

Ц Б К

Pulp

еллюлоза

Paper

умага

Board

артон

03 [2012]

- Основные события 2012 года.
- Рассказывают наши корреспонденты: Санкт-Петербург; Архангельск; Усть-Илимск...
- Обзор Рынка: картон и упаковка, туалетная бумага.
- "Большой Усть-Илимск" – начало проекта.
- Проект "Лиственница". Продолжение публикации.
- Наши интервью: Новодевинск, Байкальск.
- Очередное заседание "Дискуссионного Клуба".
- Возможные последствия вступления России в ВТО?
- Предложения зарубежных поставщиков.
- Календарь выставок '2012. Продолжение публикации.

Математическое моделирование и оптимизация температурно-временных режимов обжига извести в известерегенерационной печи

А. В. Гропянов,
СПб ГТУ РП

Известерегенерационные печи – это важные элементы системы регенерации сульфатно-целлюлозных заводов [1].

Известь – материал, получаемый путем обжига (не до расплава) карбонатных горных пород – известняков или мелов, иногда доломитов. По химическому составу она почти полностью состоит из свободных оксидов кальция и магния с преимущественным содержанием CaO . Применяется в химической промышленности, в частности, в целлюлозно-бумажной, строительстве, а также для получения различных химических веществ, некоторые из которых также носят название «известь».

Общеизвестно, что целлюлоза, необходимая для изготовления бумажной массы и бумаги, получается путем варки древесной щепы в сульфатном варочном растворе. Химикаты от процесса варки циркулируют в системе регенерации целлюлозного завода, одним из элементов которой являются известерегенерационные печи (ИРП) [1]. На современных комбинатах ИРП выполняют ряд функций – получение негашеной извести, как для каустизации Na_2CO_3 до NaOH в системе регенерации

химикатов, восполнения щелочного баланса в системе регенерации, так и сырья (CaO и CO_2) для производства современного наполнителя для бумаги – осажденного карбоната кальция (РСС). Кроме того, в ИРП могут подаваться для сжигания дурнопахнущие газы [2].

Цель предлагаемой работы – математическое моделирование и оптимизация температурно-временных режимов обжига извести в известерегенерационной печи.

При обжиге на известь исследуемых мелов и доломитов, содержащих в качестве природных примесей (менее 2 % мас.) главным образом глинообразующие минералы и оксид железа, между зернами доминирующих фаз CaO и MgO образуется так называемая керамическая связка. В такой многокомпонентной системе при высоких температурах вероятны различные фазовые переходы, в том числе и растворение основных кристаллических фаз в продуктах фазовых превращений с последующей частичной их выкристаллизацией. Поэтому дать точную количественную оценку содержания той или иной фазы часто затруднительно. Анализ фазовых равновесий в спекшихся клинкерах системы MgO - CaO дает возможность установить, что основными равновесными составляющими являются известь, периклаз, трех- и двухкальциевый силикаты, браунмиллерит

и при разном соотношении оксидов алюминия и железа образуются или двухкальциевый феррит или трехкальциевый алюминат.

В табл. 1 приведены химические формулы, а также результаты фазового анализа образцов исследованных веществ при помощи микросонда.

На рис. 1-4 приведены такие микрфотографии шлифов образцов исследованных веществ, где параметр уплотнения Z после обжига был меньше 0,02, а на рис. 5 и 6 – результаты исследования образцов CaO и MgO , обожженных при высоких температурах, на приборе CamScan-4.

При проектировании и оценке эффективности работы печей обжига кинетические уравнения (1 и 2) могут быть использованы в качестве математических моделей спекания в следующих наиболее важных случаях.

Кривые рассчитаны по формуле, для неизотермического роста зерен при постоянных скоростях нагревания $dT/d\tau = \text{const}$ [2]:

$$l = \left[l_0^{n+1} + \frac{D_{0l}(n+1)}{v} \int_{1370}^T \exp\left(-\frac{E_z}{Rt}\right) dt \right]^{1/(n+1)} \quad (1)$$

С целью проведения сравнительного анализа поведения при спекании составов в системе CaO - MgO кинетические уравнения (1 и 2), были проинтегрированы.

Таблица 1.

Основные фазы в клинкерах системы MgO-CaO

Исходные вещества	Образующаяся в ходе обжига фаза	Химическая формула	Температура плавления, °C	Примечание
Мел (Латненское и Белгородское месторождения)	Известь	CaO	2650	Основная кристаллическая фаза
	Алит	Ca ₃ SiO ₅	2070	1. Разлагается на двухкальциевый силикат и CaO. 2. Fe ₂ O ₃ входит в твердый раствор.
	Белит	Ca ₂ SiO ₄	2130	Плавится
	Геленит	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1590	Плавится
Доломит (Лисьегорское месторождение)	Известь	CaO	2650	Основная кристаллическая фаза
	Периклаз	MgO	~2850	Основная кристаллическая фаза
	Алит	Ca ₃ SiO ₅	2070	Разлагается на двухкальциевый силикат и CaO
	Белит	Ca ₂ SiO ₄	2130	Плавится
	Монтчеллит	Ca(Mg,Fe)SiO ₄	1490	Плавится инконгруэнтно
	Мервенит	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	1575	Плавится инконгруэнтно
	В зависимости от температуры и времени обжига присутствуют: шпинель, браунмиллерит, ферриты и алюминаты Ca			
	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	2135	Плавится

Для CaO, доломита, эвтектики [3]:

$$Z = \exp \left\{ \frac{1 - \left[1 + a_1 a_2 (1 + a_3) \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \tau \right]^{\frac{1}{1+a_3}}}{a_1} \right\} \quad (2)$$

1. Если известен график температурно-временного режима обжига в данной печи $T(\tau)$, то кинетические уравнения (1 – 3) позволяют дать количественную оценку хода спекания $Z(T, \tau)$ как в режиме нагревания $\frac{dT}{d\tau} > 0$, так и в режиме охлаждения $\frac{dT}{d\tau} < 0$

$$Z = \exp \left\{ \frac{1 - \left[1 + a_1 a_2 (1 + a_3) \int_{\tau_n}^{\tau} \exp \left[- \frac{E}{Rt(\tau)} \right] \cdot \frac{d\tau}{dt} \cdot dt \right]^{\frac{1}{1+a_3}}}{a_1} \right\} \quad (3)$$

для спекания CaO, доломитов и эвтектического состава без добавок.

2. Если желательно вести обжиг таким образом, чтобы скорость спекания $\frac{dZ}{d\tau}$ была постоянна и максимальна, т. е. зависимость $Z(\tau)$ была линейна с целью ликвидации малоинтенсивных участков в начале и в конце обжига, то подставляя $\frac{dZ}{d\tau} = - \frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n}$ и $Z = Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n} (\tau - \tau_n)$ и в кинетические уравнения (1 – 2), можно рассчитать температурно-временной режим $T(\tau)$, обеспечивающий такой ход обжига по

формуле (1) (для спекания извести, доэвтектических и эвтектического состава системы MgO-CaO без добавок):

$$T = \frac{E}{R \cdot \ln \left[\frac{a_2 (\tau_k - \tau_n) Z}{(Z_n - Z_k) (1 - a_1 \ln Z_n)^{a_3}} \right]} \quad (4)$$

где, $Z = Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n} (\tau - \tau_n)$, $Z_n \geq Z \geq Z_k$; $1 > Z > 0$.

Здесь T_n и Z_n – соответственно температура и относительный размер пор в начале уплотнения, а τ_k – длительность обжига, в ходе которого достигается заданный относительный объем пор Z_k при температуре T_k и постоянной скорости $\frac{dZ}{d\tau}$. Начальные и конечные условия однако не могут быть выбраны произвольно т. к. связаны кинетическим уравнением:

$$\frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n} = a_2 \exp \left(- \frac{E}{RT_n} \right) Z_n (1 - a_1 \ln Z_n)^{-a_3} \quad (5)$$

$$\frac{Z_n - Z_k}{\tau_k - \tau_n} = a_2 \exp \left(- \frac{E}{RT_k} \right) Z_k (1 - a_1 \ln Z_k)^{-a_3} \quad (6)$$

3. Если желательно, чтобы в ходе обжига Z линейно изменялось с T , т. е. $\frac{dZ}{dT}$ была постоянной и равна $-\frac{Z_n - Z_k}{T_k - T_n}$, а $Z = Z_n - \frac{Z_n - Z_k}{T_k - T_n} (T - T_n)$, то можно рассчитать соответствующий этому требованию температурно-временной режим $T(\tau)$ с использованием того же уравнения (1) и учетом того, что: $\frac{dZ}{dT} = \frac{dZ}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dT}$;

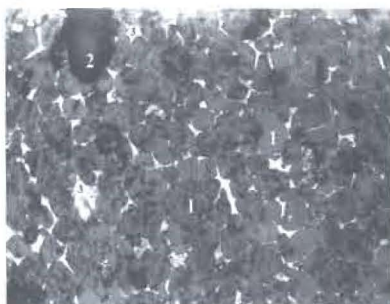


Рис. 1. Микроструктура CaO из латненского мела. Увеличение x250: 1 – зерна CaO; 2 – пора; 3 – алит с выкристаллизовавшимся из расплава вторичным CaO.



Рис. 2. Микроструктура CaO из белгородского мела. Увеличение x800: 1 – зерна CaO; 2 – вторичный CaO; 3 – алит.

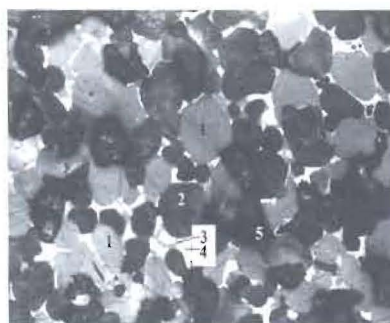


Рис. 3. Лис'егорский доломит. Увеличение x250: 1 – зерна CaO; 2 – зерна MgO; 3 – вторичный MgO; 4 – монтицеллит; 5 – пора

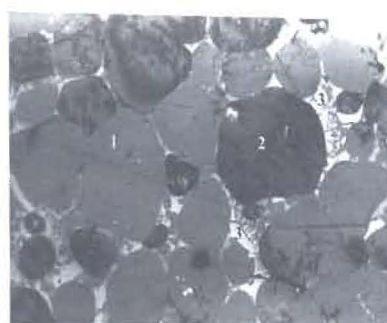


Рис. 4. Доломит Эвтектического состава. Увеличение x500: 1 – зерна CaO; 2 – зерна MgO; 3 – C3S.



Рис. 5. Сканирующая электронная микроскопия CaO, обожженного при 2200°C. Увеличение x10000.

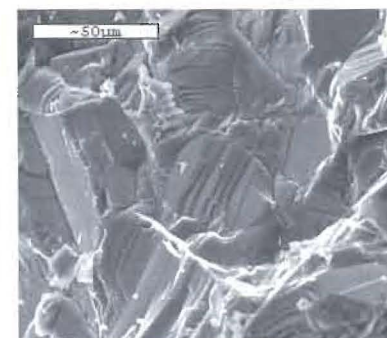


Рис. 6. Тот же участок, что и на рис. 5, показано структурное окружение. Увеличение x5000.

$$\int_{T_n}^T \left\{ 1 - a_1 \ln \left[Z_n - \frac{Z_n - Z_v}{T_n - T_v} (t - T_n) \right] \right\}^{a_2} dt = \frac{Z_n - \frac{Z_n - Z_v}{T_n - T_v} (t - T_n) \exp \left(-\frac{E}{Rt} \right)}{Z_n - Z_v} = \frac{a_2 (T_n - T_v) (\tau - \tau_v)}{Z_n - Z_v} \quad (7)$$

Опыты, проведенные в высокотемпературной печи ИВТ РАН, имитирующей температурно-временной режим и газовую среду вращающейся печи, с достаточной точностью подтвердили результаты расчетов. Вышеописанный ход обжига оптимален тем, что действительно ликвидирует малоинтенсивные участки в начале и конце обжига, а изменением начальных и конечных условий можно расчетным путем определить практически осуществимый на данном печном агрегате оптимальный ход процесса или определить основные требования к проектируемому агрегату.

Именно в этом и состоит одна из идей использования кинетического уравнения для оптимизации хода термически активируемых процессов вообще и твердофазных высокотемпературных процессов в частности.

В результате математическая модель высокотемпературной печи представляет собой замкнутую систему уравнений, решение которой позволяет определять технические и тепловые характеристики агрегата.

Система уравнений составляется на базе кинетических уравнений разложения карбонатов и спекания, а также энергетического баланса печи. Поскольку в случае обжига карбонатных пород и, в частности, мела, материал на начальной стадии подвергается термической диссоциации, то тепло идет на разложение материала и на его нагревание. Состав и расход газовой смеси и твердой фазы по высоте печи изменяются. Расход газовой и твердой фазы по длине печи определяются из уравнения материального баланса, а степень теоретического разложения материала рассчитывается по кинетическому уравнению типа:

$$\frac{dZ_{\text{разл}}}{d\tau} = -k_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot Z_{\text{разл}}^n \quad - \text{ для}$$

одностадийного разложения (мел),

$$\frac{dZ_{\text{разл}}}{d\tau} = -\Pi(Z_{\text{разл}}) \cdot k_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot$$

$$\cdot (Z_{\text{разл}} - a)^n - k_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot Z_{\text{разл}}^n,$$

– для двустадийного процесса разложения (доломит),

где $\Pi(Z)=1$ при $Z \geq a$ или $\Pi(Z)=0$ при $Z < a$,

$Z_{\text{разл}} = \frac{\rho - \rho_{\text{проект}}}{\rho_{\text{нач}} - \rho_{\text{проект}}}$ – степень разложения карбонатного материала в брикете, T – температура материала, K , ρ , $\rho_{\text{нач}}$, $\rho_{\text{проект}}$ – плотность материала текущая, сырого и прокаленного, кг/м^3 .

Параметры кинетического уравнения разложения определяются из экспериментальных обжигов. Например, для лисьегогорского доломита $k_1=1,6 \cdot 10^7 \text{ мин}^{-1}$, $k_2=7,9 \cdot 10^9 \text{ мин}^{-1}$, $E_1=178 \text{ кДж/моль}$, $E_2=279 \text{ кДж/моль}$, $n_1=0,37$, $n_2=1$, $a=0,6$. Для латненского мела $k_1=7,9 \cdot 10^9 \text{ мин}^{-1}$, $E_2=279 \text{ кДж/моль}$.

Расчеты показали, что при обжиге извести оптимальная производительность печи должна составлять 1 т/час. На **рис. 7** показано изменение кажущейся плотности известкового брикета в ходе обжига в смоделированной печи.

Таким образом, требования к режиму обжига не должны выходить за рамки соответствия их кинетическим уравнениям, т. е. не должны противоречить механизму процесса, в данном случае спекания. Это означает, что теплотехнические расчеты существующих и проектируемых печей обжига должны включать расчеты хода спекания с использованием кинетических уравнений в качестве математических моделей. При этом достигаются и равномерное уплотнение, и максимальная его скорость.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства, Том 1, часть 2., СПб, Изд-во «Политехника», 2003. Раздел 5.9.3. стр. 226-236.

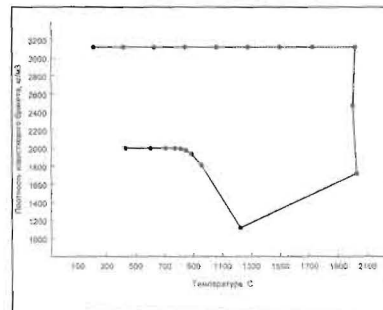


Рис. 7. Изменение кажущейся плотности CaO-брикета в печи

2. Мандре Ю. Г., Аким Э. Л. Сжигание дурнопахнущих газов – логический этап эколого-технологической реконструкции. Целлюлоза Бумага Картон. 2005. № 7. С. 24-27.

3. Гропянов А. В. Технология и эксплуатационные характеристики известковых и известково-периклазовых огнеупоров. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009.