



## Možnosti využitia vápenatej suspenzie (materiálu na báze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pri karbotermickej výrobe karbidu vápnika v EOP.

Marec 2012

### Riešitelia:

1. doc. Ing. Jaroslav LEGEMZA, PhD. [Jaroslav.Legemza@tuke.sk](mailto:Jaroslav.Legemza@tuke.sk) +421 55 602 3155
2. Ing. Róbert FINDORÁK, PhD. [Robert.Findorak@tuke.sk](mailto:Robert.Findorak@tuke.sk) +421 55 602 3155
3. Ing. Filip BAKAJ [kmzz.hf@tuke.sk](mailto:kmzz.hf@tuke.sk) +421 55 602 3170

### Cieľ projektu:

Cieľom projektu bolo na základe realizácie vysokoteplotných laboratórných experimentov, analýzy materiálov a materiálovo – tepelnej bilancie stanoviť možnosti využitia vápenatej suspenzie (materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pri karbotermickej výrobe karbidu vápnika v elektrickej oblúkovej peci (EOP) ako čiastočnej náhrady kusového vápna.

### Realizované úlohy:

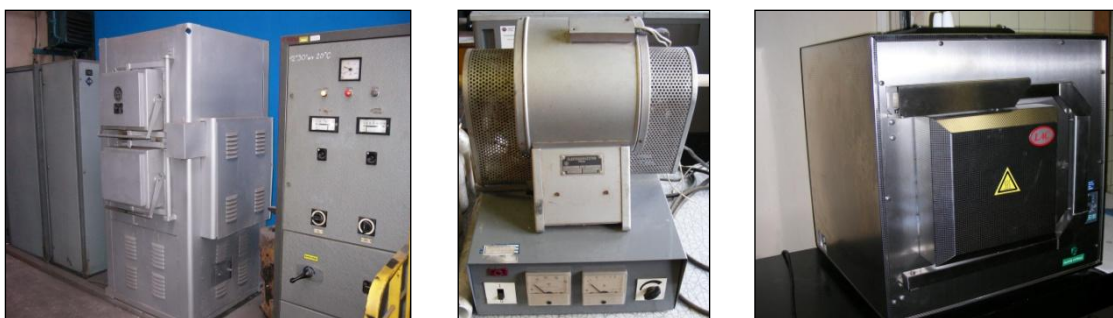
1. analýza chemických a fyzikálnych vlastností materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
2. termodynamické štúdium a realizácia materiálovo–tepelnej bilancie procesu dehydratácie a kalcinácie materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
3. realizácia DTA – diferencielnej termickej analýzy materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (vysušená vápenatá suspenzia),
4. dehydratácia a kalcinácia materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
5. analýza chemických a fyzikálnych vlastností produktu procesu dehydratácie a kalcinácie (materiálu na báze  $\text{CaO}$ ).

## Použité metodiky:

1. stanovenie chemického zloženia,
2. stanovenie fyzikálnych vlastností,
3. termická analýza simultánnou metódou (TG, DTA),
4. dehydratácia a kalcinácia materiálov na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v elektrickej odporovej peci,
5. termodynamické štúdium a realizácia materiálovo – tepelnej bilancie.

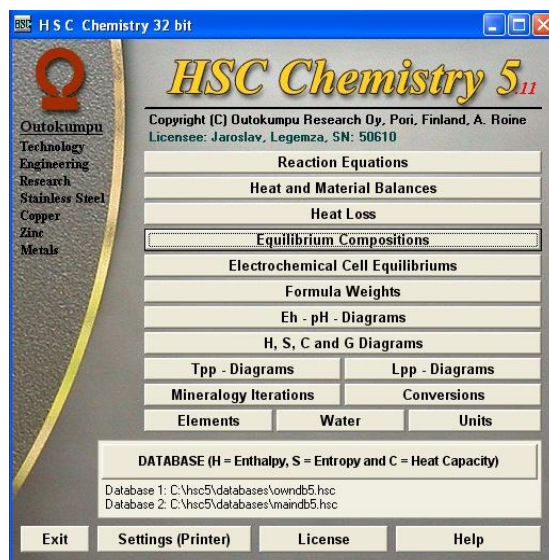
## Hlavná metodika:

Dehydratácia a kalcinácia materiálov na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  v elektrickej odporovej peci



Elektrické odporové pece na KMŽaZ HF TU v Košiciach

Termodynamické štúdium a realizácia materiálovo – tepelnej bilancie



Termodynamický program HSC CHEMISTRY 5.11

## Výsledky:

V rámci chemickej analýzy vápenatej suspenzie bol zistený obsah Ca, Mg, Si, Al a Fe. Vápnik je vo forme hydroxidu vápenatého a uhličitanu vápenatého, horčík je vo forme hydroxidu horečnatého, ostatné prvky pravdepodobne vo forme oxidov. Z prepočtu vyplýva, že vápenatá suspenzia obsahuje majoritne 88,0%  $\text{Ca(OH)}_2$  a 5,49%  $\text{CaCO}_3$ . Obsah  $\text{SiO}_2 = 1,11\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,06\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,24\%$  a  $S_{\text{CELK}} = 0,10\%$ . Materiál je veľmi náchylný na vznik uhličitanovej väzby. Pri voľnom uložení analyzovaného materiálu na báze  $\text{Ca(OH)}_2$  (napr. na skládke pri reálnych poveternostných podmienkach) môže prednostne  $\text{CO}_2$  (g) zo vzduchu reagovať s určitou časťou  $\text{Ca(OH)}_2$  za vzniku  $\text{CaCO}_3$ . V analyzovanom materiáli bola zistená aj prítomnosť minoritných podielov Mn, K, Na, Cl a Ti (pravdepodobne v oxidickej forme) na úrovni cca 0,1 – 0,001%.

Z termodynamickej analýzy vyplýva, že v intervale teplôt cca 220 – 550°C dochádza k rozkladu  $\text{Ca(OH)}_2$  za vzniku  $\text{CaO}$  a vodnej pary  $\text{H}_2\text{O(g)}$ . Aj keď v reálnych podmienkach rozklad čistého  $\text{Ca(OH)}_2$  prebieha až od cca 500°C, prítomnosť prímiesí môže túto teplotu znížiť. Rozklad  $\text{CaCO}_3$  prebieha v teplotnom intervale cca 600 - 800°C, aj v tomto prípade je disociačná teplota nižšia ako v prípade čistého uhličitanu vápenatého. Tento poznatok platí len v rámci termodynamického štúdia, v reálnej prevádzke je nutné počítať aj s kinetickými podmienkami dehydratácie a kalcinácie materiálu na báze  $\text{Ca(OH)}_2$ . Obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa vo vzdušnej atmosfére v procese ohrievania materiálu na báze  $\text{Ca(OH)}_2$  nemení.

Z diferenciálnej termickej analýzy testovaného materiálu na báze  $\text{Ca(OH)}_2$  boli zaznamenané dva výrazné hmotnostné úbytky, a to v teplotnom intervale 430-530°C (dochádza k rozkladu majoritnej zložky vzorky -  $\text{Ca(OH)}_2$ ) a v teplotnom intervale 590-760°C, (dochádza k rozkladu  $\text{CaCO}_3$ ). Toto konštatovanie je v súlade s chemickou analýzou testovaného materiálu, ako aj s poznatkami rozkladu čistých látok  $\text{Ca(OH)}_2$  a  $\text{CaCO}_3$ .

V laboratórnych podmienkach Katedry metalurgie železa a zlievarenstva HF TU v Košiciach boli dosiahnuté stupne konverzie materiálu na báze  $\text{Ca(OH)}_2$  na úrovni 85 – 99% v závislosti na type použitého pecného zariadenia a množstva vzorky. Pre účely briketizácie produktu procesu dehydratácie a kalcinácie je možné spracovať aj väčšie množstvo materiálu (rádovo desiatky kilogramov).

Z chemickej analýzy produktu procesu dehydratácie a kalcinácie vyplýva, že produkt dehydratácie (teplota = 500°C) obsahuje 83,35%  $\text{CaO}$  a 7,74%  $\text{CaCO}_3$ . Produkt dehydratácie a kalcinácie (teplota = 800°C) obsahuje 94,63%  $\text{CaO}$ . Produkt kalcinácie (teplota = 900°C) obsahuje 95,73%  $\text{CaO}$  ( $\text{CaO} + \text{MgO} = 96,26\%$ ). Obsah prímiesí je nasledovný:  $\text{SiO}_2 = 1,45\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,45\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,29\%$ . Vzhľadom na vyšší obsah nečistôt je možné uvažovať o využití produktu procesu

---

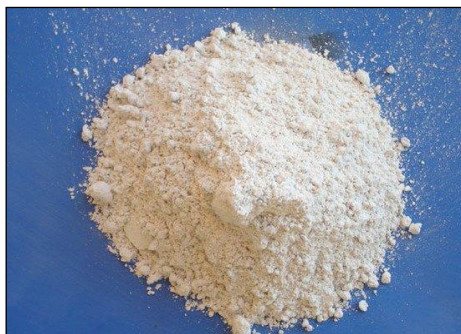
dehydratácie a kalcinácie pri karbotermickej výrobe karbidu vápnika v elektrickej oblúkovej peci (EOP) ako len čiastočnej náhrady kusového vápna.

Z materiálovo – tepelnej bilancie procesu sušenia materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vyplýva, že na odstránenie 73% voľnej vody z 1 kg materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  je potrebné dodať 1,91 MJ tepla.

Z materiálovo – tepelnej bilancie procesu dehydratácie materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vyplýva, že na rozklad 1 kg materiálu s obsahom 88,0%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 5,49%  $\text{CaCO}_3$  je potrebné dodať 1,97 MJ tepla. V prípade prepočtu potrebného dodaného tepla na vznik 1 kg CaO zo vstupného materiálu je nutné dodané teplo zvýšiť na 2,95 MJ/kg (realizované pre teplotu 600°C).

Z materiálovo – tepelnej bilancie procesu dehydratácie a kalcinácie materiálu na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vyplýva, že na rozklad 1 kg materiálu s obsahom 88,0%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 5,49%  $\text{CaCO}_3$  je potrebné dodať 2,43 MJ tepla. V prípade prepočtu potrebného dodaného tepla na vznik 1 kg CaO zo vstupného materiálu je nutné dodané teplo zvýšiť na 3,49 MJ/kg (realizované pre teplotu 900°C).

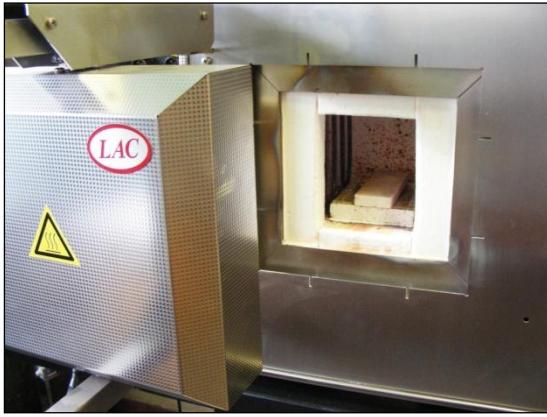
### Obrazová príloha:



Obr. 1 Vápenatá suspenzia na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Obr. 2 Marshova pec a lodičky s materiálom na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Obr. 3 Komorová odporová pec a téglíky s materiálom na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$



a) materiál na báze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

b) materiál na báze  $\text{CaO}$

Obr. 4 Analyzované materiály

---