment of chemical technology. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkov, 2010.

In the dissertation examines issues of modeling and intensification of the process of thermal decomposition of carbonates of magnesium ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) at different furnace equipment for the production of active magnesium oxide that meets the quality requirements of metallurgical industry. Protective coatings are produced

by hydration of the active magnesium oxide with water to obtain gidromagnezialnoy suspension, which contains film gel $Mg(OH)_2$. Technological processes and equipment that are operated at present in the firing of hydrocarbons, do not provide the required output quality. Studies have revealed that the intensification of the processes, and improving equipment performance is achieved by mechanical activation of raw materials, the introduction of catalysts (MgO , B_2O_3 , Cr_2O_3), granulating the mixture and firing the granular mixture in a moving layer. To implement the process of burning selected rotary kiln, a muffle-type, and with the direct contact between the coolant and the material. For the latter type of furnace, a mathematical model of the firing process, which takes into account the impact of a multicomponent gas phase in process. Based on the results of experiments and calculations from the equations of the model proposed by new technological modes of firing in a different type of furnaces, whose implementation allows to reach the goal. The results are recommended for implementation in metallurgical plants in Russia and for the elaboration of project of production of active magnesium oxide in Ukraine.

Key words: heat and mass transfer, magnesium oxide, rotary kiln, mechanical activation, the catalyst, optimization.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.