

PRVÝ STUPEŇ TEPELNÉHO ROZKLADU DOLOMITU ZA PODMIENOK FLUIDIZÁCIE (I)

IVO PROKS

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

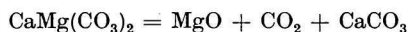
1. Úvod

Práce V. Šiškeho [1] ukázali, že je možné z čiastočne rozloženého dolomitu pripraviť maltoviny typu xyrolitu s uspokojivými technologickými vlastnosťami. Počas tepelného rozkladu dolomitu musí sa však udržiavať teplota v pomerne úzkom rozmedzí. Tejto podmienke najlepšie vyhovuje rozklad dolomitu vo fluidizovanej vrstve.

Vo dvoch na seba nadväzujúcich článkoch preberie sa možnosť použitia fluidizácie pre tepelný rozklad dolomitu. V tejto práci sú opísané vlastnosti dolomitu, dôležité pri jeho tepelnom rozklade za podmienok fluidizácie.

2. Tepelný rozklad dolomitu

Tepelný rozklad dolomitu prebieha vo dvoch stupňoch:



Priebeh tepelného rozkladu je ovplyvňovaný prúdom plynov okolo rozkladajúceho sa dolomitu. Pre prax majú význam i spätné reakcie CO_2 s kyslíčkami MgO a CaO , ktoré sú produktom úplného tepelného rozkladu dolomitu.

Priebeh prvého stupňa tepelného rozkladu dolomitu sa vysvetľuje viacerými spôsobmi. Vo svojich posledných prácach zapodieľajú sa R. A. W. Haul a spolupracovníci priebehom prvého stupňa rozkladu dolomitu [2, 3]. Ich vysvetlenie je blízke predpokladu O. A. Jesina a P. V. Ge'lda [4].

Druhý stupeň tepelného rozkladu dolomitu prebieha rovnako ako rozklad prirodzeného kalcitu [3]. Rýchlosť rozkladu CaCO_3 , ktorý vznikol v prvom stupni, je väčšia než rozkladná rýchlosť kalcitu. Teplota udávaná pre druhý stupeň rozkladu dolomitu sa pohybuje v okolí 900 °C.

Vplyv prúdenia plynov okolo rozkladajúceho sa uhličitanu vysvetľujú A. P. Luban a V. G. Mančinskij [5], ktorí zistili, že pri dolomite je konštanta rýchlosti reakcie v prvom stupni tepelného rozkladu taká malá, že už slabé prúdenie plynu nad zahriatym dolomitom urýchli difúzne procesy do tej miery, že rozklad prebieha v kinetickej oblasti.

F. Bischoff [6] zistil len malé rozdiely v rýchlosti prvého stupňa rozkladu dolomitu v prúde vzduchu a CO_2 .

Spätná reakcia $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ prebieha najmä za vyšších teplôt dobre (F. Bischoff [7], L. Andrussow [8], V. Šiške, I. Proks [9]). Reakcia

$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$ v suchom CO_2 prakticky vôbec neprebíha [7], i keď CO_2 silne ovplyvňuje rozklad magnezitu, ako presvedčivo ukázal R. L. J. Stone [10] diferenčnou termickou analýzou pri tlakoch CO_2 do 6 atm.

3. Experimentálna časť

3. 1. Správnosť a chyby merania

Základné merania, ktorých výsledky sú uvedené v tejto práci, možno rozdeliť do 5 skupín:

1. meranie prietoku plynu,
2. meranie teploty,
3. meranie veľkosti častíc,
4. meranie rozdielu tlakov,
5. chemické rozbor.

Prietok plynov sa meral dvoma kapilárovými prietokomerami, z ktorých jeden bol ciachovaný kyslíčnikom uhlíčitým a druhý vzduchom. Každý z nich mal 3 kapiláry, ktorých prierez a dĺžka boli volené tak, aby rozsahy meraných rýchlostí pri susedných kapilárach na seba nadväzovali.

Pretože úbytok tlaku medzi prietokomerom a sitom, na ktorom spočívala vrstva látky, bol zanedbateľný, bola rýchlosť prúdiaceho plynu za vyššej teploty v_t prepočítaná podľa rovnice

$$v_t = \frac{V_n \cdot T}{q \cdot T_0},$$

kde V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) je objem plynu, ktorý pretečie pri teplote T_0 za 1 sek., T_0 a T sú absolútne teploty laboratória a vrstvy dolomitu a q je prierez kolóny v cm^2 .

Vyššie teploty sa merali dvoma termočlánkami Pt—Pt,Rh, ciachovanými na teploty topenia $\text{NaNO}_3 = 310$ °C, KCl = 768 °C, NaCl = 800,4 °C, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 887$ °C a na teplotu prechodu $\alpha \rightarrow \beta$ kremeňa = 573 °C.

Teplota sa odčítala a udržiavala s presnosťou ± 5 °C.

Veľkosť častíc sa zisťovala sadou sít podľa DIN 1171.

Tlakomer, merajúci úbytok tlaku v plyne medzi priestorom pod vrstvou a nad vrstvou dolomitu ΔP , bol naplnený zriedenou H_2SO_4 o stanovenej hustote, takže bolo možné prepočítať ΔP na tlak vykonávaný efektívnou váhou vrstvy.

Chemické rozbor sa väčšinou robili klasickými vážkovými metódami.

Zariadenia, na ktorých sa meralo, ako aj pomocné fyzikálne a chemické merania sú opísané v jednotlivých odsekoch.

3. 2. Nálezisko a vlastnosti používaných vzoriek dolomitu

Všetky merania sa robili so vzorkami dolomitu z okolia Oslian (Malé Kršteňany). Tieto dolomitické zeminy opísal J. Matějka [11].

Na identifikáciu vzoriek sa použili tieto metódy:

1. zisťovanie špecifickej hmoty,
2. chemický rozbor,
3. röntgenografický rozbor,
4. diferenčná termická analýza,
5. pozorovanie vzoriek v polarizačnom mikroskope.

1. Špecifické hmoty ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) vzoriek dolomitu, odobraných v spomínaných náleziskách, sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

D _{teor.}	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈	D ₉	D ₁₀
2,8—2,95	2,79	2,71	2,74	2,68	2,67	2,56	2,70	2,46	2,68	2,69

Zníženie špecifických hmôt oproti hodnotám uvedeným v literatúre (prvý stĺpec) spôsobujú nečistoty.

2. Chemické rozbcry vzoriek dolomitu sú v tab. 2. Pre porovnanie je v tejto tabuľke i teoretické zloženie dolomitu.

Tabuľka 2

	D _{teor.}	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆
n. p.		0,08	0,23	0,14	0,30	0,42	1,29
SiO ₂		0,03	0,08	0,04	0,14	0,44	0,07
Fe ₂ O ₃		—	0,05	0,01	0,03	0,03	0,07
Al ₂ O ₃		—	0,07	0,06	0,22	0,15	0,36
CaO	30,41	30,60	30,70	30,60	31,09	30,62	35,01
MgO	21,87	21,64	21,37	21,49	21,03	21,26	17,21
strata žihanim	47,72	47,45	47,40	47,45	47,31	47,20	46,28

	D ₇	D ₈	D ₉	D ₁₀
n. p.	0,62	5,17	0,14	0,17
SiO ₂	0,50	6,27	0,01	0,03
Fe ₂ O ₃	0,05	0,59	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	0,18	1,90	0,03	0,10
CaO	30,90	27,07	30,65	30,80
MgO	21,04	17,93	21,63	21,44
strata žihanim	47,11	41,07	47,65	47,55

Všetky vzorky majú väčší pomer CaO : MgO, než aký by vychádzal z teoretického zloženia (1,390).

3. Röntgenogram vzorky odpovedá dolomitu.

4. Krivky DTA vzoriek súhlasia s krivkami DTA dolomitu.

Záver

Výsledok skúšok ukázal, že použité vzorky sú veľmi čisté dolomity.

3. 3. Sitové rozbcry

Sitové rozbcry ukazujú, že vo vzorkách je najpočetnejší podiel zrn s rozmermi medzi 90—250 μ . Ako príklad je v tab. 3 uvedený sitový rozbor dolomitu D₅. Čísla udávajú počet váhových percent zrn, ktoré majú spoň jeden rozmer menší než veľkosť ôk sita v prvom stĺpci a v rovnakom riadku tejto tabuľky.

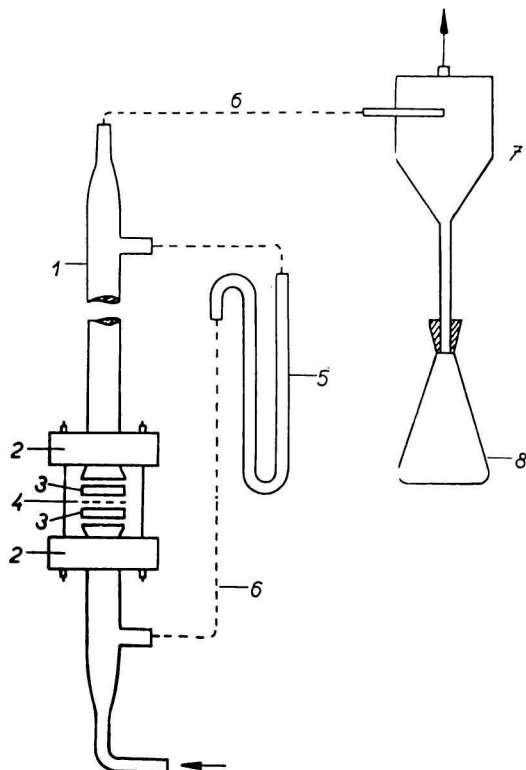
Tabuľka 3

Veľkosť oka v mm	D_5	Veľkosť oka v mm	D_5
1,00	97,16	0,20	83,63
0,75	96,45	0,15	73,68
0,60	95,86	0,12	52,21
0,50	94,12	0,10	48,39
0,40	91,43	0,090	37,20
0,30	90,76	0,075	27,07
0,25	87,76	0,060	14,75

3. 4. Prahové rýchlosti fluidizácie zŕn dolomitu

Výsledky týchto meraní mali ukázať, aké rýchlosti vzduchu budú potrebné pri fluidizácii za vyšších teplôt.

Pri zisťovaní fluidodynamických vlastností vzorky v prúde studeného vzduchu sa použilo sklené zariadenie, ktorého schéma je na obr. 1. Sklená kolóna mala výšku asi 100 cm a priemer 2,26 cm, približne súhlasiaci s priemerom kolóny používanej pre vyššie teploty (2,0 cm).



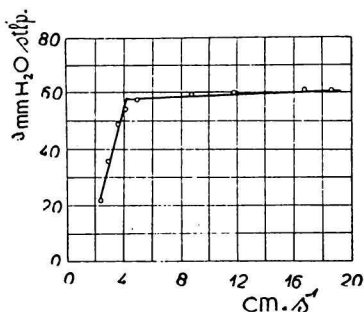
Obr. 1. Schéma zariadenia pre meranie prahovej rýchlosti fluidizácie.

Pracovný postup: Návažok určitej frakcie dolomitu (5—50 g), odvážený s presnosťou $\pm 0,01$ g, vsypal sa lievikom do sklenej kolóny 1 na bronzové sitko 4 (10 000 otv. na 1 cm^2), utesnené gumoidovými prírubami 2 a gumovými vložkami 3. Gumová hadica 6 spojovala kolónu s cyklónom 7, ktorého spodný vývod ústil do zachycovacej nádoby 8 s gumovou zátkou. Súčasne so zväčšovaním rýchlosti prúdiaceho vzduchu sa meral ΔP tlakomerom 5.

Výsledky merania boli zakreslené do grafov.

Za prahovú rýchlosť fluidizácie v_0 bola konvenčne zvolená úsečka priesečníka dotýčnice vzostupnej krivky, znázorňujúcej vzrast tlaku v pokojnej vrstve, s priamkou, na ktorej ležia hodnoty ΔP pre fluidizovanú vrstvu. Ako príklad je týmto spôsobom odčítaná hodnota v_0 pre frakciu $< 0,2 \text{ mm} > 0,15 \text{ mm}$ na obr. 2.

Hodnoty v_0 odčítané z grafov sú uvedené v tab. 4.



Obr. 2. Odčítanie prahovej rýchlosti fluidizácie pre veľkosť častíc $< 0,2 \text{ mm} > 0,15 \text{ mm}$.

Tabuľka 4

Rozmer zrna v mm	$v_0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
$< 0,5 > 0,4$	22,7
$< 0,4 > 0,3$	15,6
$< 0,3 > 0,25$	13,0
$< 0,25 > 0,2$	6,8
$< 0,2 > 0,15$	4,2
$< 0,15 > 0,1$	3,7

Záver

Pri predhrievaní bolo potrebné použiť rýchlosti vzduchu okolo $20 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (t. j. asi pätnásobok v_0 najpočetnejšej frakcie). Pri tejto rýchlosti začínajú fluidizovať zrná menšie než $0,5 \text{ mm}$.

3. 5. Stanovenie oteru zŕn dolomitu

V tomto odseku uvedené merania mali ukázať, do akej miery poklesne v dôsledku vzájomného otierania priemerný rozmer zŕn dolomitu pri fluidizácii za laboratórnej teploty.

V tab. 5 sú váhové percentá frakcie pôvodnej veľkosti zŕn ($< 0,5 \text{ mm} > 0,4 \text{ mm}$) po určitom čase trvania fluidizácie. Zvyšok do 100 % pripadá na frakciu $< 0,4 \text{ mm} > 0,25 \text{ mm}$ (prvý riadok) a na frakciu $< 0,4 \text{ mm} > 0,3 \text{ mm}$ (druhý riadok). Zrná s menšími rozmermi boli z fluidizovanej vrstvy vynesené, lebo použitá rýchlosť bola väčšia než im odpovedajúce prahové rýchlosti úletu.

Porovnávanie oteru rozličných frakcií je v tab. 6. Aby boli pomery vo vrstve aspoň približne podobné, meral sa oter po dobu 40 minút pri rýchlosti, ktorá bola dvojnásobkom a štvornásobkom v_0 . Čísla udávajú opäť váhové percentá zŕn pôvodnej veľkosti.

Tabuľka 5

Rýchlosť $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	< 0,5 mm > 0,4 mm			
	Doba fluidizácie v minútach			
	5 min.	10 min.	20 min.	40 min.
40,9	98,2	97,3	95,4	95,1
87,3	97,3	96,3	95,2	94,2

Tabuľka 6

v	Frakcia v mm		
	< 0,15 > 0,1	< 0,25 > 0,2	< 0,5 > 0,4
$2 v_0$	98,3	97,0	95,1
$4 v_0$	97,8	93,7	94,2

Záver

Vzájomným otieraním zŕn vznikajú vo fluidizovanej vrstve častice menších rozmerov. Úbytok pôvodnej frakcie je väčší pri väčších zrnách a mierne rastie s dobou fluidizácie. Oterom vytvorené menšie častice v množstve asi 5 % len málo ovplyvňujú fluidodynamické vlastnosti vrstvy.

3. 6. Vplyv teploty na prahovú rýchlosť fluidizácie

Prahové rýchlosti fluidizácie v_0 , merané uvedeným spôsobom, pre podiel < 0,15 mm > 0,1 mm pri rôznych teplotách sú v tab. 7.

Tabuľka 7

t °C	20	155	290	400	505
v_0 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	3,70	3,45	3,80	3,80	3,70

Pre teploty, pri ktorých by mohol nastať čiastočný rozklad dolomitu, hodnota sa nemerala. Tab. 7 udáva skutočné rýchlosti prúdiaceho vzduchu pri určitej teplote.

Záver

Veľkosť v_0 sa prakticky nemení do tých čias, kým nenastáva rozklad dolomitu. Len čo sa začne dolomit rozkladať, zmení sa v_0 . Na veľkosť v_0 pôsobia tieto vplyvy:

1. Na povrchu zŕn dolomitu sa vytvoria kryštálíky MgO a CaCO_3 . Povrch častíc mnohonásobne vzrastie.

2. Trhliny, ktoré môžu vznikáť na povrchu, prispievajú k jeho zväčšeniu.
 3. Z kryštálov dolomitu uniká CO_2 a tým klesá objemová váha zrn, ktoré sa po rozklade nerozpadnú (strata žíhaním čistého dolomitu je 47,72 %).
 4. Unikajúci CO_2 zvyšuje rýchlosť plynnej zmesi vzduchu a CO_2 . Rýchlosť plynu pod sitom je menšia než rýchlosť plynu nad fluidizovanou vrstvou.
 5. Oterom sa vytvárajú zrná menších veľkostí.
- Tieto zmeny spôsobujú zmenšenie v_0 pri teplotách, pri ktorých prebieha rozklad dolomitu.

Súhrn

Počas tepelného rozkladu dolomitu sa musí teplota udržiavať v úzkom rozmedzí, aby konečný produkt bol vhodný pre výrobu maltovín typu xylolitu. Tejto podmienke najlepšie vyhovuje rozklad dolomitu vo fluidizovanej vrstve, v ktorej je však jeho priebeh ovplyvňovaný prúdiacim plynom.

Sypký a chemicky veľmi čistý dolomit z Malých Krštenian je možné po odstránení častíc nad 0,5 mm fluidizovať s mimovrstvovou rýchlosťou vzduchu do 20 cm. s⁻¹. Rozmedzie použiteľných mimovrstvových rýchlostí nie je značne ovplyvňované ani teplotou ani oterom častíc.

ПЕРВАЯ СТЕПЕНЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТА ПРИ УСЛОВИЯХ ПРОЦЕССА ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ (I)

ИВО ПРОКС

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

В течение температурного разложения доломита необходимо поддерживать температуру в узком интервале, чтобы результирующий продукт был пригодным для производства вяжущих веществ типа ксилолита. Этому условию лучше всего соответствует разложение доломита во взвешенном слое. В этом случае газы действуют на разложение доломита.

Сыпучий и химически очень чистый доломит из Малых Крштеняиан возможно обрабатывать во взвешенном слое — после отделения частиц над 0,5 мм — со средней скоростью потока воздуха, рассчитанной на полное сечение колонны до 20 см. s⁻¹. Граница применяемых скоростей потоков не зависит существенно на температуре и на истирании частиц.

Поступило в редакцию 20. 12. 1957 г.

ERSTE STUFE DER WÄRMEZERSETZUNG VON DOLOMIT UNTER BEDINGUNGEN DER WIRBELSCHICHTVERFAHREN (I)

ИВО ПРОКС

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Während der Wärmezeretzung von Dolomit muss die Temperatur innerhalb einer engen Begrenzung gehalten werden, damit das Endprodukt für die Herstellung von

Mörtelstoffen des Typs Xyolith geeignet ist. Dieser Bedingung entspricht am besten die Zersetzung des Dolomits in einer Wirbelschicht, in welcher jedoch der Verlauf dieses Zerfalls durch das strömende Gas beeinflusst wird.

Einen lockeren und chemisch sehr reinen Dolomit aus Malé Kršteňany kann man nach Entfernung von Teilchen über 0,5 mm fluidisieren, u. zw. mit einer Aussenschichtgeschwindigkeit der Luft von 20 cm.sec⁻¹. Die Begrenzung der anwendbaren Strömungsgeschwindigkeiten bezogen auf Leervolumen wird weder durch die Temperatur, noch durch den Abrieb der Teilchen merklich beeinflusst.

In die Redaktion eingelangt den 20. 12. 1957

LITERATÚRA

1. Šiške V., *Sborník prednášok zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici 29. IV.—4. VII. 1953 (II. časť)*, Bratislava 1954. — 2. Haul R. A. W., Heystek H., *Am. Mineral.* 37, 166—179 (1952). — 3. Haul R. A. W., Wilsdorf H., *Acta Cryst.* 5, 250—255 (1952). — 4. Jesin O. A., Geld P. V., *Fizičeskaja chimija pirometallurgičeskich processov*, Sverdlovsk—Moskva 1950, 268—270, 360—368. — 5. Luban A. P., Mančinskij V. G., *Ž. prikl. chim.* 25, 808—817 (1952). — 6. Bischoff F., *Z. anorg. Chem.* 262, 288—296 (1950). — 7. Bischoff F., *Monatsh. Chem.* 81, 606—607 (1950). — 8. Andrussow L., *Z. physik. Chem.* 115, 273—288 (1925). — 9. Proks I., Šiške V., *Chem. zvesti* 12, 275—283 (1958). — 10. Stone R. L. J., *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 46—47 (1954). — 11. Matějka J., *Stavivo* 359 (1932).

Došlo do redakcie 20. 12. 1957