

УДК 66.02

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

**И. Б. Шестаков<sup>1</sup>, Т. Ф. Богатова<sup>2</sup>, П. В. Осипов<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>1</sup> shilyas1998@gmail.com

**Аннотация.** Изучено влияние условий термической обработки исходного сырья и прокаливания образцов оксида кальция на изменение удельной поверхности и размера пор CaO, определяющих его реакционную способность. Показано, что положительное влияние на эти характеристики оксида кальция оказывают увеличение температуры в определенном диапазоне и длительности прокаливания. Выявлено, что при контактировании с воздухом происходит снижение удельной поверхности и суммарного объема пор оксида кальция.

**Ключевые слова:** оксид кальция, удельная поверхность, размер пор, прокаливание

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON CALCIUM OXIDE CHARACTERISTICS

**I. B. Shestakov<sup>1</sup>, T. F. Bogatova<sup>2</sup>, P. V. Osipov<sup>3</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Ural Federal University named after the First  
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup> shilyas1998@gmail.com

**Abstract.** Influence of conditions of thermal processing of initial raw materials and calcination of calcium oxide samples on change of specific surface and pores size of CaO, defining its reactivity, is studied. It is shown that a positive effect on these calcium oxide characteristics has an temperature rise in a certain range and calcination duration. It is revealed that the specific surface and the total volume of calcium oxide pores are reduced during contact with air.

**Keywords:** calcium oxide, specific surface, pore size, calcination

При высоких температурах (973–1173 К) частицы известняка разлагаются, что приводит к образованию частиц CaO с высокой пористостью (~50 %).

Многочисленные исследования показали, что снижение реакционной способности CaO связано с уменьшением удельной поверхности в процессе термической обработки.

Характерный график распределения объема пор (для образца CaO, полученного при прокаливании в азоте при 1123 К) показывает (рис. 1), что распределение является бимодальным с двумя максимумами [1]. Первый максимум (~250 Å) соответствует истинным порам. Второй максимум (104 Å) связан с микротрещинами.

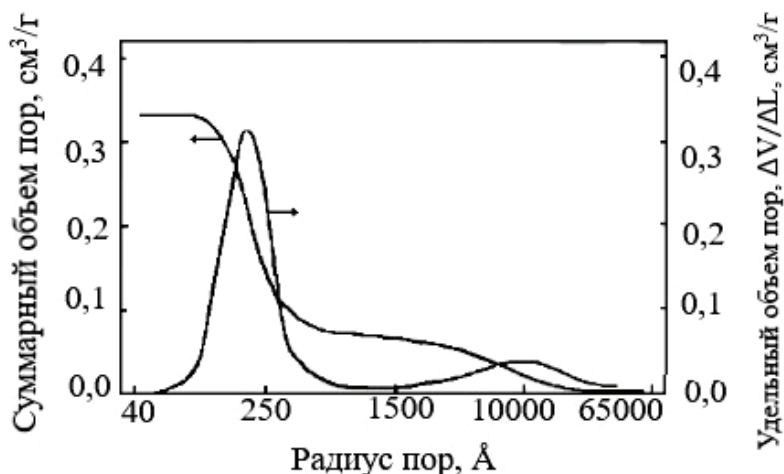


Рис. 1. Распределение объема пор для образца CaO ( $T = 1123 \text{ К}$ ,  $\text{CO}_2 = 0 \%$ ,  $D_{\text{ч}} = 0,71\text{--}1,0 \text{ мм}$ )

Только что прокаленные частицы CaO можно в идеале рассматривать как образованные небольшими сферическими зернами CaO, находящимися в точечном контакте. В этих условиях система не находится в равновесии. Приближение к равновесию требует объединения зерен за счет роста контактов между соседними зернами. Это приводит к уменьшению площади свободной поверхности. Это уменьшение может происходить из-за сжатия пор, связанного с усадкой частиц и снижением пористости [2]. Это также может происходить за счет роста пор без усадки частиц.

CaO имеет начальную удельную поверхность  $104 \text{ м}^2/\text{г}$  [2]. Известно, что удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$  частиц CaO, образующихся при

прокаливании частиц известняка размером более 1 мм, редко превышает  $35 \text{ м}^2/\text{г}$ . При прокаливании в азоте удельная поверхность и радиус пор полученных образцов CaO составили от  $34,9 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $147 \text{ \AA}$  при 973 К до  $26,6 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $184 \text{ \AA}$  при 1173 К. Это означает уменьшение  $S_{\text{уд}}$  от 66 до 74% по сравнению с ранее приведенным значением ( $104 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Очевидно, что разложение известняка и спекание зерен образовавшегося CaO происходят одновременно. Этот факт обусловлен тем, что для обжига частиц размером 1 мм требуется больше времени по сравнению с мелкими частицами ( $<10 \text{ мкм}$ ). Кроме того,  $\text{CO}_2$ , образующийся внутри частицы, при диффузии наружу ускоряет спекание зерен CaO. После завершения прокалывания спекание частицы CaO продолжается.

Изменения текстуры в процессе спекания связано с усадкой частиц известняка во время прокалывания. Эту усадку  $SR$  можно оценить по формуле Бойнтонна (Boynnton):

$$SR = 100 \cdot [1 - (1 - LI)d_L / d_C],$$

где  $LI$  — потеря массовой доли при прокаливании известняка;  $d_L$  и  $d_C$  — кажущаяся плотность известняка и кальцинированного образца соответственно.

Усадка кальцинированных образцов, оцененная согласно формуле, представленной выше, составляет 9–14%, не изменяясь при этом с температурой кальцинирования. В процессе спекания время и особые условия процесса спекания (концентрация  $\text{CO}_2$  и температура) не увеличивают усадку, наблюдаемую в конце прокалывания.

Во время спекания мелких частиц CaO (полученных прокалыванием 2 мкм частиц известняка) пористость этих частиц, как и удельная поверхность, сильно уменьшается [2]. Основываясь на этом факте, была предложена модель, объясняющая спекание частиц. Предлагаемая модель рассматривает первую стадию (induction period), в течение которой пористость практически не уменьшается, а спекание сопровождается кластеризацией зерен. В дальнейшем пористость быстро уменьшается из-за усадки. Для частиц размером около 1 мм было выдвинуто предположение, что зерна CaO спекаются, образуя «кластеры», а поры превращаются из межзеренных отверстий в «межкластерные» отверстия. Кластеры спекаются, образуя более крупные формации. Процесс происходит без усадки.

Исследование влияния условий термической обработки гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в качестве исходного материала на формирова-

ние удельной поверхности и структурных характеристик получаемого СаО показали [3], что повышение температуры от 723 до 823 К при одном и том же времени прокаливания (4 ч) сопровождается увеличением удельной поверхности продукта термического разложения гидроксида кальция от 14 до 36 м<sup>2</sup>/г; уменьшение длительности прокаливания с 4 до 1 ч при одной и той же температуре (823 К) приводит к снижению  $S_{уд}$  получаемого продукта с 36 до 25 м<sup>2</sup>/г. Прокаливание Са(ОН)<sub>2</sub> в среде азота практически не влияет на величину  $S_{уд}$ , в то время как прокаливание в вакууме позволяет получить СаО с более развитой поверхностью. Так, у СаО, полученного при разложении Са(ОН)<sub>2</sub> в вакууме при 823 К в течение 1 ч,  $S_{уд} = 85$  м<sup>2</sup>/г, что в 3,5 раза выше, чем у образца, прокаленного в токе воздуха при аналогичных температуре и длительности обработки. При этом для образцов СаО, прокаленных в вакууме,  $S_{уд}$  уменьшается с течением времени при их хранении на воздухе, при этом основное изменение происходит в первые часы (5–6 ч) их контактирования с воздухом, последующее пребывание на воздухе оказывает существенно меньшее влияние на  $S_{уд}$ . Увеличение скорости нагрева, как и выделяющийся при разложении водяной пар, оказывает отрицательное воздействие на дисперсность СаО.

#### Список источников

1. Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles / A. B. Fuertes [et al.] // Chemical Engineering Communications. 1991. Vol. 109, iss. 1. P. 73–88.
2. Borgwardt R. H. Sintering of nascent calcium oxide // Chemical Engineering Science. 1989. Vol. 44 (1). P. 53–60.
3. Влияние на удельную поверхность оксида кальция условий термической обработки / А. С. Иванова [и др.] // Неорганические материалы. Т. 34, № 4. С. 432–435.