

Шахин И.Х., Шапорев В.П.

**ОБРАБОТКА ПРИРОДНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В СВЧ – ПЕЧИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЛЯ БЕГУЩЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ**

Возобновление интереса к практическим применениям СВЧ для промышленного нагрева и сушки обусловлено достижениями в области создания мощных генераторов СВЧ, способных отдавать в нагрузку высокий уровень мощности ( $> 600$  кВт) в непрерывном режиме при высоких КПД ( $> 0,80$ ) и при этом, являющихся высоконадежными приборами [1]. Расходы, связанные с применением СВЧ – нагрева, учитывая вышесказанное, становятся доступными широкому кругу потребителей и данный метод обработки получает все большее распространение. Например, последнее время возник интерес по созданию технологических процессов обжига карбонатного сырья с использованием СВЧ – нагрева [2,3]. В нашей работе [4] проведен анализ существующих процессов обжига карбонатного сырья (на примере обжига  $\text{CaCO}_3$ ), где отмечено ряд преимуществ СВЧ – нагрева по сравнению с традиционными технологиями. Показано также [4], что пределы целесообразности применения СВЧ обусловлены действием ряда экономических показателей, среди которых можно назвать: 1) расходы, отнесенные к 1 кг обрабатываемой продукции; 2) наличие особых преимуществ, таких, как мгновенный управляемый нагрев или дифференциальный нагрев; 3) экономия площадей, вытекающая из значительного сокращения цикла обработки; 4) уменьшение стоимости сырьевых материалов при том же качестве продукции; 5) уменьшение потерь в процессе обработки; 6) более высокое качество получаемой продукции; 7) создание экологически безопасных производств.

Для тепловой обработки карбонатного сырья используются частоты 433, 915 и 2375 МГц [1-3]. Электромагнитные поля при таких частотах не удовлетворяют условию квазистационарности и несут ярко выраженный волновой характер. Поэтому для нагрева материала его подвергают облучению свободно падающей электромагнитной волной или воздействию поля бегущей волны, либо стоячей электромагнитной волной [5].

В этом случае в роли нагревательных устройств используются не рабочие конденсаторы, а соответственно вышесказанным способам нагрева – антенны, волноводы, объемные резонаторы или их комбинации. При осуществлении непрерывного процесса наиболее целесообразно осуществлять нагрев в поле бегущей волны, при этом нагревательное устройство, как правило, состоит из магнетронного генератора, рабочей камеры – волновода и устройства для ввода и вывода нагрузки [2,3]. Расчет основных элементов установки, их размеров, подбор вводимой мощности требует определения постоянных затухания, диэлектрических проницаемостей компонентных материалов, а также механизма и кинетики термической диссоциации  $\text{CaCO}_3$  при СВЧ – нагреве.

Цель этого сообщения – на основе справочных данных, теоретических расчетов и экспериментов получить необходимые данные для расчета установки.

**1. Экспериментальный метод**

Были подготовлены образцы карбоната кальция двух модификаций с кальцитовой и арагонитовой структурами в форме близкой к цилиндрам длиной 60 мм и диаметром 30 мм. Химические составы кальцита и арагонита соответственно (%):  $\text{CaO}$  –

55,85,  $CO_2$  – 43,85,  $MgO$  – 0,036,  $SiO_2$  – 0,003,  $SO_3$  – 0,078;  $CaO$  – 55,85,  $CO_2$  – 43,47,  $MgO$  – 0,18,  $SiO_2$  – 1,14,  $R_2O_3$  – 0,33,  $SO_2$  – 0,13.

Кальцит обладает ромбоэдрической решеткой, пространственная группа  $R3c$ , параметры элементарной ячейки  $a = 0,4991$  нм,  $c = 1,7062$  нм,  $z = 6$ , плотность при 273 К – 2,72 г/см<sup>3</sup> [6].

Дериватограммы кальцита и определение упругости диоксида углерода над карбонатом кальция [7] показали, что заметный перегиб кривой на ДТГ соответствует температуре 973 К ( $P_{CO_2} \sim 23,0$  мм рт. ст.), пик на ДТА соответствует температуре 1173 К (760 мм рт. ст.). Кальцит является островным структурным типом, ибо комплексы  $(CO_3)^{2-}$  цементируются в структуре ионами  $Ca^{2+}$ . Структура кальцита весьма сходна со структурой продукта реакции  $CaO$ . Отличие заключается в том, что вместо  $O_2$  в структуре кальцита расположен ион  $(CO_2)^{2-}$ . Последний по форме может быть аппроксимирован к сплюснутому эллипсоиду вращения или овалоиду [8]. В связи с этим структура  $CaCO_3$  похожа на структуру  $CaO$  и отличается от структуры  $CaO$  только тем, что представляет собой куб  $CaO$  деформированный (сжатый) по оси третьего порядка и соответственно превращенный в тупой ромбоэдр. При этом в структуре  $CaCO_3$  сохраняется одна ось  $L_3$ , проходящая через центр иона  $(CO_2)^{2-}$ , в то время как в структуре  $CaO$  через ион  $O^{2-}$  проходят четыре оси  $L_3$ . Ниже приведены физические параметры для кальцита [9,10]:

$C_p$  – теплоемкость – 0,21 ккал/кг<sup>0</sup>С (0,88 кДж/кг<sup>0</sup>С);  
 диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  – 6,14;  
 тангенс диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) – 0,24 при 298 К;  
 удельное объемное сопротивление  $CaCO_3 \sim 2,0 \cdot 10^9$  Ом·см.  
 Тепловой эффект реакции разложения:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$  составляет 42,5 ккал/моль (185,07 кДж/моль), а теоретический расход тепла на разложение 1 кг  $CaCO_3$  составляет 1622 кДж/кг [7].

Арагониту отвечает ромбическая решетка, параметры элементарной ячейки  $a = 0,49598$  нм,  $b = 0,79641$  нм,  $c = 0,57379$  нм,  $z = 4$ , пространственная группа  $P_{mnc}$ , плотность 2,94 г/см<sup>3</sup>. При нагревании до 623 К арагонит переходит в кальцит [6]. В работах [11-13] отмечается, что не обнаружено существенное влияние модификации структуры  $CaCO_3$  на электрофизические свойства карбонатов. Таким образом, можно считать, характеристики, присущие для кальцита могут быть использованы для арагонита.

В работах [12,13] также показано, что керамика с низкой влажностью, карбонатные породы имеют диэлектрические свойства ( $\epsilon'$ ) лишь незначительно изменяющиеся с частотой, поэтому при обработке карбонатного сырья в СВЧ – поле были выбраны частоты 915 и 2375 МГц. Выбор последней обусловлен также тем, что в литературе [1-3] имеются некоторые данные по времени обработки образцов  $CaCO_3$  в СВЧ – поле при этих частотах. Это позволит сравнить и достоверно оценить полученные результаты.

Как известно [14,15] установку с нагревом в поле бегущей можно физически представить периодически нагруженной передающей линией. В стационарном режиме нагревательная установка приближается по структуре электромагнитного поля к установке периодического действия, рабочая камера которой является объемным резонатором. [14,15]. Исходя из этого, для решения поставленных задач в данной работе использовалась СВЧ – печь в виде металлической камеры – резонатора прямоугольного типа с объемом 1 м<sup>3</sup>.

На рисунке 1 приведена принципиальная схема установки.

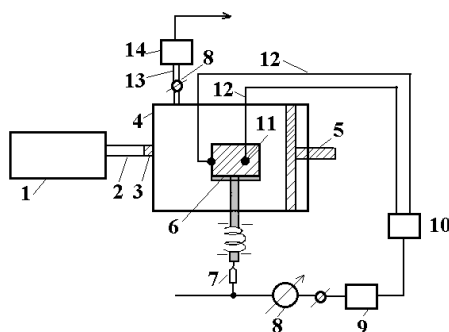


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки

1 – магнетронный генератор; 2 – волновод; 3 – прозрачная для электромагнитного излучения кварцевая заглушка; 4 – камера-резонатор (сталь 15Х25Т); 5 – подвижный короткозамыкающий поршень для согласования магнетрона с системой; 6 – весоизмерительная платформа; 7 – пневмодатчик; 8 – манометр; 9 – электропневмопреобразователь; 10 – многоканальный самописец; 11 – образец; 12 – термопары; 13 – вакуумный трубопровод; 14 – вакуумнасос

Волновод 2 представляет собой прямоугольную трубу сечением 0,104х 0,22м. Генератор 1, имея мощность 50 кВт с рабочей частотой 2375 МГц, питающее напряжение 380 В, частота 50 Гц. Допустимое время непрерывной работы составляло 8 часов. При исследованиях, отражение от термопар 12 нивелировалось за счет расположения их на расстоянии четверти волны ( $\lambda/4$ ) друг от друга. Использовались платинородиевые термопары, весоизмерительная платформа 6 выполнена из прозрачного для электромагнитного излучения кварца. Изменение положения весоизмерительной платформы фиксировалось пневмодатчиком типа сопло-заслонка 7 [16]. Изменение положения платформы приводило к изменению давления воздуха, далее пневматический сигнал преобразовывался в электрический и фиксировался многоканальным самописцем 10 (И-320/7).

Реакция термического разложения  $CaCO_3$  в общем виде может быть представлена уравнением:



Реакция является равновесной и интенсификация процесса может быть достигнута путем удаления  $CO_2$  из зоны реакции. Как уже отмечалось [7] в открытой системе равновесное давление  $P_{CO_2}$  может быть достигнуто при температуре более 1173 К. Поэтому в наших исследованиях для снижения температуры и интенсификации процесса диссоциации в камере – резонатора предусмотрена возможность создания разрежения посредством устройств 13, 14. Остаточное давление в камере резонатора достигало 520-600 мм рт. ст. Точность измерения технологических параметров (температуры, давления, изменения массы) была в пределах  $\pm 5\%$  отн.

При проведении экспериментов нами было зафиксировано, что через 8-10 мин. после подачи нагрузки в образцах достигалась заданная температура (1173-1273 К), то есть скорость нагрева образцов составляла  $1,4 \div 2,0$  °/с. При этом температура в центре образца росла быстрее, чем на его поверхности, средний градиент температур между центром образца и поверхностью колебался в пределах 50-60 градусов. Как известно [7] при традиционном нагреве картина прямо противоположная, причем градиент температур достигает 200-300 градусов. Это явление свидетельствует об объемном нагреве образца в СВЧ – поле, что должно привести к изменению механизма реакции термического разложения  $CaCO_3$ . Основываясь на том, что нагрев диэлектрика есть следствие диэлектрических потерь при взаимодействии электрической компоненты СВЧ – поля с

твердым веществом, и что это взаимодействие происходит равновероятно во всем объеме вещества [17], для анализа кинетики процесса разложения  $CaCO_3$  можно применить теорию зародышеобразования в объеме твердого реагента [18]. Учитывая, что распространение электромагнитной волны в веществе протекает со скоростью света и эффекты взаимодействия электрической компоненты СВЧ – поля (например, некоторые виды поляризации) проявляются почти мгновенно [12,13,17], можно принять, что для СВЧ – нагрева характерна почти мгновенная активация  $v_0$  зародышей новой фазы, заключенных в единице объема. Для этого случая, используя теоретические посыпки [18], можно получить уравнение для описания кинетики процесса в виде:

$$-\ln(1-x) = B_{p(p_1)} \frac{\tau^p}{p!}, \quad (1)$$

где  $x$  – степень превращения;  $B_p$  – константа, определяемая по уравнению:

$$B_p = p! \frac{\phi_f k_i^p v_0}{k_g 1^p},$$

где  $\phi_f$  – фиктивное число зародышей;  $k_i$  – скорость продвижения поверхности раздела;  $k_g$  – удельная константа зародышеобразования;  $p$  – параметр, равный 1, 2, 3 в зависимости от того, является ли рост зародышей одно-, двух-, трехмерным;  $\tau = k_g t$ ;  $t$  – текущее время.

При этом, для рассматриваемого случая характерны малые значения  $B_p \rightarrow 0 \div 0,2$  и соответственно большие значения  $k_g$ .

Для случая, когда диффузия  $CO_2$  в твердом реагенте будет лимитирующей стадией было получено уравнение:

$$(1-x) - \frac{3}{2}(1-x)^{2/3} = \frac{\tau}{2} - \frac{1}{2}, \quad (2)$$

где  $\tau = \frac{6v_{MS}D\Delta C}{1+\lambda_S a_0^2} \cdot t$ ;  $v_{MS}$  – молярный объем твердого реагента;  $D$  – коэффициент диффузии  $CO_2$  в твердом реагенте;  $\Delta C$  – градиент концентрации  $CO_2$ ;  $a_0$  – начальный размер образца;  $\lambda_S = \frac{6D}{a_0 h_i}$ ;  $h_i$  – константа скорости продвижения реакционной поверхности раздела.

Коэффициент  $\lambda_S$  определяет роль диффузии и в предельных случаях стремится к значениям:  $\lambda_S \rightarrow \infty, \lambda_S \rightarrow 0$ . При  $\lambda_S \rightarrow \infty$  скорость диффузии велика и не лимитирует процесс, при  $\lambda_S \rightarrow 0$  диффузия является лимитирующей стадией.

При проведении исследований на весоизмерительную платформу устанавливалось до 5 образцов общей массой 542,74 г. Теоретически возможная потеря массы образцов с учетом химического состава (примесей) составляла 237 г. После обработки в СВЧ – печи образцы дополнительно подвергались химическому и рентгенофазовому

анализу, а также определялись пористость и величина усадки образца по стандартным методикам.

**2. Результаты экспериментов и их обсуждение**

Конструкция реакционной камеры (рис. 1) обеспечивает возникновение электромагнитного поля внутри камеры. При этом часть электромагнитной энергии ( $P_a$ ) поглощается образцом (рис. 2), другая часть ( $P$ ) – стенками камеры. В то время, как ( $P$ ) зависит исключительно от напряженности электрического поля ( $E$ ), ( $P_a$ ) – пропорциональна коэффициенту потерь ( $\epsilon''$ ). Изменение отраженной мощности ( $P_r = P_i - P_a - P$ ) в какой-то степени характеризует взаимодействие ( $E$ ) с материалом. В начальный момент, когда температура материала невелика ( $\epsilon''$ ) изменяется незначительно и соответственно ( $P_a$ ), эволюция  $P_i - P_r$  определяет интенсивность поглощения энергии. Затем, с одной стороны ( $\epsilon''$ ) очень быстро увеличивается (рис. 3) и достигает максимума, в следствии этого идет увеличение ( $P_a$ ) и следовательно падение ( $P_r$ ). С другой стороны, увеличение потерь внутри камеры влечет за собой падение коэффициента перенапряжения и, следовательно, напряженности поля ( $E$ ). Наложение этих двух явлений может повлечь за собой, в зависимости от размера и конструкции камеры, или саморегулирующийся нагрев материала, или резкий перегрев поверхности с последующим затуханием процесса. Во всех последующих случаях (рис. 2, 3) наблюдали регулируемый нагрев во времени.

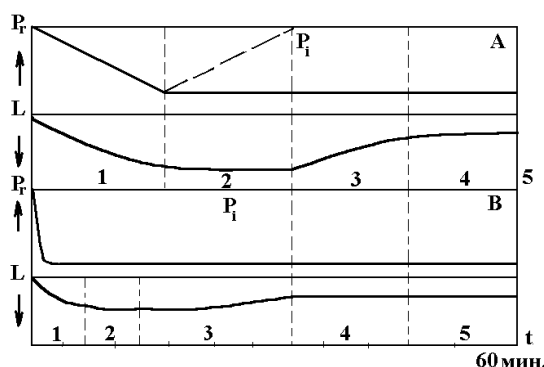


Рисунок 2 – Эволюция отраженной мощности ( $P_r$ ) в соответствии с эволюцией настройки камеры ( $L$ ) в зависимости от времени ( $\tau$ )

$P_i$  – вводимая мощность,  $P = f(E)$  – мощность, поглощаемая стенками;  $P_a = f(\epsilon'')$  – мощность, поглощаемая материалом; ( $P_r = P_i - P_a - P$ )

A – начальная температура образца – 298 К; B – 773 К

В результате анализа экспериментальных данных (рис. 2, 3) можно выделить пять зон в процессе нагрева (рис. 3 A). В зоне 1 введение стержня во внутрь камеры и соответственно ее длины позволяет приблизиться к гармоничности в следствии чего отраженная мощность ( $P_r$ ) уменьшается, увеличивается ( $\epsilon''$ ) и ( $P_a$ ), материал нагревается. В зоне 2 для поддержания ( $P_r - const$ ) необходимо еще уменьшить длину камеры, иначе ( $P_r$ ) вновь возрастает (рис. 2, образ A, кривая - - -) и нагревание прекращается. Зона 3 соответствует быстрому увеличению ( $\epsilon''$ ) (рис. 2, 3), а зона 4 феномену падения коэффициента перенапряжения. После прохождения зоны 4 наблюдается зона 5, в которой материал может достигать различных температур за счет изменения уровня поля в камере. В зависимости от скорости изменения длины камеры зоны 3, 4 могут быть неразличимы и в конечном итоге всегда достигается зона 5. Наблюдаемое в эксперименте (рис. 3) изменение диэлектрической проницаемости образцов не противоречит

теоретическим представлениям о проведении диэлектрика в переменном электромагнитном поле [15].

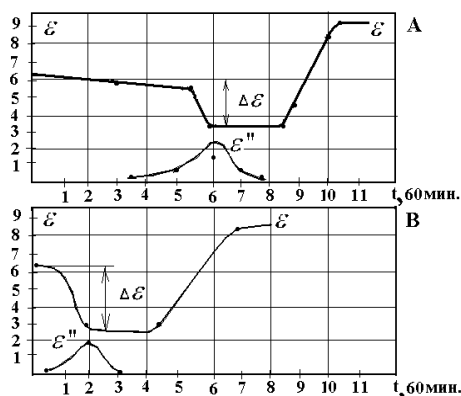


Рисунок 3 – Изменение диэлектрической проницаемости образцов  $CaCO_3$  в процессе нагрева  
 $\epsilon'' = \epsilon \cdot tg\delta ; f = 2,45 \text{ ГГц}$

Характер теоретических кривых, описывающих зависимости ( $\epsilon'$ ) и ( $\epsilon''$ ) от угловой частоты в интервале ( $0 < \omega < \infty$ ), и построенных по уравнениям Дебая [15], аналогичны наблюдаемым в эксперименте.

Экспериментальные кривые, показывающие изменение ( $\epsilon''$ ) от времени (соответственно изменение от температуры) коррелируется с законом [19], который показывает, что увеличение температуры образца эквивалентно уменьшению угловой частоты. Это, по видимому, является одной из причин снижения коэффициента перенапряжения в камере. В соответствии с этим законом величина ( $tg\delta$ ), как функция температуры, приближенно будет описываться уравнением [20]:

$$tg\delta \approx tg\delta_0 \left[ 1 + \bar{\beta} \cdot T \cdot \ln \left( \frac{1}{\omega\tau_0} \right) \right], \quad (3)$$

где  $\omega = 2\pi f$ ;  $tg\delta_0$  – тангенс потерь при 293 К;  $\bar{\beta}$  – фазовая постоянная, рад/м;  $\tau_0$  – постоянная времени поляризации  $\sim 10^{-13}$  с. Эта зависимость должна иметь линейную форму, что подтверждается экспериментально (рис. 4).

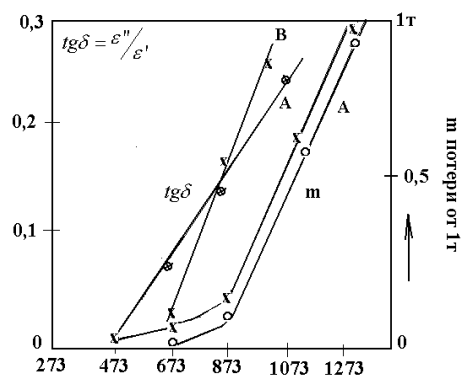


Рисунок 4 – Зависимость изменения массы образцов и  $tg\delta$  от температуры при  $P_{ост} = 0,7 \text{ атм.}$ ;  
 $f = 2,45 \text{ ГГц}$

При чем линейность (рис. 4) наблюдается и после потери образцов 0,5 т (возможной потери массы). Соответственно зависимости ( $tg\delta - T$ ) (рис. 4) наблюдается и зависимость ( $\epsilon'' - T$ ) (рис. 5). Очевидно, что эксперимент показывает линейный характер ( $\epsilon''$ ) от ( $T$ ) до достижения ( $\epsilon'' - \max$ ) и после. Наблюдаемый характер зависимостей ( $tg\delta - T$ ) и ( $\epsilon'' - T$ ) согласуется с теоретическими представлениями о поведении диэлектрика в переменном электромагнитном поле [21].

В работе [21] показано, что наличие линейных зависимостей ( $tg\delta$ ) и ( $\epsilon''$ ) от ( $T$ ) характерно для диэлектриков с ( $\epsilon \leq 12$ ) в интервале  $0,9 \leq f \leq 3$  ГГц, причем увеличение ( $tg\delta$ ) должно составлять  $\sim 2\%$  на 1 градус. В нашем эксперименте (рис. 5) увеличение ( $tg\delta$ ) на 1 градус составляет  $\sim 0,8-1,2\%$ , что в общем, согласуется с теорией. Зависимость коэффициента поглощения (затухания)  $\alpha$  также характеризуется линейной зависимостью и согласуется с теорией [21].

Следует отметить, что аналогичные зависимости получены и при частотах 915 МГц, это свидетельствует о том, что в исследуемых условиях процесс не является самоограничивающимся. Остановимся на различии поведения образцов (А и В) (рис. 2, 3, 4, 5). Совершенно очевидно, что их поведение в электромагнитном поле идентично. Отличие заключается в том, что при обработке в электромагнитном поле предварительно нагретых образцов (В) практически сразу без существенного изменения длины камеры устанавливается режим нагрева. При этом отраженная мощность ( $P_r$ ) резко падает и большая часть подводимой мощности ( $P_i$ ) расходуется на нагрев. На рис. 2 изменение соответствующих значений мощностей приведено в относительных единицах.

Ниже приведены результаты расчета необходимых энергозатрат (мощностей) для нагрева  $CaCO_3$  и проведение его диссоциации. Расчеты выполнены по методике приведенной в книге Нетушила [20] с использованием известных соотношений. Результаты расчетов показали, что необходимая удельная мощность для обеспечения наблюдаемых в эксперименте скоростей нагрева образцов и диссоциации  $CaCO_3$  для образца (А) составила  $P_{y\delta} = 0,0798$  Вт/см<sup>3</sup>, для образца (В) –  $P_{y\delta} = 0,04$  Вт/см<sup>3</sup>.

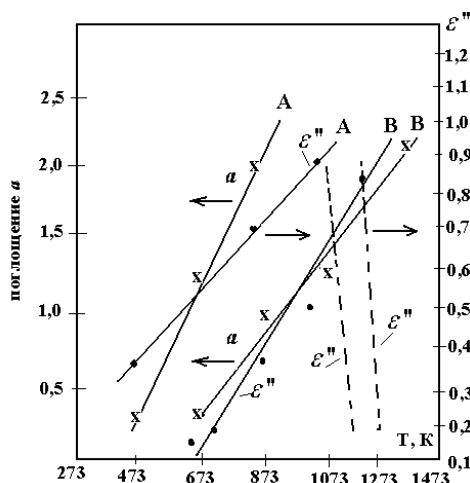


Рисунок 5 – Соотношение между  $\alpha$ ,  $\epsilon''$  и  $T$  для исследуемых образцов измерения приведены при  $f = 2,45$  ГГц;  $P_{ост} = 0,7$  атм.

(- - -) – изменение  $\epsilon''$  после максимума

Если учесть, что характерная для твердого диэлектрика прочность на пробой составляет  $\sim 10^7$  в/см при идеальной структуре, а для дефектной структуры примерно на

порядок – два меньше [22], то максимальная мощность, которая может быть выделена в объеме образца под воздействием электромагнитного поля и наличия воздушной прослойки составляет  $P_{\max} \sim 0,8 \text{ Вт/см}^3$ . Приняв КПД системы равной 0,8 найдем необходимую удельную входную мощность ( $P_i$ ), которая в начале процесса должна составлять  $\sim 0,12 \text{ Вт/см}^3$ . При проведении эксперимента для образца (А) ( $P_i$ ) поддерживали на уровне  $0,15 \text{ Вт/см}^3$ . После прохождения зоны 2 минимальное значение ( $P_i$ ) при котором продолжается нагрев составляла  $\sim 0,1 \text{ Вт/см}^3$ .

В случае нагрева образца (В) – ( $P_i$ ) в эксперименте поддерживалось на уровне  $0,1 \text{ Вт/см}^3$ . Соответственно после прохождения зоны 2 значение ( $P_i$ ) минимум составляло  $0,07 \text{ Вт/см}^3$ . Базируясь на вышеполученных данных можно оценить энергозатраты на получение 1 кг продукта (СаО) при условно принятой конверсии (95 %), которые составляют  $\sim 2687,7 \text{ кДж/кг}$ . Аналогичный показатель при получении извести по традиционной технологии в известково-обжигательных печах равен  $3812,2 \text{ кДж/кг}$  [4].

Рассмотрим взаимосвязь кинетики изменения массы образца с его электрофизическими характеристиками. Для этого проанализируем результаты, представленные на рис. 2, 4, 6. Как следует из приведенных данных, ощутимая потеря массы образцами сопровождается ощутимым изменением ( $\varepsilon$ ) и возрастанием ( $\varepsilon''$ ). Наибольшая наблюдаемая скорость потери массы образцами (А) и (В) приблизительно соответствует уменьшению ( $\varepsilon$ ) на ( $\Delta\varepsilon_{\max}$ ) и максимуму на кривой ( $\varepsilon'' - \tau$ ). Наблюдаемые явления коррелируются с вышеприведенными положениями о механизмах нагрева диэлектрика и зародышеобразования в объеме твердого реагента. Обработка этого участка кривых потери массы по уравнению (1) в координатах ( $x - \tau/\tau \cdot 0,5$ ) позволяет определить, что величина ( $Bp$ ) близка к значению 0,5, а константа зародышеобразования, отнесенная к одному потенциальному центру  $K_g \sim 2 \cdot 10^5$ . После достижения образцами (А) и (В) потери массы 0,5 в зоне 3 и частично в зоне 4 величина ( $\varepsilon$ ) практически не изменяется, оставаясь на минимальном уровне, а затем начинает резко возрастать до значений 11,8. В этом же периоде при атмосферном давлении наблюдается замедление роста температуры, замедление потери массы (рис. 4, 6). Последнее по-видимому, связано с диффузионными ограничениями по отводу  $\text{CO}_2$  из глубины образца. Напомним, что в этом случае движущей силой по отводу  $\text{CO}_2$  из внутренних слоев образца, является градиент температур между центром образца и его поверхностью, который составляет 50 – 60 градусов. В вышеотмеченном периоде, внутри образца создается значительное избыточное парциальное давление  $P_{\text{CO}_2}$ . Это обеспечивает затем в конце зоны 4 резкое уменьшение массы образца с достижением остаточного содержания  $\text{CO}_2$  в образцах не более 2 %. При этом ( $\varepsilon$ ) возрастает до значений, которые характерны для СаО. Подтверждением вышеотмеченных положений о диффузионном ограничении процесса являются кривые потери массы образцами при разрежении в реакционной камере (рис. 6, кривая - - -). Согласно приведенных данных, процесс интенсифицируется, исчезают периоды замедления потери массы и процесс переходит в кинетическую область.

На рис. 7 приведена обработка экспериментальных по кинетики разложения Са- $\text{CO}_3$  (уравнение 1 и  $F_{p(0)}$  – табличные данные [18]). Из приведенных на рис. 7 данных по обработке кинетики потери массы образцами следует, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с теорией зародышеобразования в объеме твердого реагента и кинетическими уравнениями, выведенными на основе этой теории [18].

Напомним, что выбор этой теории обоснован нами с использованием теоретических представлений о поведении диэлектрика в электромагнитном поле [15, 17]. Как упоминалось ранее в этом сообщении, а также в нашей работе [4] принципиально иной



механизм диссоциации  $\text{CaCO}_3$  (в сравнении с принятым при традиционном нагреве) может привести к получению продукта с особыми свойствами.

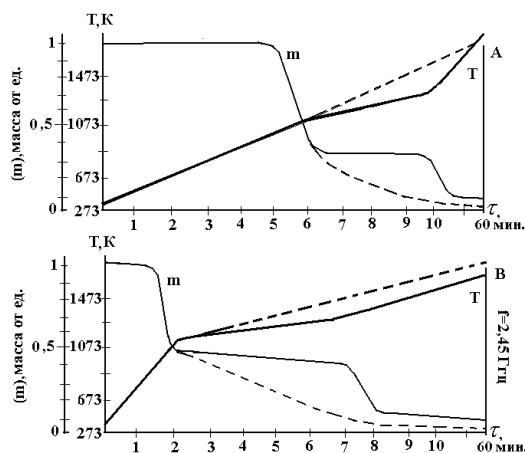


Рисунок 6 – Изменение температуры и потери массы образцами, (—)  $P=1$  атм; (---) при разложении с остаточным давлением 0,8 атм

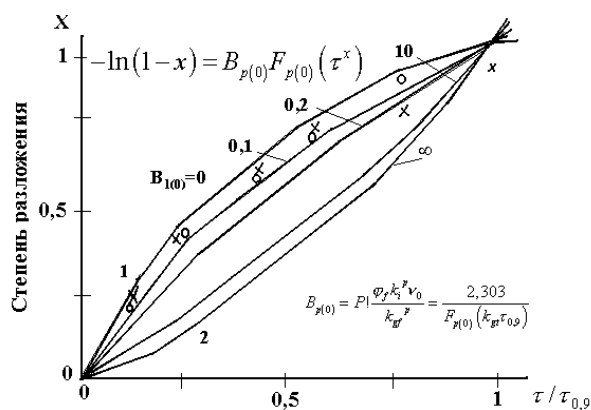


Рисунок 7 – Реакция, протекающая по механизму объемного зародышеобразования первого порядка (мгновенное зародышеобразование)

Предварительное исследование холодных образцов продукта реакции, полученных в СВЧ – печи, в некоторой степени подтверждает это предположение. Первой особенностью, по нашему мнению, есть то, что обжиг при  $T = 1173-1273$  К, позволяет получить  $\text{CaO}$  с остаточным содержанием  $\text{CO}_2 - 0,8 - 1 \%$  и полностью рентгеноаморфной структурой. Рентгенофазовый анализ показал, что в продукте отсутствуют характерные дифракционные максимумы для  $\text{CaCO}_3 - 3,035$  (100); 1,913 (17) и характерные дифракционные максимумы для  $\text{CaO} - 2,405$  (100); 1,701 (45). Как известно [23] рентгеноаморфность вещества может быть обязана измельчению блоков мозаики кристалла или сохранения продуктом исходной структуры вещества (эпитаксия). В нашем случае, по-видимому, рентгеноаморфность  $\text{CaO}$  связана с тем, что  $\text{CaO}$  сохраняет кристаллическую решетку близкую к  $\text{CaCO}_3$ . Как указывалось ранее в данном сообщении, структурные типы  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$  близки и поэтому вероятность того, что  $\text{CaO}$  сохраняет структуру  $\text{CaCO}_3$  велика. Однако этот вопрос требует специальных исследований. Другая особенность заключается в следующем, полученные образцы не имели усадку и обладают достаточно высокой пористостью  $\sim 50 \%$ . Известь, полученная по традиционной технологии имеет усадку до 5 % и пористость 20-10 % соответственно температурному

режиму 1473 и 1673 К [7]. Можно отметить еще несколько отличий по качеству продукта, получаемого в СВЧ – печи. Однако структура и свойства СаО, получаемой в СВЧ – печи, должны быть исследованы различными физико-химическими методами. Результаты этих исследований имеют важное практическое значение и будут представлены нами в следующем сообщении.

Сплошные кривые – теоретические, построены по уравнению (1) с использованием табличных функций  $F_{p(0)}$  из [18];  $x$  – экспериментальные точки, проведение процесса при атмосферном давлении; 0 – экспериментальные точки – проведение процесса при разрежении (образец А)

### **3. Выводы**

1. Впервые выполнены исследования, характеризующие поведение СаСО<sub>3</sub> в высокочастотном электромагнитном поле; установлена динамика изменения  $\epsilon, \epsilon', \epsilon'', tg\delta$  в процессе нагрева образцов СаСО<sub>3</sub>; выявлена связь между изменениями электрофизических свойств образцов и кинетическими параметрами их диссоциации; Показано, что СаСО<sub>3</sub> является типичным твердым диэлектриком и его поведение в СВЧ – поле соответствует известным теоретическим представлениям по этому направлению.

2. Показано, что СВЧ нагрев образцов инициирует процесс диссоциации во всем объеме образца и при этом температура в центре образца на 50-60 градусов выше, чем на поверхности; установлено, что за период 60 минут в СВЧ - печи при температуре 1173 – 1273 К можно достичь при степени разложения СаСО<sub>3</sub> – 97-98 %.

3. Установлено, что при СВЧ – нагреве энергетические затраты на производство 1 кг продукции в 1,4 раза ниже в сравнении с затратами по традиционной технологии.

4. Выявлено, что свойства получаемого продукта в СВЧ – печи, отличается от свойств СаО производимого по традиционной технологии; показано, что это явление требует специальных исследований.

Выражаем благодарность генеральному директору ООО "Спецпромтехнологии" Куфтову А.Ф. за предоставление возможности проведения эксперимента и ценные замечания при обсуждении работы.

### Литература

1. Установка индукционного нагрева /Под ред. А.Е. Слухоцкого. – Л.:Энергоиздат, 1981. – 350 с.
2. Пат. 2170138 Россия, МКИ С1 ВО 1 8/06 Электродинамическая сверхэлектро-частотная установка для разложения карбоната кальция / Бикбулатов И.Х.. – Заявл. 20.04.2000. – Оpubл. 10.07.2001. – Бюл. № 5.
3. Кадыров Р.Р., Бикбулатов И.Х., Калшев А.И. Элементы повышения экологической безопасности производства извести // Инженерная экология. – № 2, 2002. – С. 24-30.
4. Шахин И.Х., Шапорев В.П., Лопухина О.А. Анализ способов производства извести и обжига карбонатного сырья // Вестник НТУ "ХПИ". – № 3, 2003. – С. 78-90.
5. Пюшнер Г. Нагрев энергией сверхвысоких частот.– М.: Энергия, 1968.– 300 с.
6. Табунщиков Н.П. Производство извести. – М.: Химия, 1974. – 234 с.
7. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 430 с.
8. Блейкмар Дж. Физика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1972. – 487 с.
9. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технических величин. – 1975. – Т. 4. – С. 267-300.

10. Мережко Н.В. Особливості модифікування вапняку // Хімічна промисловість України. – 2001. – № 4. – С. 19-22.
11. Gevers M. The relation between the power factor and the temperature coefficient of the dielectric constant of solid dielectrics // Phillips Tech. Rev. Rept, R 15. – 1945. – P. 197-224.
12. Gevers M., du Pre F.K. A remarkable property of technical solids // Phillips Tech. Rev. 9. – 1947. – P. 91-96.
13. Tinga W.R. Microwave properties of Hardboard. – E. E. Rept, MP05, Univ of Alberta, Edmouton, July, 1966.
14. Okress R., Brown W.C., Moreno T., Goubau G., Heeman N.T., George R.M. Microwave power engineering, I E.E.E. Spectrum, 1. – October, 1964. – P. 76-100.
15. Мазнин А.Н., Нетушил А.В., Парини Е.П. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников / Под ред. А.В. Нетушила. – М.: Госэнергоиздат, 1950. – 236 с.
16. Меньшиков В.В. Исследования и оптимизация сушки фонтанирующего слоя на примере получения тетраборита натрия. Автореф. канд. дис. М., 1979. – 17 с.
17. Калитвянский В.И., Дегтев В.М. Высокочастотный нагрев неметаллических материалов. – М.: Госэнергоиздат, 1946. – 146 с.
18. Дельман Б. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972. – 555 с.
19. Copson D.A. Microwave heating in freeze, Electronic Ovens and other Applications, Westport, Connecticut, Avi. – 1962. – P. 20-27, 381.
20. Нетушил А.В., Куховицкий Б.Я., Кудин В.Н. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. – М.: Госэнергоиздат. – 1959. – 478 с.
21. Pace W.E. Dielectric properties of certain foodstuffs at selected quencies and at different temperatures, Boston. MIT. – 1967. – P. 34-44; 86-108.
22. O'Owyer J. The theory of Dielectric breakdown of solids, Oxford Univ. Press, 1964.
23. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. – М.: Гостехиздат, 1950.

УДК 661.842:621.365

Шахін І.Х., Шапорев В.П.

### **ОБРОБКА ПРИРОДНОГО КАРБОНАТУ КАЛЬЦІУ У СВЧ – ПЕЧІ ПРИ ВПЛИВІ ПОЛЯ БІЖУЧОЇ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОЇ ХВИЛІ**

Авторами у статті наведені та проаналізовані експериментальні дані, щодо пропарювання у СВЧ – печі. Досліджені електрофізичні властивості  $CaCO_3$  ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $tg\delta$ ,  $\alpha$ ) та їх зміни від температури. Встановлено взаємозв'язок електрофізичних властивостей і кінетики дисоціації  $CaCO_3$ . Відмічені особливості властивості продукту дисоціації  $CaCO_3$  в порівнянні з продуктом здобуття по традиційній технології.