УДК 57.037

**Ю.В.ШАРИКОВ,** *д-р техн. наук*, *профессор*, *yvshar@mail.ru*
**О.В.ТИТОВ,** *аспирант, oleg--titov@mail.ru*
*Санкт-Петербургский государственный горный институт* (*технический университет*)

**U.V.SHARIKOV,** *Dr. in eng. sc.*, *professor*, yvshar@mail.ru
**O.V.TITOV,** *post-graduate student*, *oleg--titov@mail.ru*
*Saint Petersburg State Mining Institute* (*Technical University*)

# КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СПЕКАНИИ ШИХТЫ В ТРУБЧАТЫХ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧАХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА

Данная статья посвящена исследованию кинетики и разработке кинетической модели химических превращений минералов, происходящих при спекании глиноземной шихты в трубчатых вращающихся печах. Для исследования кинетики был использован дифференциальный сканирующий калориметр фирмы NETSCH. Определение кинетических констант и тепловых эффектов отдельных стадий было выполнено путем решения обратной задачи в среде программного комплекса ReactOp. В качестве экспериментальных откликов были использованы изменения массы навески во времени и скорости теловыделения (теплопоглощения).

***Ключевые слова:*** дифференциальная сканирующая калориметрия, кинетика; трубчатая печь; глинозем; цемент.

# CHEMICAL TRANSFORMATION KINETICS AT SINTERING OF THE SHLUDGE IN TUBULAR ROTARY KILNS IN ALUMINA PRODUCTION

This article is devoted to the study of the kinetics and the development of kinetic models of chemical reactions of minerals that occur during roasting and sintering of alumina in the tubular rotary kiln. To study the kinetics was used DSC firm NETSCH. Determination of kinetic constants and thermal effects of the individual stages were performed by solving the inverse problem in the environment of software system ReastOp. The experimental responses were used in sample mass change with time and heat speed (heat absorption).

***Key words*:** differential scanning calorimetry, kinetics, tube furnace, alumina, cement.

Сырьем для производства электролитического алюминия служит глинозем. Одной из основных и наиболее важных стадий в производстве глинозема является процесс высокотемпературного спекания шихты в трубчатых вращающихся печах. От правильного управления этими производствами напрямую зависит энергетическая эффективность и стоимость производства алюминия [2, 3]. Поэтому нами был выполнен анализ процессов, происходящих при производстве глинозема с целью создания обобщенной математической модели для последующего определения оптимальных режимов работы этих агрегатов и создания системы оптимального управления.

В мире основным сырьем для производства глинозема служат бокситы, содержащие от 32 до 60 % оксида алюминия $Al_2O_3$. К важным глиноземным рудам относят также алуниты и нефелины. Российские месторождения содержат в основном не бокситы, а нефелины. По сравнению с бокситом нефелиновые руды и концентраты характери-

зуются относительно небольшим содержанием оксида алюминия (до 30 %) при высоком содержании кремнезема (более 40 %). Однако при комплексной переработке нефелинового сырья рационально используются все его составляющие и наряду с глиноземом получаются сода, поташ и высококачественный цемент. Это делает переработку нефелинового сырья экономически целесообразной, несмотря на сравнительно низкое содержание в нем глинозема. Также при приготовлении в глиноземсодержащую шихту для производства глинозема (алюминия) добавляют белый шлам и известняк.

Последовательность химических превращений при термообработке известково-нефелиновой шихты

$$H_2O_1 \rightarrow H_2O - Q_1$$
$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2 - Q_2$$
$$Na_2CO_3 \Leftrightarrow Na_2O + CO_2 - Q_3$$
$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow$$
$$Na_2O + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O - Q_4$$
$$Al_2O_3 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 + H_2O - Q_5$$
$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O - Q_6$$
$$Na_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + Q_7$$
$$Na_2O + Fe_2O_3 \rightarrow 2NaFeO_2 + Q_8$$
$$2CaO + 2SiO_2 \rightarrow 2CaOSiO_2 + Q_9$$

В приведенных схемах химических превращений $H_2O_1$ – вода, содержащаяся в исходной шихте, приготовленной по мокрому способу. Эта вода удаляется в зоне сушки.

Для определения минералогического состава образцов шихты был проведен рентгенофазовый анализ, в ходе которого была проведена идентификация различных фаз в смеси шихты на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемыми образцами шихты.

Для исследования кинетики химических превращений с учетом минералогического состава исходного сырья на дифференциальном сканирующем калориметре были получены данные об убыли массы и теплопоглощения (или тепловыделения) различных образцов шихты. На рис.1 приведен характер кинетических кривых, получаемых при проведении экспериментов на дифференциальном сканирующем калориметре. В наших опытах мы использовали DSC фирмы Netsch. На основании вышеприведенных схем химических реакций были записаны кинетические модели химических превращений.

С использованием полученных экспериментальных кривых и разработанных кинетических моделей были решены обратные задачи химической кинетики по определению кинетических параметров исходя из условия минимального рассогласования экспериментальных и расчетных данных.

Постановка задачи поиска кинетических параметров [4]:

$$\sigma = \alpha \cdot \sum_{i=1}^{n} \left( m_i^{(c)} - m_i^{(e)} \right)^2 + \beta \cdot \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left( Q'^{(c)}_{i,j} - Q'^{(e)}_{i,j} \right)^2 =$$
$$= \sigma(\ln(k_{oj}), E_j, Q_j^{(\infty)}) = \sigma(u_p) \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $m_i^{(c)}, m_i^{(e)}$ – расчетное ($c$) и экспериментальное ($e$) значение массы образца в $i$ –й точке реакции, соответственно; $Q'^{(c)}_{i,j}$, $Q'^{(e)}_{i,j}$ – расчетное (с) и экспериментальное (е) значение скорости тепловыделения (теплопоглощения) в образце в $i$-й точке реакции соответственно; $\alpha, \beta$ – коэффициенты, компенсирующие различие в размерностях величин; $Q_j^{(\infty)}$ – тепловой эффект $j$-й стадии реакции; $\ln(k_{oj})$, $E_j$ – натуральный логарифм предэкспоненциального множителя и энергия активации $j$-й стадии реакции; $u_p$ – вектор параметров модели.

Процедура решения обратных кинетических задач состоит в поиске констант, минимизирующих критерий соответствия экспериментальных и расчетных данных, выраженных уравнением.

На рис.2 и 3 показано сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования с найденными значениями констант.

Анализ полученных результатов, показывает, что математическая модель с найденными значениями кинетических констант (см.таблицу), достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. Расхождение между экспериментальными данными и результатами моделирования составляет 5-7 %,

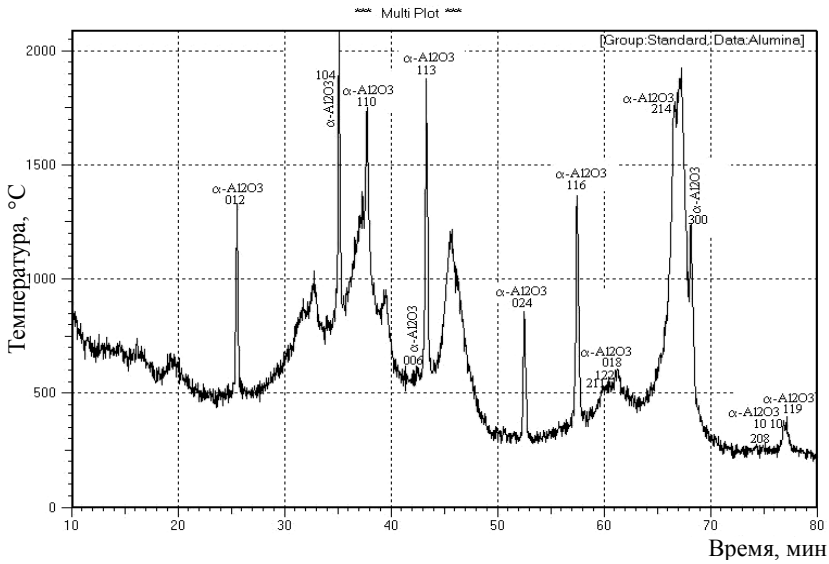



Рис.1. Диаграмма, полученная при рентгенофазовом анализе образца глиноземсодержащей шихты

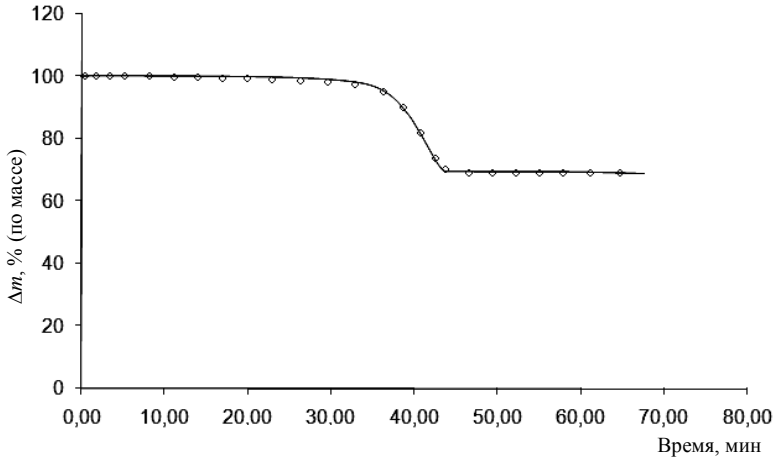



Рис. 2. Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная кривая) данных изменения массы образца при нагреве сухой глиноземной шихты

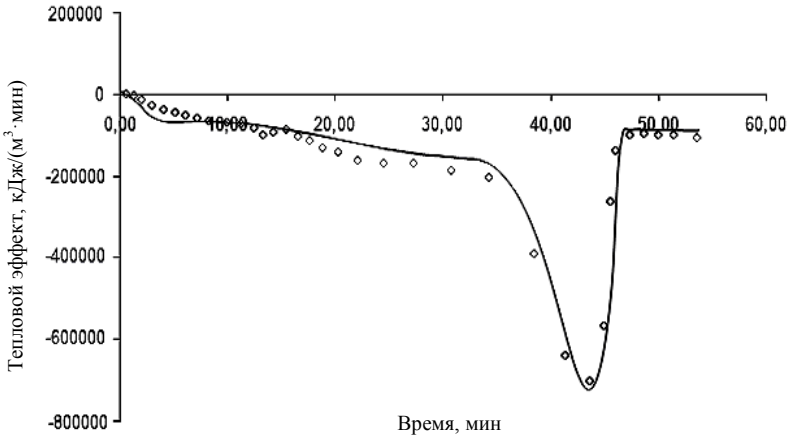



Рис.3. Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (сплошная кривая) данных по скорости теплопоглощения (тепловыделения) при нагреве сухой глиноземной шихты

что соответствует погрешности экспериментальных измерений. Поэтому кинетические уравнения с найденными значениями кинетических констант могут быть использованы для разработки математической модели этого процесса в промышленном аппарате.

**Значения тепловых эффектов, энергий активаций и логарифмов предэкспоненциальных множителей констант скоростей для минералов, присутствующих в образцах глиноземной шихты**

| Минерал | Глинозем-содержащая шихта | Минерал | Глинозем-содержащая шихта |
|---|---|---|---|
| $CaCO_3$ | | $Fe(OH)^3$ | |
| ln(Ko), [min] | 13,33 | ln(Ko), [min] | 4,72 |
| E, кДж/моль | 102,77 | E, кДж/моль | 36,16 |
| ln(Keo), [min] | 15,69 | (–H), кДж/кмоль | 10268 |
| Ee, кДж/моль | 60 | $Al_2O_3(SiO_2)^2$ | |
| (–H), кДж/кмоль | – 165734,65 | ln(Ko), [min] | |
| $MgCO_3$ | | E, кДж/моль | |
| ln(Ko), [min] | 2 | (–H), кДж/кмоль | |
| E, кДж/моль | 92,42 | $(CaO)2MgO(SiO_2)^2$ | |
| ln(Keo), [min] | 93,18 | ln(Ko), [min] | |
| Ee, кДж/моль | 187,12 | E, кДж/моль | |
| (–H), кДж/кмоль | –68642,72 | ln(Keo), [min] | |
| $Al_2O_3(SiO_2)2(H_2O)^2$ | | $(CaO)2Al_2O_3(SiO_2)$ | |
| ln(Ko), [min] | 4,89 | ln(Ko), [min] | |
| E, кДж/моль | 48,46 | E, кДж/моль | |
| (–H), кДж/кмоль | –237698 | (–H), кДж/кмоль | |
| $NaAlO_2(SiO_2)6(H_2O)^2$ | | $(CaO)4Al_2O_3Fe_2O_3$ | |
| ln(Ko), [min] | 9,86 | ln(Ko), [min] | 32,4 |
| E, кДж/моль | 20,84 | E, кДж/моль | 350,1 |
| (–H), кДж/кмоль | –66936 | (–H), кДж/кмоль | 52891 |
| $Al_2O_3(H_2O)3$ | | $Al_2O_3(SiO_2)2(H_2O)^2$ | |
| ln(Ko), [min] | 10,48 | ln(Ko), [min] | 12,8 |
| E, кДж/моль | 11,36 | E, кДж/моль | 90,12 |
| (–H), кДж/кмоль | –522 859 | (–H), кДж/кмоль | –237744 |
| $NaAlO_2(SiO_2)6(H_2O)^2$ | | | |
| ln(Ko), [min] | 2,15 | | |
| E, кДж/моль | 48,82 | | |
| (–H), кДж/кмоль | –103004 | | |

Для спекания известково-нефелиновой шихты применяют трубчатые вращающиеся печи. Поэтому модель должна содержать кроме вышеприведенных кинетических уравнений еще уравнения, описывающие движение обрабатываемого материала в печи и теплообмен между фазами и с окружающей средой [1].

## Выводы

1. На основе проведенных кинетических исследований разработаны кинетические модели химических превращений, происходящих при при спекании нефелиновой шихты в производстве глинозема.

2. Погрешность описания исследованных процессов находится в пределах погрешности экспериментальных данных.

3. Полученные кинетические модели могут быть использованы для разработки математических моделей процесса спекания в трубчатых вращающихся печах.

### ЛИТЕРАТУРА


1. *Походун А.И.* Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин: Учебное пособие / А.И.Походун, А.В.Шарков. СПбГУ ИТМО. СПб, 2006. 87 с.

2. *Сизяков В.М.* Научно-технический прогресс в производстве глинозема / В.М.Сизяков, Н.С.Шморгуненко // Цветные металлы. 1981. № 8, С.43-45.

3. *Сизяков В.М.* Повышение качества белитового шлама при комплексной переработке нефелинов / В.М.Сизяков, П.В.Яшунин, А.И.Алексеев // Цветная металлургия. 1980. № 13. С.24-26.

4. *Шариков Ю.В.* Моделирование процессов в металлургии/ Ю.В.Шариков, Н.В.Данилова, В.С.Зуев. СПГГИ. СПб, 2007. 81 с.


### REFERENCES


1. *Pochodun A.I.* Experimental methods of investigation. Measurements of thermo physical values. Saint Petersburg, 2006. 87 p.

2. *Sizyakov V.M. Shmorgunenko N.S.* Scintific and technical progress in alumina production Цветные металлы. 1981. № 8, P.43-45.

3. *Sizyakov V.M.* Quality increasing of belite mixture at complex nepheline treatment / V.M.Sizyakov, P.V.Yakushin, A.I.Alekseev // Цветная металлургия. 1980. № 13. P.24-26.

4. *Sharikov Y.V.* Modelling of the processe in metallurgy / Y.V.Sharikov, N.V.Danilova, V.Zuev. Saint Petersburg, 2007. 81 p.