

INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VUIA”
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ
TIMIȘOARA

CONTRIBUȚII LA ÎMBUNATĂȚIREA
TEHNOLOGIEI CARBIDULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

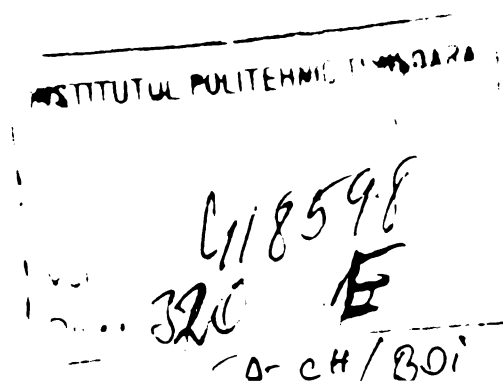
Ion Boitan

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC,

Prof. Dr. Ing. DUMITRU BECHERESCU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

1981



CAP. I. CHIMIA MODERNA

(rememorare)

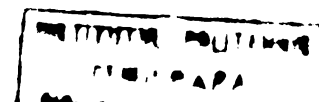
Datorăm cunoștințele noastre despre materie și energia din ea unor ilustre personalități și acelor aleși oameni ai acestei planete, cărora și în asemenea împrejurări le aducem modesta recunoștință și respectul nostru profund.

Noțiunile și reprezentările generale, alcătuite la început inductiv și mai târziu deductiv, stau la baza chimiei moderne prin teoria atomică, prin ideile referitoare la atom.

20 februarie 1773 ⁺/, dată memorabilă în istoria chimiei moderne, înscrisă de Antoine-Laurent Lavoisier în caietele sale de laborator la pagina unde și-a formulat un program de o neobișnuită clarviziune, program cu o atitudine independentă de teoria flogisticului, de schimbările interpretabile ale cunoștințelor vremii ce anunțau sfârșitul chimiei tradiționaliste. Data care avea să se situeze ca piatră de hotar între cele două "chimii" este însă 1787 - anul în care Guyton de Morveau și Lavoisier publică "Essai de nomenclature chimique" prima lucrare a chimiei moderne. De acum, în pofida unor opoziții, deloc minere, limbajul chimiei moderne se dezvoltă grație lucrărilor lui Baumé, Bergman "Traité des affinités chimiques ou attractions électives" (1773), Elliot (1782), Wenzel și Richter, Lavoisier. Se formulează astfel noțiunea că un anumit element este un corp simplu și nu unul compus. De aici prin teoria lui Dalton (1805) se deschide drumul către atom și structura lui. În 1815 își face loc ideea lui Prout, potrivit căreia,

⁺/ Data înscrisă de Lavoisier este 20 februarie 1772, dar

H. Guerlac probează că s-a greșit cu un an. Journal of the History of Medicine, vol. XII, 1957.



greutățile relative în raport cu hidrogenul, ale mai tuturor elementelor se exprimă prin numărul atomilor întregi de hidrogen, totuși această idee nu-i pe deplin acceptată, aproape 100 de ani. De partea cealaltă a chimiei, fizica avea să se revoluționeze grație lucrărilor lui Benjamin Franklin (1750), Faraday (1883), Stoney (1874) W.Crookes (1876-1879), J.Perrin și J.J. Thomson (1897) aducând dovezi experimentale revelatoare despre particulele "extrem de fine" ale electricității. Modelul atomic al lui Thomson n-a rezistat decît șapte ani dar fără el Rutherford n-ar fi putut ajunge la modelul atomic dinamic.

Dimitri Mendeleev (1834-1907) propune celebra sa, inușabila sa lucrare - clasificarea periodică a elementelor. Cei interesați află din această clasificare că o sumă de proprietăți fizico-chimice sînt determinate de numărul electronilor din straturile periferice ale elementelor. Proprietățile atomice generate de învelișul electronic ca spectrele atomice, comportarea magnetică constituie relații deschizătoare de noi drumuri. V.K.Röntgen în 1895 descoperă radiația X, Becquerel radiațiile α și β , radiații care stau la baza analizei structurii cristalinelor. Numeroase rezultate experimentale sînt adunate din cercetările efectuate asupra descărcării electrice în atmosferă gazoasă. J.J.Thomson cu "Conduction of Electricity through Gases" (1903), P.Drude (1900) și alții explică efectul termionic. Cel care s-a afirmat ca cel mai mare teoretician al efectului termionic rămîne Owen William Richardson. El stabilește variația exponențială a emisieii unui fir metalic în funcție de temperatură. Lui H.Hertz

fi datorăm cunoașterea efectului fotoelectric (1887) ca și confirmarea ideilor lui Bohr despre modelul atomic.

Modelul atomic al lui Bohr (1913) o culme a chimiei moderne, are drept principală caracteristică cuantificarea energiei, aparținând lui Max Plank (1900) și potrivit căreia în rotirea sa pe o anumită orbită electronul definește o stare energetică staționară a atomului, un nivel energetic al lui. A. Sommerfeld și R. Willson în 1915 introduc orbitele eliptice, semnul revizuirilor profunde ale structurii atomice ale lui Louis de Broglie (1924), E. Schrödinger (1925) W. Heisenberg (1925) W. Pauli (1925) și Dirac (1929). Așa dar s-a stabilit că electronii sînt repartizați într-o succesiune de nivele de energie, fiecare nivel conținînd un număr de 2, 8, 18 și 32 electroni. Electronii din pătura a doua, a treia și a patra nu se găsesc în aceeași stare de energie, starea fiecărui dintre ei se constată că trebuie să fie definită de patru numere cuantice ; principiul de excluziune precizînd că doi electroni ai unui atom nu pot avea același ansamblu de numere cuantice. Orbitele tridimensionale sînt preferate orbitelor lui Bohr (în favoarea unor regiuni orbitale nucleului) în care un electron se caracterizează prin un număr dat de cea mai mare probabilitate a poziției sale. Se ajunge astfel la principiul construcției învelișului electronic al atomilor pe baza principiului că toți electronii unui atom trebuie să difere între ei cel puțin prin unul din numerele lor cuantice. Combinînd toate valorile posibile ale numerelor cuantice obținem locurile vacante din atom pe care electronii le pot ocupa într-o ordine energetică stabilită de numerele cuantice "n" și "l", celelalte numere cuantice "m" și "s" limitează numărul electronilor de pe fiecare nivel, deter

minind totodată detaliile lor energetice. Cu toate acestea ocuparea straturilor de simbol spectroscopic Δ, L, K, N și O ca și a substraturilor de același fel, s, p, d, f și g a orbitelor și locurilor vacante nu urmează riguros ordinea energetică s, p, d, f, \dots ci o altă ce decurge din regula sumei $n+l$, exprimată grafic foarte intuitiv de H. Goldanski în schema "tablei de șah". Matematic, este totuși greu de făcut o descriere a atomului polielectronic deoarece asupra unui electron se exercită o sumedenie de atracții și respingeri.

Primele trei decenii ale secolului XX au fost suficiente ca să fie înlăturate "toate enigmele" nucleului atomic de la Bohr la Rutherford. Stim astăzi, cu referire la modelul nuclear, că protonii și neutronii, nucleonii deci, n-au existență distinctă în nucleu ci un nor al sarcinilor pozitive se răspândește pe toți nucleonii, sarcina pozitivă migrând de la un nucleon la altul, pozitronul fiind deci un nor mezonic de sarcină egală cu unitatea elementară. Contopirea nucleonilor în nucleu arată o densitate diferită de la centrul nucleului la periferia lui și sînt date care atestă că în nucleu, avem nivele discrete de energie cu tranziții energetice nucleare - deci nucleul are un model energetic stratificat în care nucleonii realizează o împachetare maximă, respectiv o formă sferică. Nivelele energetice din nucleu sînt incomparabil mai mari decît cele electronice, și aici, se folosesc aceleași numere cuantice n, l, m, s, j , succesiunea straturilor fiind diferită de cea a celor electronice.

În nucleu care conține un nucleon impar manifestă un anumit magnetism. Magnetismul nuclear creiază în-

teracțiuni cu învelișul electronic, de pe urma cărora se obțin informații despre structura elementelor.

La capătul acestei note blitz cu care s-a luminat piscurile fizicii atomice se așează câteva fraze ale lui Marx Born /10/.

"De la fizica viitorului așteptăm dezlegarea enigmei materiei anorganice. Insa rezultatele principale ale fizicii moderne depășesc cu mult limitele domeniului în care au fost stabilite".

x

x x

Este oportun de arătat câteva dintre contribuțiile unor oameni de știință români la dezvoltarea chimiei moderne ca acad.Gh.Atanasiu privind fotoelectricitatea cristalelor semiconductoare, acad.Braian Gheorghiu în același domeniu, prof. dr.Al.Cișman (1897-1967) în domeniul vâscozității magnetice și în studiul efectului Berkhausen, prof. dr.Florin Ciornăscu în fizica solidului. De asemenea cercetările de mecanică cuantică ale acad. Serban Titeica, dr.Alex.Proca în teoria mezonilor vectoriali pe care a formulat-o, Nicolae Ionescu-Pallas în teoria cuantică relativistă a particulelor de spin arbitrar și multe alte asemenea celebrități ale științei românești, ale celei mondiale.

Chimia modernă românească antecontemporană a fost definită de prestigioase figuri Petru Poni, C.Istrati,

/10/ Marx Born, Fizica Atomică, Ed.Stiințifică, Buc.1973.

Anastasio Obregia, Petru Bogdan, G. Longinescu, Neculae Costăchescu, Gh. Specu, Radu Cernătescu, Neculae Teclu și Lazăr Edeleanu - (ultimii doi au activat în afara țării). Costin D. Nenițescu, Adrian Ostrogevič, Eugen Angelescu, Ilie Matei, Baluca Ripan, Coriolan Drăgulescu, Ilie Murgulescu în sfârșit mai tinerii oameni de știință ai chimiei contemporane Cristofor Simionescu, Emilian Bratu, C. Calistru, Cerdin Liteanu, Serban Selacolu, D. Becherescu, V. Cocheci, Radu Vilceanu, Alex. Balaban și mulți alții.

x

x x

Dezvoltarea industriei chimice românești din etape construcției socialiste și făurirea societății comuniste își leagă nemijlocit însă evoluția de politica Partidului Comunist Român, de a Secretarului său general tovarășul Nicolae Ceaușescu, președintele țării.

Remarcabile contribuții la chimia macromoleculară contemporană le aduce academician Elena Ceaușescu a cărei competență științifică a fost încununată de diplome și titluri ale unor prestigioase societăți străine și românești. De asemenea în planul construcției unei școli românești de cercetare științifică, academician Elena Ceaușescu are meritul nuncii de conducător absolut către afirmarea mondială a chimiei românești.

./.

CAP. II. CARBURA DE CALCIU, CARBIDUL SI UNELE PROBLEME ACTUALE SI DE PERSPECTIVA ALE PRODUCERII LUI, CRIZA ENERGETICA SI INFLUENTA EI ASUPRA FABRICATIEI DE CARBID.

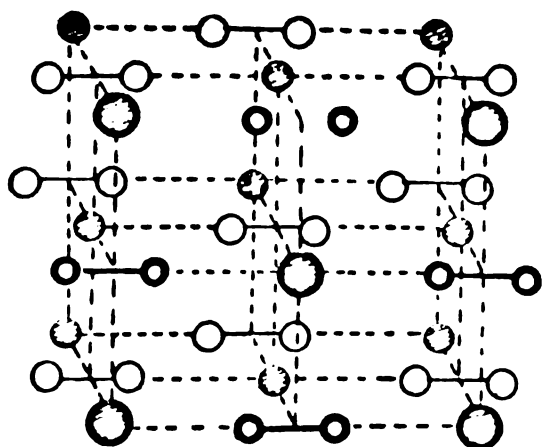
Din grupe carburilor saline - carbura de calciu este cea mai folosita si pentru aceasta ea se produce in cantitati industriale deosebit de mari.

Sintetizata pentru prima data de L. Levy, a fost analizata in 1862 de catre F. Wöhler dintr-un aliaj de zinc si calciu cu carbon. Carbidului i-au fost suficienți 33 de ani pentru a fi obtinut prima oara industrial (1895 H. Moissan). De atunci industria carburii de calciu se dezvoltă cu repoziciune odata cu progresele înregistrate in obtinerea tot mai ieftina a energiei electrice de care carbura de calciu este indisolubil conditionata. In Romania, industria carburii de calciu incepe si ramine la Tirnăveni din 1918, inițial cu o capacitate modesta de 6000 tone ce in anul 1976 sa se atinga 323.000 tone.

Pe plan mondial energia electrica impune costurile ei pretului de obtinere a carbidului ceea ce a determinat ca in deosebi in țările mari producătoare de carbid hidroenergetica sa asigure 75 % din energia electrica folosita in fabricatia lui. Din păcate, in țara noastra energia electrica, utilizata si in fabricatia carbidului, are la baza producerea ei, gazul metan si pacura, situatie care are sa se modifice insa dupa Congresul al XI-lea al P.C.R. cind sint puse in functiune importante capacitati de obtinere a energiei electrice pe baza de combustibili fosili - carbune inferior din basinalii Carpatilor meridionali. Anul 1973 marcheaza inceputul celei mai severe crize de aceasta data energetica, al carei sfirsit nu

poate fi pronosticat aici pentru viitorul îndepărtat al omenirii. Toate statele, mai ales cele industrializate sînt obligate să adopte restrîngerii importante ale producțiilor de asemenea mărfuri care înglobează la fabricația lor mari cantități de energie. În paralel, creșc preocupările pentru restructurarea de pe noile baze, a procedeelor tehnologice urmărindu-se o severă reducere a consumurilor energetice. În cadrul mai larg al acestor soluții, se înscrie și prezenta teză, teză ce-și propune valorificarea prin reciclare a unor deșeuri din fabricația de carbid cu un apreciabil conținut energetic.

II.2. Carbură de calciu se prezintă în stare pură și cristalizată în sistemul cubic (fig. II.2.1.), cristale incolore transparente cu densitatea 2,22 la 18 °C.



Reteaua carburii de calciu.

colore transparente cu densitatea 2,22 la 18 °C.

În funcție de impuritățile conținute, cristalele au aspect colorat net lucios de la albastru-petrol la cenușiu-alb.

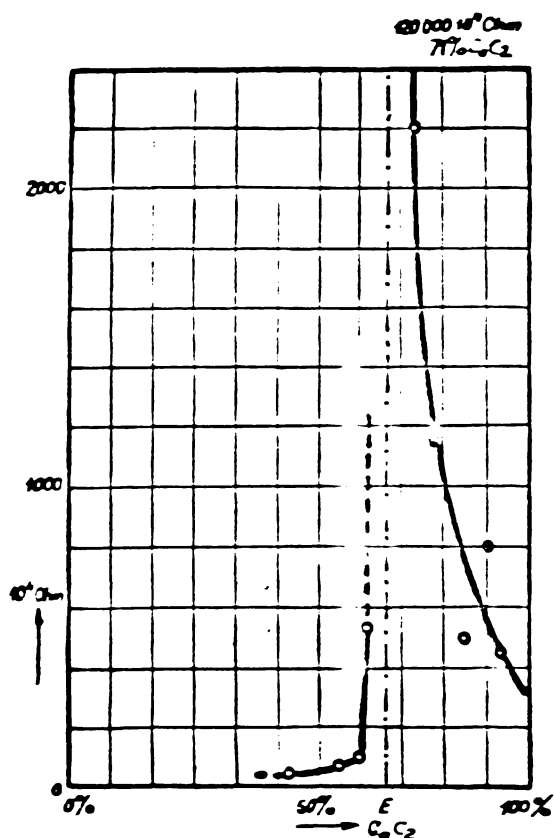
De o deosebită importanță, conductivitatea electrică a temperaturii de carbură de calciu, pentru conducerea procesului tehnologic, nu a fost încă măsurată.

Fig. II.2.1.

Studierea însă a conductivității carburii solide a arătat că aceasta depinde de structura carburii. Schlumberger /11/ a măsurat rezistența carbidului cu diferite conținuturi de CaC_2 , cuprinse între 44 și 94 %, în intervalul de temperatură 25-125°C.

/11/ Max Wildhagen - Calciumkarbid und die Karbid Industrie.

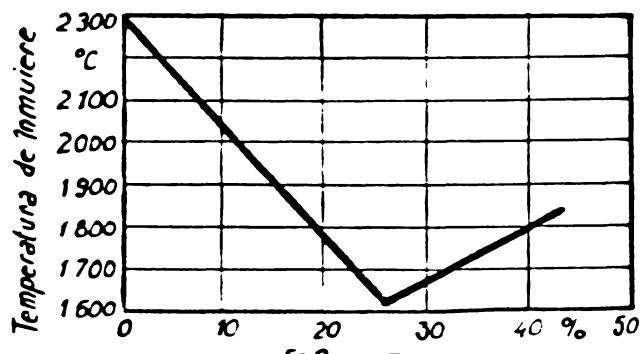
Leipzig akad.-erl. Geest und Portig, 1953, 6-10.



Rezistența electrică a carbidului în funcție de conținutul de CaC_2 , exprimată în $ohmi\ cm^2/m$.

Rezistența electrică a carbidului în funcție de conținutul în CaC_2 , exprimată în $ohmi\ cm^2/m$.

II.3. Sistemul $CaC_2 - CaO$. O.Ruff și E.Fürster au ridicat variația temperaturii de înmuiere ale amestecurilor de CaC_2 și CaO . La aproximativ $1634\ ^\circ C$ există un eutectic care corespunde unui conținut în CaO de 28,5 %.(Fig. II.2.3.) Chr.Aal a construit diagrame de topire a carburii de calciu care pe lângă CaO conține și maximum 2 % alte impurități. Din



Temperaturile de înmuiere ale amestecurilor de CaC_2 și CaO .

Carbura eutectică are o rezistență infinită. În cazul carbidului de 94 % rezistența este de $600 \cdot 10^4$ ohmi la $50\ ^\circ C$ și de $400 \cdot 10^4$ ohmi la $125\ ^\circ C$. Rezistența la trecerea curentului nu-i aceeași pe diferitele direcții de măsurare a ei. Aceasta explică faptul că rezistența electrică depinde de structura cristalelor și de poziția acestora. Conținutul în carbură de

arizeze conductivitatea și anume,

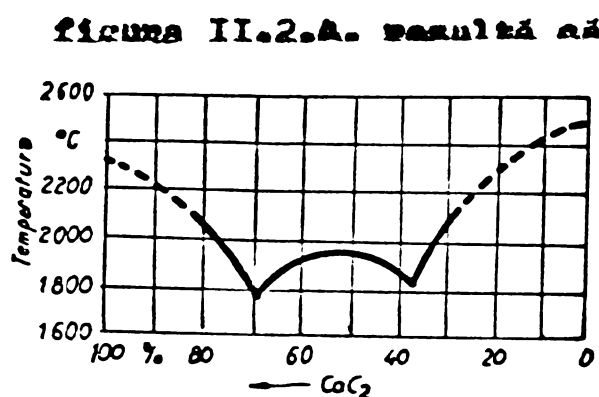


Diagrama de topire a amestecurilor CaC_2 și CaO .

Fig. II.2.4.

figura II.2.A. rezultă că sînt trei puncte critice și anume : două minime la 1750 și 1800°C care corespund la 68 % și respectiv 35 % CaC_2 , și un maximum la 1980 °C (52,6 % carbură de calciu). Prin extrapolarea curbei lui Aal se obține pentru carbura de calciu pură

un punct de topire de 2300 °C, iar pentru CaO pur 2500 °C.

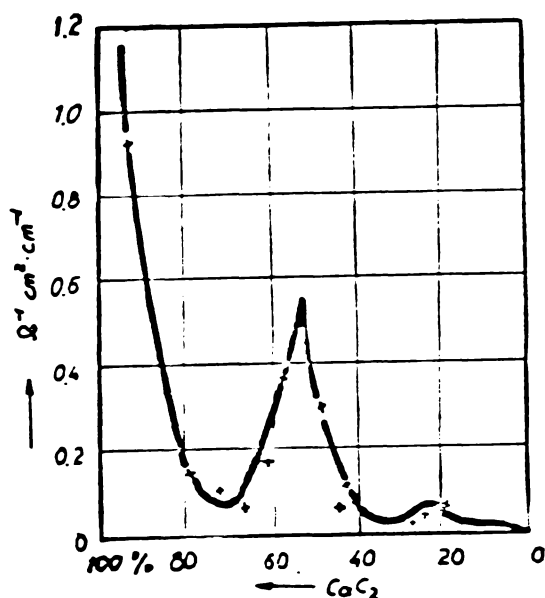
Conductivitatea amestecurilor $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$ crește odată cu temperatura după o variație liniară, corespunzător relației :

$$K_t = K_0 (1 + \alpha t)$$

Conductivitatea K a diferitelor amestecuri de $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$ în funcție de temperatură. ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$)

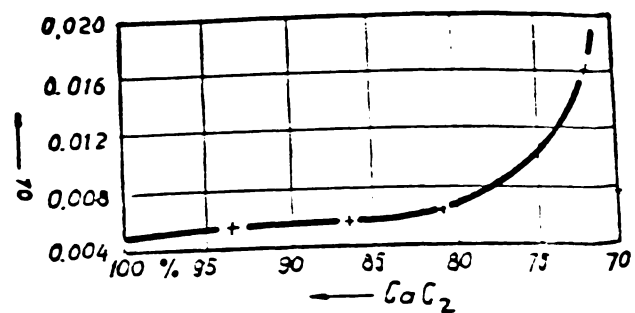
% CaC_2	93,64	86,20	80,47	71,80	52,10	38,70	18,90
K_0	0,78	0,32	0,104	0,043	0,24	0,0042	0,00040
K_{25}	0,88	0,37	0,120	0,062	0,27	0,0058	0,00053
K_{50}	0,90	0,41	0,135	0,078	0,30	0,0072	-
K_{100}	1,17	0,50	0,168	0,115	0,36	0,0105	-
K_{150}	1,38	0,59	0,200	0,151	0,41	0,0135	0,00114
	0,0051	0,0056	0,0062	0,0167	0,0050	0,0140	0,0123

În figura II.2.5. este arătată conductivitatea electrică la sistemul $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$, la temperatura de 20 °C.



Conductivitatea electrică la sistemul $\text{CaC}_2 - \text{CaO}$, la temperatura de 20°C .

Fig. II.2.5.



Dependența coeficientului alfa a conductivității electrice de conținutul de calciu.

Fig. II.2.6.

Iar în figura II.2.6. este arătată dependența coeficientului de temperatură alfa a conductivității electrice de conținutul în carbură de calciu.

II.4. Comportarea chimică a carburii de calciu. Car-

bura de calciu este în genere deosebit de reactivă în contact cu alte combinații chimice. Din rîndul acestora reactivitatea carburii de calciu față de apă prezintă un deosebit interes practic prin acetilena pusă în libertate. Această reacție a fost mult studiată și sînt informații tehnice complete care o atestă în principal și în rest :

a) Hidrogenul uscat reacționează cu carbura de calciu dar numai la temperaturi mai mari de 2270°C cu formare de acetilenă. Calciul eliberat se volatilizează la această temperatură.

b) Oxigenul uscat reacționează la temperaturi înalte formînd carbonat de calciu din carbură de calciu.

c) Azotul reacționează la cald cu carbura de calciu formînd cianamida de calciu.

d) Clorul uscat reacționează la cald cu carbura de calciu formînd clorură de calciu și carbon.

e) Sulfur vaporizînd se formează cu carbura de calciu sulfură de calciu și sulfură de carbon (temp. 250 °C).

f) Amoniacul la 500-600 °C trecut peste carbid disociază în elementele componente. La 650 °C se formează cianamidă de calciu și cianură de amoniu.



g) Fosforul reacționează cu carbura de calciu formînd Ca_3P_2 .

h) Arsenul reacționează de asemenea cu carbura de calciu formînd Ca_3As_2 .

i) Acidul clorhidric umed reacționează energic cu carbura de calciu, cel uscat numai la temperaturi ridicate.

j) Fluorurile metalelor alcaline reacționează la temperaturi înalte cu carbura de calciu formînd carburile metalelor alcaline.

k) Oxizii metalelor plumb, staniu, zinc, fier, mangan, nichel, cobalt, crom, molibden și vanadiu pot fi aliați cu carbura de calciu.

l) Oxidul de aluminiu este redus la aluminiu metalic și prin încălzire înaintată se formează carbura de aluminiu.

II.5. Reacția cu apa a carburii de calciu. Considerată ca cea mai interesantă dintre combinațiile carburii și evident cea mai studiată dintre acestea, reacția cu apa se exprimă prin :



Aceasta cu condiția ca apa să se găsească față de carbura de calciu în exces. Contrar mai are loc reacția :



Dacă însă carburii de calciu incandescente i se adaugă apă se formează acetilena, care parțial se descompune în hidrogen și carbon.

Pentru fiecare gram de carbură de calciu la reacția sa cu apă se degajă 414,6 calorii, în timp ce pentru produsul carbid căldura degajată reprezintă 400 calorii/gram.

Cantitatea de acetilenă rezultată dintr-un kilogram de carbid din aceeași reacție este de 406,25 g ceea ce corespunde la 0° și 760 mm Hg unui volum de 346,8 litri. Din carbid, conținutul în acetilenă degajat depinde de conținutul său de carbură de calciu astfel pentru un carbid cu :

	CaC_2	CaO	MgO	P_2O_3	SiO_2	S	C
%	85,5	8,2	0,4	0,2	3,2	0,3	2,2

conținutul în acetilenă este de 326 l/kg la 0° și 760 mm Hg.

Combinațiile calciului cu sulful și fosforul conținut în carbid, la reacția saestua cu apă formează hidrogen sulfurat și hidrogen fosferat - acetilena obținută fiind impurificată cu aceste două combinații gazoase.

Căldurile de formare în cazul reacției cu apă ale carburii de calciu /12/ precum și cu unii hidroacizi, exprimate în cal/g.mol.



/12/ Fabricarea carburii de calciu, L.A. Cuznetsov, Editura Tehnică, Moscova 1954, pg. 16.

Căldurile de formare ale CaO , CaS și CaCl_2 din elemente sînt egale cu 152.100, 111.200 și respectiv 10.100 cal/g.mol.

II.6. Acetilena. Gas incolor slab airesitor. Un m^3 de acetilenă la 0° și 760 mm Hg, cîntărește 1,18 kg. La $-83,6^\circ\text{C}$ și 760 mm Hg acetilena se lichafiază încorporînd într-un litru de lichid 382,5 litri acetilenă gaseasă. Temperatura critică $35,5^\circ\text{C}$ iar presiunea critică 61,65 atm. Greutatea moleculară 26,026, volum molar față de oxigen 0,8132, densitate față de aer 0,9056, densitate față de oxigen 0,8193, greutate specifică la 0° și 760 mm Hg $1,1791 \text{ kg/m}^3$, capacitate calorică moleculară la 18°C în cal/g.mol. $C_p = 10,43$, $C_v = 8,38$. Capacitate calorică specifică la 18°C în cal./g $C_p = 0,401$ și $C_v = 0,3208$.

Acetilena este solubilă în apă, alcool și foarte ușor în acetona (1 litru de acetona dizolvă 25 litri acetilenă, la 1 atm dizolvă 345 litri acetilenă). Arderea acetilenei în aer dezvoltă o temperatură de $1900 - 2350^\circ\text{C}$, în oxigen depășește 3000°C . La arderea completă a unui volum de acetilenă sînt necesare 2,5 volume oxigen sau 12,5 volume aer se obțin astfel două volume de bixid de carbon și un volum vapori de apă conform :



Acetilena dizolvată în acetona nu face explozie astfel este foarte ușor explozivă la presiuni mai mari de atm. Limitele de explozie a acetilenei în aer în amestec cu alte gaze sînt prezentate în tabelul următor.

Concentrația în % volum a gazului exploziv în limite de explozie în aer. +/	Natura gazului exploziv conf. lui I.A.Cuznețov, /12/
2,1 - 5,0	Vapori de benzină
2,8 - 6,8	Vapori de benzen
4,2 - 9,5	Etan
4,0 - 14,0	Etilenă
6,2 - 11,0	Metan
3,5 - 52,3	Acetilenă
9,5 - 65	Hidrogen

In condițiile de viitor, ale restringerii exploatării săcămintelor de țiței și gaz metan, ale utilizării tot mai largi a energiei nucleare, acetilena din carbid va deveni principala materie primă a platformelor chimice azi prelucrate de țiței sau gaz metan. In mod deosebit pentru țara noastră care deține mari săcăminte de carbonat de calciu, deci cea mai accesibilă și mai răspândită combinație a carbonului, calcarul va înlocui țițeiul și gazul metan în sintezele chimiei organice atât prin carbura de calciu ce se poate obține oit și prin oxidul de carbon rezultat la aceeași producție a carbidului. Nu de o mai mică importanță poate fi CO_2 - rezultat din descompunerea calcarului pentru sintezele organice.

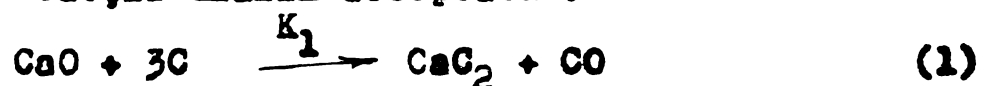
+/ Cu oxigenul acetilena formează amestecuri explozibile în limite 2,8 - 93 % acetilenă.

II.7. Cinetica formării carburii de calciu.

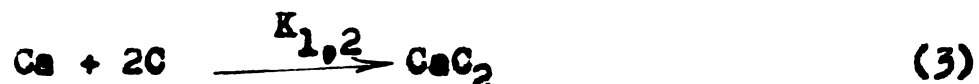
Corespunzător cercetărilor efectuate de către Peter Hellmold și Uwe Viehmeier /13/ au putut fi precizate treptele cinetice ale formării carburii de calciu în condițiile reale ale fabricilor de carbid adică în prezența oxizilor străini.

a) Pentru aceasta au fost adoptate următoarele premise :

Reacția unanim acceptată :



Se desfășoară potrivit următorului mecanism :



În timp ce descompunerea carburii formate urmează :



Pentru descrierea diferențială a acestor relații se admite :

- Toate transformările de la 2 la 4 decurg în fază omogenă - simplificare absolut necesară deoarece altfel ar fi fost cazul să se cunoască modificările suferite în timp de suprafața particulelor solide.

- Reacțiile decurg în condiții izoterme .

- Carburii de calciu se formează potrivit reacțiilor 2 și 3.

/13/ Tehnica Chimică, anul 28, martie 1976, pg.129-192,

EVP.5, Mark VEB-Leipzig-R.D.G.
Hans-Heinz, Peter Hellmold, Christian Geilhufe și Hans Jürgen Stendtl "Influența oxizilor metalici asupra formării carburii de calciu" (limba germană).

- Viteza de formare a carburii de calciu este dată numai de reacția 2.

- Calciul rezultat conform reacției 4 se evaporă instantaneu și total, deci nu mai poate reforma oxidul de calciu după ecuația :



Aceste ipoteze evident îndepărtează descrierea teoretică a cineticii față de desfășurarea ei practică, reală și complexă (suficient să arătăm rolul hotărâtor jucat de fenomenele de suprafață ale fazei solide) dar o menținem în limita valabilității concluziilor la care se va ajunge.

Concentrațiile reactanților ca și a produsului rezultat se modifică în timp după ecuațiile diferențiale :

$$\frac{dn_{\text{CaO}}}{dt} = - K_1 n_{\text{CaO}} n_{\text{C}} \quad (6)$$

$$\frac{dn_{\text{C}}}{dt} = - 3K_1 n_{\text{CaO}} n_{\text{C}} + 2K_3 n_{\text{CaC}_2} \quad (7)$$

$$\frac{dn_{\text{C}_2\text{Ca}}}{dt} = K_1 n_{\text{CaO}} n_{\text{C}} - K_3 n_{\text{CaC}_2} \quad (8)$$

b) Considerații ale eterogenității amestecului de reacție.

Ecuațiile 6,7 și 8 se confirmă și-a cazului eterogenității mediului de reacție și se au în vedere procesele de difuziune și cel de evaporare în primul rând. Difuziunea, în premisa că în timp concentrația reactanților rămâne constantă, se exprimă prin legea lui Fick-Hagen-Witbeysche :

$$\frac{dn_{\text{CaC}_2}}{dt} = - D q \frac{\Delta c \text{ Diff}}{r} \quad (9)$$

418598
320
TA-CH/Boi

unde :

Δc Diff - gradientul de concentrație
 D - coef. de difuziune
 q
 δ - suprafața de contact între reactanți.

Din expresiei $- D \frac{\Delta c \text{ Diff}}{\delta}$ notația K_D' avem:

$$\frac{dn_{CaC_2}}{dt} = - K_D' \quad (10)$$

K_D' - constanta complexă de difuziune

Admițind că toate particulele reactanților au aceeași suprafață atunci :

$$q \sim Z_{CaO} \cdot Z_C \quad (11)$$

unde :

Z - numărul particulelor,

- deci se poate scrie :

$$q = n_{CaO} \cdot n_C \quad (12)$$

$$\frac{dn_{CaC_2}}{dt} = - K_D' n_{CaO} \cdot n_C \quad (13)$$

ceea ce înseamnă că modificarea numărului de moli de CaC_2 într-un timp infinitesimal este dată de coeficientul complex de difuziune înmulțit cu numărul molilor de calciu și al celor de carbon.

În măsura formării CaC_2 se desfășoară la echilibru și reacția de descompunere a CaC_2 conform reacției 4. Datorită evaporării se produc pierderi de calciu din sistem. Admițind că se produce în același timp și condensarea calciului evaporat - atunci echilibrul de greutate între calciul evaporat și cel condensat se menține.

Se poate scrie :

$$\frac{dn_{CaO}}{dt} = - K_D' n_{CaO} n_C \quad (14)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = - 3K_D' n_{CaO} n_C + 2K_3 n_{CaC_2} \quad (15)$$

$$\frac{dn_{CaC_2}}{dt} = K_D' n_{CaO} n_C - K_3 n_{CaC_2} \quad (16)$$

deci relații analoge procesului de formare, unde K_3 este constanta de descompunere în acest caz.

Pentru confirmarea ecuațiilor de formare ca și a celor de descompunere s-au făcut măsurători ale constantelor de viteză K_1 și K_3 pentru diferite amestecuri de reactanți și anume : reactanți puri, reactanți cu 10 % oxizi metalici străini ; la temperatura de 2000 °C obținându-se :

Tabel II.7.1.

Anestec	$K_1 \cdot 10^{-3}$ în $mol^{-1} s^{-1}$	$K_3 \cdot 10^{-4}$ în s^{-1}
CaO + C	6,82	2,04
CaO + C + MgO	5,91	1,58
CaO + C + Al ₂ O ₃	5,20	2,83
CaO + C + Fe ₂ O ₃	4,38	2,75
CaO + C + SiO ₂	9,06	2,37

De asemenea au fost măsurate randamentele de formare ale CaC₂ în funcție de variația temperaturii, rezultând :

./.

Tabel II.7.2.

Temperatura în °C	$K_1 \cdot 10^{-3}$ în $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$K_3 \cdot 10^{-4}$ în s^{-1}
1600	0,05	-
1800	1,10	-
1900	2,20	0,37
2000	5,05	0,88
2100	6,30	1,25
2200	6,71	1,73

În figura 1 sînt date valorile dependenței de temperatură a randamentului de formare a CaC_2 .

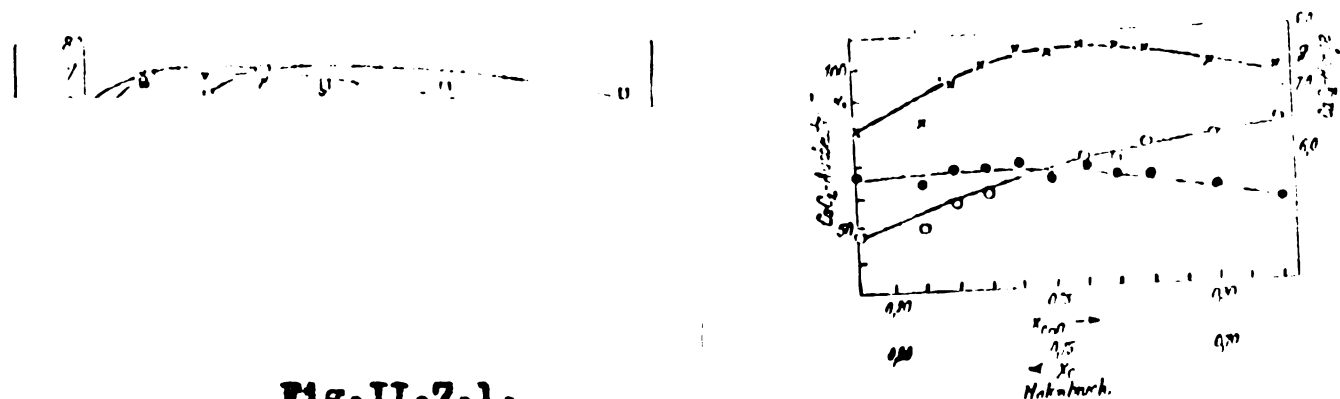


Fig.II.7.1.

Evident că în domeniul temperaturilor 1600-1900 °C constanta K_4 este mai exact determinată, cu o mai mare precizie, în timp ce pentru K_3 această precizie se obține mai sus de 1900 °C.

c) Raportul molar $\text{CaO} : \text{C}$ și dependența formării carburii de calciu de acest raport.

Cercetările efectuate de Peter Hellmold /14/ și colaboratorii sînt reprezentate în figura 2 și care demonstrează-

/14/ Peter Hellmold, Editura Germană pentru materiale de bază, anul 28, martie 1976, Mark VEB-Leipzig, 129-192.

ză că în jurul raportului stoichiometric se formează cea mai mare cantitate de carbură. Influența negativă este mai mare atunci când în reacție predomină cărbunele decât varul.

Tabelul II.7.3.

Dependența constantelor vitezelor de reacție de fracția molară CaO : C și temperatura 2000 °C.

Raport molar	Fracție molară X_{CaO}	Constante de viteză		Cantitatea amestecului în g.
		K_1 mol ⁻¹ s ⁻¹	K_3 s ⁻¹	
1 : 2,7	0,27	8,98	0,67	20
1 : 3,0	0,20	6,82	2,04	16
1 : 3,1	0,25	5,05	0,88	20
1 : 3,3	0,23	3,64	0,28	20

Concluzie :

1. Formarea carburii de calciu se desfășoară după un mecanism în două trepte (reacțiile 2 și 3) în timp ce descompunerea se desfășoară conform reacției 4.

2. Constantele de viteză sînt dependente în mod diferit de adăusul de oxizi străini, anume : reacția de formare este influențată negativ.

3. Energiile de activare sînt și ele influențate de adăusul de oxizi străini și anume sînt mai mici pentru amestecurile cu oxizi decât la reactanții puri - conform tabelului II.7.4.

./.

Tabel II.7.4.

Energiile de activare pentru formarea și
descompunerea carburii de calciu în Kcal/mol.

Raportul molar	Formarea carburii de calciu		Descompunerea carburii de calciu	
	Compenți tehnici	Compenți puri	Compenți tehnici	Compenți puri
1 : 2,7	57,0	62,1	43,8	46,2
1 : 3,0	71,5	77,5	42,6	60,4
1 : 3,3	61,3	60,4	55,4	54,3

4. Raportul molar CaO : C în jurul valorii sale
stoichiometrice asigură formarea cea mai cantitativă a carbu-
rii de calciu. Excesul de cărbune este mai dăunător formării
carburii decât cel de var.

II.8. Influenta oxizilor metalici asupra formă-
rii carburii de calciu. Cercetările efectuate de Emens și
colaboratorii /15/ au permis ridicarea diagramelor din fig.
II.8.1. unde randamentul de formare al carburii de calciu
crește în funcție de creșterea temperaturii de la 1600 °C
la 2000 °C. Oxizii metalici conținuți în amestec conferă,
după natura lor, randamente diferite, astfel, oxizii de fier
și bioxid de siliciu (până la 10 %) întirzie formarea carbu-

/15/ Chemische Technik - R.D.G. nr.2, Febr.76 pg.92-94

Emens H, Hellmold P, Geithufe C, Stendte H J.

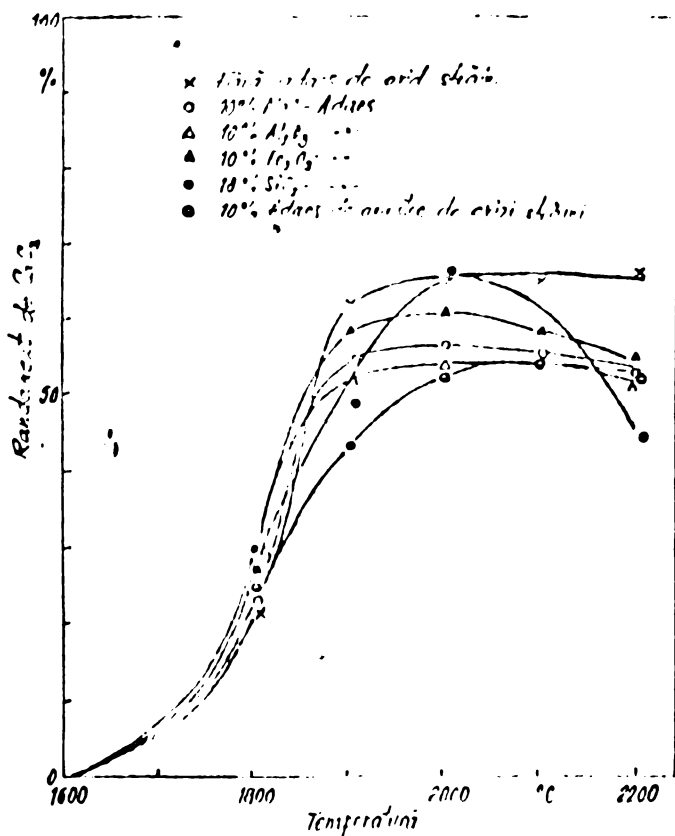


Fig.1. Dependenta de temperatură a randamentelor de CaO la adăuguri de diferiți oxizi metalici.

Fig.II.8.1.

ler la temperaturi ridicate. Aceiași cercetători și-au extins investigațiile asupra vaporizării diferiților oxizi din mediul de reacție al formării carburii de calciu obținându-se rezultatele prezentate în fig. II.8.2. Magneziul în primul rând și apoi aluminiul se pierd din mediul de reacție înaintea fierului și a siliciului. Din această cauză influența globală, datorată acestor adăsurii de oxizi metalici, arată o mai importantă descreștere a randamentelor de formare a carburii de calciu pentru amestecurile cu oxizi de fier și ai ocelora cu bioxid de siliciu. Compartarea a fost studiată la probe în care a fost prezen-

rii de calciu într-o măsură mai mică decât oxizii de magneziu, oxizii de aluminiu. Toți oxizii adăugați micșorează considerabil, față de referință, (reactanți puri) randamentul de formare. Toți oxizii dar în mod deosebit bioxidul de siliciu favorizează descompunerea carburii formate, la temperaturi mai mari de 2000 °C, existind posibilitatea îndepărtării din amestecul de reacție al acestor oxizi prin vaporizarea

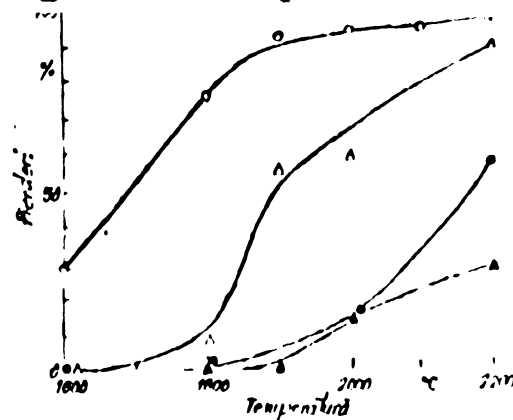


Fig 2 Dependenta de temperatura pierderilor de metal în absența și a vaporizării de oxid și în
 ○ Mg - pierdere
 △ Al - pierdere
 ● Si - pierdere

Fig.II.8.2.

un singur oxid străin în mediu de reacție și, în acest caz, rezultatele sînt cuprinse în diagramele din fig. II.8.2. dar și în cazul în care în mediul de reacție sînt prezenți toți acești

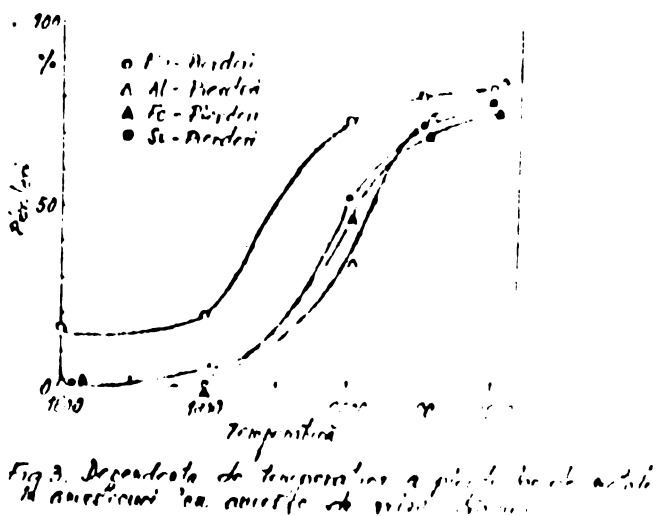


Fig.II.8.3.

patru oxizi : MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 și SiO_2 - rezultatele fiind arătate de fig. II.8.3. Se menționează influența reciprocă exercitată de toți ceilalți oxizi față de unul singur, considerat, influență de pe urma căreia se poate afirma că formarea carburii de siliciu este mai puțin cantitativă în ames-

tecurile de reacție în care sînt prezenți toți oxizii, decât în acelaș amestec de reacție cu un singur component străin - bioxidul de siliciu. Explicația constă în formarea componentelor de tip fierosilicic ($FeSi$, $FeSi_2$) evidențiate röntgenografic /15/. Randalamentul de formare a carburii de calciu trebuie privit nu numai în relație cu prezența oxizilor metalici străini dar și în dependență de descompunerea carburii formate în funcție de creșterea temperaturii de la 1600 °C la 2200 °C. A fost ridicată diagrama din fig.II.8.4. care explică stit influența oxizilor străini cît și a temperaturii asupra valorii randamentelor de formare a carburii de calciu.

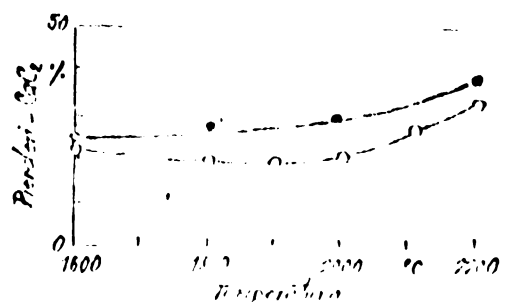


Fig. 4. Dependenta de temperatură a pierderii de greutate a unei bucăți de fier în amestecuri cu oxid de siliciu și oxid de fier.

Observații :

a) Cercetările efectuate de către Emens H. și colaboratorii aduc dovezi incontestabile ale influenței oxizilor

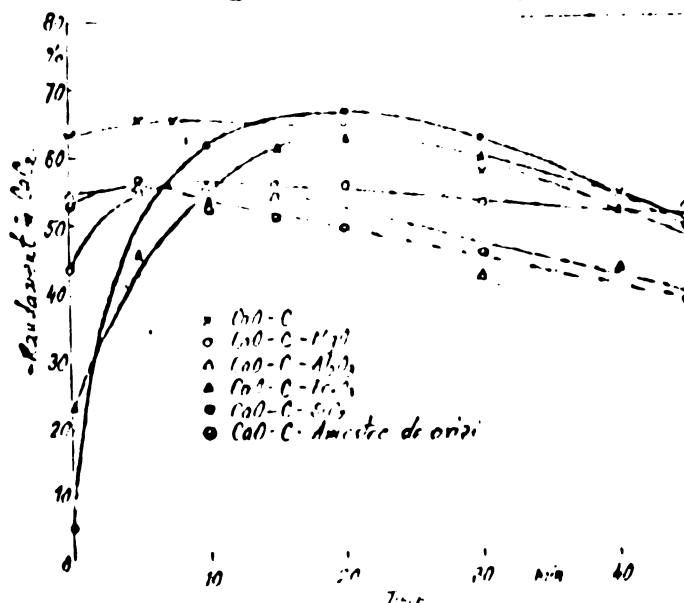
străini asupra randamentelor de formare a carburii de calciu. Cu toate acestea, neraportarea reacțiilor la timpul necesar desăvârșirii lor obligă la observația, potrivit căreia, randamentele de formare sînt dependente și de viteză cu care se atinge temperatura de regim și de timpul de retenție al reactanților la această temperatură.

b) Temperatura maximă admisibilă pentru componentele de reacție folosite în producția curentă a carburii trebuie să se mențină în jurul a 2000 °C iar în cuptoarele electrice utilizate trebuie să fie de mare putere, superioară la 40 MVA - respectiv viteză mare de atingere a temperaturii de regim.

Concluzii :

a) Dintre oxizii metalici care influențează negativ formarea carburii de calciu trebuie considerate SiO_2 și Fe_2O_3 care, după cum rezultă din cercetările lui Hans-Heinz și Peter Helmold /16/ întîrzie creșterea randamentelor de formare a carburii de calciu față de oxizii de aluminiu (Al_2O_3) și cei de magneziu (MgO).

b) Influența negativă pentru un anumit timp de reacție (10 minute) descrește de la SiO_2 la Fe_2O_3 și mai departe la MgO și Al_2O_3 conform diagramei din fig.II.8.5.



/16/ Chemische Techn
și colaborator
de calciu".

l Hans-Heinz
carburii

Fig. 1. Randamentele de CaC_2 în funcție de timp.
Nu s-a luat în considerare raportul general
de reacție și CaC_2 produs în funcție de compoziția și
de temperatura reactanților.

II.9. Influenta oxizilor metalici asupra formării carburii de calciu și dependenta acesteia de timpul de reacție.

In cercetările efectuate /17/ se făcea remarcă că nerespectarea influenței oxizilor străini din masa de reacție la timpul de formare a carburii de calciu se poate constitui într-o însemnată rezervă față de concluziile la care s-a ajuns. Din această cauză aceiași cercetători completează studiile lor cu rezultatele din tabelul II.9.1.

Tabelul II.9.1.

Calciu legat carbidic în funcție de timpul de menținere în reacție, în %.

Amestecul considerat	Timp de reacție în minute		
	1	20	30
CaO-C	93,3	95,8	94,9
CaO-C-MgO	64,2	96,5	93,6
CaO-C-Al ₂ O ₃	34,5	98,2	99,0
CaO-C-Fe ₂ O ₃	27,7	97,1	-
CaO-C-SiO ₂	5,7	94,1	96,0

Aceste randamente trebuie interpretate în direcția legătură cu pierderile de calciu din sistemul de reacție. Pentru aceasta apelând la datele conținute în fig.II.9.1.ajungem la următoarea reprezentare grafică :

1
/17/ Chemische Technik HDG nr.2 martie 76 pg. 94-95

Emans H.H., Hellmold P., Geilhufer G. și Stendtl H.H.

"Influența oxizilor metalici asupra formării carburii de calciu" partea II.a.

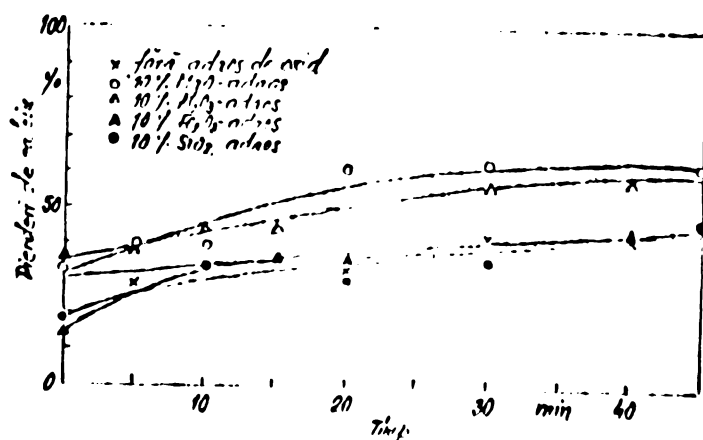


Fig. 2. Pierdere de calciu în funcție de timp.

Fig. II.9.1.

După temperatura de 2000 °C SiO₂ și Fe₂O₃ împiedică pierderile de calciu prin vaporizare. Până la această temperatură are loc reducerea cantitativă a oxizului de calciu cu carbon.- Continuarea încălzirii, prin menținerea

în sens de reacție a carburii formate duce la descompunerea ei și vaporizarea calciului. Vaporizarea este influențată negativ de prezența SiO₂ și a Fe₂O₃ care fixează calciul ca 2CaO.SiO₂ sau în evidență röntgenografic.

Concluzii :

a) Oxizii de siliciu și fier prin întârzierea reacției de formare a carburii determină timp de retenție mai mari în mediul de reacție și prin aceste consumuri specifice energetice mai mari.

b) Oxizii de magneziu și aluminiu prin pierderile de calciu pe care le favorizează la temperaturi mai mari de 2000 °C ^{*/} determină reducerea randamentelor de formare a carburii de calciu într-o măsură mai importantă decât reușește să o facă oxizii de siliciu și fier.

^{*/} Calciul se vaporizează la 2275 °C

II.10. Tendințe în tehnologia carburului

II.10.1. Modelarea procesului de fabricație a carburului compertă în general desfășurarea unor acțiuni conștiente în scopul menținerii echilibrului între parametrii ardători și cei perturbatori. O vastă literatură tehnică a consemnat rezultatele, le-a interpretat, în decursul a zecilor de ani de fabricație, fără a se fi epuizat interesul tehnologicilor pentru modelarea funcțională a unuia dintre dificilele producții, aceea a carburului.

Sbucimată de evenimente științifice și economice ⁺/ fabricația carburului a părut unor deținători de capitaluri o iminentă investiție falimentară, determinându-i la reprofilări din mers pe fabricații înradite cum ar fi fereli-ajele, iar pe alții, mai temători, influențându-i în a abandona total echipamentele fabricației.

Studiile de marketing /18/ ilustrează efectul acestor convulsii economice asupra fabricațiilor de carburid. Ele dau, totodată posibilitatea de a aprecia politica economică a rezistențelor, a aceluia care găsesc rezerve economice în perfecționarea tehnologică a unei fabricații "vechi".

+/ Obținerea acetilenei prin oxidare parțială a gazului metan și începând din 1973 declanșarea crizei energetice au restrâns capacitățile de producție.

/18/ K.Feldmann - Carburid și acetilena în lămina modificării structurii economiei energiei - Chem.Ing.Technik 41 (1969) 4, 199-204.

II.10.2. După descoperirea carburii de calciu de F.Davy și sintetizată de către Wöhler în anul 1863, Hersult /19/ construiește primul cuptor (construcție mult asemănătoare cu cea a pilotului din fig. II.10.2.1., folosit în experimentările conținute în lucrare), în anii 1887-1889, au urmat o cascadă de construcții de cupteare electrice, care mai de care mai perfecționat - cuptorul bloc Willson - Canada, Bullier - Elveția, Brandley și Harry - SUA și Rothman - Germania /20/. Anul 1897 consemnează folosirea unui curent trifazat - cuptorul lui Bertoens /21/ ca în 1904 Helfenstein să construiască cel mai mare cuptor electric cu o putere de 7,0 MW. Acest cuptor este instalat în 1918 și la Tîrnăveni unde în două exemplare continuă să existe pînă astăzi. Apoi Krans și Söderberg au introdus electrodul continuu ceea ce a făcut posibilă creșterea puterii cuptearelor la 40 și 60 MW.

II.10.3. Reactivitatea materialelor a format obiectul studiilor întreprinse de foarte mulți cercetători, din rîndul lor îi menționăm pe Naohika Tarikai /22/ Yoshio Yamanaka /23/

/19/,/20/,/21/ Journal de four électrique nr.5/1968, 121-124 ;
nr.1/1964, 19-22 ; nr.4/1965, 107-111; nr.5/1965, 145-181 ;
nr.6/1965, 179-181.

/22/ Naohika Tarikai (Natl.Univ.Tokohama) Influence of iron oxide, aluminium oxide, silicon dioxide and potassium hydroxide in the formation of calcium carbide, Neury Kyokaischi, 43 (7), 563 (1964)

/23/ Yoshio Yamanaka : Measurements on the density of the binary system CaO-CaC₂, Denki Kagaku, 28 (8), 378-81.1960.

pe W.J.Theoburu /24/ și G.Vinek /25/ pentru studiile lor privitoare la chimia fizică a carburii de calciu, pe J.Cuthbert /26/ Marienbach /27/, R.F.Voitovich /28/ și G.Geiseler /29/ pentru lucrările lor în domeniul topiturii de carbură de calciu, a reducerii acestora. Aplicarea cercetărilor efectuate în acest important domeniu al industriei chimice au condus la multe și continue perfecționări tehnologice și de utilaj.

II.10.4. Pornindu-se de la reactivitatea materiilor prișe, de la studiul fizico-chimic al caracterizării acestora și dependent de ele a produsului finit, s-au operat importante modificări ale reactoarelor cuptearelor electrice cu

/24/ W.J.Theoburu, L.K.Pidgen, (Univ.Toronto) Analysis differential thermal of calcium carbide formation. Can.Met. Quant., 4(3), 205-17-1965.

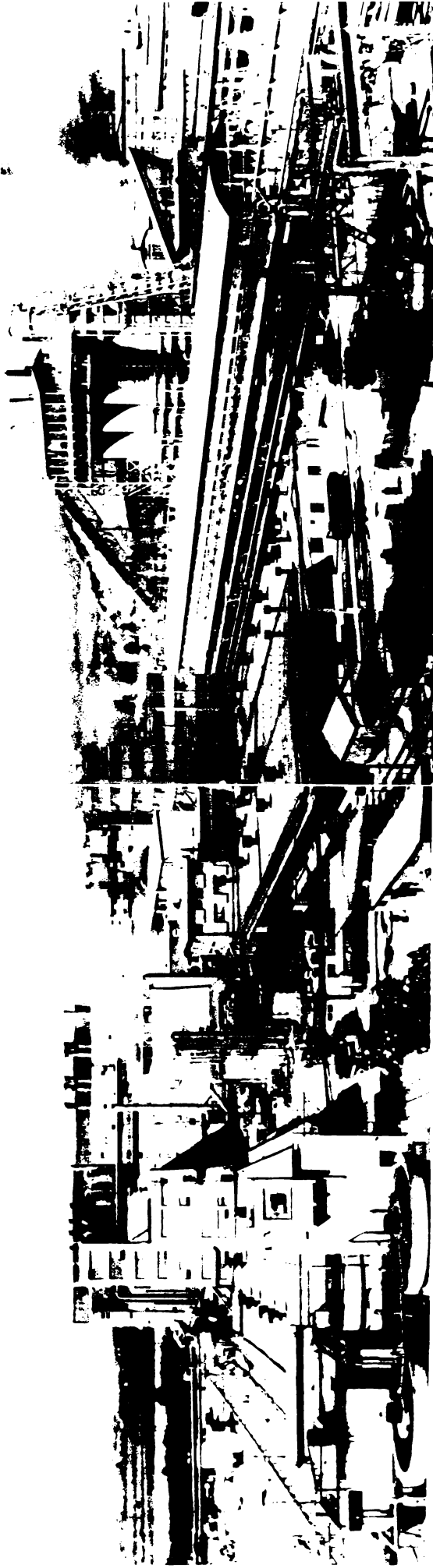
/25/ G.Vinek, A.Heckel, H.Nowotny (Univ.Viena) Calculation of lattice energies of the alkaline earth carbides CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 and the dissociation energies of the acetylide ion. Acta.Chem.Acad.Sci.Hung, 51(2), 193-204(1967).

/26/ J.Cuthbert, R.I.Faircloth, R.H.Flowers, F.C.W.Pumery (At. Energy Res. Etab. Harwell) : Vaporisation of alkaline earth and rare earth metal dicarbides. Proc. Brit. Ceram. Soc. 1408, 155-73, 1967.

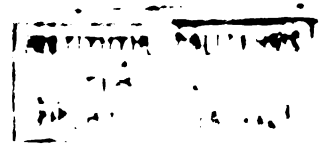
/27/ L.K.Marienbach, Yu.A.Chiro (Mash. Inst. Elek. Mashinost. Moscova. Iz. Vysch. Ucheb. Zaved. Chern. met., 11(11), 143-5, 1968.

/28/ R.F.Voitovich : Calculation of reduced thermodynamic potentials of Vacue Carbides and nitrides. Parosh. met., 7(2) 40-3(1967)

/29/ G.Geiseler, P.Z.Winkler. Anorg. Allg. Chem., 362(3-4), 184-1968.



COMBINATUL CHIMIC TIRNAVENI
FABRICA DE CARBID



arc voltaic. Menționăm lucrările lui Th.Bacalu /30/ ale lui O.Sandberg /31/ dar în mod deosebit lucrările lui D.E.Hamby (Union Carbide Corp.New-York) /32/ care au îmbunătățit mult condițiile economice ale fabricației carbidului. Aceste lucrări servesc în prezent la echiparea cuptoarelor electrice de 40 MVA existente la Tîrnăveni cu electrozi cavi.

II.10.5. Deosebit de important apare pentru viitor tendința în fabricația carbidului și aceasta datorat în exclusivitate crizei energetice și a creșterii fără precedent a prețului petrolului și a derivatelor sale, de a fi revizuită tehnologia.

Sînt două importante tendințe - una de reducere pînă la anulare a fabricației carbidului, alta cutezătoare, angajată pe linia supraviețuirii acestuia pe baza celor mai noi cunoștințe tehnice.

/30/ Th.Bacalu, G.Bruzzese (Sadaci Longerbrugs Belg) High-powered calcium carbide furnace Intern. Elektrowaermekongr., 5 Wiesbaden, Germ., 1963 (101),8.

/31/ O.Sandberg (Elektrochem. A/S., Oslo, Norway) Progress in electric furnace smelting of calcium carbide and ferro alloys. Intern. Elektrowaerme, kongr.5 Wiesbaden, Ger.1963, 8 p.

/32/ D.E.Hamby : Hallow System electrode for the calcium carbide furnaces I.Metals, 19 (1) 45-8 (1967)

II.10.6. Hockenochmid a alcătuit modelul matematic al supravegherii fabricației de carbid de către un computer cu scopul menținerii situației optime atât tehnologică cât mai ales economică. Astăzi sînt cîteva importante fabrici de carbid care se conduc de către un calculator de proces și potrivit datelor furnizate la Tîrnăveni instalarea unui asemenea calculator se amortizează în 3,5 ani pe baza economiilor rezultate la consumurile materiale. Cu introducerea calculatorului de proces - fabricația carbidului rezolvă numai în parte economicitatea cerută de creșterile de prețuri din etapa 1973 - 1980, cealaltă parte este încredințată spre rezolvare studiilor de termodinamică chimică de fizico-chimie în general, de valorificare superioară a subproduselor.

II.10.7. Conceptii moderne ale cuptoarelor electrice de carbid, utilizarea electrozilor cavi. Etilena din rafinarea petrolului a frînat pînă în anul 1973 dezvoltarea dar mai ales perfecționarea fabricației de carbid.

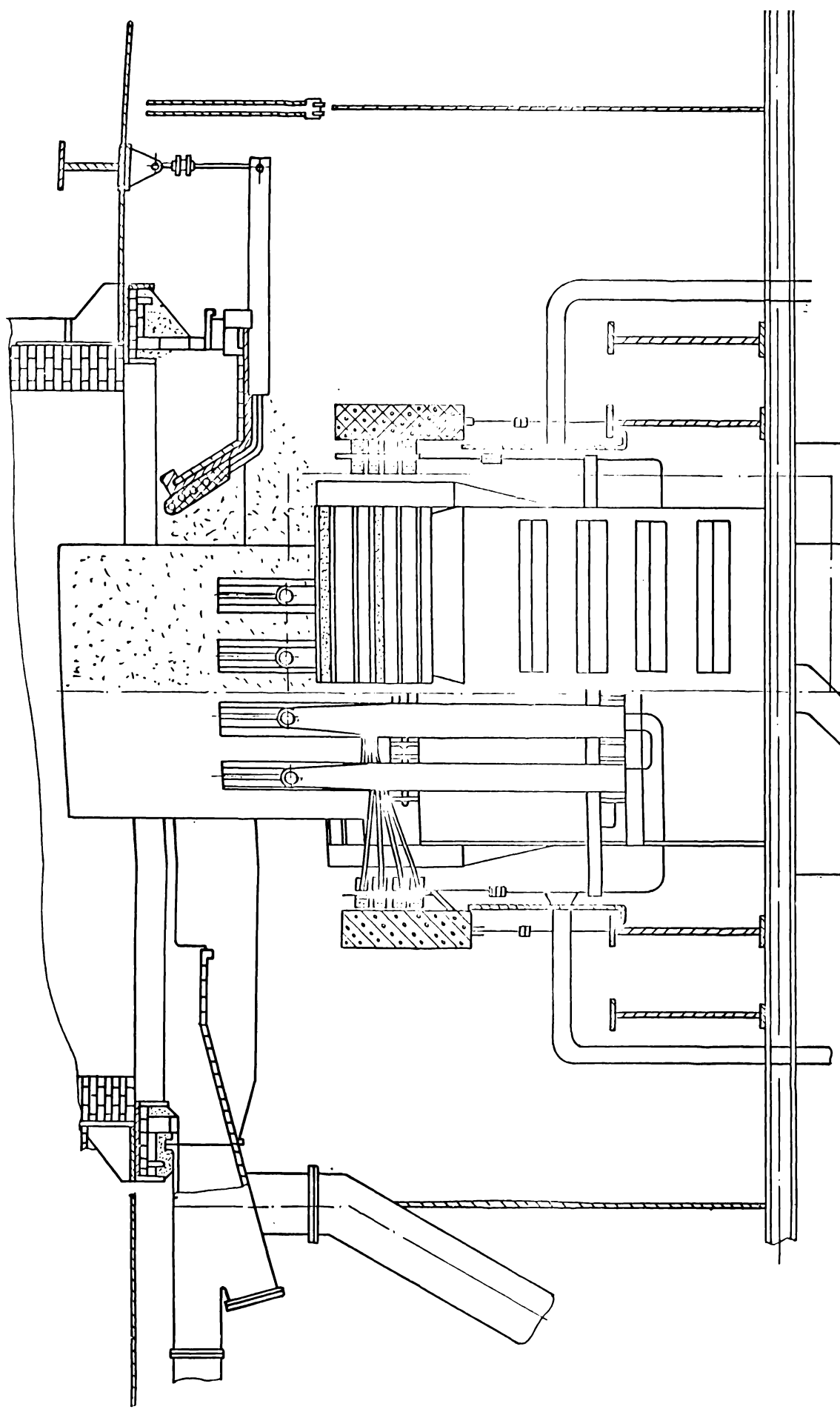
În prezent preocupările, mai vechi și mai noi, ale multor specialiști refac terenul pierdut. Astfel M.E. Hamby de la Union Carbide Corporation - SUA publica 1967 /33/ rezultatele experimentale ale utilizării electrozilor cavi într-un cuptor de 16000 kW la uzina din Niagara Falls, apoi la alte două cuptoare de 20.000 kW ale aceleiași uzine. Combinatul chimic din Tîrnăveni în anul 1981 va instala cu concursul aceleiași firme primii electrozi cavi avînd la bază experiența lui M.E.Hamby /33/.

/33/ Journal the four electrique nr.4, aprilie, 1968,91-94.

11.4972

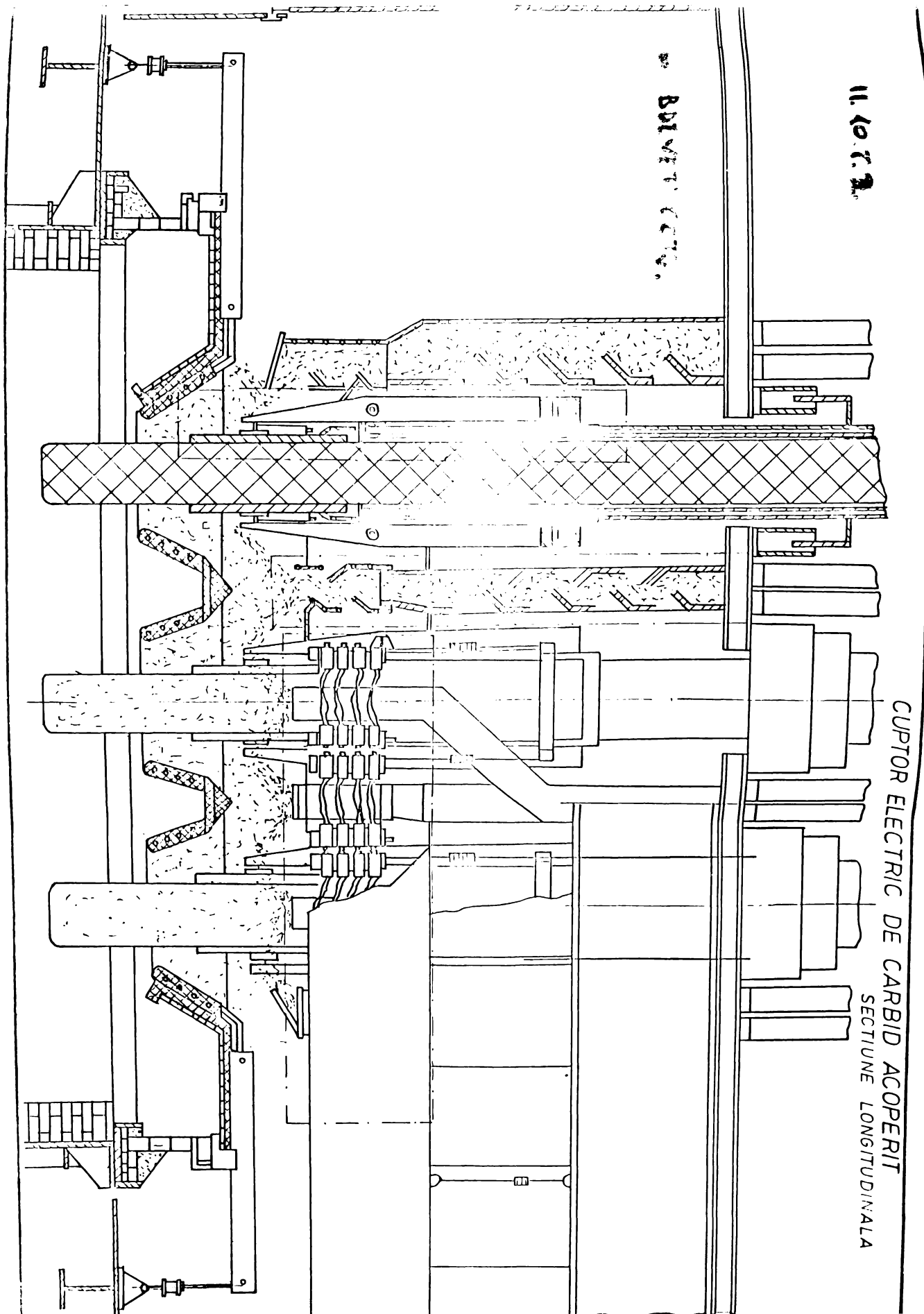
201/171

CUPTOR ELECTRIC DE CARBID ACOPERIT
SECTIUNE TRANSVERSALA



11. 10. 7. 2.

BREVETÉ



CUPTOR ELECTRIC DE CARBID ACOPERIT
SECTIUNE LONGITUDINALA

Se menționează însă că electrozii cavi au făcut obiectul a două brevete al căror titular este din 1925 și respectiv 1927 /34/ Paul Miguot care a aplicat la uzina St.Jullien de Maurieuve electrozi cavi de \varnothing 800 mm /40/

Potrivit tehnologiei de utilizare a electrozilor cavi - prafurile de cărbune și var, convenabil amestecate sînt apoi dozate cu o umiditate maximă de 2 % în baie de carbură de calciu, prin intermediul electrodului în care este formată o conductă în axul său longitudinal, aflată sub o ușoară presiune de oxid de carbon. Cantitatea prafurilor astfel folosită poate ajunge la 25 % din șarja cuptorului. Avantajele constau în utilizarea prafurilor rezultate în operația de condiționare a materiilor prime ; consumuri specifice mai reduse, în deosebi la energie electrică cu 200 kWh/t, la pasta de electrod cu 15-20 kg/t și la cărbune /32/. Una din condițiile de bază ale aplicării procedurii electrozilor cavi constă în închiderea cuvei cuptorului printr-un capac superior (fig. II.10.7.1) străbătut etanș de electrozi. Această construcție legată de înlăturarea multor dificultăți este diferit realizată, atît în funcție de tipul cuptorului cît și de ingeniozitatea proiectanților. La Combinatul chimic din Tîrnăveni în anul 1978-1979 s-a proiectat, după o etapă intermediară 1975-1977 - cuptoare electrice acoperite

/34/ D.E.Hamby. Sistemul de electrozi cavi pentru cuptoare de fabricarea carburului. Journal of Metals 19(1967)1, 45-48.

/40/ Studiu efectuat la uzina Societă Electrometallurgique de Montricher (Savoie) Franța 1969 - Documentare Metalurgică, 1969, 5, 121-123.

pentru fabricația carburidului (fig.II.10.7.2.), închiderea unui cuptor de 40.000 kW. Originalitatea multor soluții atât din etapa preliminară (dealtfel verificate funcțional la două cuptoare pe o durată de patru ani) cât și din stadiul final - închiderea cuvei, cuptorului, fac din acest proiect o contribuție recunoscută la modernizarea cuptoarelor de carburid.

II.10.8. Organizarea întregii uzine de carburid este atributul concepției moderne și de pe această poziție în fig.II.10.8.1. se prezintă o astfel de uzină /35/.

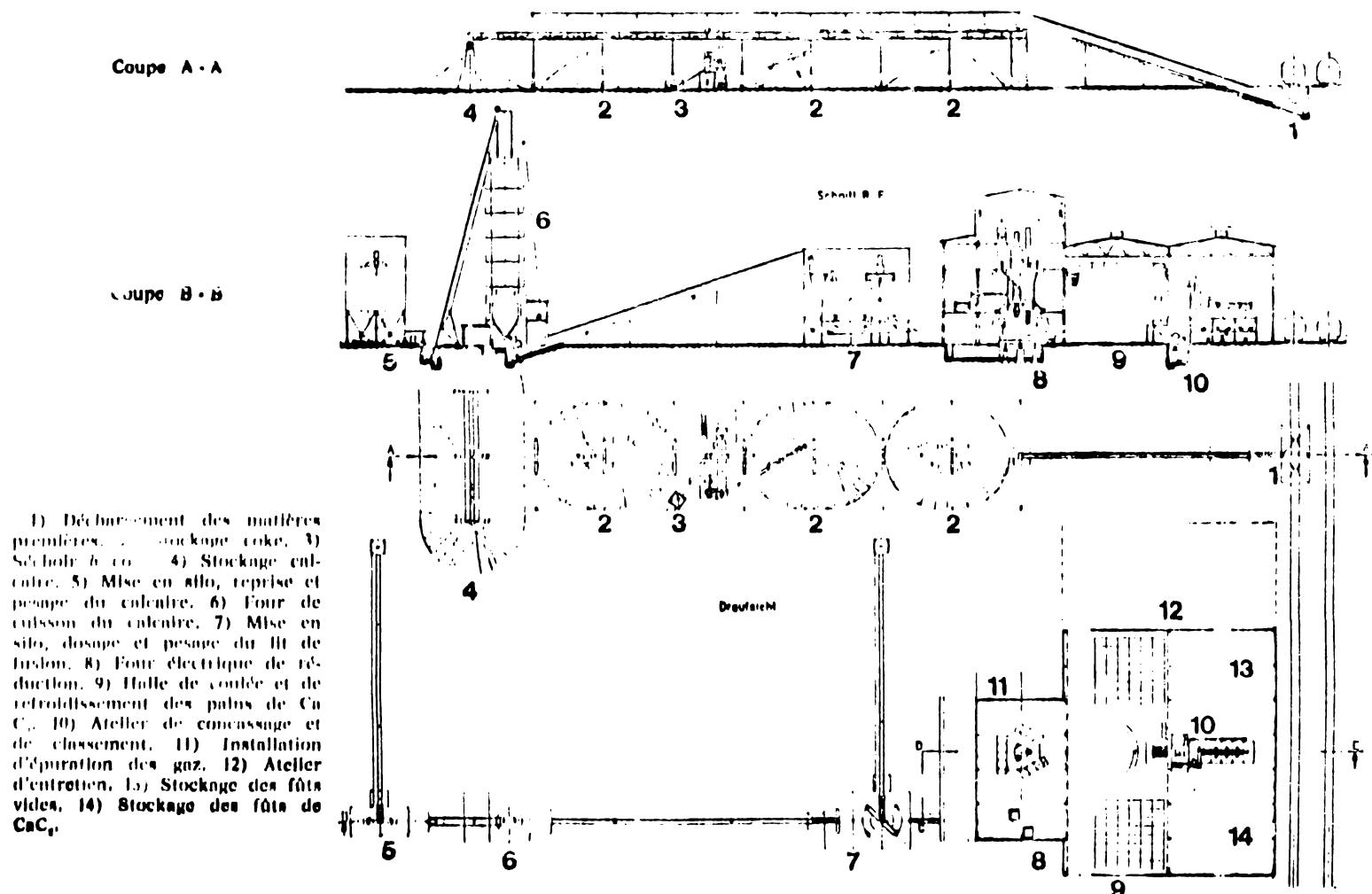


Fig. 1. - Vue schématique en coupes verticales et en plan, d'une usine-type pour la production de carbure de calcium.

Fig.II.10.8.1.

Materializarea eforturilor financiare suportate la o asemenea investiție privește datele din tabelul II.10.8.1. și tabelul II.10.8.2.

Chaux		Coke	
CaO	85,0 %	Carbone fixe	80,0 %
CO ₂	1,8 %	Cendres	0,0 %
Oxydes	1,4 %	Volatiles	1,1 %
H ₂ O	0,8 %	H ₂ O	0,9 %
	100 %		100 %
kg CaC ₂	kg chaux	kg coke	kg carbure brut
72	1000	522	1052
74	1000	538	1088
76	1000	554	1120
78	1000	572	1150
80	1000	588	1180
kg C ₂ H ₂	kg chaux	kg coke	kg carbure brut
260	1000	506	1018
270	1000	526	1060
280	1000	548	1105
290	1000	570	1150
300	1000	592	1190

Tabelul, II.10.8.1.

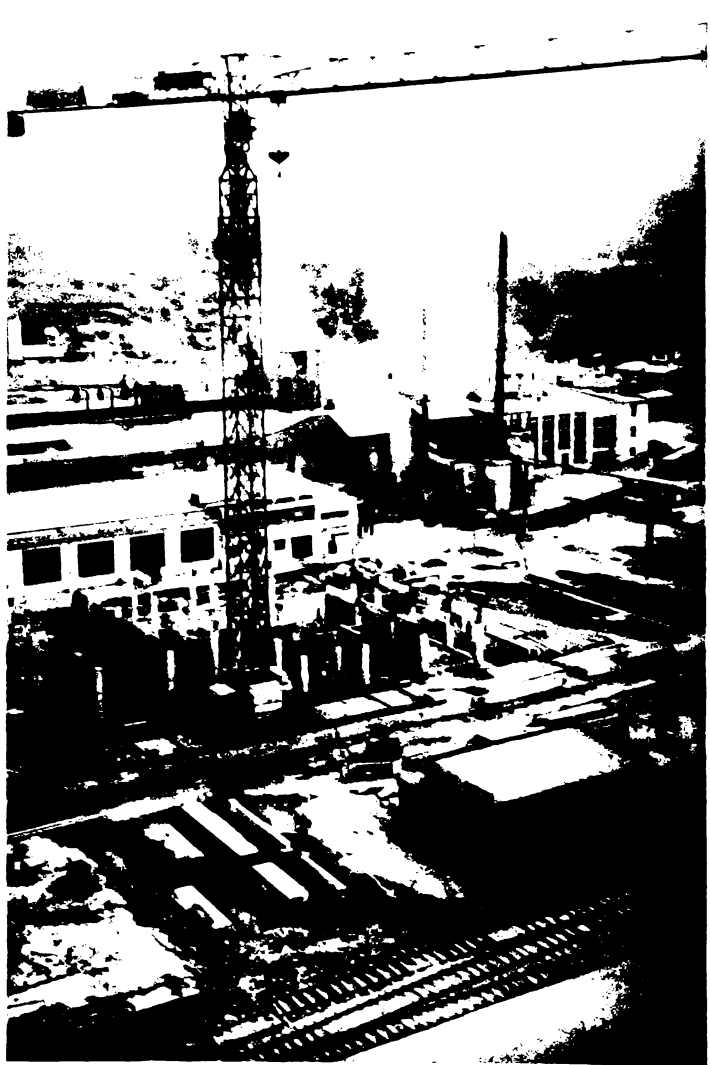
Catégorie de chaleur	Quote-part, en %
Chaleur de formation du carbure	54,3
Chaleur sensible du carbure	20,6
Chaleur de fusion du carbure	4,0
Chaleur sensible des gaz	3,2
Chaleur d'évaporation	0,3
Autres pertes (convoient de la chaleur, chaleur de condensation, de solution etc.)	1,7
TOTAL INTERMÉDIAIRES	84,0
Pertes de chaleur du four, y compris les pertes électriques	11,7
Pertes par rayonnement et ...	4,3
TOTAL DE LA CHALEUR	100

Tableau II — Répartition de l'énergie appliquée au four

Potrivit acestor date, pentru o temperatură de topire de 2100 °C și o temperatură de 400 °C a gazelor la ieșirea din cuptor, consumul teoretic de energie se situează la 2460 kWh/t pentru un carbid de 80 % CaC₂. Totalul pierderilor de căldură pentru condiții optime de exploatare trebuie să fie max.

Tabelul.II.10.8.2.

./.



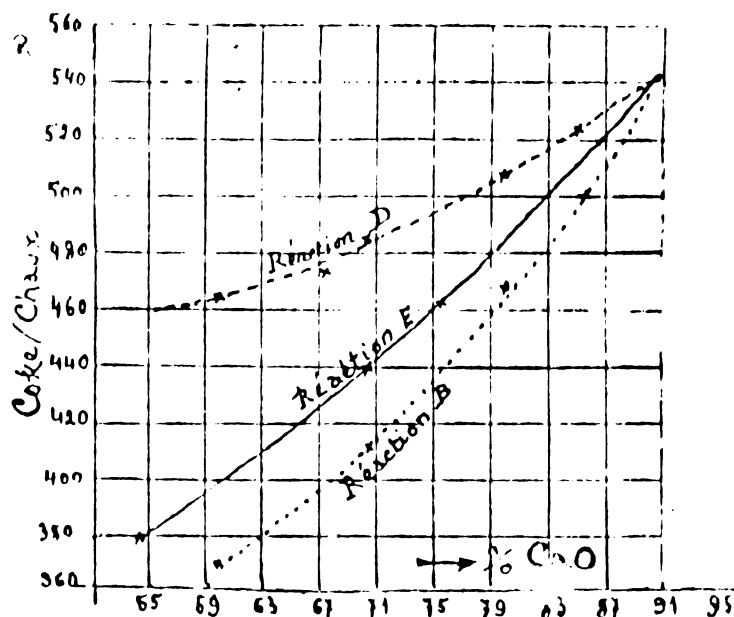
37 -

16 %. Nu însă în ultimul rând preocupările pentru utilizarea oxidului de carbon rezultat în cuptoarele de carbid pot fi luate în considerația aprecierii tehnicității fabricației de carbid.

II.10.9. O tonă de carbură de calciu asigură din reacție $360 - 380 \text{ m}^3$ gaz cu 80 - 85 % CO , 5 - 10 % H_2O , 1-3 % CO_2 , 0,2 la 1,0 CH_4 , 0,3 - 0,4 % O_2 și în rest azot. Conținutul în praf la ieșire este de 80 - 250 g/ m^3 , iar după desprăfuire 50 la 5 mg/ m^3 . Conținutul caloric al acestui gaz variază între 2700 - 2900 kcal/ m^3 și poate fi folosit fie ca combustibil, fie în sinteze chimice. La Combinatul chimic din Tîrnăveni oxidul de carbon parțial recuperat (14 %) este utilizat ca înlocuitor de gaz metan la uscarea cărbunilor, la obținerea de gaz inert și apă caldă. Ca urmare a cercetărilor efectuate începînd cu anul 1981 acest gaz va servi la obținerea a 13.400 tone formiat de sodiu, într-o fabrică ce se află în construcție la Tîrnăveni. (vezi foto II.10.9.1).

II.10.10. Fără îndoială că serviciile pe care cercetarea s-a angajat să le aducă modernizării tehnologiei carbidului privesc și materiile prime ale acestei fabricații și-n mod deosebit calitatea varului.

Incercările efectuate de Gabriel Leife pe un cup-
tor Elkem de 15.000 kVA al uzinelor Lares din Portugalia /36/
alimentat cu un carbonat de calciu calcinat de la 54 la 90 %
au permis, pe lângă demonstrația inconvenientelor utilizării
carbonatului de calciu slab calcinat, și întocmirea unui gra-
fic de corecție de o mare utilitate în menținerea calității
produsului. (Fig II.10.10.1)



Datele de bază;

- materii prime :
carbonat calcinat de
la 54 la 90 % CaO,
5 % P₂O₃ .
- cocs 88 % carbon fix
și 10 % cenușe.
- produs finit :
carbură de calciu
75,6 % (285 l/kg C₂H₂
la 15 °C, 1 At.)

Fig. II.10.10.1.

- Reacțiile fundamentale :

- A. $\text{CaO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ (par pur)
- B. $\text{CaCO}_3 + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$ (conversia CO₂ în CO zero)
- C. $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ (echilibru)
- D. $\text{CaCO}_3 + 4\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + 3\text{CO}$ (conversie totală de CO₂ în CO)
- E. $\text{CaCO}_3 + \text{xC} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{YCO} + \text{ZCO}_2 + \text{TO}_2$ - reacția reală.

Calculul consumurilor și pierderilor de materii
prime, în kg/t produs, ținând cont de valorile experimentale

de bază indicate cu semnul X în tabelul de bază nr. II.10.10.1.

% Ca O	2.1		2.2	2.3		2.4
	minimum kg	maximum kg	kg	minimum	maximum	kWh
90%	532 (X)	532 (X)	983 (X)	542	542	3.414 (X)
85%	532	557	1.062	501	542	3.650
80%	532	581	1.141	466	509	3.888
70%	532	630	1.299 (X)	410	485	4.361 (X)
60%	532	679	1.457	365	466	4.834
54%	532	709	1.552 (X)	343	457	5.119 (X)

Tabelul II.10.10.1.

2,1 cocs uscat, 2,2 carbonat de calciu, 2,3 raportul amestecului kg cocs/t carbonat, 2,4 energie.

% Ca O	3.2			3.3	3.4	3.5
	% CO	% CO ₂	% O ₂	Volumul (m ³) %C ₂ 1 At.	kg	%
90%	70% - 80%	5% - 8%	1% - 3%	100 - 450	532	983 542
70%	65% - 75%	12% - 15%	2% - 5%	600 - 650	532	1299 437
54%	60% - 70%	18% - 22%	2% - 5%	750 - 800	532	1552 379

Tabelul II.10.10.2.

3,1 temp.medie a gazului, 450 °C, 3,2 analiza medie a gazului și volumul în m³, 3,2 consumul de cocs în kg/t de produs, 3,5 raportul amestecului cocs/carbonat.

./.

În reacția 7, valorile lui X, Y, Z și T prin calcul rezultă :



pentru un carbonat cu 54 % CaO.

II.10.11. O apreciere a progreselor efectiv realizate sau a altora în curs de cercetare, făcută din punctul de vedere al tehnologiei folosite, a materiilor prime utilizate, a echipamentelor din producție angajate, data fiind temperatura ridicată a reacției (2100 - 2200 °C) și o trecere în revistă a progreselor obținute în tehnologia materialelor refractare. Se menționează astfel o plică a fenomenelor de dalare și de atac al fluxurilor asupra refractarelor - explicații care au permis ameliorarea calității refractarelor. Potrivit lui I.Lening /37/ dalarea nu mai poate fi privită ca fiind efectul șocului termic în exclusivitate iar atacul fluxurilor este o deteriorare continuă a refractarelor, a acumulărilor fluxurilor în spatele suprafeței de lucru la diferite distanțe de aceasta. În figura

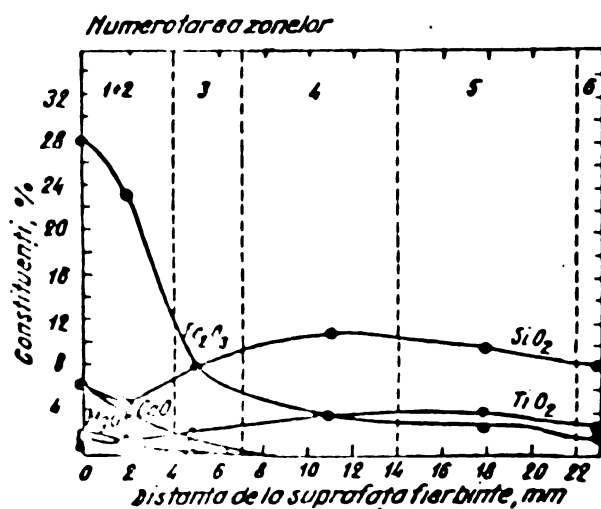


Fig. II.10.11.1.

II.10.11.1. sînt prezentate rezultatele analizelor chimice, în apropierea suprafeței fierbinții a unei cărămizi bazice, din bauxită cu 85 % Al₂O₃, scoasă din scoperisul unui cuptor cu arc electric. Se vede că distribuția FeO și CaO corespunde mecanismului

/37/ I.Lening - Refractories Journ., Anglia, 47,3, martie 1972, 6-16.

difuziunii în stare solidă, însă TiO_2 și SiO_2 trebuie să fie migrați în stare lichidă. De fapt, s-a arătat, că Fe_2O_3 este asociat cu un lichid bogat în titan, care în stare rece apare a fi o soluție de titanat de aluminiu - titanat de fier solid. În figura II.10.11.2. se observă același lucru

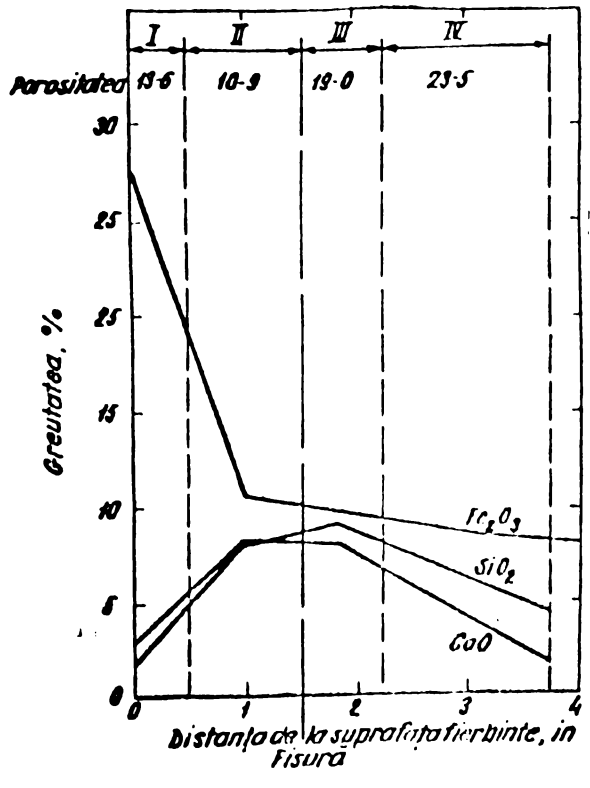


Fig. II.10.11.2.

dar pentru refractare bazice. Apar deci două deficiențe ale refractarelor, una de ordin chimic rezultată din materia primă folosită la producerea lor și a doua fizică care se referă la structura cărămidii. Nu există decât o singură cale de minimalizare a atacului fluxurilor și anume, eliminarea porozității conectate, turnarea în stare de fuziune a refractarelor cu o porozitate ti-

pică de max. 10 % cu pori mari izolați. Sînt și dezavantaje ale acestei soluții care i-au împins pe producători către sinterizarea pulberilor active, la densitate înaltă și cu presare la cald. Reducerea porozităților cu 10 - 15 % a dublat rezistența la temperatură a refractarelor astfel obținute.

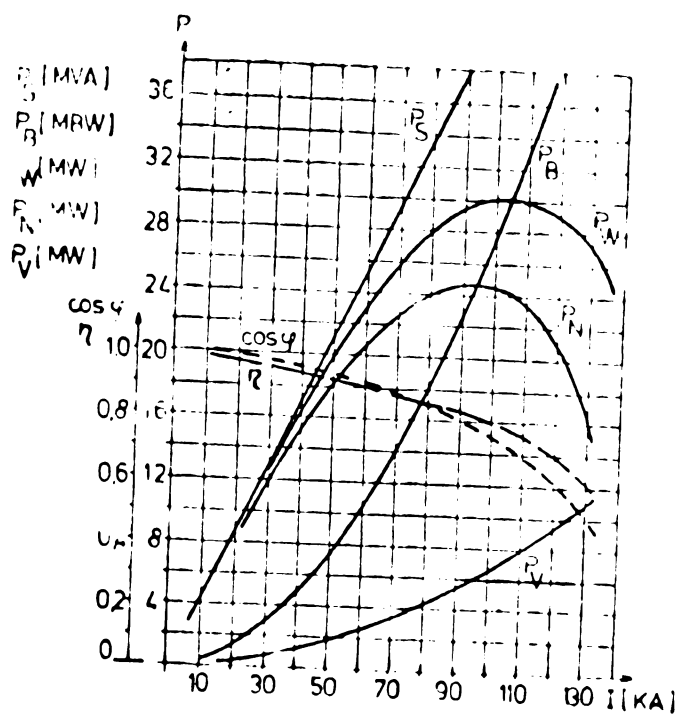
Concluzii :

Cuptoarele electrice de carbid a căror putere electrică trece de 25.000 kW conțin în sine posibilități de modernizare a lor ce constau în curve închise cu recu-

perarea oxidului de carbon în care să se folosească pînă la 25 % din totalul materiilor prime prafuri ca atare sau brichetate - materii prime a căror calitate să mențină conținutul global al oxizilor nedorți - impurificatori sub 5 %, conducîndu-se variația parametrilor electrici după diagrame de putere

în figura II.10.11.3.

diagrama unui cuptor de 30 MW cu o tensiune în gol a transformatorului de 240 V.



PS - putere aparentă, MVA

PB - putere reactivă, MVar

PW - putere activă, MW

PN - putere utilă, MW

PV - putere pierdută, MW

- randamentul util.

Fig. 3. — Diagramme de puissance d'un four à carbure de calcium de 30 000 kW, dans le cas d'une tension à vide du transformateur de 240 V.

Fig.II.10.11.3.

II.11. Electrodul cuptorului de carbid. Perfecționarea electrodului Söderberg și importanța acesteia asupra procedurii în sine de obținere a carburii de calciu a polarizat importante surse de cercetare, determinînd rezultate, de etapă, deosebite. În această notă se vor comprima potrivit interesului

./.

prezentei teze, evenimentele științifice date publicității pe tema electrozilor de autococere.

În condiții normale un electrod de autococere se caracterizează printr-o zonă de cocere cuprinsă între 100 la 400 mm, măsurată în sus de la marginea inferioară a bacurilor de prindere a electrodului. După cocere pasta prezintă o rezistivitate electrică de $80 \text{ ohmi}\cdot\text{mm}^2/\text{m}$, un coeficient de temperatură de $28 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$, un coeficient de conductibilitate termică care crește de la $5,5 \text{ kcal}/\text{m}\cdot\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}$ la temperatura normală, până la $9,5 \text{ kcal}/\text{m}\cdot\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}$ la $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ și la $12 \text{ kcal}/\text{m}\cdot\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}$ la $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Densitatea pastei crude de electrod este de $1,7 \text{ g}/\text{cm}^3$ iar a pastei coapte este de $1,45 \text{ g}/\text{cm}^3$, pasta conținând 24 % liant, a cărui căldură de topire este de $50 \text{ cal}/\text{g}$ /căldura de distilare de $85 \text{ cal}/\text{g}$, iar căldura de cracare este de $370 \text{ cal}/\text{g}$. Consumul orar de electrod de $22,8 \text{ kg}$ electrozi copti, ceea ce corespunde la $26,27 \text{ kg}$ electrod crud. Măsurătorile făcute arată că în zona de cocere temperatura este $450 \text{ }^\circ\text{C}$ și în zonele imediat următoare este de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ în exterior și $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ în interiorul electrodului, în timp ce temperatura la vârful electrodului este evaluată la $2500 \text{ }^\circ\text{C}$. Căderea de tensiune la bac este de $1,5 \text{ V}$. Transformarea pastei crude în coaptă necesită $6500 \text{ kcal}/\text{h}$.

Coacerea unui electrod comportă studiul transferului de căldură prin electrod, de la bac la electrod și căldura dezvoltată de efectul Joule evident un mod schematic de interpretare a datelor obținute. Diagrama de cocere din fig. II.11.1. permite o ilustrare concisă a complexelor transformări fizice și chimice ce au loc în electrod.

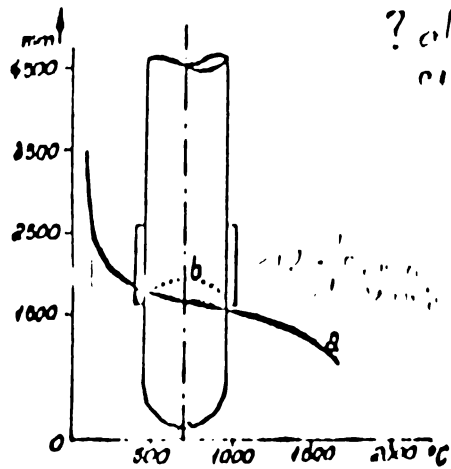


Fig. 1 - Diagrama de concere a unui electrod Söderberg.

f_{cu}	x	f_{cu}	de cu-
$x = 0,5$		$i_x = 20$	
$x = 1,5$		$i_x = 22$	
$x = 3,5$		$i_x = 24,4$	
$x = 7,5$		$i_x = 7,4$	
$x = 15$		$i_x = 3$	
$x = 25$		$i_x = 0,9$	
$x = 35$		$i_x = 0,7$	
$x = 45$		$i_x = 0,5$	

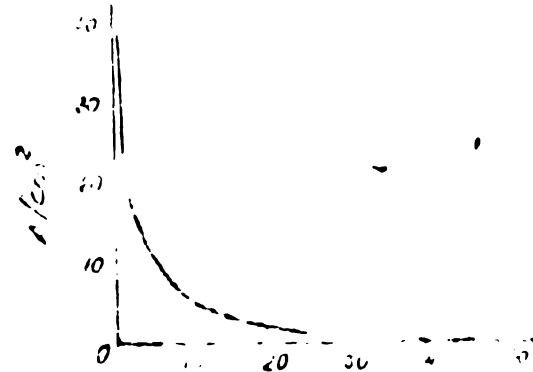


Fig. 2 - Variatia densitatii de curent in electrod (A/cm²) in functie de distanta la maneta (cm).

Fig.II.11.1.

Tot ca urmare a măsurătorilor e...
 variația densității de curent de la un punct oarecare la suprafața lui, fig. II.11.2. De o anume importanță practică este structura de rezistență a electrodului confecționată din oțel aceasta poate fi astfel proiectată încît cu minimum de metal să se asigure o bună rezistență. Sînt astfel cunoscute lucrările Societății Edison Az. Industriale San Marco Veneția - Italia /38,

Temperatura electrodului în decursul folosirii lui constituie obiectul multor cercetări finalizate cu măsurarea distribuției ei prin tehnici foarte sigure și precise în exploatare /39/. Deosebit de ingenieasă este tehnica ce folosește

/38/ Lucrarea Societății Edison Porto Maghera, Italia, 1969, 1370-806 - republicat în Documentare Metalurgică C.Z. 621.3.036 : 6 : 620.186 - R.S.R.

/39/ Broșura nr.838 editată de Asociația Stahlwerksausschuss des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Weitingen Über Augsburg R.F.G., 1969.

monitori înglobați în masa electrodului. Aceștia sînt corpi de carbon, care în funcție de temperatura la care sînt supuși

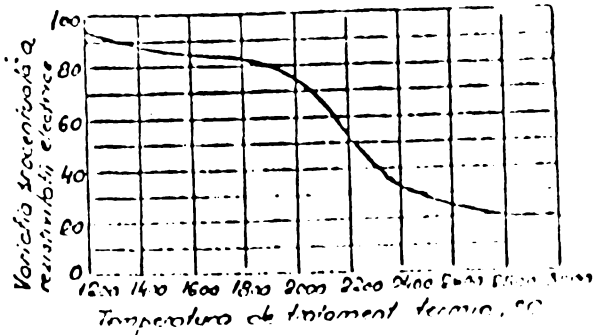


Fig. 2 - Variația procentuală a rezistenței electrice a corpurilor fasonate de carbon în funcție de temperatura tratamentului termic aplicat exterior.

Fig.II.11.3.

un produs de sinteză suficient de costisitoare) a fost cercetat din aceleași interese economice. A fost stabilită astfel relația dintre densitatea de curent, preparativele de elaborarea șarjelor-corectarea ei - și consumul de electrod (fig.II.11.5.)

La Combinatul chimic din Tîrnăveni s-au aplicat pe parcursul a șapte ani (1972-1979) rezultate ale cercetărilor efectuate de mai multe echipe

de specialiști aparținînd catedrei de tehnologia silicaților și

prezintă variații măsurabile ale construcției, a rezistenței electrice (fig.II.11.3) a dilatării și contracției monitorului (corp fasonat din carbon). În sfîrșit consumul de electrod (pasta de electrod fiind

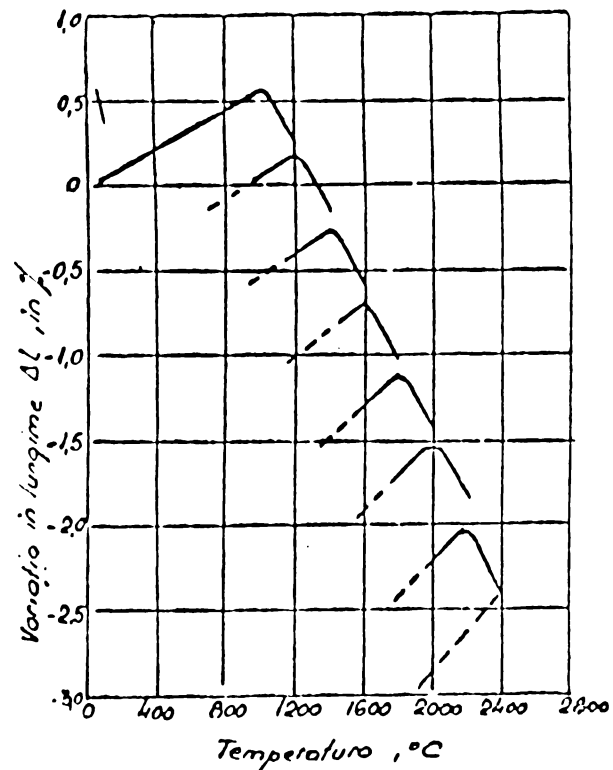


Fig. 3 - Dilatarea termică a unui corp fasonat de carbon, copt în prealabil prin încălzire pînă la temperatura de 1000°C (înainte de efectuarea determinării).

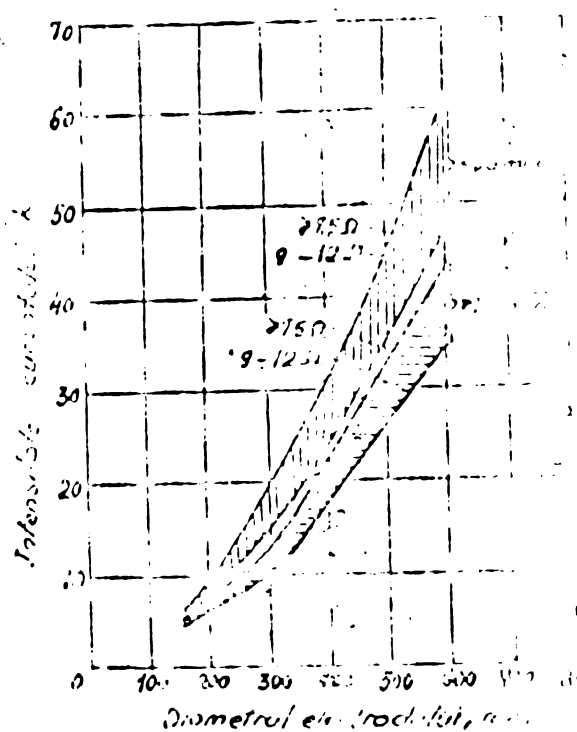


Fig. II.11.5. Valori orientative pentru densitatea admisă de curent a electrozilor de grafit de diferite diametre și diferite rezistivități.

Fig. II.11.5.

și compuşilor oxidici din Institutul Politehnic Timișoara "Traian Vuia" ce și ai Combinatului chimic din Tîrnăveni. /41/, /42/, /43/.

Valori orientative pentru densitatea admisă de curent a electrozilor de grafit de diferite diametre și diferite rezistivități.

II.12. Union Carbide Corporation deține Know-how utilizării electrozilor cavi în cupatoare electrice cu arc. Firma înființată în 1898 a exploatat primele cupatoare inventate de Thomas și Willson cărora le-a adus substanțiale contribuții

/41/ D.Becherescu, I.Boitan, I.Menesay și F.Winter, Asupra dehidratării amestecului brichetat de var și cărbune, Revista de Chimie, octombrie 1976, 1e, 842-846.

/42/ D.Becherescu, I.Boitan, E.Ivan, Asupra rezistivității electrice a amestecului brichetat de var și cărbune, Buletinul Științific și tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, Tom 2 (36) Seria Chimie, Fascicula 1-1977, 303-306.

/43/ D.Becherescu, I.Boitan, F.Marx, I.Menesay - Asupra polimerismului obținut din materii prime brichetate.

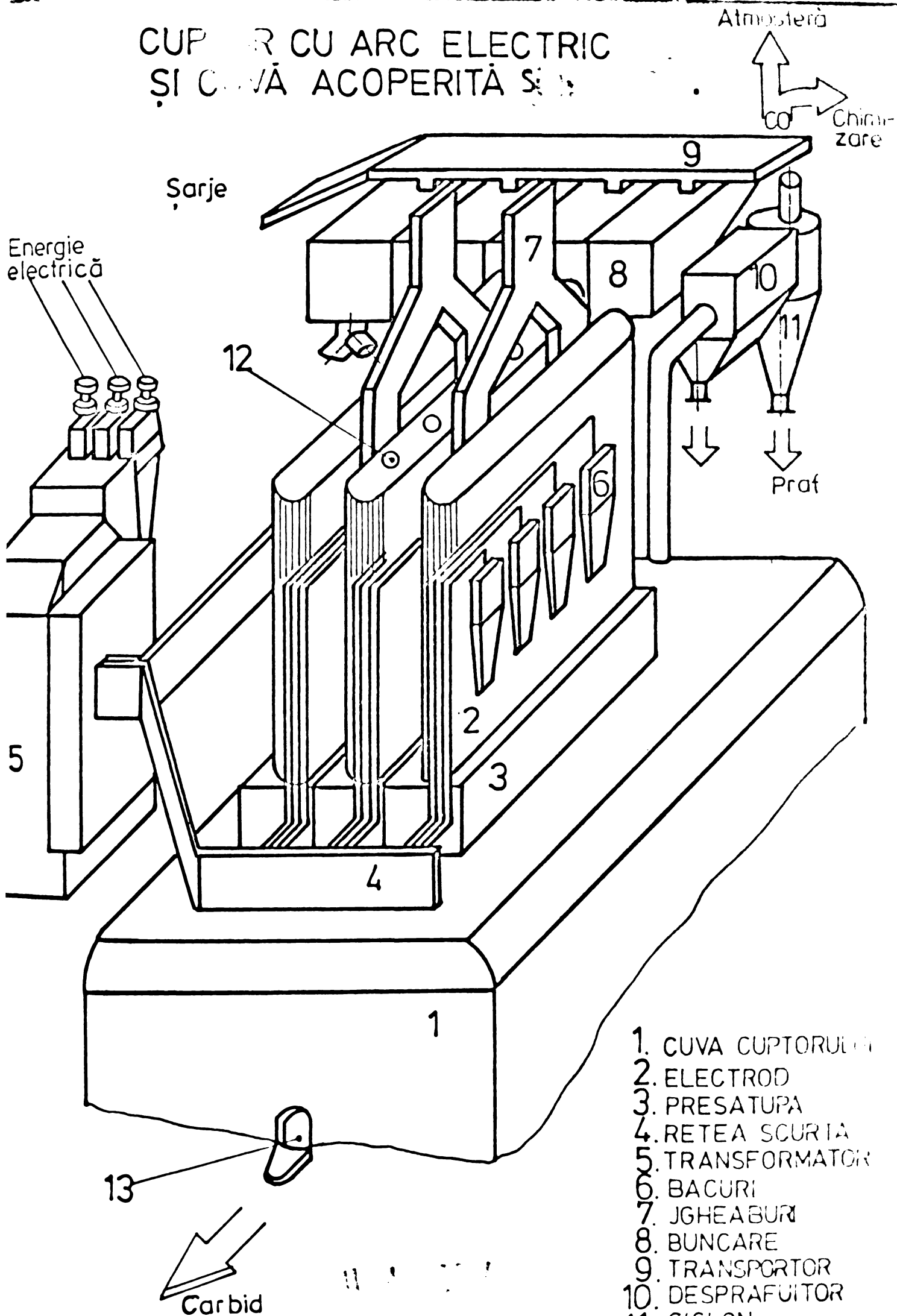
Morehead /44/. De-a lungul a 65 de ani de producție a carbidului și nu numai a lui, firma americană și-a asigurat prioritatea în foarte multe tehnici ale cuptearelor cu arc.

Fabricația de carbid a stat zeci de ani la cheremul răbufnirilor gazoase foarte periculoase prin materialul incandescent aruncat afară din cupter. G.W.Healy atrage atenția asupra cauzelor și de atunci prafurile din materiale prime sînt cu mare grijă separate. Marile cantități de asemenea prafuri ca și valoarea acestora au impus noi căutări pentru o mai bună economicitate a fabricației. În rîndul acestora se înscrie și modestele contribuții ale prezentei lucrări. De o anumită superioritate între toate tehnologiile puse la punct, se bucură utilizarea electrozilor cavi, electrozii tubulari +/. Potrivit acestei tehnici - electrozii se formează cu un spațiu tubular ϕ 100 - 150 mm cuprins în electrod prin care se scurg sub o presiune de CO prafurile de var și cărbune în zona arcului electric. Aici aceste prafuri reacționează foarte rapid și aduc după sine o serie de avantaje ca : (vezi Tabel II.12.1. Niagara Falls /44/.

/44/ The Metallurgical Society of the American Institute of Metallurgical and Petroleum Engineers, Manchester- SUA, 1967 - D.E.Hamby - Sistem de electrod tubular pentru carbură de calciu.

+/ Denumirea de electrozi tubulari corespunde mai bine construcției efective a acestora și tehnologiei de utilizare a lor.

CUPROR CU ARC ELECTRIC ȘI CUVĂ ACOPERITĂ ȘI



1. CUVĂ CUPTORULUI
2. ELECTROD
3. PRESATUPĂ
4. REȚEA SCURTĂ
5. TRANSFORMATOR
6. BACURI
7. JGHEABURI
8. BUNCARE
9. TRANSPORTOR
10. DESPRAFUITOR
11. CICLON
12. CAVITATE
13. RINĂ

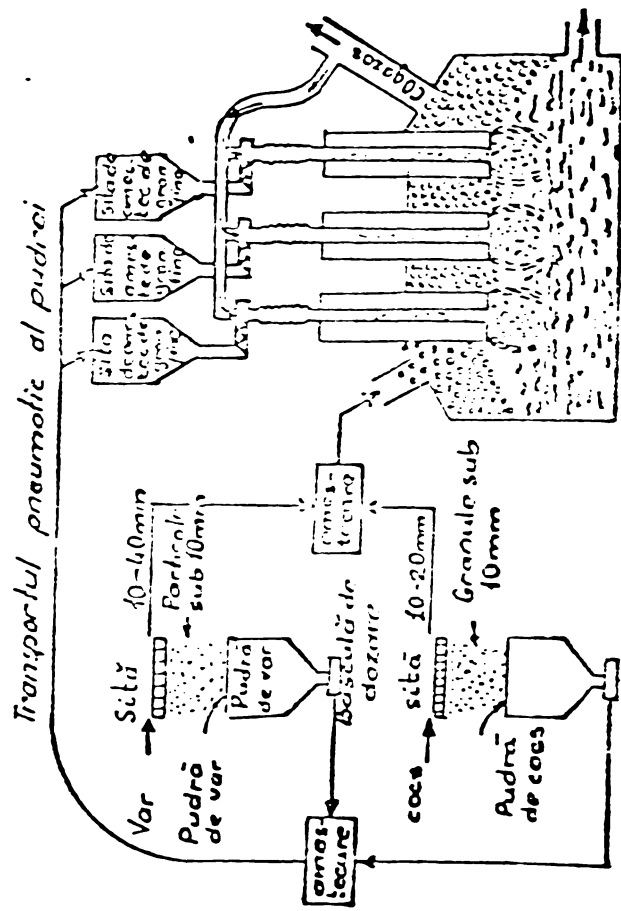


Fig. 6. - Schema de prelucrare a unui combustibil tubular de elaborare a carbunii de onolou, echipat cu electrozi tubulari.

Tabel II.12.1. Niagara Falls /44/

Perioada	Capacitatea cuptorului t	Consumul de electricitate lb/t
1957 - 1958		
fără electrozi cavi	15.860	50.3
cu electrozi cavi		
1961	20.977	35.0
1962	21.549	34.0
1963	20.313	33.0
1964	21.710	30.0
1965	21.884	26.0

Tot atât de avantajoasă economic este și reducerea consumului de pastă de electrod cu 30 % față de a unui electrod plin.

Rezultate asemănătoare sînt consemnate și în activitatea uzinei Asthabula - SUA și a uzinei San Marco-Edison, Porto Marghera Veneția /38/.

Cuptoarele electrice cu arc au și din punctul de vedere al echipamentelor electrice posibilități de perfecționare care n-au întîrziat să fie cunoscute și aplicate. Schematic un cuptor electric cu arc și electrozi Söderberg - de tipul celor instalate la Combinatul chimic din Tîrnăveni se prezintă schematic în figura II.12.1. Cuptorul din schiță face parte din grupa cuptoarelor simetrice, alimentate de un transformator trifasic cu puterea maximă :

./.

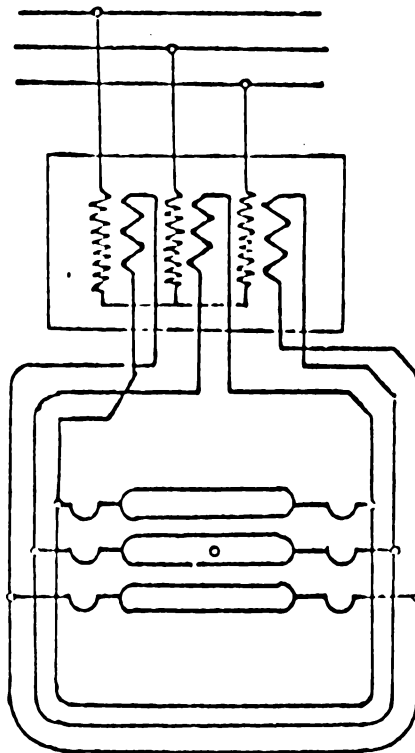


Fig. 6 - Cuptor simetric cu cuplare in stea cu alimentare de curent, nesimetrică, de la un transformator trifazat.

Fig. II.12.1.

$$P_{\max} = \beta S \cos \varphi$$

β = coeficientul de nesimetrie a sarcinii transformatorului egal cu $1,0 - 0,75$ (în medie $0,77$).

S = puterea aparentă a transformatorului, MVA.

$$\cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{W_q}{W_p}\right)^2}}$$

W_q - MVar.h, energia în gol a cuptorului

W_p - MWh, energia activă în aceeași perioadă de timp

Din cele arătate rezultă că puterea transformatorului este de regulă cu 30 % mai mare decât puterea cuptorului. Avantajul acestei echipări tehnice (cu trans-

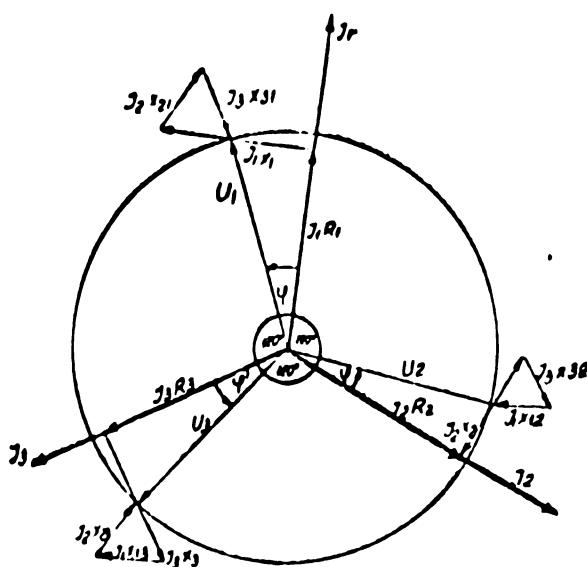


Fig. 8 - Diagrama vectorială a unui cuptor simetric trifazat.

Fig. II.12.2.

Putere	MW	12	22	40
Tensiune	V	160	180	240

Concluzie :

Cuptorul simetric cu arc folosind un transformator trifazic conține în echipamentul său avantajul unui bun factor de putere care asigură pentru restul condițiilor tehnologice optime, utilizarea integrală a capacității cuptorului și prin aceasta consum specific de energie scăzut.

II.13. Granularea materiilor prime a început să devină după anul 1952 odată cu lucrările lui Hsachika Torikai /22/ o posibilitate sistematic studiată de creștere a randamentelor de obținere a carburii de calciu.

Admițând că de suprafața de contact oferită de reactanții granulați depinde randamentele obținerii carburii de

formator trifazic) și cuptor cu arc simetric constă în investiții cu 30 % mai mici, nu este necesar nici un agent de echilibrare a sarcinii nesimetrice, factor de putere mai mare la fiecare fază, deservire ușoară.

Cuptoarele de carbid utilizează următoarele tensiuni în funcție de puterea cuptoarelor :

calciu, la Combinatul chimic Tîrnăveni timp de un an de zile a fost ordonat urmărită această influență revenind la 1 mc. de șarjă $216 \text{ m}^2/\text{mc}$ suprafață de contact la var și $268 \text{ m}^2/\text{mc}$ pentru cărbune sau $290 \text{ m}^2/\text{t}$ pentru var și $360 \text{ m}^2/\text{t}$ pentru cărbune. Evident că această suprafață, potrivit calculelor de probabilitate, este reactivă numai în proporție de 33 %. Dacă însă se ține seama că numai 12 - 15 % din această suprafață se află plasată în centrul zonei termice deci în aria de temperatură maximă $2000 - 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, atunci suprafețele efective, reactive, în condiții de randament maxim revin la 7 - 11 m^2/t de materie primă. O posibilitate de creștere a reactivității reactanților constă în sporirea suprafeței exterioare de contact a reactanților prin mărunțirea lor și apoi regruparea acestor prafuri, la proporție tehnologică, în bricheți - idee care a declanșat un amplu studiu efectuat sub conducerea Prof. Dr. inginer Dumitru Becherescu și colaboratorii săi.

Avînd la dispoziție o cantitate anuală de 20 - 30.000 tone praf de var și 6 - 12.000 t praf de cărbune, prafuri insuficient valorificate, și aceasta în alte scopuri, a părut extrem de încurajatoare economic precizarea unei tehnologii capabile să permită intrarea în cuptorul electric a acestor prafuri amestecate între ele și brichetate. Patru ani de intense cercetări au fost necesari pentru a se putea înscris cele ce vor urma ; pentru a alcătui o tehnologie a cărei originalitate poate fi oricînd și oriunde aplicată.

II.13.1. Considerații economice ale oportunității valorificării superioare a prafurilor de var și cărbune rezultate în Combinatul chimic Tîrnăveni, în fabricația carbidului.

Din rațiuni tehnice legate de a se asigura o bună permeabilitate a gazelor prin stratul de șarje aflat deasupra arcului electric al cuptorului de carbid, cantitatea anuală de praf de var și respectiv praf de cărbune rezultat în urma operațiilor de sortare este de :

$$\left(\frac{300.000}{340} \times \frac{1133,2}{1000}\right) \cdot 0,13 = 129,84 \text{ t/24 h } +/$$

$$\left(\frac{300.000}{340} \times \frac{514,5}{1000}\right) \cdot 0,14 = 63,8 \text{ t/24 h}$$

$$\left(\frac{300.000}{340} \times \frac{122,6}{1000}\right) \cdot 0,14 = 15,51 \text{ t/24 h}$$

ceea ce înseamnă 130 t/zi praf de var și 75 t/zi praf de cărbune (cocs și antracit). Dacă admitem că aceste prafuri se revind la prețurile legal stabilite de 83 lei/t var și lei 690 / t cărbune unitatea înregistrează o pierdere anuală de lei 1.293.088 față de cheltuielile efectuate cu aceste materii prime.

Dacă însă aceste prafuri vor fi efectiv folosite în scopul pentru care au fost aprovizionate, unitatea pierde numai diferența dintre c/valoarea acestor prafuri la locul de utilizare a lor și cheltuielile legate de pregătirea lor pentru utilizare în fabricația de carbid. Această valoare reprezintă lei 33.497.400. Se definește astfel un prim parametru al solu-

+/ Producția zilnică de carbid înmulțită cu consumul specific medie anuală realizată și înmulțit cu de praf, în valoare medie, rezultat la condiționarea materiilor prime.

ției tehnice urmărite, concretizat în volumul cheltuielilor ocazionate de folosirea acestor prafuri. Admițind însă că ambele prafuri immagazinează fie energie consumată la producerea lor cum este cazul varului, fie conținut caloric cum este cazul prafului de cărbune se poate calcula o creștere procentuală de 15 - 20 % ^{+/}, a valorii acestora față de valoarea stabilită prin preț fix de stat - creștere determinată de acuta criză energetică declanșată în toată lumea începând cu anul 1973. Evident că și creșterea prețurilor utilajelor tehnologice necesare tehnologiei de valorificare a prafulilor se are în vedere atunci când se limitează valoarea investiției din considerații de eficiență economică - astfel încât prin diferența creșterilor, valoarea economiei anuale devine 3 miliarde lei. Dată fiind viteza de amortizare a mijloacelor fixe în cazul unei tehnologii ce comportă însemnate modificări de strategie economică, viteză care se situează la 2-3 ani, rezultă că investiția maximă, admisă economic, se limitează la 61-91 miliarde lei.

II.13.2. Brichetarea prafulilor de cărbune și var într-un anumit cerut de tehnologia carbidului. Cîteva studii efectuate și dintre acestea unele aplicate industrial au permis brichetarea prafului de cocs și folosirea brichetelor în cuptoarele electrice de carbid. Avantajele acestei aplicații industriale n-au fost în măsură să gene-

^{+/} Se au în vedere prețurile mondiale ale anului 1979.

realizese metoda deoarece dezavantajele date de însăși liantul folosit în brichetare, liant care sporește conținutul în substanțe volatile favorizând pierderile de cărbune prin arderea lui la suprafața șarjei, au fost hotărâte.

De un mai mare succes industrial s-a bucurat brichetarea hidroxidului de calciu rezultat din carbid după degazarea acetilenei. Si-a acest caz n-a putut fi depășit inconvenientul datorat creșterii conținutului de impurități în varul șarjei pentru carbid.

Studiile efectuate de către specialiștii sovietici și cei ai uzinei BUNA-WERKE-SKOPAU au limitat prin concluziile lor aplicarea largă a acestei tehnologii /45/.

II.13.3. La calculul determinării cantității de var residual ce poate fi folosit la brichetare, fără a influența defavorabil concentrația în acetilenă a carbidului produs se calculează după cum urmează :

Suma oxizilor introduși cu varul și cărbunele în cuva cupterului electric de fabricație a carbidului se constituie ca sumă a oxizilor impurificatori. Acești oxizi se vor afla în glemul rezultat de la hidratarea carbidului după degazarea acetilenei.

Refolosirea acestuia, urmărindu-se în deosebi reutilizarea varului, provoacă după un număr de recirculări o asemenea îmbogățire în oxizi impurificatori încât conținutul în

/45/ V.A.Erșin și I.G.Alperovici - Utilizarea hidroxidului de calciu residual la fabricarea carbidului. Him.Pron. 3,1951
pg. 10 - 12 .

acetilenă al carbidului produs ce și consumul de energie la producerea lui să fie series abătut de la valorile lui optime. Se stabilește numărul optim, admis de recirculări ale varului din șlam la fabricația carbidului. Pentru aceasta /46/ notăm cantitatea de oxizi impurificatori cu X_1 ; cu A cantitatea teoretică necesară de var și cu B cantitatea teoretică necesară de cărbune, cu "a" și respectiv "b" conținutul oxizilor impurificatori din aceste materii prime, se scrie :

$$X_1 = f(Aa + Bb) \quad (1)$$

unde, f - coeficientul care ține seama de reducerea conținutului de oxizi impurificatori prin evacuarea dirijată din topitură a ferrosiliciului.

Se scrie aceeași relație pentru varul provenit din carbidul rezultat și a cărui acetilenă a fost degajată :

$$X_1 = KAd_1 \quad (2)$$

unde K, coeficientul pierderilor de var în procesul de topire,

d_1 - concentrația impurităților din var.

Din relațiile 1 și 2 rezultă :

$$d_1 = \frac{(Aa + Bb)f}{KA} = \frac{X_1}{KA} \quad (3)$$

/46/ Hristea N. Iordan - Carbidul - Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, august 1970, pg. 164 - 166.

La următoarea șarje cantitatea de var folosită va fi $(A-D)$, D fiind varul rezultat din șlanul generatorului de acetilenă.

$$X_2 = f(A - D)a + Dd_1 + Bb \quad (4)$$

Substituind valoarea lui d_1 , avem :

$$X_2 = X_1 + \frac{Df}{KA} X_1 - Dfa \quad (5)$$

Pentru următoarele cicluri termenul general se scrie :

$$X_n = X_1 + \frac{Df}{KA} X_1 + \left(\frac{Df}{KA}\right)^2 X_1 \dots \left(\frac{Df}{KA}\right)^{n-1} X_1 - \\ - Dfa - \frac{(Df)^2}{KA} a - \frac{(Df)^3}{(KA)^2} a \dots \frac{(Df)^{n-1}}{(KA)^{n-2}} a$$

Impărțind pe X_n cu KA obținem ecuația urmărită :

$$d_n = \frac{1}{KA} \left(X_1 + \frac{Df}{KA} X_1 + \frac{(Df)^2}{KA} X_1 \dots \left(\frac{Df}{KA}\right)^{n-1} X_1 - \\ - Dfa - \frac{(Df)^2}{KA} a - \frac{(Df)^3}{(KA)^2} a \dots \frac{(Df)^{n-1}}{(KA)^{n-2}} a \right) \quad (6)$$

Dacă numărul ciclurilor tinde spre infinit, valoarea d_n tinde spre limită :

$$T = \lim_{n \rightarrow \infty} d_n = \lim \left[\left(\frac{X_1 - Dfa}{KA} \right) \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{Df}{KA} \right)^{n-2} + \frac{X_1}{KA} \left(\frac{Df}{KA} \right)^{n-1} \right] \quad (7)$$

dacă $n \rightarrow \infty$, al doilea termen egal zero, întrucît

$$\frac{f}{K} < 1 \text{ și } \frac{D}{A} < 1. \\ \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{Df}{KA} \right)^{n-2} = \frac{KA}{KA - Df}$$

$$T = \frac{X_1 - Dfa}{KA} \cdot \frac{KA}{KA - Df} = \frac{X_1 - Dfa}{KA - Df} \quad (8)$$

Substituind pe X_1 din $X_1 = (Aa + Bb)f$ în ultima ecuație și împărțind cu A atât numărătorul cât și numitorul avem $d/A =$ conținutul de impurități în praful de var stins (%) față de cantitatea de retur :

$$T = \frac{a + b \frac{B}{A} - a \frac{D}{A} \cdot 10^{-2}}{\frac{K}{f} - \frac{D}{A} \cdot 10^{-2}} \quad (9)$$

Dacă $d/A = 100\%$, adică se folosește numai var returat litrajul carburului se determină cu ajutorul raportului K/f .

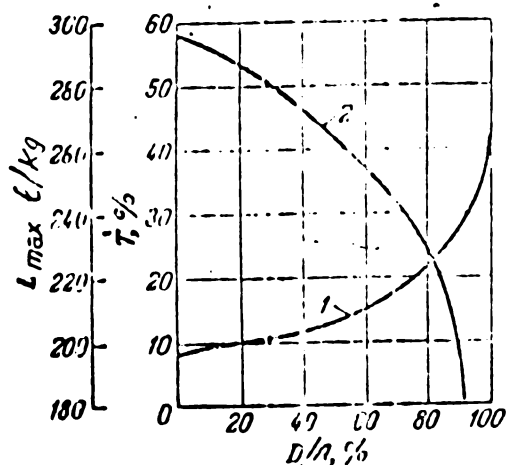


Fig. II.13.1.

tului de acetilenă de coeficientul de purificare a varului :

$$f_d = \frac{f_0}{f}$$

./.

$$A = 967,7 \text{ kg/t ;}$$

$$B = 521 \text{ kg/t ;}$$

$$a = 0,236 \text{ kg/kg ;}$$

$$b = 0,145 \text{ kg/kg}$$

$$k_0 = 0,84 ; f_0 = 0,71$$

La o fracțiune de retur

$d/A = 50\%$ litrajul

maxim posibil va fi mic

de 265 l/kg. Pentru aceea

se recurge la purifica-

rea varului de oxidii de

fier, aluminiu și sili-

ciu. Dependența conținu-

f_0 = conținutul de impurități înainte de purificare

f = conținutul de impurități după purificare

$$L_{\max} = \left(100 - \frac{L_{\max}}{L_0}\right) \frac{L_0}{100}$$

$L_0 = 372$ l/kg - litrajul carburii.

L_{\max} = din figura II.13.2.

Concluzii :

Se poate folosi pînă la 30 % din cantitatea șarjei, var recirculat fără pericolul nerealizării conținutului în acetilenă al carburii produse.

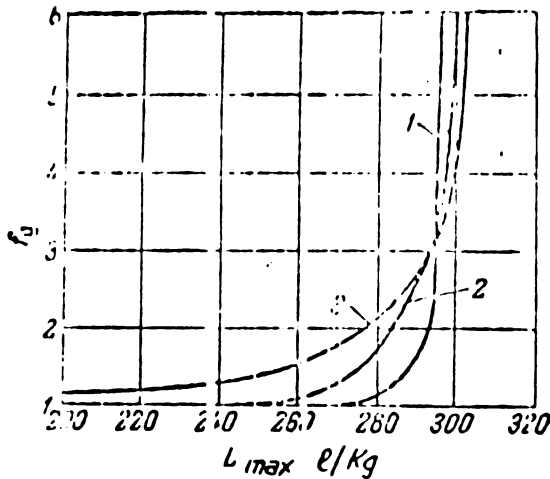


Fig. II.13.2.

II.13.4. Considerații economice ale degajării acetilenei la locul de producție al carburii și recircularea șarjei sub formă de var la obținerea carburii de calciu - Combinatul chimic din Tîrnăveni.

a) Se admite producția anuală de carbid ca fiind suma producțiilor celor trei cuptoare aflate în funcțiune într-un regim economic determinat de virful energetic național și de sistemul funcționării în siguranță prin revizii și reparații preventiv planificate. Aceasta este de 220.000 t/an carbid sau $6416,52 \cdot 10^4$ mc acetilenă la 15 °C și 760 mm Hg.

b) Cantitatea de carbid ce se livrează unităților industriale chimice sub formă aceasta și care nu poate face obiectul calculelor de mai jos este de 60.000 t/an.

./.

c) Cantitatea de acetilenă și var ce-ar putea rezulta la Tîrnăveni din carbidul diferență între 220.000 t/an producție și 60.000 t/an livrabil ca stare, este de $4666,5 \cdot 10^4$ mc acetilenă și 105.000 t var 85 % CaO.

d) Valoarea economiilor anuale rezultate din refolesirea parțială a varului recirculat exprimată în diferența de costuri între o tonă de var primar 186,9 lei și aceeași valoare a unei tone de var recirculat 80 lei este de 785.715 lei pentru un coeficient de reutilizare de 0,7.

e) Valoarea economiilor rezultate din transportul carbidului ambalat în buteșie de tablă și același transport al acetilenei echivalente ambalate în butelii, la locul de utilizare rezultă din costurile efective/mc de acetilenă standard, atât într-un caz cât și în celălalt, și este de 660.000 lei.*

f) Coreberind rezultatele arătate de la a la e se concluzionează că unitatea își asigură prin recircularea varului deci și prin imbutelierea acetilenei o creștere a beneficiului anual de 1.446.000 lei numai din această activitate.

*/ Notă : În calculul efectuat s-a avut în vedere realizarea investițiilor necesare atât recirculării varului cât și imbutelierii acetilenei. Valoarea acestor investiții se admite că se recuperează în 3,5 ani ceea ce a impus o cotă de amortizare în așa fel calculată.

g) Avind în vedere însă că au fost întocmite calculațiile în prețurile de stat - deci neinfluențate de oscilațiile acestora pe piața mondială - economiile rezultate sînt mai mari decît în domeniul produselor chimice și în special a celor energointensive s-a înregistrat o importanță creștere a prețurilor de vînzare, creștere cuprinsă între 15 - 25 % față de 1977.

h) Energia economisită absolut prin recircularea varului este de 18.690 t cc/an. Singură această economie reprezintă $159,6 \cdot 10^5$ mii mc/an gaz metan disponibilizat pentru chimizare directă.

Concluzii :

Recircularea varului în fabricația carbidului este o necesitate economică cu atît mai importantă cu cît varul este rezultatul unei transformări chimice pentru care s-a consumat energie.

Derivat din aceasta se impune :

- Obținerea acetilenei îmbuteliate din carbid la locul de fabricație al carbidului ;
- Re folosirea hidratului de calciu rezultat după degajarea acetilenei ;
- Utilizarea prafurilor de cărbune și a celui de var în fabricația carbidului.

Dintre aceste trei acțiuni economice prezenta lucrare examinează baza teoretică și stabilește măsurile practice ale folosirii prafurilor de cărbune și var în fabricația carbidului pentru cuptoare electrice echipate cu electrozi Söderberg.

CAP. III. BRICHETAREA PRAFURILOR DE VAR SI CARBUNE

III.1. Prafurile luate in considerare pentru a fi brichetate au compoziția cu care acestea rezultă în operația de separare a ler de șarja a cărei granulație greabă e face aptă fabricației carburii de calciu în cuptoare electrice cu cuvă.

Compoziția este dată în tabelul III.1.1.

Tabel III.1.1.

Parametru	Praf de var, %	Praf de coac, %	Praf de antracit, %	Parametru
CaO	89,72	12,8	9	cenușe
CaCO ₃	9,50	0,07	0,7	apă
(CaO+MgO)	84,40	0,52	6,09	volatile
activ		0,07	0,032	P
P	9,0	0,669	1,38	S
4 mm	0,4	6,2	1,7	44 mm
3-4 mm	8,0	2,2	5,7	3-4 mm
2-3 mm	12,6	10,6	30,0	2-3 mm
1-2 mm	22,0	30,8	20,0	1-2 mm
1 mm	57,0	56,2	33,6	1 mm

III.2. Cunoaștute din literatura de specialitate ca și din aplicațiile practice, precedeele de brichetare a prafurilor de cărbune cu ajutorul lianților au fost avute în vedere, pentru început, și în cazul particular de brichetare a anestetizantelor de cărbune și de var. Cercetările efectuate cu diferiți lianți ca rășini organice naturale brute sau condiționate, sisturi bituminoase de Anina, bitume de Lerva-Lăraș ca și

alte bitume prelucrate au arătat ceea ce se presupunea și anume o slabă rezistență mecanică a brichetilor. Proportțiile utilizate au fost de 60 % var și 40 % cărbune (procente greutate). Adeseul de liant a fost limitat de conținutul său de substanțe volatile ca și de suma oxizilor impurificatori pe care-i adaugă. Astfel adeseul maxim de liant a fost de 2,5 %. Au făcut excepție adeseurile de bitumuri care având un conținut de maxim 1 % cenuse au putut fi adăugate în proporție de până la 15 %. În toate cazurile probele au rezultat după o bună amonizare a constituenților presați în cuiburi de \varnothing și $h = 30$ mm la 1000 daN/cm^2 și o uscare a lor atât pentru cele cu șisturi (acestea au fost conținute într-un amestec de 70 % metelină) cât și pentru degazeificarea celorlalte probe până la carbonizarea liantului. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabelul III.2.1. și arată o slabă rezistență mecanică a lor. Explicația e fermă că comportarea prafului de var față de liantul organic căruia îi micșorează sensibil proprietățile liante.

Tabela 1.

Nr. crt.	Amestec de brichetare			L i a n T i p	Prezare kg/cm ² daN/cm ²	Tratament termic		Observații.	
	var	coos	antra- cit.			Temperatură maximă (palier)	Durata palier (h)		
0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1.	60	40	-	Sist bitu- minos.	1	100	-	-	Rezistențe me- canice nule după presare.
2.	"	"	-	"	"	200	-	-	"
3.	"	"	-	"	"	300	-	-	"
4.	"	"	-	"	"	600	-	-	"
5.	"	"	-	"	"	1000	-	-	"
6.	60	40	-	"	2	100	-	-	"
7.	"	"	-	"	"	200	-	-	"
8.	"	"	-	"	"	300	-	-	"
9.	"	"	-	"	"	600	-	-	"
10.	"	"	-	"	"	1000	-	-	"
11.	60	40	-	"	2,5	100	-	-	Rezistențe me- canice prea mici pentru manipulare.
12.	"	"	-	"	"	200	-	-	"
13.	"	"	-	"	"	300	-	-	"
14.	"	"	-	"	"	600	-	-	"
15.	"	"	-	"	"	1000	-	-	"
16.	60	20	20	"	2,5	100	-	-	"
17.	"	"	"	"	"	200	-	-	"
18.	"	"	"	"	"	300	-	-	"
19.	"	"	"	"	"	600	-	-	"
20.	"	"	"	"	"	1000	-	-	"
21.	60	40	-	Bitumină	1	100	-	-	Rezistențe me- canice nule după presare
22.	"	"	-	"	"	200	-	-	"
23.	"	"	-	"	"	300	-	-	"
24.	"	"	-	"	"	600	-	-	"
25.	"	"	-	"	"	1000	-	-	"
26.	60	40	-	"	2,5	100	600	1h	Re după pre- re = 20 kg/cm ² Se sfărâmă în timpul trata- mentului ter- mic.
27.	"	"	-	"	"	200	"	"	"
28.	"	"	-	"	"	300	"	"	"
29.	"	"	-	"	"	600	"	"	"
30.	"	"	-	"	"	1000	"	"	"

Tabela I. (continuare)

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	
1.	60	20	20	Bitumină	2,5	100	600	1h	R_0 după presare = 20 daN/cm ²
2.	"	"	"	"	"	200	"	"	Se sfărâmă în
3.	"	"	"	"	"	300	"	"	timpul trat-
4.	"	"	"	"	"	600	"	"	mentului ter-
5.	"	"	"	"	"	1000	"	"	mio. --
6.	60	40	-	Bitum granular	1	100	-	-	Rezist. prea
7.	"	"	-	"	"	200	-	-	mici pt. mani-
8.	"	"	-	"	"	300	-	-	pulare.
9.	"	"	-	"	"	600	-	-	--
10.	"	"	-	"	"	1000	-	-	--
11.	60	40	-	"	3	100	-	-	--
12.	"	"	-	"	"	200	-	-	--
13.	"	"	-	"	"	300	-	-	--
14.	"	"	-	"	"	600	-	-	--
15.	"	"	-	"	"	1000	-	-	--
16.	60	40	-	"	5	100	350	1h	Rezist. după
17.	"	"	-	"	"	200	"	"	tratament
18.	"	"	-	"	"	300	"	"	term. 10-
19.	"	"	-	"	"	600	"	"	20 daN/cm ²
20.	"	"	-	"	"	1000	"	"	--
21.	60	40	-	"	10	100	350	1h	Rezist. n. g. ma-
22.	"	"	-	"	"	200	"	"	xime 20 daN/cm ²
23.	"	"	-	"	"	300	"	"	--
24.	"	"	-	"	"	600	"	"	--
25.	"	"	-	"	"	1000	"	"	--
26.	60	40	-	"	15	100	350	1h	$R_0 = 20 \text{ daN/cm}^2$
27.	"	"	-	"	"	100	600	"	Se sfărâmă la
28.	"	"	-	"	"	100	1100	"	calcinare.
29.	"	"	-	"	"	200	350	"	--
30.	"	"	-	"	"	200	600	"	$R_0 = 20 \text{ daN/cm}^2$
31.	"	"	-	"	"	200	1100	"	Se sfărâmă la
32.	"	"	-	"	"	300	350	"	calcinare.
33.	"	"	-	"	"	300	600	"	--
34.	"	"	-	"	"	300	1100	"	--
35.	"	"	-	"	"	600	350	"	$R_0 = 25 \text{ daN/cm}^2$
36.	"	"	-	"	"	600	600	"	$R_0 = 20 \text{ daN/cm}^2$
37.	"	"	-	"	"	600	1100	"	$R_0 = 20 \text{ daN/cm}^2$
38.	"	"	-	"	"	1000	350	"	$R_0 = 30 \text{ daN/cm}^2$

Tablă I. (continuare)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
69.	60	40	-	Bitum granular	15	1000	600	1h	$R_c = 20 \text{ daN/cm}^2$
70.	"	"	-	--	"	1000	1100	"	$R_c = 25 \text{ daN/cm}^2$
71.	60	20	20	--	"	100	350	"	$R_c = 15 \text{ daN/cm}^2$
72.	"	"	"	--	"	300	350	"	--
73.	"	"	"	--	"	600	350	1	$R_c = 25 \text{ daN/cm}^2$ Se sfărâma la calcinare.
74.	"	"	"	--	"	600	600	1	--
75.	"	"	"	--	"	600	1100	1	$R_c = 20 \text{ daN/cm}^2$
76.	"	"	"	--	"	1000	350	1	--
77.	"	"	"	--	"	1000	600	1	$R_c = 15 \text{ daN/cm}^2$
78.	"	"	"	--	"	1000	1100	1	--
79.	60	40	-	Bitum (soluție în motorină 70%)	10% bitum	100	350	0,5	$R_c = 20 \text{ daN/cm}^2$
80.	"	"	-	--	"	100	350	1	$R_c = 25 \text{ daN/cm}^2$
81.	"	"	-	--	"	100	350	2	--
82.	"	"	-	--	"	100	600	0,5	--
83.	"	"	-	--	"	100	600	1	$R_c = 30 \text{ daN/cm}^2$
84.	"	"	-	--	"	100	600	2	$R_c = 32 \text{ daN/cm}^2$
85.	"	"	-	--	"	100	1100	0,5	$R_c = 15 \text{ daN/cm}^2$
86.	"	"	-	--	"	100	1100	1	Fisurate
87.	"	"	-	--	"	100	1100	2	Fisurate
88.	"	"	-	--	"	300	350	0,5	$R_c = 25 \text{ daN/cm}^2$
89.	"	"	-	--	"	300	350	1	--
90.	"	"	-	--	"	300	350	2	--
91.	"	"	-	--	"	300	600	0,5	$R_c = 20 \text{ daN/cm}^2$
92.	"	"	-	--	"	300	600	1	$R_c = 30 \text{ daN/cm}^2$
93.	"	"	-	--	"	300	600	2	--
94.	"	"	-	--	"	300	1100	0,5	$R_c = 10 \text{ daN/cm}^2$
95.	"	"	-	--	"	300	1100	1	--
96.	"	"	-	--	"	300	1100	2	$R_c = 15 \text{ daN/cm}^2$
97.	"	"	-	--	"	600	350	0,5	Separă liant la presare $R_c = 15$
98.	"	"	-	--	"	600	350	1	-- $R_c = 30$
99.	"	"	-	--	"	600	350	2	-- $R_c = 35$
100.	"	"	-	--	"	600	600	0,5	-- $R_c = 30$
101.	"	"	-	--	"	600	600	1	-- $R_c = 30$
102.	"	"	-	--	"	600	600	2	-- $R_c = 30$
103.	"	"	-	--	"	600	1100	0,5	-- $R_c = 20$
104.	"	"	-	--	"	600	1100	1	-- $R_c = 15$

Tabela I. (continuare)

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
05.	60	40	-	Bitum (soluție în motorină) 70%.	10% bitum	600	1100	2	Separă liant la presare $R_c=30$
06.	"	"	-	"	15% bitum	100	350	0,5	$R_c=30$ cm/cm ²
07.	"	"	-	"	"	100	350	2	"
08.	"	"	-	"	"	100	600	0,5	$R_c=32$ cm/cm ²
09.	"	"	-	"	"	100	600	2	$R_c=30$ cm/cm ²
10.	"	"	-	"	"	100	1100	0,5	$R_c=25$ cm/cm ²
11.	"	"	-	"	"	100	1100	2	$R_c=30$ cm/cm ²
12.	"	"	-	"	"	300	350	0,5	Separă liant la presare $R_c=35$
13.	"	"	-	"	"	300	350	1	" $R_c=25$
14.	"	"	-	"	"	300	350	2	" $R_c=28$
15.	"	"	-	"	"	300	600	0,5	" $R_c=15$
16.	"	"	-	"	"	300	600	1	" $R_c=20$
17.	"	"	-	"	"	300	600	2	" $R_c=35$
18.	"	"	-	"	"	300	1100	0,5	" $R_c=32$
19.	"	"	-	"	"	300	1100	1	" $R_c=32$
20.	"	"	-	"	"	300	1100	2	Fisurate
21.	"	"	-	"	"	100	350	0,5	$R_c=35$
22.	60	20	"	"	"	100	350	2	$R_c=35$
23.	"	"	"	"	"	100	600	0,5	Fisurate.
24.	"	"	"	"	"	100	600	2	$R_c=38$
25.	"	"	"	"	"	100	1100	0,5	$R_c=28$
26.	"	"	"	"	"	100	1100	2	$R_c=15$
27.	"	"	"	"	"	300	350	0,5	Separă liant la presare $R_c=32$
28.	"	"	"	"	"	300	350	2	" $R_c=33$
29.	"	"	"	"	"	300	600	0,5	" $R_c=20$
30.	"	"	"	"	"	300	600	2	" $R_c=35$
31.	"	"	"	"	"	300	1100	0,5	" Fisurate
32.	"	"	"	"	"	300	1100	2	" Fisurate

III.3. Varul, această componentă rebelă la brichetare cu liant organic, este el însuși un liant, motiv pentru care aceleași proporții de var cărbune au fost tratate cu apă în exces pentru a hidrata varul, iar pasta obținută uscată la o umiditate remanentă de 15 - 20 % a fost folosită în obținerea aceluiași bricheți. Bricheții crudi au fost apoi tratați termic pentru dehidratare și în final calcinați la o temperatură de minim 580 °C (temperatura de dehidratare a hidroxidului de calciu).

Bricheții, după dimensiunea lor, au fost de două feluri $\varnothing = h = 10$ mm și $\varnothing = h = 30$ mm. Primii bricheți au fost folosiți studiului termogravimetric al dehidratării iar secundii au fost folosiți în studiul dehidratării înaintate prin încălzire la o temperatură maximă de 700 °C.

III.4. Studiul termogravimetric al procesului de dehidratare a fost efectuat la un derivatograf MOM, iar analiza röntgenestructurală s-a realizat la difractometrul PDR, 3-61. Ea a avut drept scop precizarea acelor condiții tehnologice care să permită dehidratarea hidroxidului de calciu, fără a se arde, pentru aceasta, o parte din cărbune cu formarea de gaze cu dioxid de carbon, gaze care conduceau la pierderea unei părți de cărbune și a unei părți de var în carbonat de calciu.

Determinările experimentale s-au efectuat asupra unor pastile cilindrice cu $\varnothing = h = 10$ mm obținute prin presarea amestecurilor de var și cărbune, la diferite presiuni, în proporții de greutate date de reacția de formare a carburii de calciu. Cărbunele este reprezentat de un amestec de cocs și antracit în proporție de 1:1, măcinat în prealabil la o finețe co-

responsăteare unui residiu de 1 % pe sita de 400 ochiuri/cm². Studiul termogravimetric a-a efectuat cu un derivatograf MOM tip Paulik-irdey în atmosferă controlată. Pentru interpreta-rea completă a curbelor termice, fazele, carespunzăteare unor etape de transformare, au fost identificate pe cale röntgenografică.

Termogramele redau variația masei în tim-pul încălzirii ei (AG), derivata curbei (AG/AT), curba D.T.A. ($\Delta T/\Delta t$) și curba de încălzire a cuptorului (L-R). Cu excep-ția curbei temperatură-timp, pentru care o diviziune a orde-natei corespunde la 100 °C, celelalte curbe reprezintă mă-rimi relative exprimate în unități arbitrare. Valoarea ce-respundăteare abscisei este indicată pentru fiecare caz la explicarea figurii.

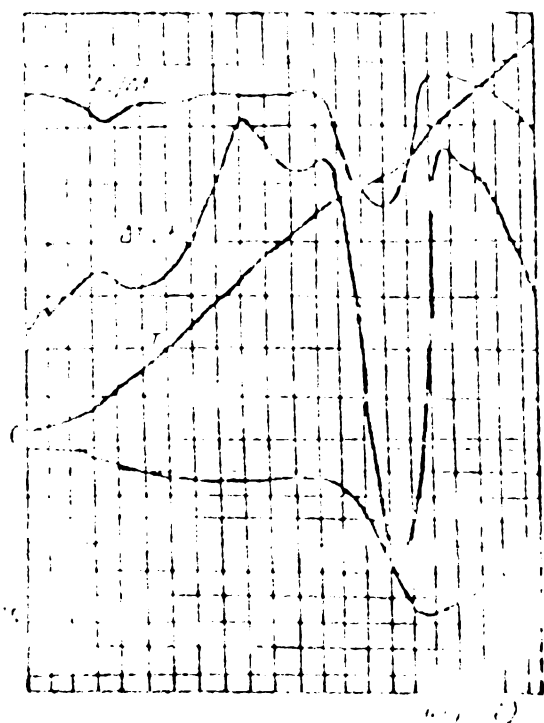


Fig. 1. Termograma unui eșantion de Ca(OH)₂ + 2C (căruios pastil) cu P = 900 dN/cm². Viteza de încălzire circa 14°C/min. (o diviziune pe abscisa = 2°C/min). Calcinare în aer.

Fig. III.4.1.

Termogramele din figu-rile III.4.1. ; III.4.2. și III.4.3., obținute pe pastile fasonate la pre-siuni de 300, 600 și 900 daN/cm² evidențiază cal-cinarea unui amestec de CaO și cărbune în condi-ții obișnuite de lucru (în aer) când se obține carbonat de calciu și cărbune nears.

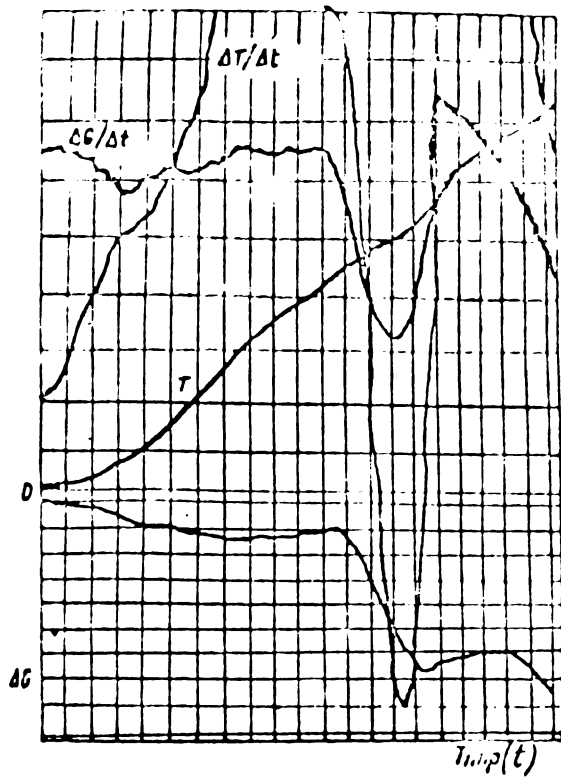


Fig. 2. Termograma unui eșantion de $Ca(OH)_2$ + material carbonos pastilat cu $P = 600 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa 14°C/min . (o diviziune pe abscisă = $\approx 2,5 \text{ min}$). Calcinare în aer.

Fig. III.4.2.

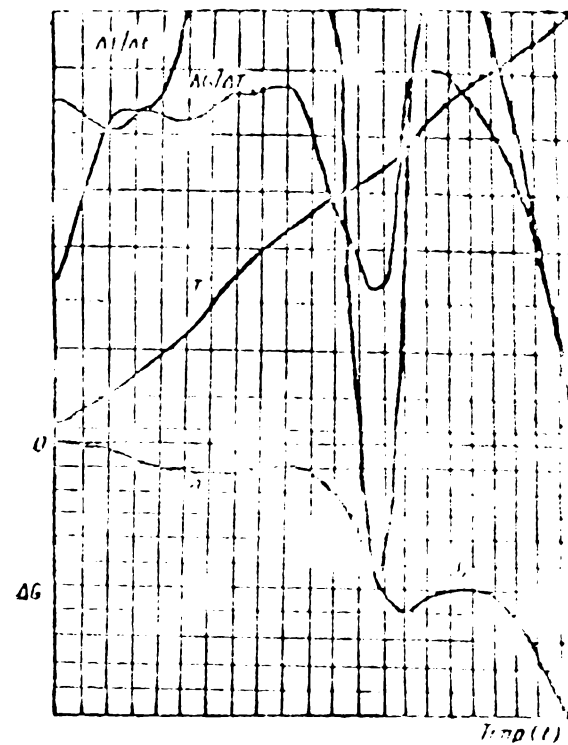


Fig. 3. Termograma unui eșantion de $Ca(OH)_2$ + material carbonos pastilat cu $P = 900 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa 14°C/min . (o diviziune pe abscisă = $\approx 2,5 \text{ min}$). Calcinare în aer.

Fig. III.4.3.

In cazul amestecurilor cu var stins, arderea carbonului, deci carbonatarea masei începe după îndepărtarea apei libere și legate. Mai rezultă că presiunea de compactizare a pastilelor nu are nici-o influență, fapt evidențiat de termogramele obținute.

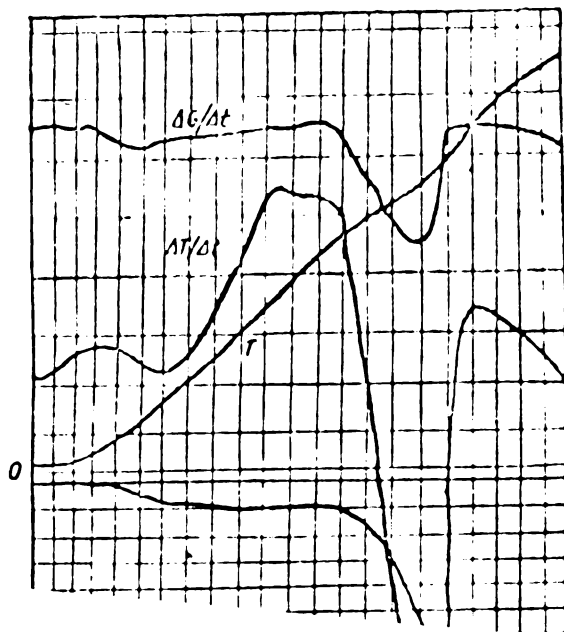


Fig. III.4.4.

Compu	Bcu	26	24	22	20	18	16	14	12	n.
CaO										
$Ca(OH)_2$										
$CaCO_3$										
Engleze ver										
Engleze a										
Engleze b										
Engleze c										

Fig. 5. Diagrama de faze pentru eșantioanele de var și material carbonos, calcinate conform figurii 3.

Fig. III.4.5.

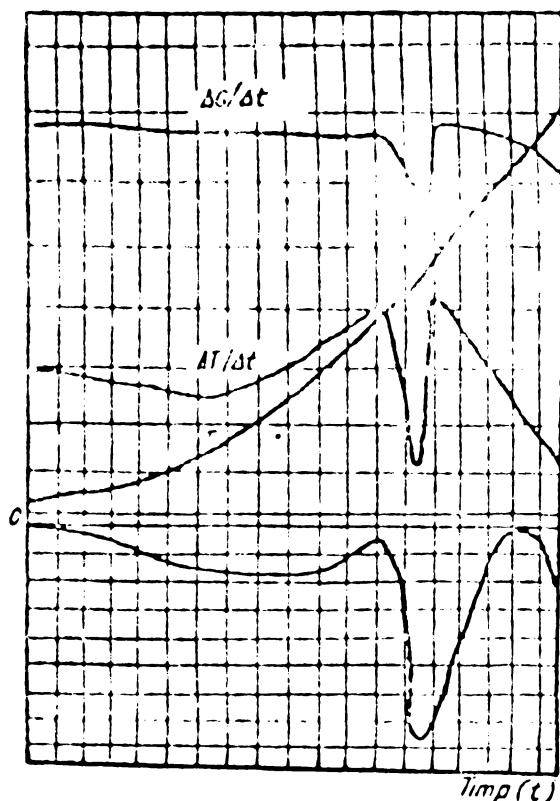


Fig. 6. Termograma unui esanțion de Ca(OH)_2 + material carbonos pastilat cu $P = 300 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa $1,4 \text{ C/min}$ (o diviziune pe abscisă = $1,8 \text{ min}$). Calcinare în aer limitat (creuzet acoperit).

Fig. III.4.6.

Curbele arată că probele își păstrează până la $80-120 \text{ }^\circ\text{C}$ greutatea constantă când începe procesul de deshidratare cu îndepărtarea umidității remanente. Această umiditate este eliminată complet între $150 \text{ }^\circ\text{C}$ și $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Probele uscate sînt stabile pînă la $450 - 470 \text{ }^\circ\text{C}$ când începe deshidratarea Ca(OH)_2 .

În funcție de regiul termic sau de prepararea probelor, deshidratarea se termină între $550 \text{ }^\circ\text{C}$ și $630 \text{ }^\circ\text{C}$.

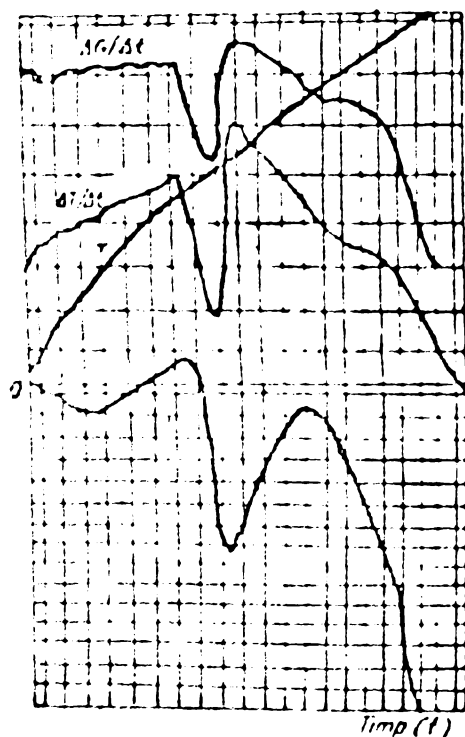


Fig. 7. Termograma unui esanțion de Ca(OH)_2 + material carbonos pastilat cu $P = 300 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa $1,5 \text{ C/min}$ (o diviziune pe abscisă = $1,8 \text{ min}$). Calcinare în aer.

După terminarea deshidratării se observă o creștere netă a greutății, datorită arderii parțiale a carbonului la CO_2 și legarea acestuia de var sub formă de CaCO_3 . Acest proces începe odată cu terminarea deshidratării.

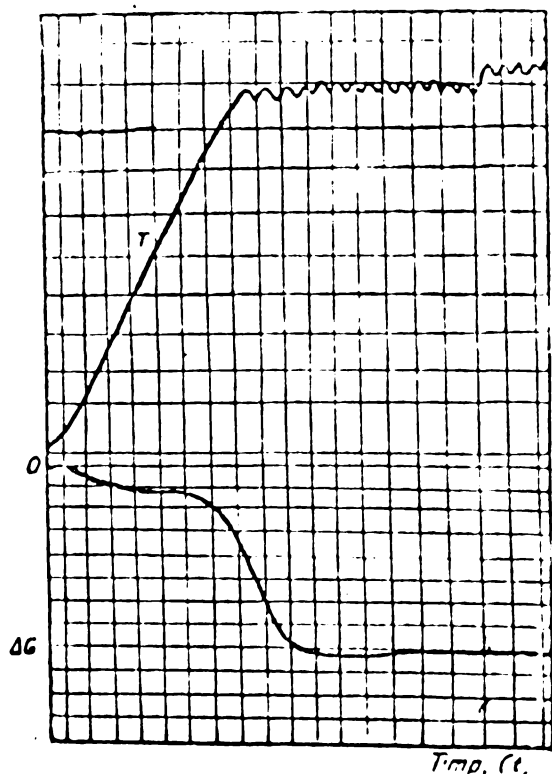


Fig. 8. Termograma unui eșantion de Ca(OH)_2 + material carbonos pastilat cu $P = 300 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa $5,5^\circ\text{C/min}$ (o diviziune pe abscisă = 20 min). Calcinare în curent de azot.

Fig. III.4.8.

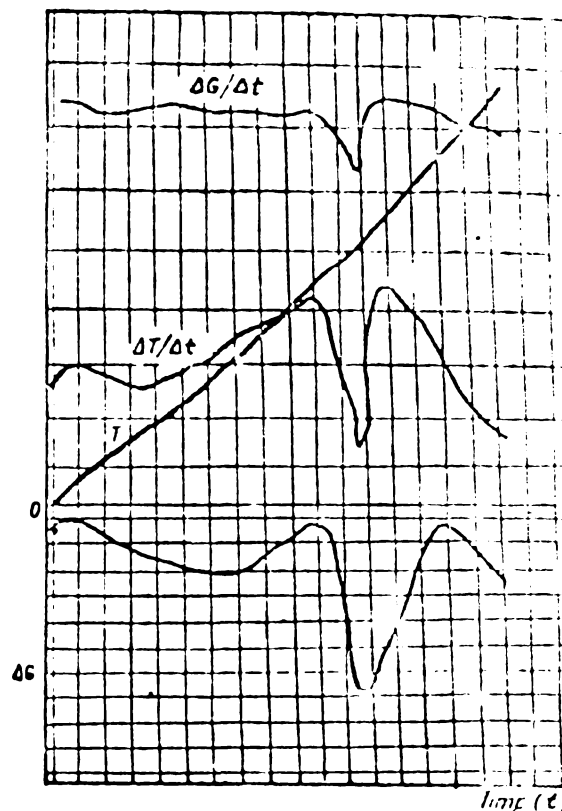


Fig. 9. Termograma unui eșantion de Ca(OH)_2 + material carbonos pastilat cu $P = 300 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa $5,5^\circ\text{C/min}$. (o diviziune pe abscisă = 8 min). Calcinare în curent de gaz inert ($\text{CO}_2 + \text{N}_2 = 1:9$).

Fig. III.4.9

Cu creșterea pe mai departe a temperaturii, greutatea probei trece printr-un maxim (600 - 680 $^\circ\text{C}$) după care greutatea probei începe

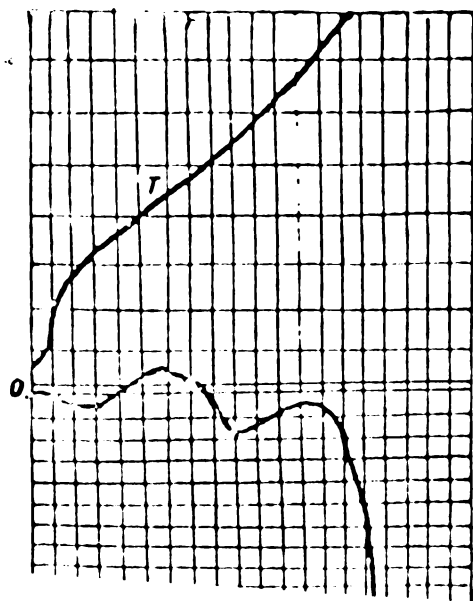


Fig. III.4.10

să scadă, deoarece viteza de ardere a carbonului depășește viteza de reacție a CO_2 cu varul. Spre deosebire de această situație, în cazul probelor aceperite (decă în contact limitat cu aerul), fig. III.4.4. după deshidratare se menține constantă greutatea probei și numai după 600 $^\circ\text{C}$ se observă scăderea greutății probei, datorat aceluiași cauze - arderea parțială a carbonului. Variațiile

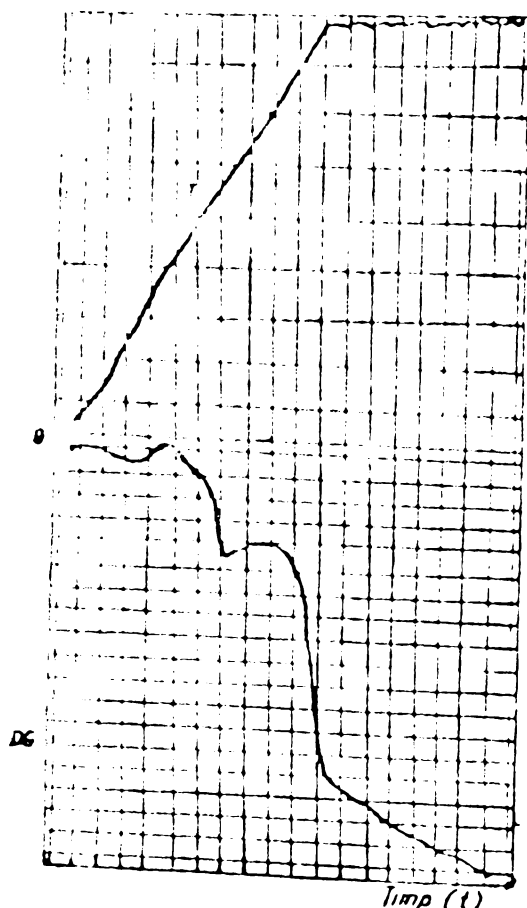


Fig. 11. Termograma unui eșantion de Ca(OH)_2 + material carbonos, tratat cu $P = 300 \text{ dN/cm}^2$. Viteza de încălzire circa $12 \text{ }^\circ\text{C/min}$ (o diviziune pe abscisă = $0,5 \text{ min}$). Călcinare în curent de gaz inert (CO_2 + $\text{N}_2 = 1:9$).

observate la temperaturile caracteristice ale probelor descrise nu pot fi legate univoc de parametri de preparare a probelor sau de viteza de încălzire, ele fiind cuprinse în domeniul de precizie al acestui gen de determinări.

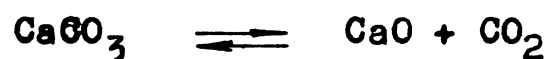
Termogramele sînt confirmate de interpretarea röntgenogramelor probelor (fig. III.4.5)

corespunzătoare diferitelor etape ale tratamentului termic (punctele a, b, c din fig. III.4.3.). Comparînd curbele din fig. III.4.1. și III.4.3. cu cele din fig. III.4.4. se observă o mică creștere a greutății înaintea începutului dehidratării - ceea ce sugerează începutul procesului de carbonatare chiar înaintea celui de dehidratare.

pentru a elucidă mecanismul de carbonatare în aer s-a urmărit comportarea termogravimetrică a unor probe la viteze de încălzire foarte mici (fig. III.4.6 și III.4.7.). Astfel, se constată că începutul carbonatării se situează la sfîrșitul perioadei de uscare oca $200 \text{ }^\circ\text{C}$ și bioxidul de carbon necesar provine din degazificarea cărbunelui, din volatilele sale. Se mai constată că în cazul unui tratament termic prelungit după perioada de dehidratare, creșterea în greutate a probei este

deosebit de pronunțată, cantitatea de oxigen legată egalând pierderea de greutate datorată deshidratării. Carbonatarea, această însoțitoare a deshidratării deși nedorită ea este prezentă și prezența ei nu poate fi neglijată. Evitarea ei se poate realiza efectuând deshidratarea în atmosferă inertă (N_2 , Ar, etc). Intra-devăr termograma din fig. III.4.8. arată că în atmosferă de azot dinamic singurele etape puse în evidență sînt legate de îndepărtarea apei libere și a celei legate. Se mai evidențiază influența netă a caracterului dinamic al agentului gazos asupra vitezei procesului de deshidratare și a temperaturii de deshidratare totală (la $500^\circ C$). Analiza cu raze X confirmă încheierea procesului de deshidratare.

Datele termodinamice ale reacției :



arată că la temperaturi suficient de ridicate CaO poate fi o fază stabilă și în prezența CO_2 . Aceasta sugerează că deshidratarea brichetilor poate avea loc fără carbonatare în prezența gazelor de ardere ($P_{CO_2} = 0,12 \text{ atm}$) și la o temperatură mai mare de $800^\circ C$ cînd echilibrul este deplasat în favoarea CaO.

Această variantă a fost studiată de asemeni termogravimetric, determinările fiind executate în curent de gaze ars și anume $CO_2 : N_2 = 1:9$. Termograma din figura III.4.9. arată că prezența CO_2 în mediul de deshidratare determină apariția a trei etape de carbonatare care se suprapun pe procesul de deshidratare astfel încît la temperaturi mai mici de $800^\circ C$ scăderea în greutate este neînsemnată. După această temperatură, atât deshidratarea cît și decarbonatarea sînt evident puse în lumină, vitezele realizate sînt apreciable, compoziția fazei finale fiind depen-

dentă de durata menținerii probei la temperaturi ridicate. Pentru a se aprecia durata necesară de retenție a probei s-a analizat comportarea unor eșantioane cu menținerea lor la o izotermă de 850 °C. Termograma din figura III.4.10 arată aceleași etape de deshidratare și carbonatare și că începând cu 750 °C carbonatarea nu mai are loc, dimpotrivă, are loc decarbonatarea accentuată. Termograma din figura III.4.11. arată că această decarbonatare izotermă la 850 °C necesită o durată de 5 - 6 ore. Trebuie subliniat faptul că reacția de carbonatare se desfășoară pe seama CO₂-ului adus din exterior și nu provine din arderea materialului cărbunos. Acest lucru rezultă din curbele DTA, care pun în evidență procese exoterme (carbonatare) dar de intensitate redusă în comparație cu cele ale unui proces de ardere.

Concluzii :

- Studiul termogravimetric efectuat pe pastile compactate la 300, 600 și 900 daN/cm² ale unor amestecuri de praf de var și praf de cărbune în proporție de 60 % și respectiv 40 % procente greutate evidențiază în cursul procesului urmărit de deshidratare o reacție de carbonatare, nedorită.

- Au fost precizate condițiile pentru care carbonatarea poate fi împiedicată și anume o viteză crescută de încălzire într-un mediu gazos protector (inert) când temperatura necesară se situează în jur de 500 °C. Pentru un mediu gazos CO₂, temperatura necesară trece de 850 °C.

III.5. Röntgenoscopia deshidratării amestecurilor pastilate $\varnothing = h = 10$ mm și $\varnothing = h = 30$ mm de var și cărbune în proporția 60:40, la 300 daN/cm², 600 daN/cm² și 900

daN/cm² a format o serie paralelă a studiului termogravimetric expus la III.4.

Materialul cărbunos folosit a fost grupat în grosier - 50 % refuz pe sita de 1 mm ; mediu - 20 % refuz pe sita de 1 mm și fin - 7 % refuz pe sita de 1 mm.

Tratamentul termic s-a desfășurat după 3 curbe de ardere :

a/ încălzire la 700 °C și palier de 1 oră la 700°C notat în tabelul III.5.2. P₇ ;

b/ încălzire la 700°C și două paliere de 1 oră la 600 °C și respectiv 700 °C, notat în tabelul III.5.2. P_{6,7} ;

c/ încălzire la 700°C și două paliere de câte 1 oră la 500°C și respectiv 700°C, notat în tabelul III.5.2. P_{5,7}.

În toate cazurile viteza de încălzire a fost de 10°C/minut. Pentru încălzire s-au folosit cuptoare electrice, probele fiind așezate în cutii fără capac, cu capac (acoperite) și închise. Bricheții au fost marcați astfel :

- Bricheții cruzi	01 - 018
- Bricheții calcinați în aer liber	1 - 54
- Bricheții calcinați acoperiți	101 - 154
- Bricheții calcinați în spațiu închis	201 - 218

Rezultatele sînt înscrise în tabelul III.5.2. și în figurile notate de la III.5.01 la III.5.215. Aceste rezultate subînză următoarele :

- Calciul din brichete crude este chimic legat ca hidroxid de calciu și oxid de calciu ;

- Calciul din brichetele tratate termic în aer liber se prezintă chimic legat în carbonat de calciu și oxid de calciu ;

- Calciul din brichetele tratate termic în spații acoperite se află chimic legat în oxid de calciu - această constatare se bazează pe rezultatele bricheților tratați termic în spații închise.

- Se mai evidențiază faptul că antracitul conținut în brichete ca parte din cărbune (coals) este generator de CO_2 din care cauză s-a pus în evidență un grad mai ridicat de carbonatare.



Fig. III.5.01

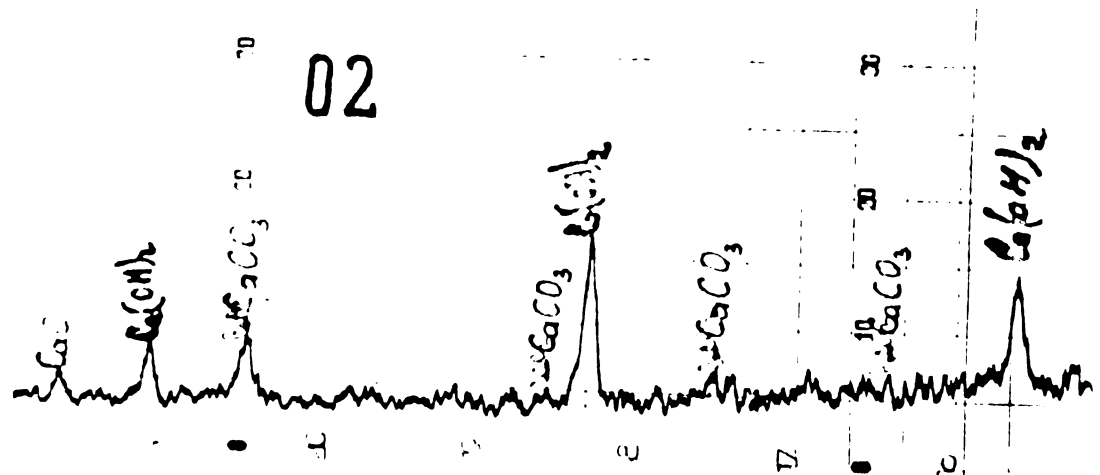


Fig. III.5.02



Fig. III.5.03

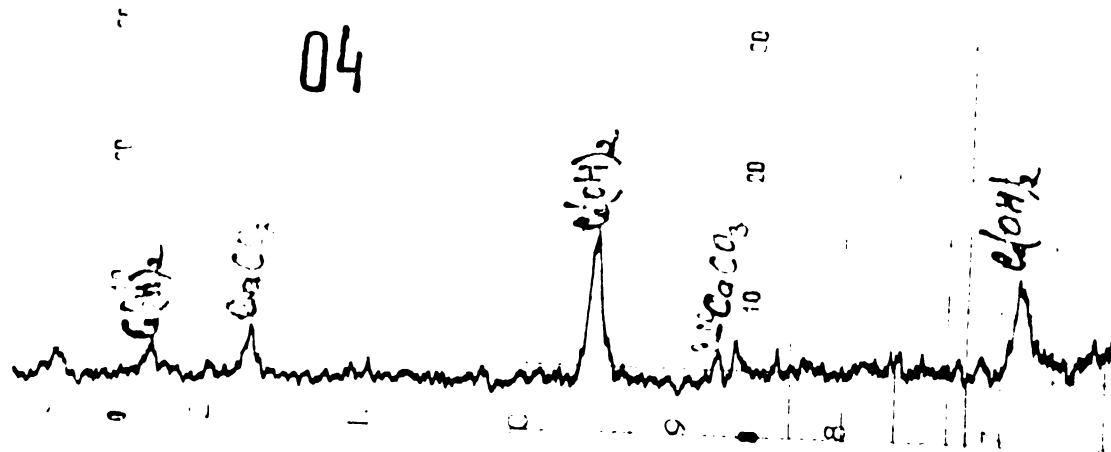


Fig. III.5.04.

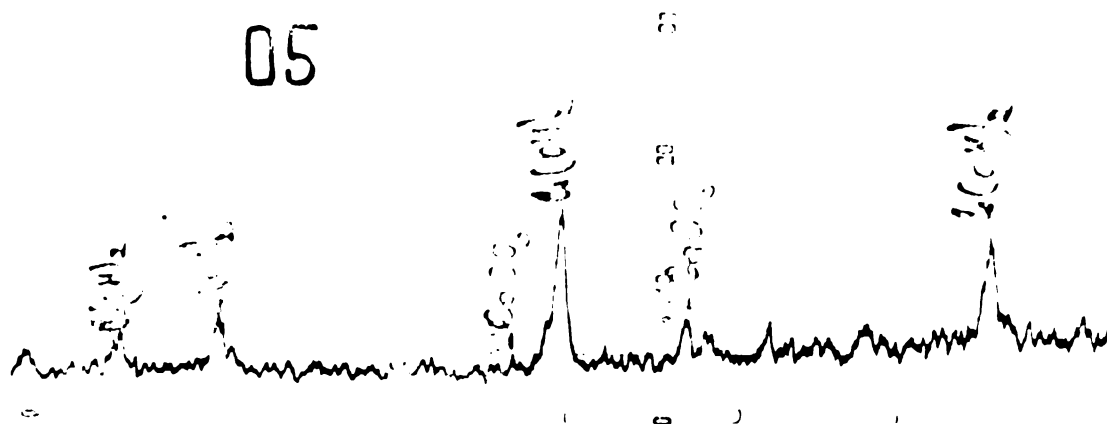


Fig. III.5.05.

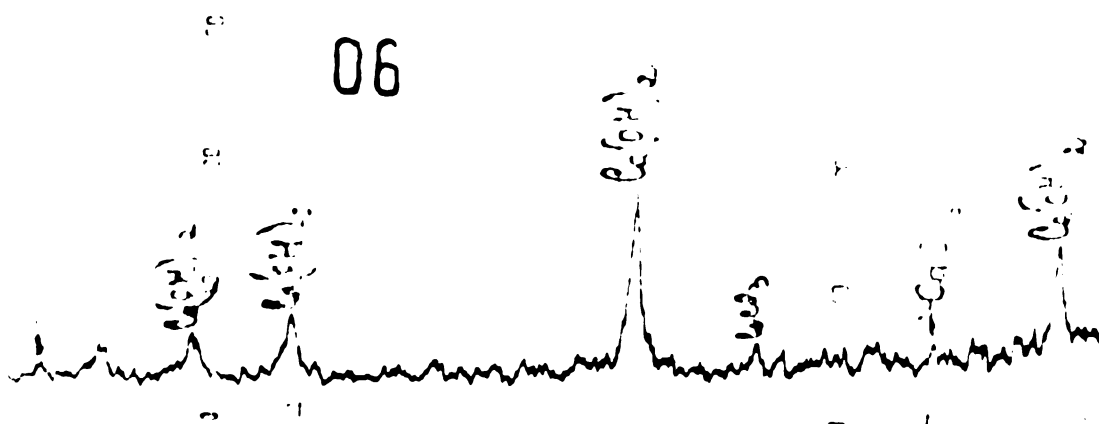


Fig. III.5.06.

07



Fig. III.5.07.

08



Fig. III.5.08.

09

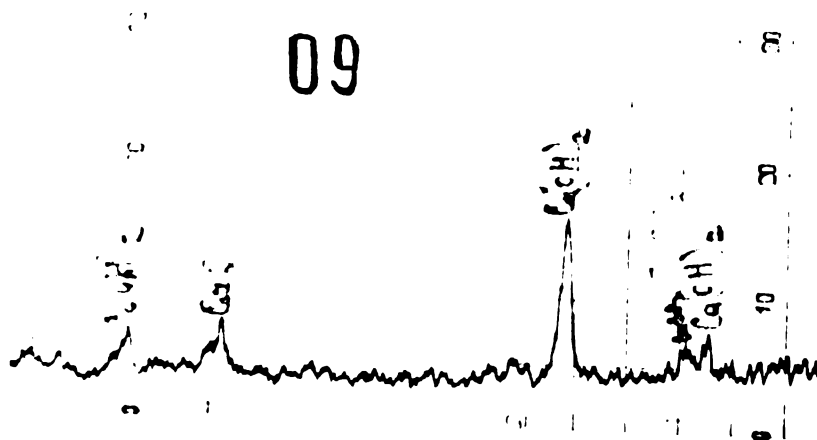


Fig. III.5.09.

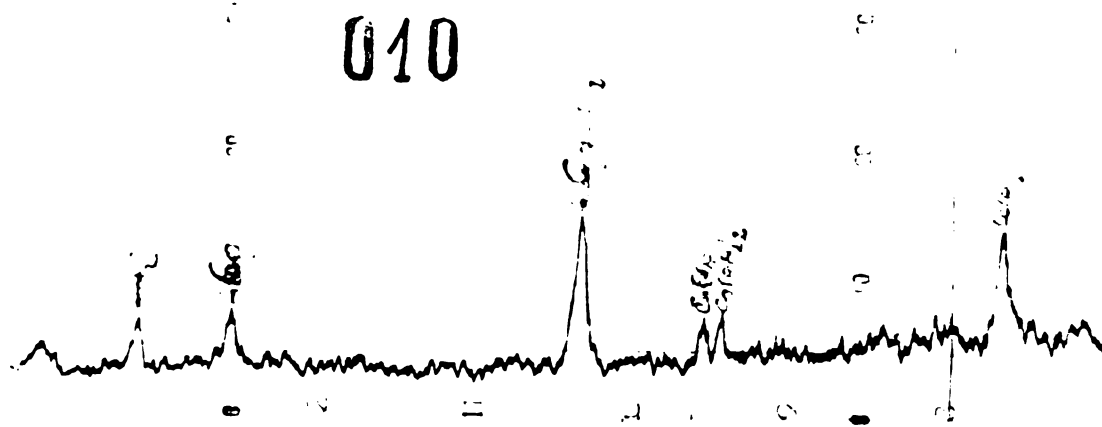


Fig. III.5.010.

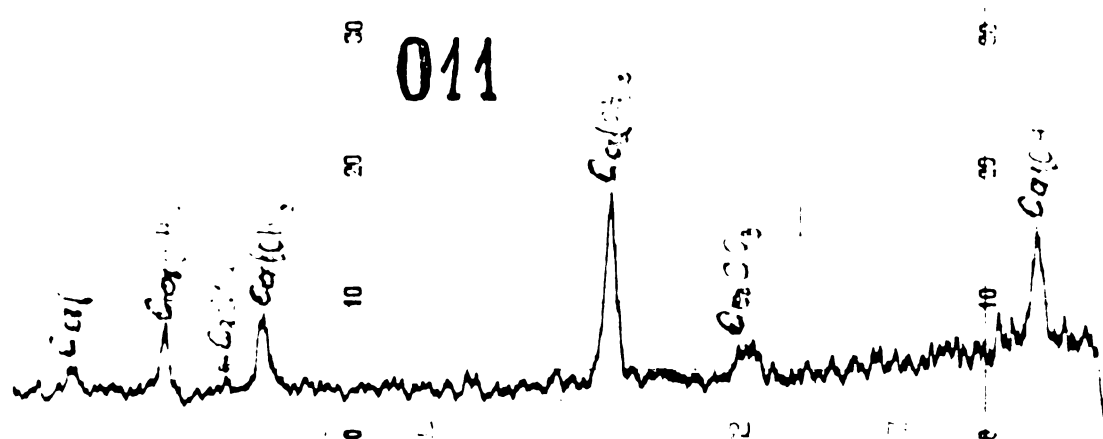


Fig. III.5.011.

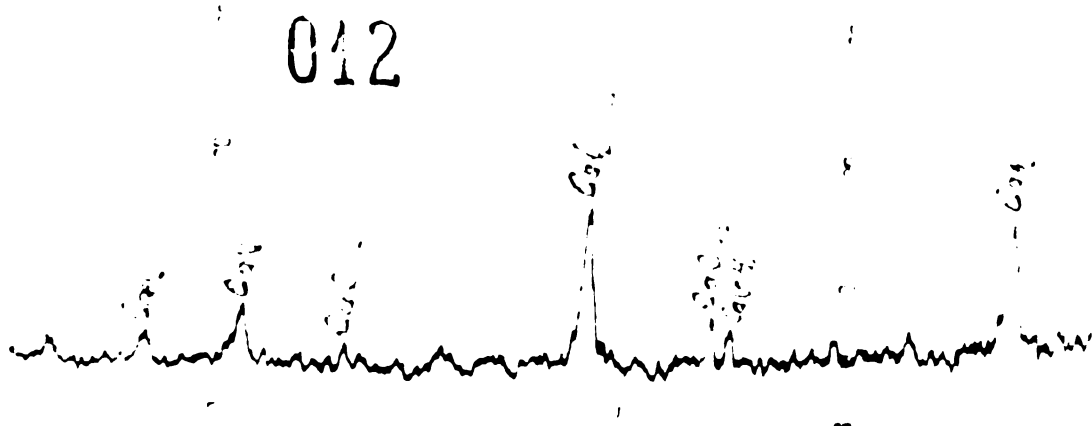


Fig. III.5.012.

013

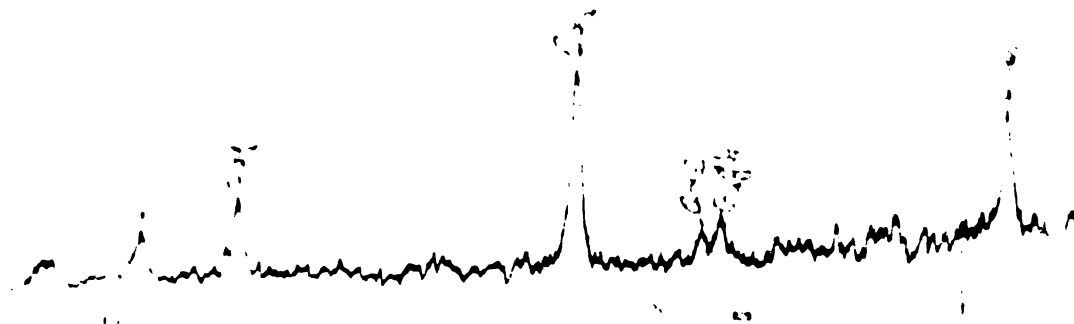


Fig. III.5.013.

014

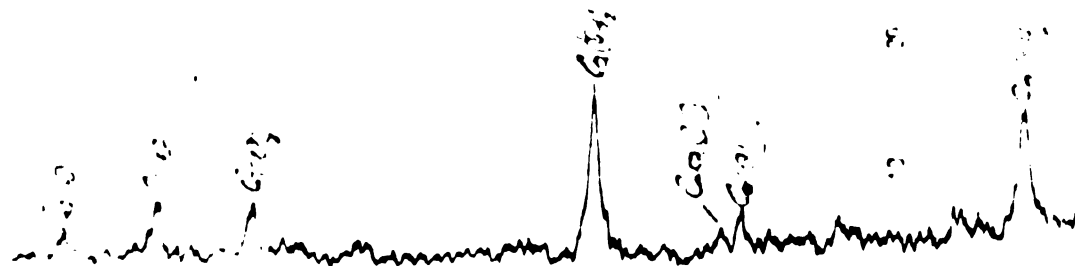


Fig. III.5.014.

015

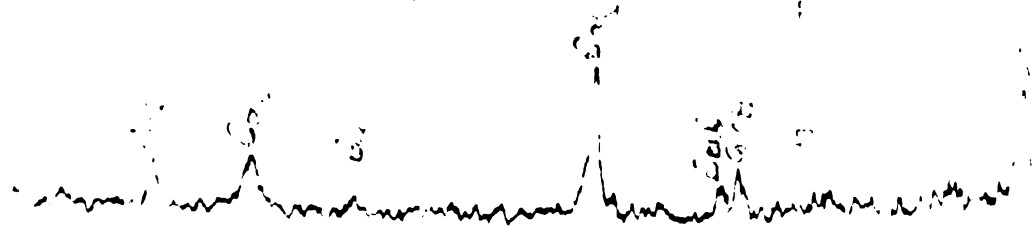


Fig. III.5.015.

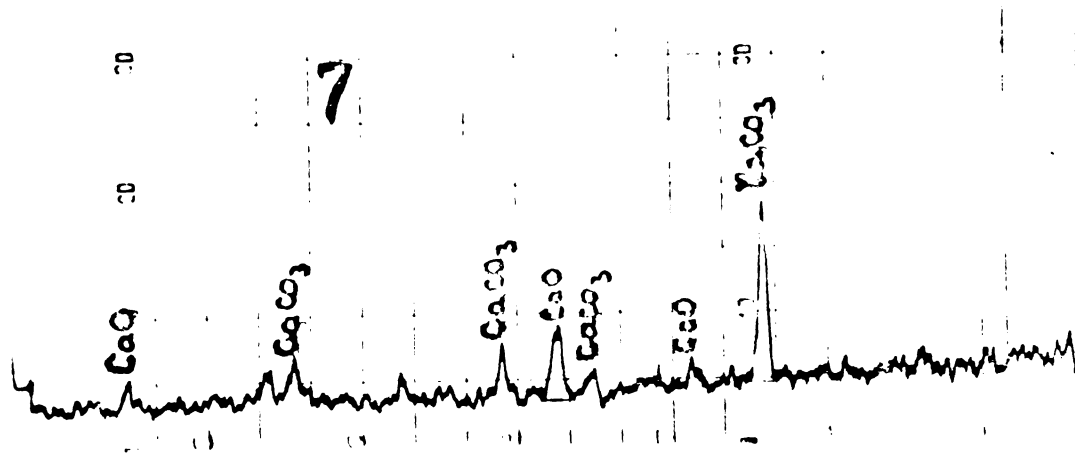


Fig. III.5.7.

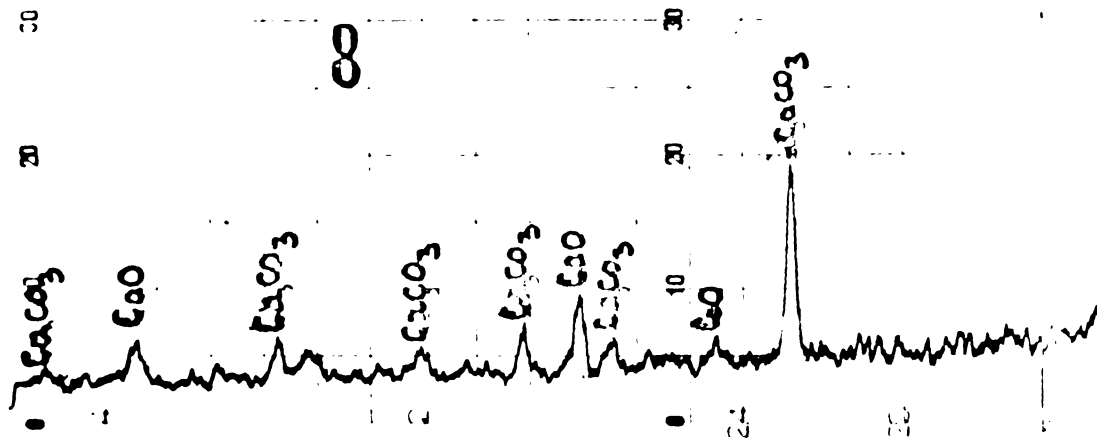


Fig. III.5.8.

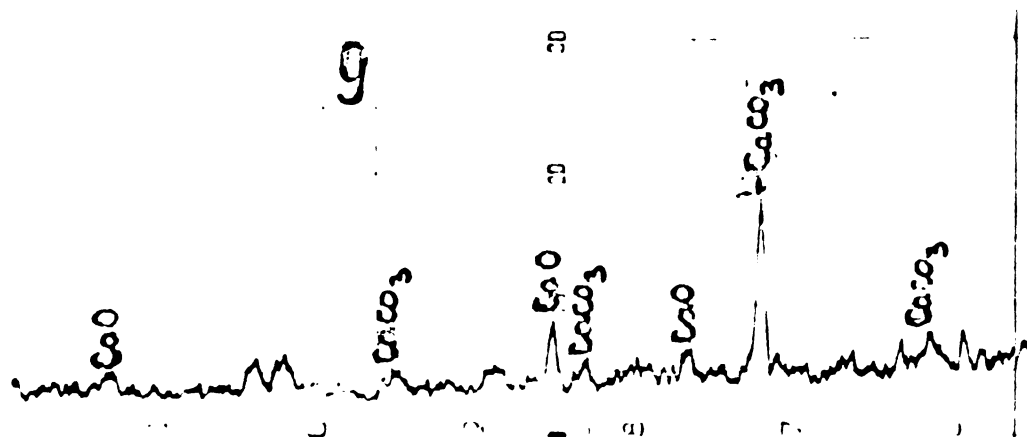


Fig. III.5.9.

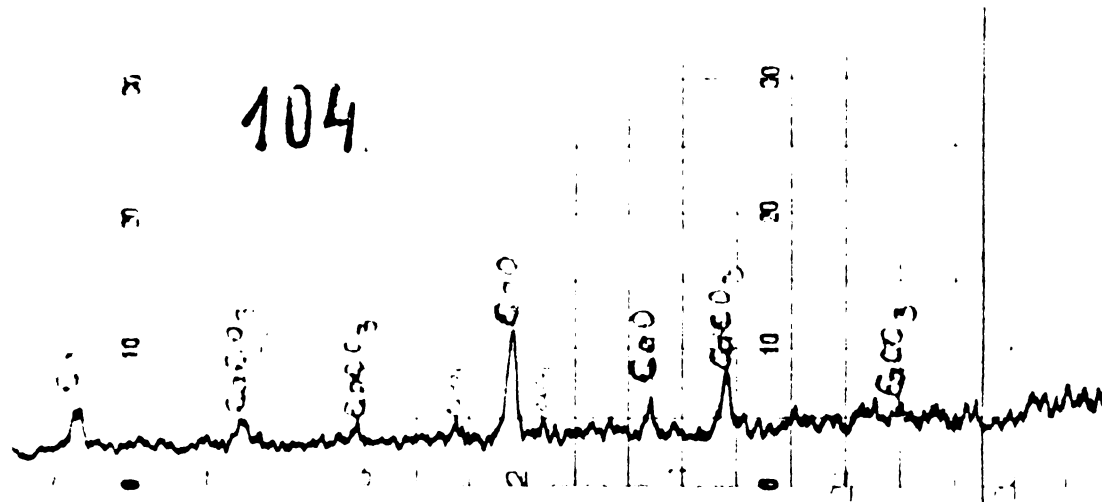


Fig. III.5.104.



Fig. III.5.107.

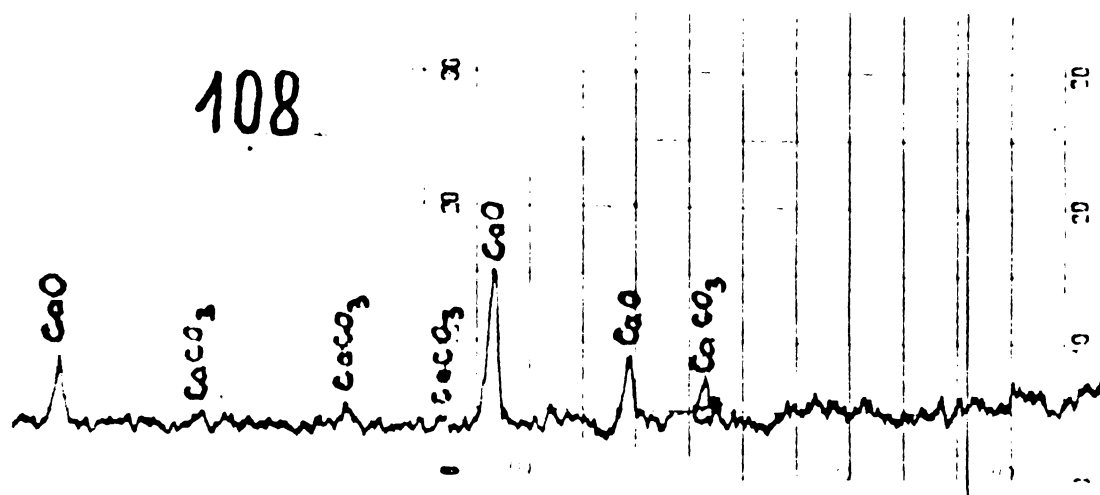


Fig. III.5.108.

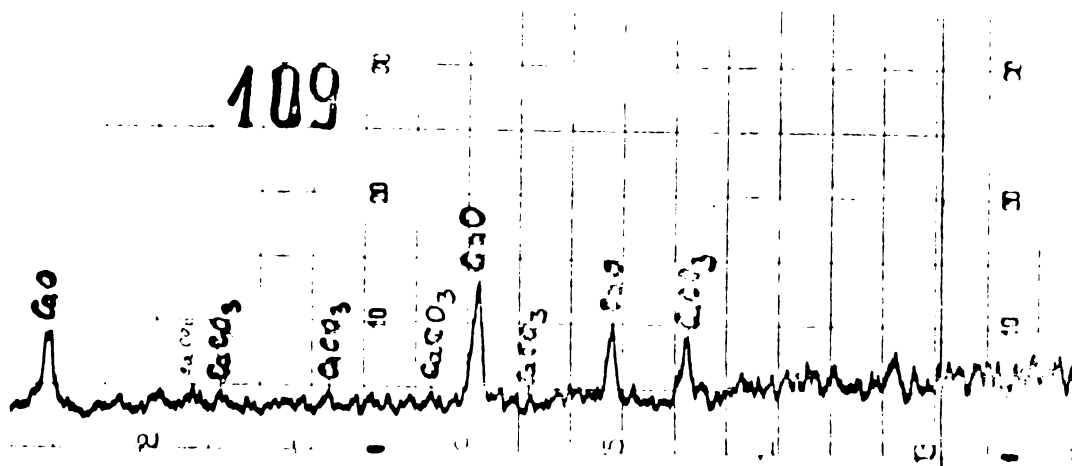


Fig. III.5.109.



Fig. III.5.113.

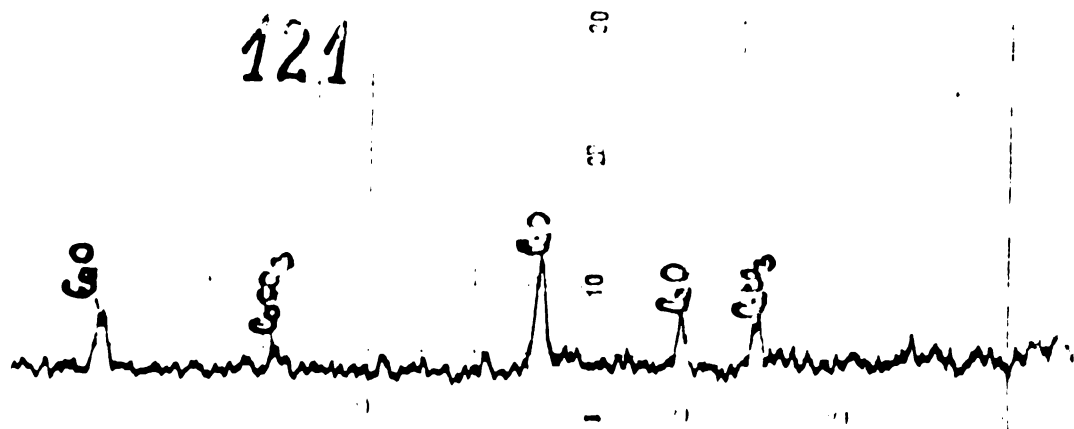


Fig. III.5.121.

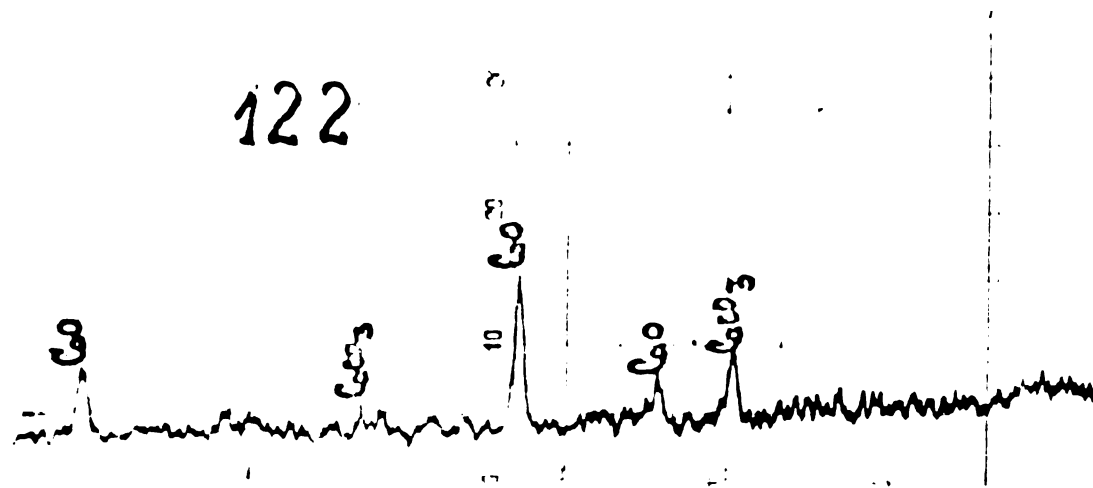


Fig. III.5.122

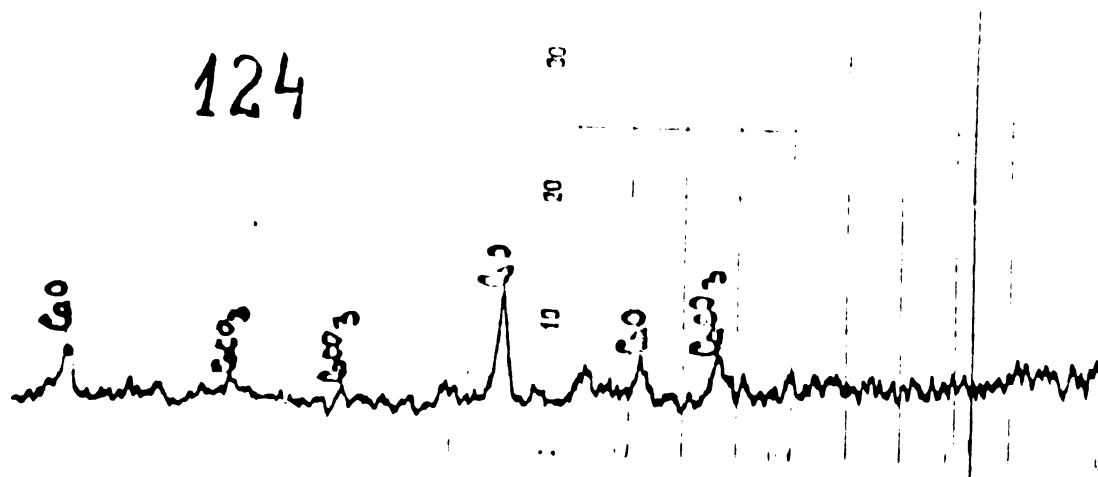


Fig. III.5.124.

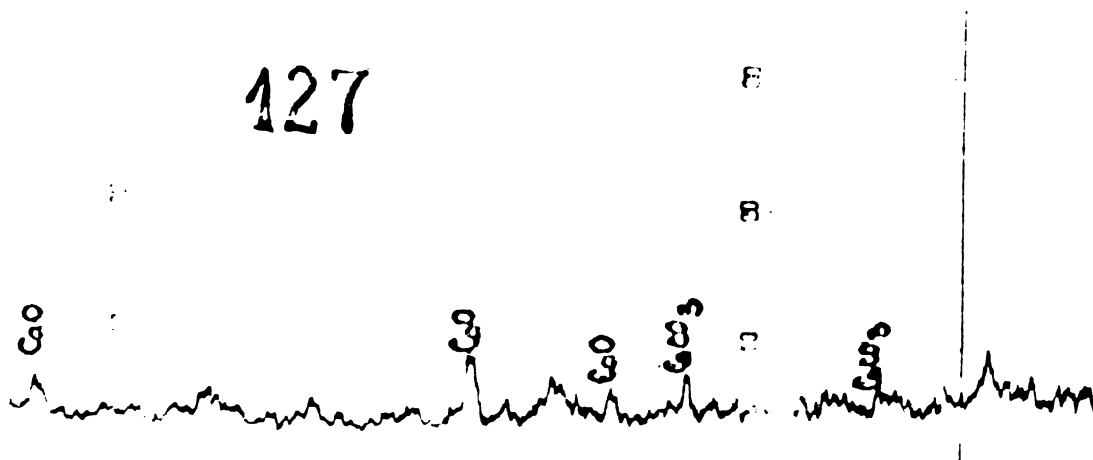


Fig. III.5.127

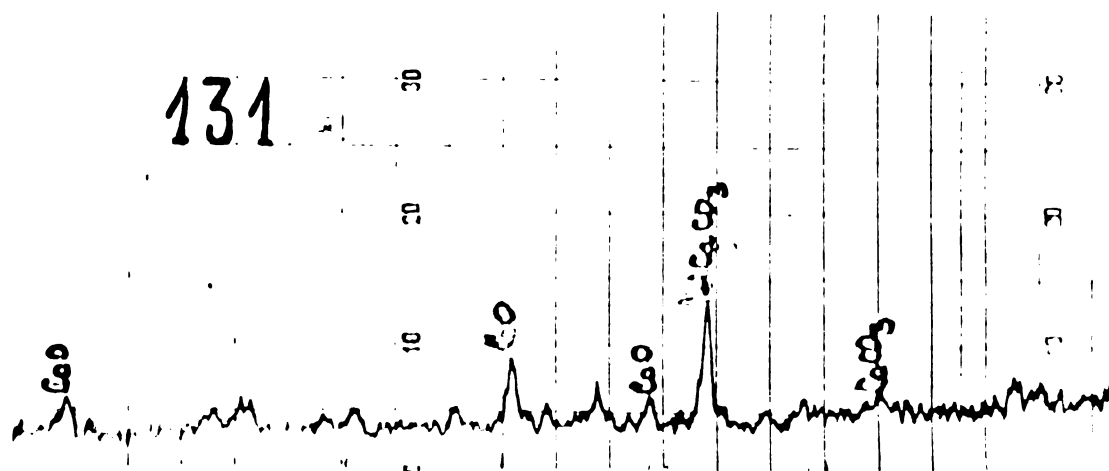


Fig. III.5.131.

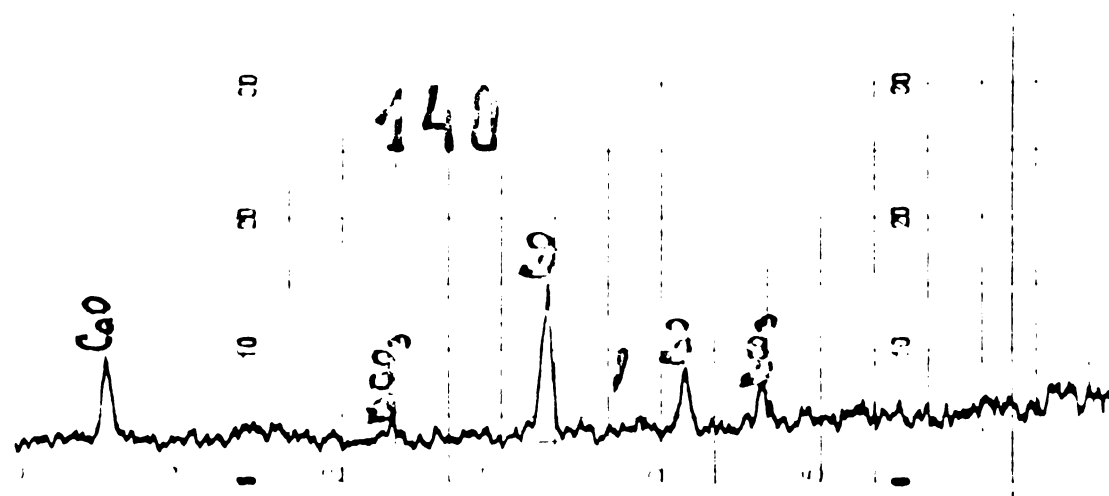


Fig. III.5.140.

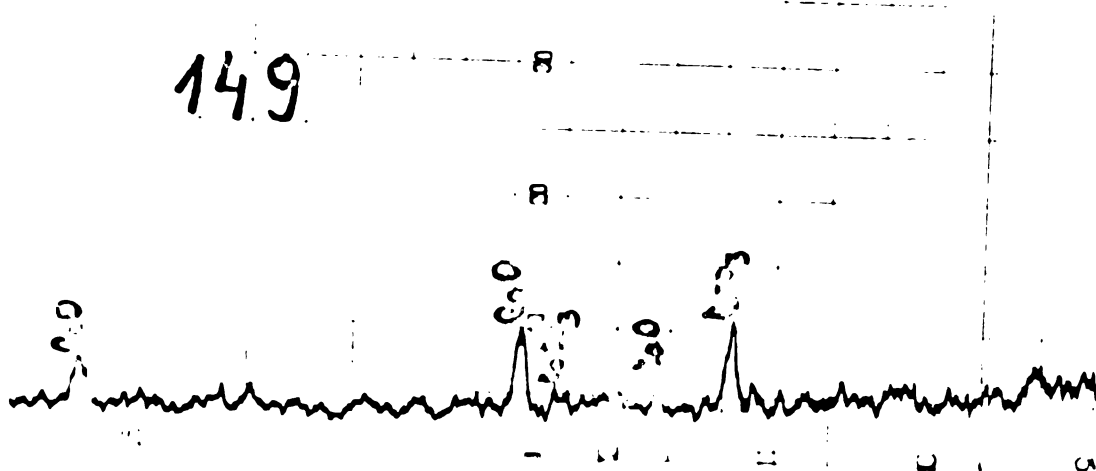


Fig. III.5.149.



Fig. III.5.201.

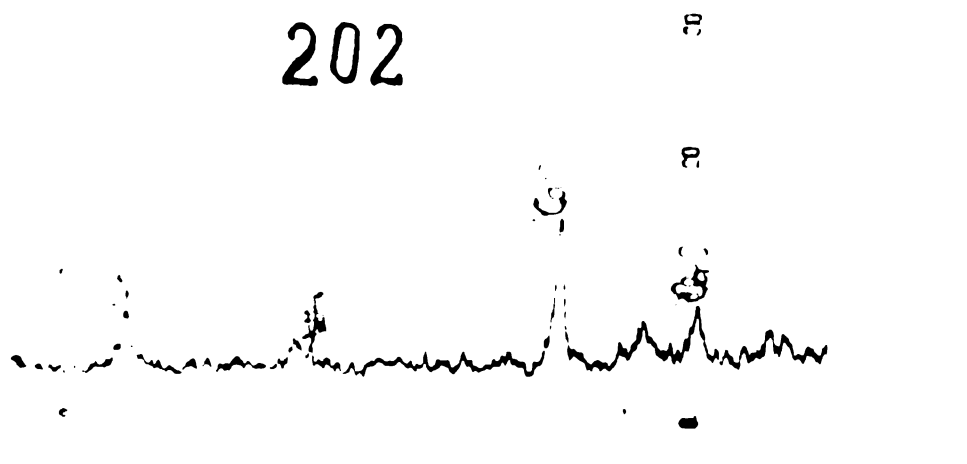


Fig. III.5.202.

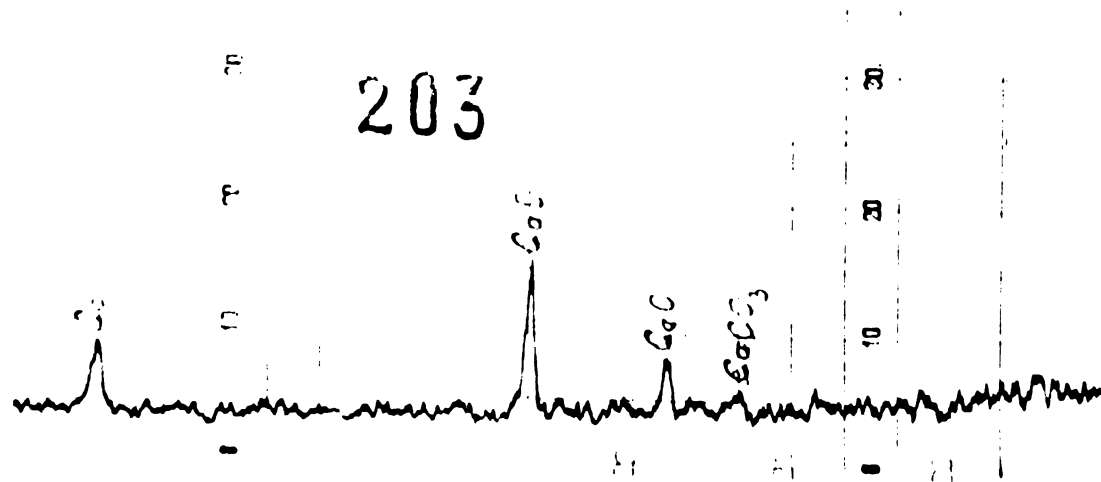


Fig. III.5.203.

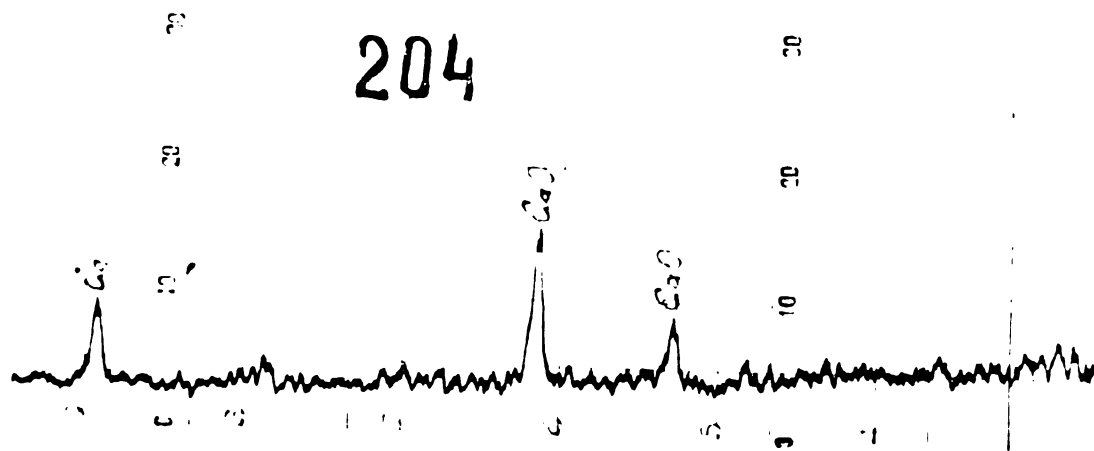


Fig. III.5.204.

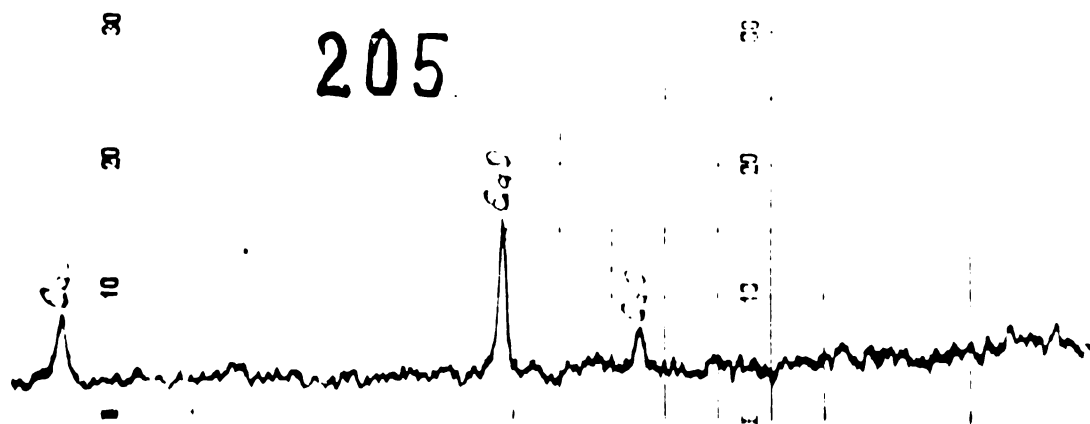


Fig. III.5.205.

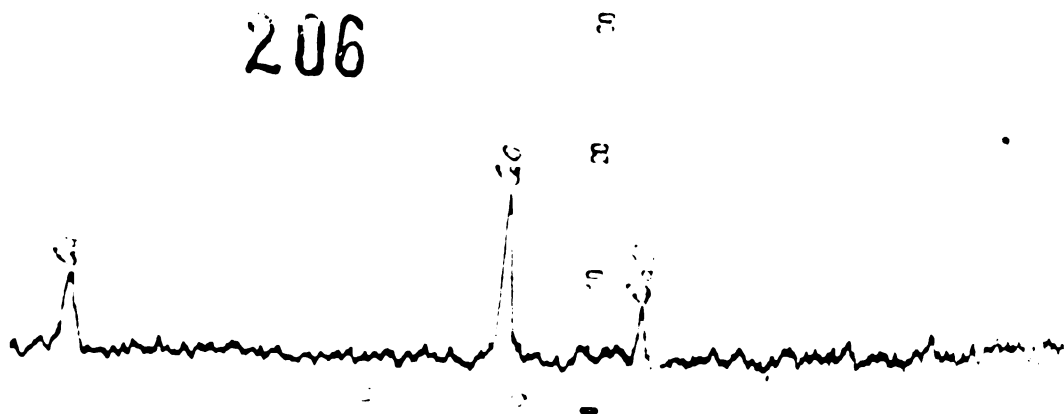


Fig. III.5.206

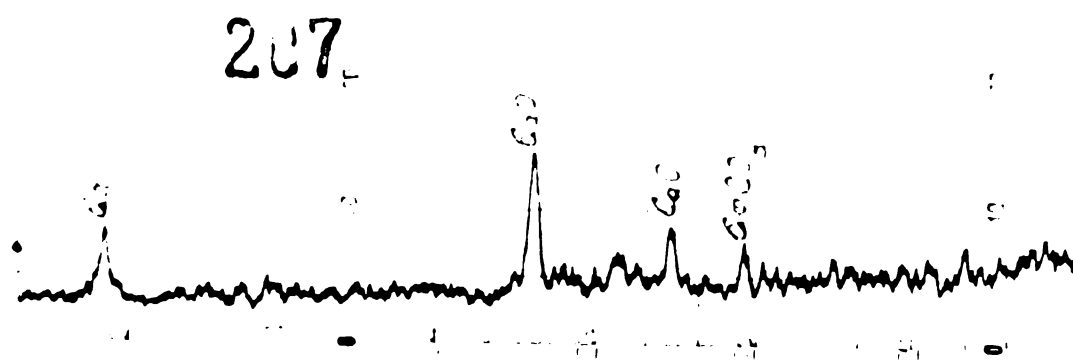


Fig. III.5.207.

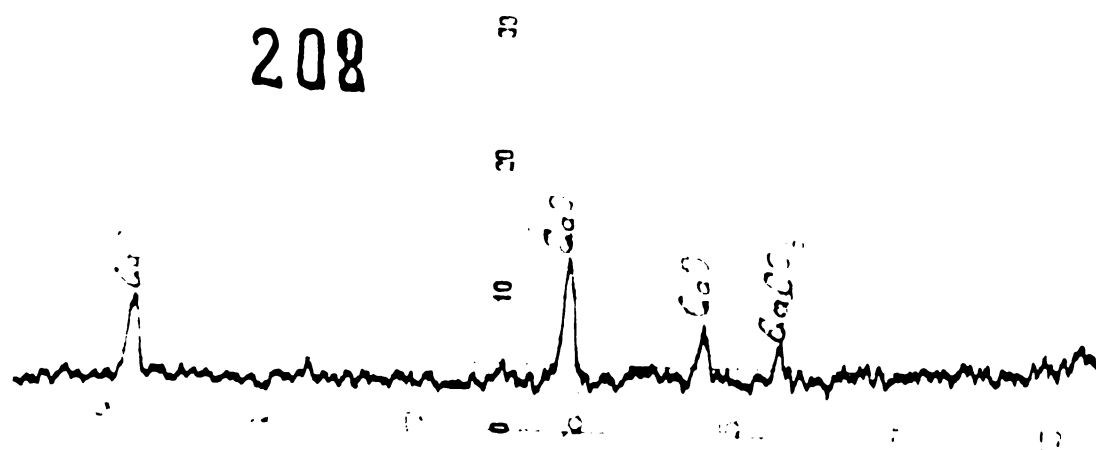


Fig. III.5.208.

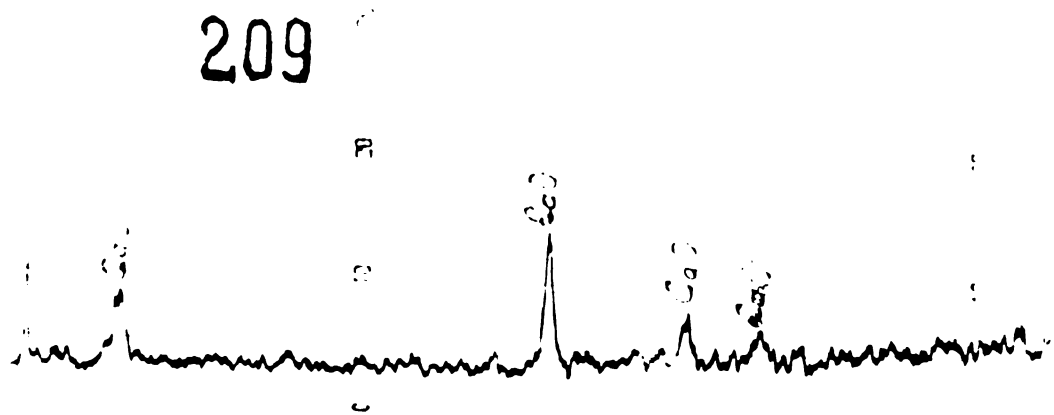


Fig. III.5.209.



Fig. III.5.210.

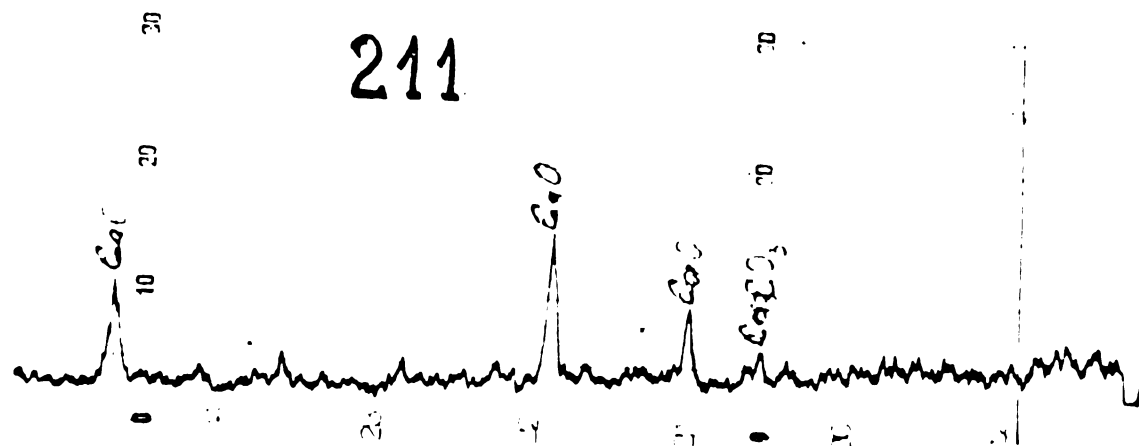


Fig. III.5.211.

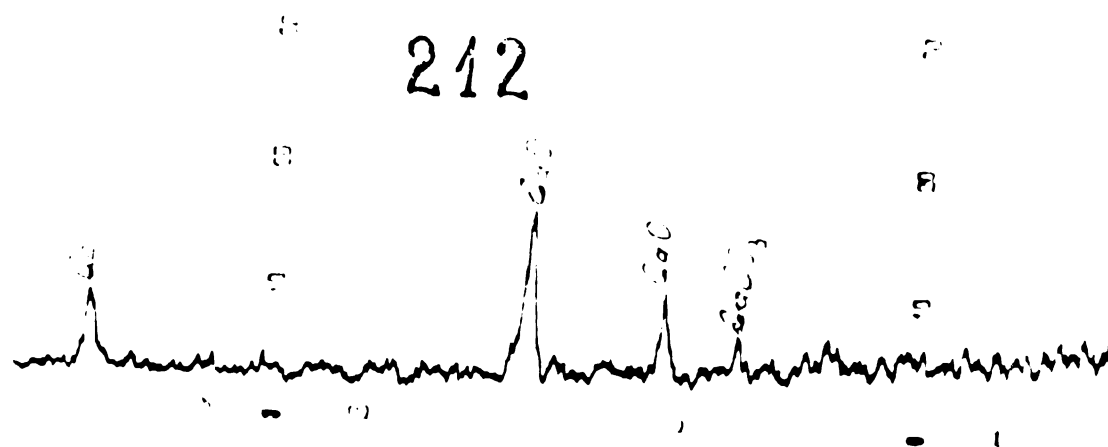


Fig. III.5.212.

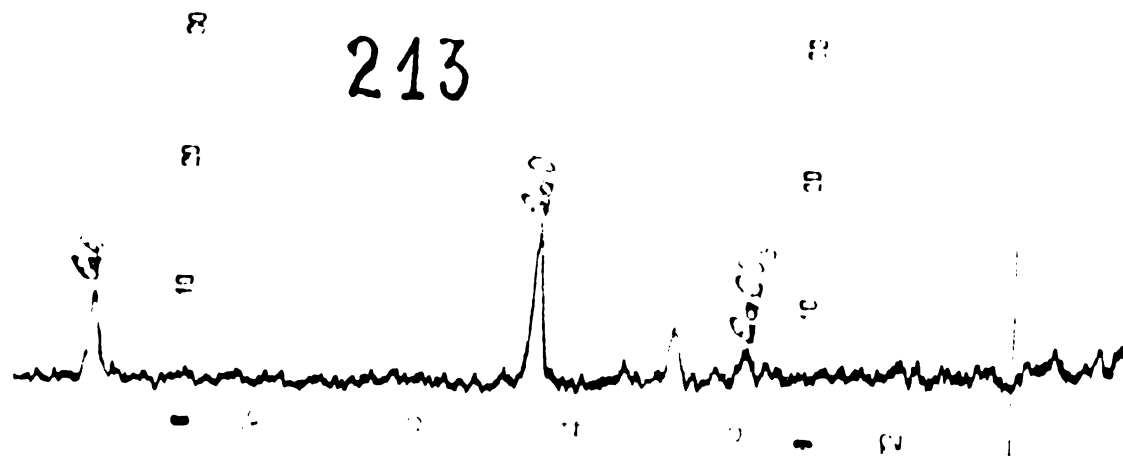


Fig. III.5.213.

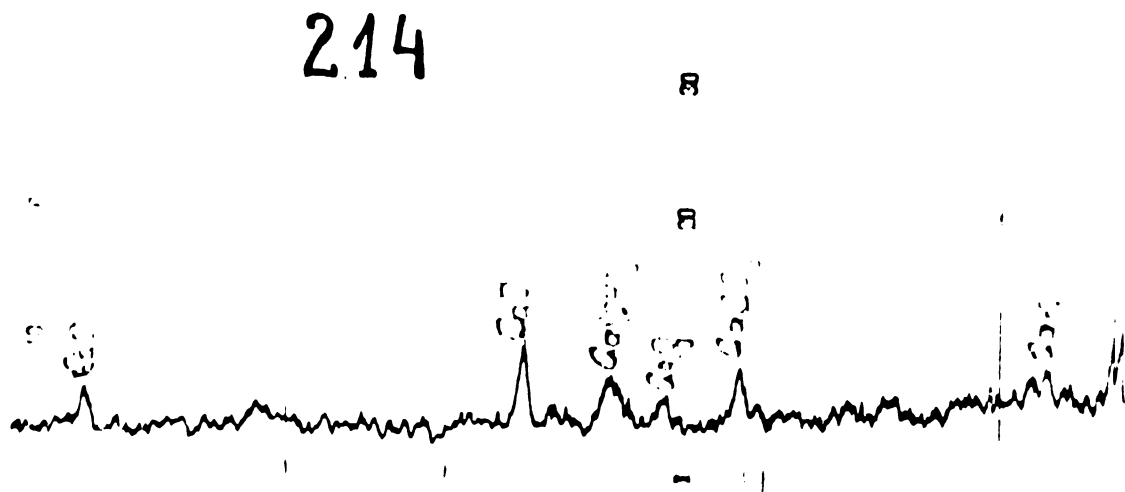


Fig. III.5.214.



Fig. III.5.215.

Tabela III

Nr. crt.	Serie	Compoziție %			Mecina- re	Pro- port kg cm ²	Tra- ta- ment ter- mio	Faze *	Rezistențe la compresiune daN/cm ²	
		Var	Cocs	An- tra- cit					la ob- ținere	Dupa 1 zile
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
1.	01	60	40	-	grosier	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	44	58
2.	01	60	40	-	grosier	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	34	50
3.	01	60	40	-	grosier	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	39	53
4.	02	60	40	-	grosier	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	77	70
5.	02	60	40	-	grosier	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	57	71
6.	02	60	40	-	grosier	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	66	69
7.	03	60	40	-	grosier	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	95	77
8.	03	60	40	-	grosier	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	100	110
9.	03	60	40	-	grosier	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	91	9
10.	04	60	40	-	mediu	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	45	37
11.	04	60	40	-	mediu	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	49	50
12.	04	60	40	-	mediu	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	50	50
13.	05	60	40	-	mediu	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	43	51
14.	05	60	40	-	mediu	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	45	58
15.	05	60	40	-	mediu	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	44	51
16.	016	60	40	-	mediu	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	37	-
17.	016	60	40	-	mediu	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	39	-
18.	06	60	40	-	fin	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	31	50
19.	06	60	40	-	fin	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	31	54
20.	07	60	40	-	fin	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	50	67
21.	07	60	40	-	fin	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	48	87
22.	07	60	40	-	fin	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO	49	77
23.	017	60	40	-	fin	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	51	-
24.	017	60	40	-	fin	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	53	-
25.	08	60	20	20	grosier	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	31	50
26.	08	60	20	20	grosier	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	22	43
27.	08	60	20	20	grosier	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	26	29
28.	09	60	20	20	grosier	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	43	57
29.	09	60	20	20	grosier	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	53	66
30.	09	60	20	20	grosier	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	47	60
31.	010	60	20	20	grosier	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	45	90
32.	010	60	20	20	grosier	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	57	80

* Fazele sînt înscrise în ordinea descrescîndă a proporției lor relative.

TABEL III.5.2. *cont'd*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
33.	010	60	20	20	grosier	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	51	61
34.	011	60	20	20	mediu	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	37	49
35.	011	60	20	20	mediu	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	51	65
36.	011	60	20	20	mediu	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	44	54
37.	018	60	20	20	mediu	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	60	-
38.	018	60	20	20	mediu	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	47	-
39.	012	60	20	20	mediu	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	66	67
40.	012	60	20	20	mediu	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	68	77
41.	012	60	20	20	mediu	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	70	77
42.	012	60	20	20	mediu	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	70	77
43.	013	60	20	20	fin	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	35	35
44.	013	60	20	20	fin	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	30	31
45.	013	60	20	20	fin	300	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	25	33
46.	014	60	20	20	fin	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	43	64
47.	014	60	20	20	fin	600	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	39	54
48.	015	60	20	20	fin	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	43	93
49.	015	60	20	20	fin	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	53	115
50.	015	60	20	20	fin	900	-	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	47	87
51.	6	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	44	-
52.	6	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	53	-
53.	6	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	77	-
54.	6	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	76	-
55.	6	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	51	-
56.	5	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	71	-
57.	5	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	76	-
58.	5	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	108	-
59.	5	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	71	-
60.	5	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	94	-
61.	4	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	91	-
62.	4	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	107	-
63.	4	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	50	-
64.	4	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	120	-
65.	4	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	103	-
66.	3	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	54	-
67.	3	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	37	-
68.	3	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	36	-
69.	3	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	64	-
70.	3	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	49	-

TABEL III.5.2. continue

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
71.	2	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	40	
72.	2	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	43	
73.	2	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	51	
74.	2	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	69	
75.	2	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	83	
76.	1	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	57	
77.	1	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	54	
78.	1	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	60	
79.	7	60	40	-	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	39	
80.	7	60	40	-	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	64	
81.	7	60	40	-	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	57	
82.	7	60	40	-	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	43	
83.	8	60	40	-	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	51	
84.	8	60	40	-	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	81	
85.	8	60	40	-	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	50	
86.	8	60	40	-	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	81	
87.	9	60	40	-	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	134	
88.	9	60	40	-	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	120	
89.	9	60	40	-	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	143	
90.	16	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	13	
91.	16	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	39	
92.	16	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	17	
93.	16	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	27	
94.	17	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	37	
95.	17	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	25	
96.	17	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	24	
97.	17	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	59	
98.	18	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	47	
99.	18	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	43	
100.	18	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	42	
101.	18	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	54	
102.	13	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	17	
103.	13	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	31	
104.	13	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	31	
105.	13	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	25	
106.	14	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	50	
107.	14	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	31	
108.	14	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	43	

TABEL III.5.2. *continuar*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
109.	14	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	43	.
110.	15	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	67	.
111.	15	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	70	.
112.	15	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	67	.
113.	15	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	61	.
114.	10	60	20	20	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	51	.
115.	10	60	20	20	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	71	.
116.	10	60	20	20	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	33	.
117.	10	60	20	20	fin	300	P ₇	CaCO ₃ , CaO	81	.
118.	11	60	20	20	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	19	.
119.	11	60	20	20	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	19	.
120.	11	60	20	20	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	41	.
121.	11	60	20	20	fin	600	P ₇	CaCO ₃ , CaO	32	.
122.	12	60	20	20	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	54	.
123.	12	60	20	20	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	69	.
124.	12	60	20	20	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	60	.
125.	12	60	20	20	fin	900	P ₇	CaCO ₃ , CaO	80	.
126.	19	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	13	.
127.	19	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	29	.
128.	19	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	24	.
129.	19.	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	38	.
130.	20	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	21	.
131.	20	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	47	.
132.	20	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	33	.
133.	20	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	64	.
134.	21	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	47	.
135.	21	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	24	.
136.	21	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	41	.
137.	21	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	17	.
138.	22	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	39	.
139.	22	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	17	.
140.	22	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	65	.
141.	22	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	32	.
142.	23	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	20	.
143.	23	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	21	.
144.	23	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	26	.
145.	23	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	45	.
146.	24	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	41	.

TABEL III.5.2. *continue*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
147.	24	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	45	.
148.	24	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	31	.
149.	24	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	23	.
150.	25	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	43	.
151.	25	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	24	.
152.	25	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	38	.
153.	25	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	21	.
154.	26	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	59	.
155.	26	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	45	.
156.	26	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	17	.
157.	26	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	31	.
158.	27	60	40	-	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	36	.
159.	27	60	40	-	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	23	.
160.	27	60	40	-	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	36	.
161.	27	60	40	-	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	31	.
162.	28	60	20	20	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	39	.
163.	28	60	20	20	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	38	.
164.	28	60	20	20	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	45	.
165.	28	60	20	20	grosier	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	51	.
166.	29	60	20	20	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	40	.
167.	29	60	20	20	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	56	.
168.	29	60	20	20	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	21	.
169.	29	60	20	20	grosier	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	25	.
170.	30	60	20	20	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	51	.
171.	30	60	20	20	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	31	.
172.	30	60	20	20	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	69	.
173.	30	60	20	20	grosier	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	86	.
174.	31	60	20	20	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	76	.
175.	31	60	20	20	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	75	.
176.	31	60	20	20	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	34	.
177.	31	60	20	20	mediu	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	50	.
178.	32	60	20	20	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	58	.
179.	32	60	20	20	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	53	.
180.	32	60	20	20	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	100	.
181.	32	60	20	20	mediu	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	96	.
182.	33	60	20	20	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	70	.
183.	33	60	20	20	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	59	.
184.	33	60	20	20	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	51	.

TABEL III.5.2. continue

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
185.	33	60	20	20	mediu	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	67	
186.	34	60	20	20	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	53	
187.	34	60	20	20	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	47	
188.	34	60	20	20	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	69	
189.	34	60	20	20	fin	300	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	54	
190.	35	60	20	20	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	24	
191.	35	60	20	20	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	36	
192.	35	60	20	20	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	66	
193.	35	60	20	20	fin	600	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	67	
194.	36	60	20	20	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	59	
195.	36	60	20	20	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	76	
196.	36	60	20	20	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	85	
197.	36	60	20	20	fin	900	P ₅₇	CaCO ₃ , CaO	74	
198.	37	60	40	-	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	33	
199.	37	60	40	-	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	36	
200.	37	60	40	-	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	53	
201.	37	60	40	-	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	64	
202.	38	60	40	-	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	83	
203.	38	60	40	-	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	59	
204.	38	60	40	-	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	64	
205.	38	60	40	-	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	107	
206.	39	60	40	-	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	122	
207.	39	60	40	-	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	61	
208.	39	60	40	-	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	146	
209.	39	60	40	-	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	69	
210.	40	60	40	-	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	49	
211.	40	60	40	-	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	53	
212.	40	60	40	-	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	14	
213.	40	60	40	-	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	21	
214.	41	60	40	-	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	25	
215.	41	60	40	-	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	26	
216.	41	60	40	-	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	36	
217.	41	60	40	-	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	46	
218.	42	60	40	-	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	41	
219.	42	60	40	-	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	46	
220.	42	60	40	-	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	47	
221.	42	60	40	-	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	74	
222.	43	60	40	-	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	54	

TABEL III.5.2. *continue*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
223.	43	60	40	-	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	54	
224.	43	60	40	-	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	64	
225.	43	60	40	-	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	69	
226.	44	60	40	-	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	101	
227.	44	60	40	-	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	51	
228.	44	60	40	-	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	81	
229.	44	60	40	-	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	73	
230.	45	60	40	-	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	50	
231.	45	60	40	-	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	131	
232.	45	60	40	-	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	139	
233.	45	60	40	-	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	98	
234.	46	60	20	20	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	21	
235.	46	60	20	20	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	16	
236.	46	60	20	20	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	40	
237.	46	60	20	20	grosier	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	26	
238.	47	60	20	20	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	30	
239.	47	60	20	20	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	49	
240.	47	60	20	20	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	53	
241.	47	60	20	20	grosier	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	27	
242.	48	60	20	20	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	51	
243.	48	60	20	20	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	29	
244.	48	60	20	20	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	33	
245.	48	60	20	20	grosier	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	37	
246.	49	60	20	20	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	20	
247.	49	60	20	20	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	31	
248.	49	60	20	20	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	37	
249.	49	60	20	20	mediu	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	37	
250.	50	60	20	20	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	46	
251.	50	60	20	20	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	47	
252.	50	60	20	20	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	46	
253.	50	60	20	20	mediu	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	49	
254.	51	60	20	20	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	69	
255.	51	60	20	20	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	46	
256.	51	60	20	20	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	47	
257.	51	60	20	20	mediu	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	54	
258.	52	60	20	20	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	40	
259.	52	60	20	20	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	47	
260.	52	60	20	20	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	50	

TABHL III.5.2. continue

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
261.	52	60	20	20	fin	300	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	36	
262.	53	60	20	20	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	51	
263.	53	60	20	20	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	36	
264.	53	60	20	20	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	44	
265.	53	60	20	20	fin	600	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	84	
266.	54	60	20	20	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	50	
267.	54	60	20	20	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	46	
268.	54	60	20	20	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	67	
269.	54	60	20	20	fin	900	P ₆₇	CaCO ₃ , CaO	63	
270.	101	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	50	
271.	101	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	42	
272.	101	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	50	
273.	101	60	40	-	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	40	
274.	102	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	77	
275.	102	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	82	
276.	102	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	77	
277.	102	60	40	-	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	96	
278.	103	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	64	
279.	103	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	63	
280.	103	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	81	
281.	103	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	108	
282.	104	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	41	
283.	104	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	60	
284.	104	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	56	
285.	104	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	46	
286.	105	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	51	
287.	105	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	81	
288.	105	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	59	
289.	105	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	41	
290.	106	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	74	
291.	106	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	60	
292.	106	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	75	
293.	106	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	79	
294.	107	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	60	
295.	107	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	92	
296.	107	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	41	
297.	107	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	57	
298.	108	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	53	

TABEL III.5.2. *continued*

1.	4.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
299.	108	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	77	
300.	108	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	56	
301.	108	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	82	
302.	109	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	117	
303.	109	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	65	
304.	109	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	81	
305.	109	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	94	
306.	110	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	40	
307.	110	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	51	
308.	110	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	30	
309.	110	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	31	
310.	111	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	68	
311.	111	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	56	
312.	111	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	49	
313.	111	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	47	
314.	112	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	59	
315.	112	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	96	
316.	112	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	63	
317.	112	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	58	
318.	113	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	24	
319.	113	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	39	
320.	113	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	48	
321.	113	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	35	
322.	114	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	90	
323.	114	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	52	
324.	114	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	59	
325.	114	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	71	
326.	115	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	96	
327.	115	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	40	
328.	115	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	105	
329.	115	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	61	
330.	116	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	42	
331.	116	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	62	
332.	116	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	40	
333.	116	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	74	
334.	117	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	106	
335.	117	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	59	
336.	117	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	102	

TABEL III.5.2. *continued*

2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
117	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	63	
118	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	116	
118	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	118	
118	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	101	
118	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	91	
119	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	89	
119	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	84	
119	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	103	
119	60	40	-	grosier	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	107	
120	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	156	
120	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	131	
120	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	137	
120	60	40	-	grosier	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	121	
121	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	173	
121	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	147	
121	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	133	
121	60	40	-	grosier	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	98	
122	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	76	
122	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	64	
122	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	76	
122	60	40	-	mediu	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	86	
123	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	103	
123	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	111	
123	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	107	
123	60	40	-	mediu	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	106	
124	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	93	
124	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	96	
124	60	40	-	mediu	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	98	
125	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	53	
125	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	54	
125	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	61	
125	60	40	-	fin	300	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	94	
126	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	110	
126	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	113	
126	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	124	
126	60	40	-	fin	600	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	80	
127	60	40	-	fin	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	107	
127	60	40	-	fin	900	P ₅₇	CaO, CaCO ₃	107	

TABEL III.5.2. continue

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
375.	127	60	40	-	fin	900	P57	CaO, CaCO ₃	115	
376.	127	60	40	-	fin	900	P57	CaO, CaCO ₃	154	
377.	128	60	20	20	grosier	300	P57	CaO, CaCO ₃	54	
378.	128	60	20	20	grosier	300	P57	CaO, CaCO ₃	46	
379.	128	60	20	20	grosier	300	P57	CaO, CaCO ₃	53	
380.	128	60	20	20	grosier	300	P57	CaO, CaCO ₃	54	
381.	129	60	20	20	grosier	600	P57	CaO, CaCO ₃	76	
382.	129	60	20	20	grosier	600	P57	CaO, CaCO ₃	82	
383.	129	60	20	20	grosier	600	P57	CaO, CaCO ₃	75	
384.	129	60	20	20	grosier	600	P57	CaO, CaCO ₃	58	
385.	130	60	20	20	grosier	900	P57	CaO, CaCO ₃	47	
386.	130	60	20	20	grosier	900	P57	CaO, CaCO ₃	50	
387.	130	60	20	20	grosier	900	P57	CaO, CaCO ₃	93	
388.	130	60	20	20	grosier	900	P57	CaO, CaCO ₃	66	
389.	131	60	20	20	mediu	300	P57	CaO, CaCO ₃	40	
390.	131	60	20	20	mediu	300	P57	CaO, CaCO ₃	61	
391.	131	60	20	20	mediu	300	P57	CaO, CaCO ₃	56	
392.	131	60	20	20	mediu	300	P57	CaO, CaCO ₃	57	
393.	132	60	20	20	mediu	600	P57	CaO, CaCO ₃	70	
394.	132	60	20	20	mediu	600	P57	CaO, CaCO ₃	32	
395.	132	60	20	20	mediu	600	P57	CaO, CaCO ₃	43	
396.	132	60	20	20	mediu	600	P57	CaO, CaCO ₃	57	
397.	133	60	20	20	mediu	900	P57	CaO, CaCO ₃	66	
398.	133	60	20	20	mediu	900	P57	CaO, CaCO ₃	47	
399.	133	60	20	20	mediu	900	P57	CaO, CaCO ₃	45	
400.	133	60	20	20	mediu	900	P57	CaO, CaCO ₃	103	
401.	134	60	20	20	fin	300	P57	CaO, CaCO ₃	86	
402.	134	60	20	20	fin	300	P57	CaO, CaCO ₃	81	
403.	134	60	20	20	fin	300	P57	CaO, CaCO ₃	75	
404.	134	60	20	20	fin	300	P57	CaO, CaCO ₃	90	
405.	135	60	20	20	fin	600	P57	CaO, CaCO ₃	81	
406.	135	60	20	20	fin	600	P57	CaO, CaCO ₃	83	
407.	135	60	20	20	fin	600	P57	CaO, CaCO ₃	77	
408.	135	60	20	20	fin	600	P57	CaO, CaCO ₃	125	
409.	136	60	20	20	fin	900	P57	CaO, CaCO ₃	107	
410.	136	60	20	20	fin	900	P57	CaO, CaCO ₃	126	
411.	136	60	20	20	fin	900	P57	CaO, CaCO ₃	68	
412.	136	60	20	20	fin	900	P57	CaO, CaCO ₃	67	

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
413.	137	60	40	-	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	40	
414.	137	60	40	-	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	50	
415.	137	60	40	-	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	40	
416.	137	60	40	-	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	30	
417.	138	60	40	-	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	51	
418.	138	60	40	-	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	52	
419.	138	60	40	-	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	54	
420.	138	60	40	-	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	74	
421.	139	60	40	-	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	69	
422.	139	60	40	-	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	71	
423.	139	60	40	-	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	69	
424.	139	60	40	-	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	110	
425.	140	60	40	-	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	61	
426.	140	60	40	-	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	50	
427.	140	60	40	-	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	43	
428.	140	60	40	-	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	46	
429.	141	60	40	-	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	63	
430.	141	60	40	-	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	61	
431.	141	60	40	-	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	98	
432.	141	60	40	-	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	74	
433.	142	60	40	-	mediu	900	P67	CaO, CaCO ₃	63	
434.	142	60	40	-	mediu	900	P67	CaO, CaCO ₃	68	
435.	142	60	40	-	mediu	900	P67	CaO, CaCO ₃	65	
436.	143	60	40	-	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	60	
437.	143	60	40	-	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	68	
438.	143	60	40	-	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	69	
439.	143	60	40	-	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	81	
440.	144	60	40	-	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	70	
441.	144	60	40	-	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	79	
442.	144	60	40	-	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	89	
443.	144	60	40	-	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	95	
444.	145	60	40	-	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	109	
445.	145	60	40	-	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	113	
446.	145	60	40	-	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	165	
447.	146	60	20	20	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	29	
448.	146	60	20	20	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	32	
449.	146	60	20	20	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	39	
450.	146	60	20	20	grosier	300	P67	CaO, CaCO ₃	59	

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
451	147	60	20	20	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	30	
452	147	60	20	20	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	53	
453	147	60	20	20	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	49	
454	147	60	20	20	grosier	600	P67	CaO, CaCO ₃	29	
455	148	60	20	20	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	94	
456	148	60	20	20	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	65	
457	148	60	20	20	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	56	
458	148	60	20	20	grosier	900	P67	CaO, CaCO ₃	102	
459	149	60	20	20	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	40	
460	149	60	20	20	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	29	
461	149	60	20	20	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	45	
462	149	60	20	20	mediu	300	P67	CaO, CaCO ₃	62	
463	150	60	20	20	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	59	
464	150	60	20	20	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	61	
465	150	60	20	20	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	46	
466	150	60	20	20	mediu	600	P67	CaO, CaCO ₃	30	
467	151	60	20	20	mediu	900	P67	CaO, CaCO ₃	67	
468	151	60	20	20	mediu	900	P67	CaO, CaCO ₃	73	
469	151	60	20	20	mediu	900	P67	CaO, CaCO ₃	106	
470	152	60	20	20	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	96	
472	152	60	20	20	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	77	
473	152	60	20	20	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	60	
474	152	60	20	20	fin	300	P67	CaO, CaCO ₃	65	
475	153	60	20	20	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	116	
476	153	60	20	20	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	67	
477	153	60	20	20	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	71	
478	153	60	20	20	fin	600	P67	CaO, CaCO ₃	74	
479	154	60	20	20	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	60	
480	154	60	20	20	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	80	
481	154	60	20	20	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	49	
482	154	60	20	20	fin	900	P67	CaO, CaCO ₃	86	
483	201	60	40	-	grosier	300	P7	CaO, CaCO ₃	51	
484	201	60	40	-	grosier	300	P7	CaO, CaCO ₃	44	
485	201	60	40	-	grosier	300	P7	CaO, CaCO ₃	40	
486	202	60	40	-	grosier	600	P7	CaO	66	
487	202	60	40	-	grosier	600	P7	CaO	77	
488	202	60	40	-	grosier	600	P7	CaO	71	

TABEL III.5.2. continue

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
89.	203	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	74	
90.	203	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	119	
91.	203	60	40	-	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	96	
92.	204	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO	61	
93.	204	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO	61	
94.	204	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO	44	
95.	204	60	40	-	mediu	300	P ₇	CaO	77	
96.	205	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO	44	
97.	205	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO	44	
98.	205	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO	57	
99.	205	60	40	-	mediu	600	P ₇	CaO	84	
100.	216	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO	65	
101.	216	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO	70	
102.	216	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO	58	
103.	216	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO	61	
104.	216	60	40	-	mediu	900	P ₇	CaO	64	
105.	206	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO	63	
106.	206	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO	56	
107.	206	60	40	-	fin	300	P ₇	CaO	59	
108.	207	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	83	
109.	207	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	78	
110.	207	60	40	-	fin	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	75	
111.	217	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO	97	
112.	217	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO	87	
113.	217	60	40	-	fin	900	P ₇	CaO	106	
114.	208	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	44	
115.	208	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	29	
116.	208	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	46	
117.	208	60	20	20	grosier	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	21	
118.	209	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	69	
119.	209	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	36	
120.	209	60	20	20	grosier	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	52	
121.	210	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	87	
122.	210	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	46	
123.	210	60	20	20	grosier	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	66	
124.	211	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	61	
125.	211	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	33	
126.	211	60	20	20	mediu	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	48	

TABEL III.5.2. afişat

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
527.	218	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	70	
528.	218	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	40	
529.	218	60	20	20	mediu	600	P ₇	CaO, CaCO ₃	54	
530.	212	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	61	
531.	212	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	63	
532.	212	60	20	20	mediu	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	62	
533.	213	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	54	
534.	213	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	55	
535.	213	60	20	20	fin	300	P ₇	CaO, CaCO ₃	55	
536.	214	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	93	
537.	214	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	100	
538.	214	60	20	20	fin	600	P ₇	CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃	86	
539.	215	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	90	
540.	215	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	105	
541.	215	60	20	20	fin	900	P ₇	CaO, CaCO ₃	120	
542.	301	100	-	-	-	300	P ₇	CaO	85	
543.	301	100	-	-	-	300	P ₇	CaO	80	
544.	301	100	-	-	-	300	P ₇	CaO	76	
545.	302	100	-	-	-	600	P ₇	CaO	174	
546.	302	100	-	-	-	600	P ₇	CaO	165	
547.	302	100	-	-	-	600	P ₇	CaO	170	
548.	303	100	-	-	-	900	P ₇	CaO	183	
549.	303	100	-	-	-	900	P ₇	CaO	192	
550.	303	100	-	-	-	900	P ₇	CaO	178	
551.	304	100	-	-	-	1200	P ₇	CaO	206	
552.	304	100	-	-	-	1200	P ₇	CaO	215	
553.	304	100	-	-	-	1200	P ₇	CaO	185	
554.	305	100	-	-	-	1500	P ₇	CaO	215	
555.	305	100	-	-	-	1500	P ₇	CaO	222	
556.	305	100	-	-	-	1500	P ₇	CaO	231	
557.	306	100	-	-	-	2000	P ₇	CaO	263	
558.	306	100	-	-	-	2000	P ₇	CaO	330	
559.	306	100	-	-	-	2000	P ₇	CaO	352	

Concluzie :

- Analiza reentgenestructurală confirmă și completează informațiile legate de comportamentul brichetilor obținuți din praf de var și praf de cărbune (20 % coac și 20 % antracit) presați în forme $\phi = h = 10$ mm și $\phi = h = 30$ mm la 300, 600 și 900 daN/cm², în timpul tratamentului termic în atmosferă deschisă (aer) și închisă.

- Varul vis-a-vis de cărbune, și în special antracit, în cursul tratamentului termic de deshidratare este carbonatat pe măsura existenței atmosferei cu O₂ și a creșterii temperaturii în intervalul 200 °C la 750 °C. În absența O₂, parțială sau totală, temperatura până la care se constată o carbonatare mai slabă este 550 °C. În ambele cazuri, dincolo de aceste temperaturi, carbonatarea poate fi neglijată - ea nu mai se pune în evidență.

III.6. În paragrafele III.4 și III.5 nu s-au făcut referiri la finețea de măcinare necesară amestecurilor de var și cărbune pentru asigurarea rezistenței mecanice a brichetilor formați, pentru motivul că nu s-a putut constata nici-o diferență de comportament la deshidratare datorat acestei cauze. În schimb rezistența mecanică crește și scade în funcție de finețea asigurată sau neasigurată a materialelor. Rezultatele probelor pregătite potrivit aceleiași rețete din paragrafele III.4 și III.5 sînt redată în tabelul III.6.1.

Tabelul III.6.1.

Finoțe de măcinare	600		1200		2000	
	crud	calcinat	crud	calcinat	crud	calcinat
Material nemăcinat	38	64	62	77	94	113
1 % reziduu pe sița de 144 ochiuri/cm ²	77	82	98	112	127	119
1 % reziduu pe sița de 400 ochiuri/cm ²	58	100	93	139	102	147
1 % reziduu pe sița de 900 ochiuri/cm ²	57	79	98	108	137	113

In seria de determinări arătate grafic in figurile III.6.1.-9 corespunsător datelor existente în tabelul III.6.2. se evidențiază influența finoței de măcinare și a forței de compactare a bricheților asupra rezistenței mecanice, acestea. Condițiile de tratament termic la care au fost supuși bricheții sînt prezentate codificat în coloana 7 a tabelului III.6.2., unde se indică mediul gazos al tratamentului termic, temperatura maximă de calcinare () și durata pelierului (în ore).

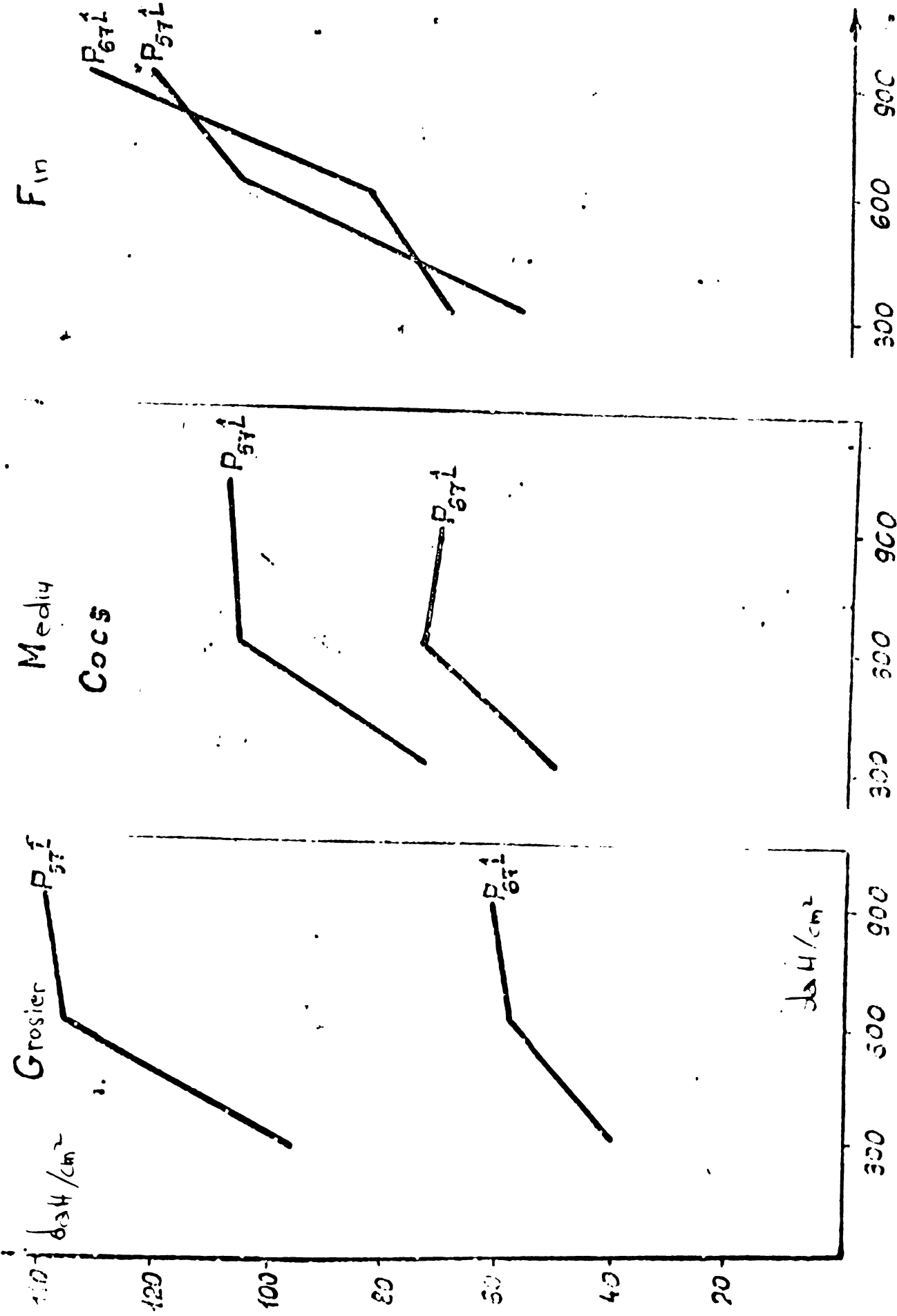
Semnificația simbolurilor utilizate este următoarea :

- A - tratament termic în aer
- B - tratament termic în aer limitat (creuzete acoperite)
- C - tratament termic în atmosferă de azot
- D - tratament termic în atmosferă mixtă de azot și CO₂

(9:1)

- I - mediul de încălzire
- II - mediul de răcire
- s - regim static
- d - regim dinamic

Temperatura maximă de calcinare și durata pelierului sînt trecute în valori numerice. Exemplu AIs,CIId,650,2 semnifică : o încălzire pînă la 650 °C cu pelier de 1 oră în aer static și răcire în curent de azot.

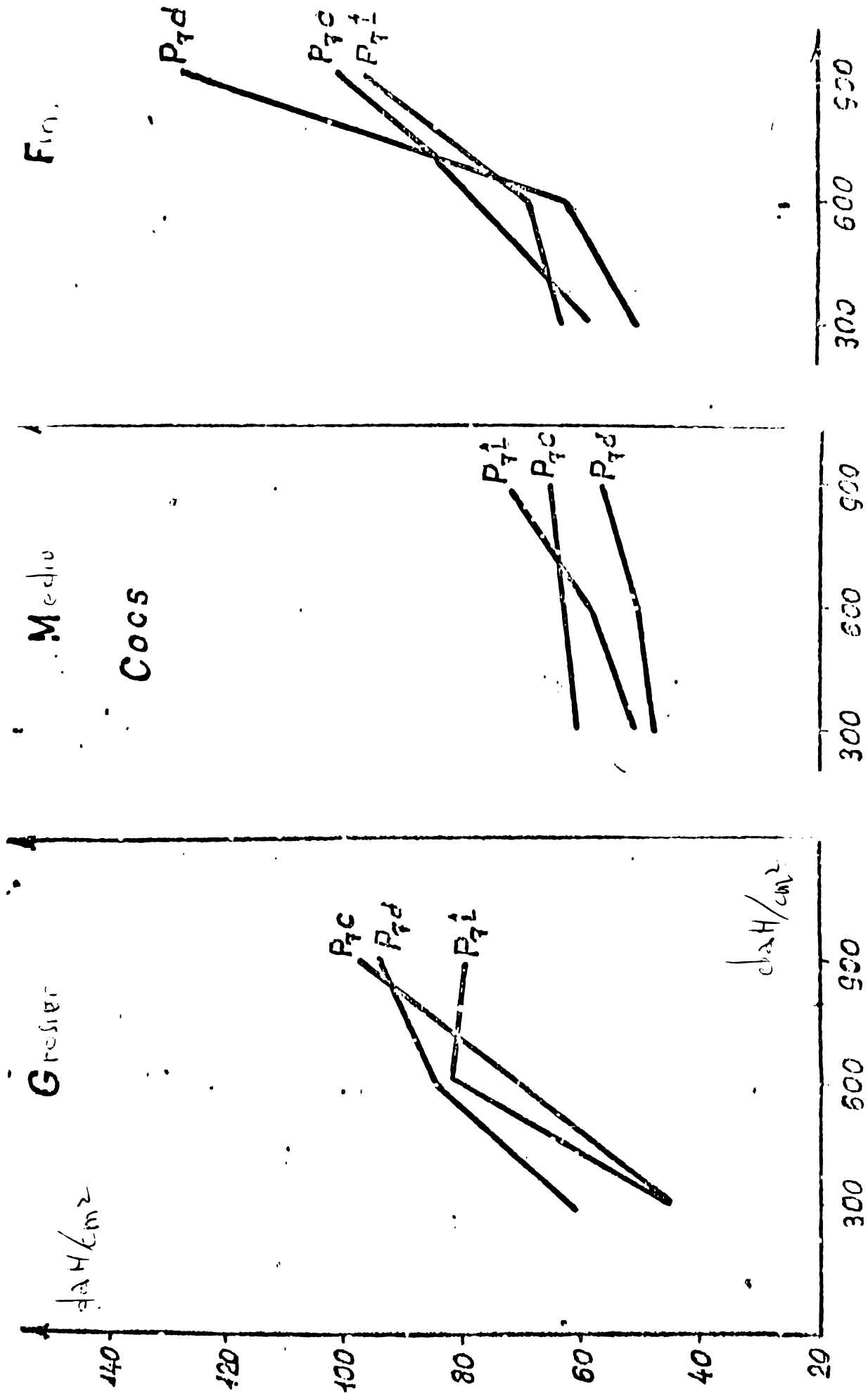


III. C. 1

III. C. 2

III. C. 3

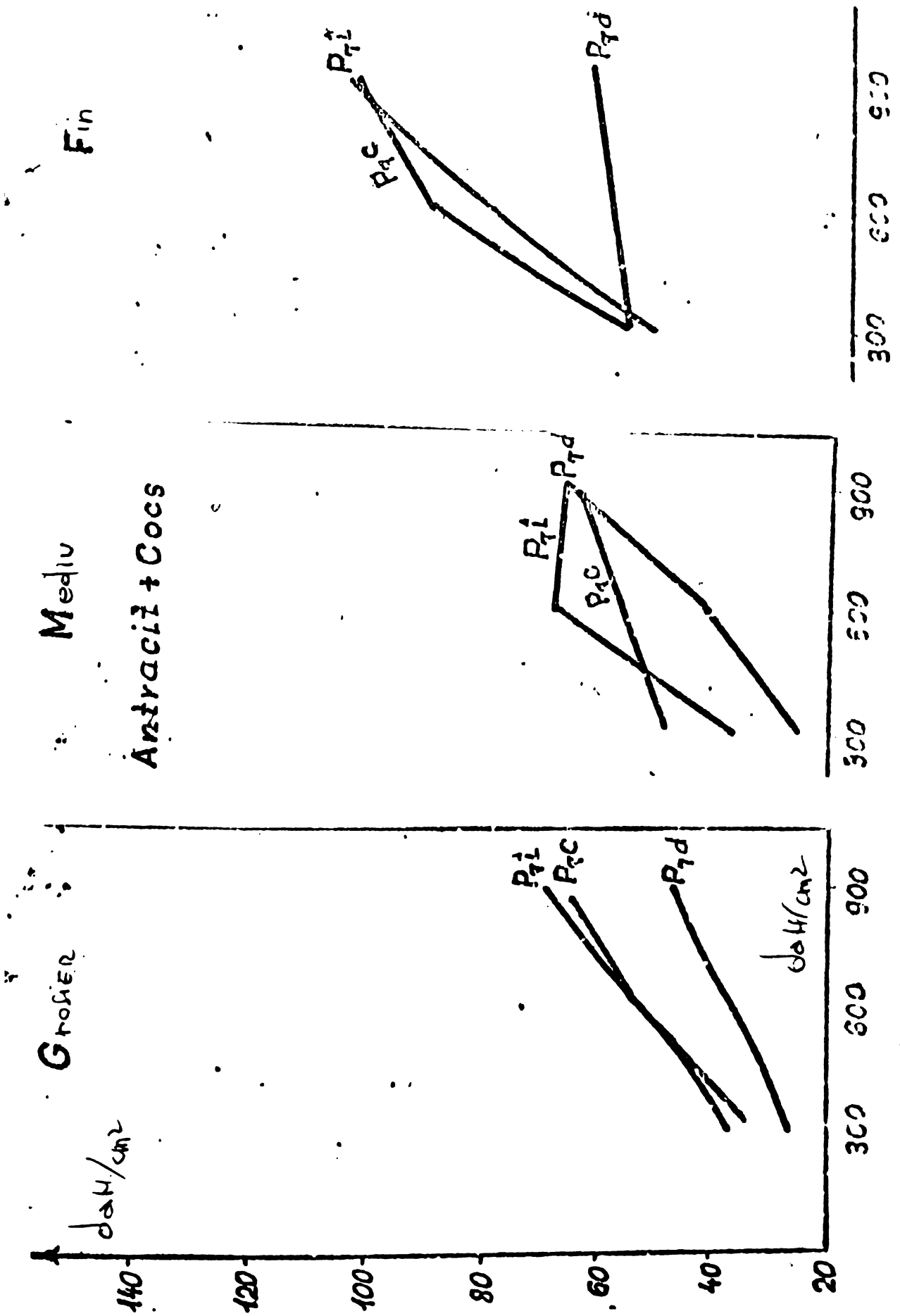
Resistența medie în brichetelor, în daH/cm² în funcție de finetea de măcinare și faza de compactare



III. C. 6

III. C. 5

III. C. 4



III.5.7

m.l.x

III.6.9

Rezistența medie a brichetelor în daN/cm^2 în funcție de finetea de măcinare și forța de compactare, în daN/cm^2

nr. crt.	Compoziția în greutate				tipul de ciclare (bită o- chiuri/cm ²)	încălzire kg/cm ²	condiții de tratament	rezistența medie la 6 bricioși după tratament torric kg/cm ²
	vrn	coac	antracit	glaz				
1	60	20	20	-	normalizat	600	018,0118,050,1	64
2	60	20	20	-	144	-	-	82
3	60	20	20	-	400	-	-	130
4	60	20	20	-	200	-	-	79
5	60	20	20	-	normalizat	1200	-	77
6	60	20	20	-	144	-	-	110
7	60	20	20	-	400	-	-	130
8	60	20	20	-	200	-	-	106
9	60	20	20	-	normalizat	2000	-	112
10	60	20	20	-	144	-	-	119
11	60	20	20	-	400	-	-	147
12	60	20	20	-	200	-	-	113
13	60	25	15	-	normalizat	600	-	65
14	60	25	15	-	144	-	-	81
15	60	25	15	-	400	-	-	126
16	60	25	15	-	200	-	-	72
17	60	25	15	-	normalizat	1200	-	83
18	60	25	15	-	144	-	-	107
19	60	25	15	-	400	-	-	130
20	60	25	15	-	200	-	-	120
21	60	25	15	-	normalizat	2000	-	114
22	60	25	15	-	144	-	-	101
23	60	25	15	-	400	-	-	147
24	60	25	15	-	200	-	-	120
25	60	30	10	-	normalizat	600	-	69
26	60	30	10	-	144	-	-	82

TABELUL III.6.2. continuare

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
27	60	30	10	-	400	600	610, 6110, 650, 1	109
28	60	30	10	-	200	-"	-"	93
29	60	30	10	-	non-celant	1200	-"	89
30	60	30	10	-	144	-"	-"	130
31	60	30	10	-	400	-"	-"	151
32	60	30	10	-	200	-"	-"	138
33	60	30	10	-	non-celant	2000	-"	112
34	60	30	10	-	144	-"	-"	136
35	60	30	10	-	400	-"	-"	150
36	60	30	10	-	200	-"	-"	145
37	60	40	-	-	non-celant	600	-"	72
38	60	40	-	-	144	-"	-"	90
39	60	40	-	-	400	-"	-"	115
40	60	40	-	-	200	-"	-"	101
41	60	40	-	-	non-celant	1200	-"	90
42	60	40	-	-	144	-"	-"	135
43	60	40	-	-	400	-"	-"	152
44	60	40	-	-	200	-"	-"	147
45	60	40	-	-	non-celant	2000	-"	128
46	60	40	-	-	144	-"	-"	142
47	60	40	-	-	400	-"	-"	158
48	60	40	-	-	200	-"	-"	150
49	50	25	25	-	non-celant	600	-"	48
50	50	25	25	-	144	-"	-"	66
50	50	25	25	-	400	-"	-"	89
51	50	25	25	-	200	-"	-"	72
52	50	25	25	-	non-celant	1200	-"	52
53	50	25	25	-	144	-"	-"	101
54	50	25	25	-	400	-"	-"	102

TABELUL III.6.2. continuare

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
55	50	25	25	-	900	1200	BIS, BIIe, 650, 1	82
56	50	25	25	-	noncizat	2000	"-	107
57	50	25	25	-	144	"-	"-	108
58	50	25	25	-	400	"-	"-	109
59	50	25	25	-	900	"-	"-	22
60	70	15	15	-	noncizat	600	"-	75
61	70	15	15	-	144	"-	"-	110
62	70	15	15	-	400	"-	"-	120
63	70	15	15	-	200	"-	"-	112
64	70	15	15	-	noncizat	1200	"-	100
65	70	15	15	-	144	"-	"-	130
66	70	15	15	-	400	"-	"-	145
67	70	15	15	-	900	"-	"-	128
68	70	15	15	-	noncizat	2000	"-	120
69	70	15	15	-	144	"-	"-	141
70	70	15	15	-	400	"-	"-	160
71	70	15	15	-	900	"-	"-	140
72	60	20	20	-	400	1200	AIS, AIIe, 550, 1	74
73	60	20	20	-	"-	"-	AIS, AIIe, 550, 2	80
74	60	20	20	-	"-	"-	AIS, AIIe, 650, 1	64
75	60	20	20	-	"-	"-	BIS, BIIe, 650, 1	112
76	60	20	20	-	"-	"-	BIS, CIId, 550, 1	108
77	60	20	20	-	"-	"-	CIId, CIId, 550, 1	112
78	60	20	20	-	"-	"-	CIId, CIId, 550, 2	110
79	60	20	20	-	"-	"-	CIId, CIId, 650, 1	98
80	60	20	20	-	"-	"-	CIId, CIId, 650, 2	91
81	60	20	20	-	"-	"-	CIS, CIIe, 550, 1	104
82	60	20	20	-	"-	"-	CIS, CIIe, 650, 1	92
83	60	20	20	-	"-	"-	DIId, CIId, 850, 1	47

TABELUL III.6.2. sifirait

0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
84	60	20	20	-	400	1200	DId, CIId, 850, 2	40
85	60	20	20	-	"	"	DId, CIIs, 850, 1	47
86	60	20	20	-	"	"	DId, CIIs, 850, 2	46
87	60	-	-	40		600	BIs, BIIs, 650, 1	50
88	60	-	-	40		1200	"	73
89	60	-	-	40		2000	"	80
90	60	17,5	17,5	5	144	600	"	78
91	60	17,5	17,5	5	"	1200	"	106
92	60	17,5	17,5	5	"	2000	"	110
93	60	15	15	10	"	600	"	62
94	60	15	15	10	"	1200	"	95
95	60	15	15	10	"	2000	"	92
96	60	12,5	12,5	15	"	600	"	42
97	60	12,5	12,5	15	"	1200	"	76
98	60	12,5	12,5	15	"	2000	"	77
99	60	26,25	8,75	5	"	600	"	85
100	60	26,25	8,75	5	"	1200	"	112
101	60	26,25	8,75	5	"	2000	"	120
102	60	22,5	7,5	10	"	600	"	71
103	60	22,5	7,5	10	"	1200	"	113
104	60	22,5	7,5	10	"	2000	"	115
105	60	18,75	6,25	15	"	600	"	69
106	60	18,75	6,25	15	"	1200	"	100
107	60	18,75	6,25	15	"	2000	"	102
108	60	26,25	8,75	5	"	1200	CIs, CIIs, 550, 1	108
109	60	26,25	8,75	5	"	"	CId, CIId, 550, 1	110
110	60	26,25	8,75	5	"	"	CId, CIIs, 550, 1	114

Urmărind finețea de măcinare se constată lipsa unei proporționalități riguros respectate între bricheți cruzi și cei tratați termic - referitor la aceștia din urmă rezistența maximă este dată de finețea de măcinare, caracterizată prin măsurarea dimensiunii cea mai lungi a particulelor, egală cu 0,52 mm (sita de 400 ochiuri/cm²) ; Bricheții cruzi reprezintă în schimb o variație redusă a rezistențelor (6 %) între sitele de 144 și 900 ochiuri/cm², avînd în toate cazurile rezistența maximă cerută la manipularea lor. Corelînd influența granulometriei amestecului cu forța realizată la fasonarea bricheților se ajunge la concluzia că pentru o finețe de măcinare corespunzînd la un reziduu de 1 % pe sita de 400 ochiuri/cm² presiunea de fasonare suficientă și necesară este de 1200 daN/cm².

III.7. Tratamentul termic al bricheților și prin aceasta în mod deosebit viteza de încălzire a probelor, pentru diferite condiții de contact, total sau parțial cu aerul atmosferic sau cu un gaz inert, azot sau argon, în sfîrșit în contact cu o atmosferă formată din gaze de ardere, a adus noi contribuții la desăvîrșirea procedurii de obținere a unor bricheți din cărbune și var folosind proprietățile liante ale acestuia din urmă.

Studiul suscită mult interes practic deoarece după obținerea prin fasonare a bricheților aceștia urmează să suporte deshidratarea și mai apoi întregul tratament termic în condițiile impuse de cuptorul electric de carbid.

Ca și în cazul paragrafelor III.4. și III.5. studiul a fost întreprins cu un termogravimetru MOM iar precizarea compoziției fazelor s-a făcut difractometric.

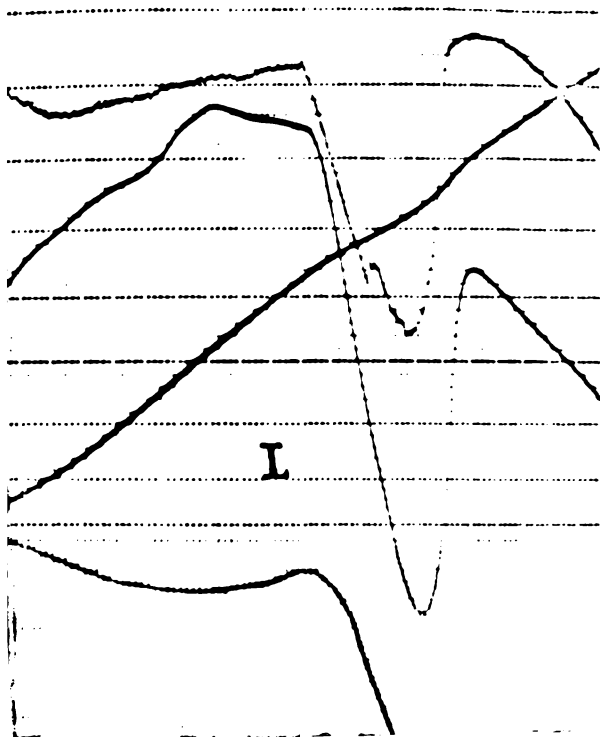
Cele 12 termograme ridicate acoperă domeniul probelor tratate termic în spațiu deschis pentru viteze de încălzire de 14°C , 7°C , $4,5^{\circ}\text{C}$ și respectiv $1,5^{\circ}\text{C}/\text{minut}$, în spațiu închis pentru viteze de încălzire de 14°C , 7°C , $1,5^{\circ}\text{C}$ și respectiv $1,4^{\circ}\text{C}/\text{minut}$ și în altă atmosferă gazoasă ca de pildă în azot dinamic și în gaze arse ($\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:9$) pentru o sinvură viteză de încălzire de $5,5^{\circ}\text{C}/\text{minut}$. Se menționează că toate probele au conținut bricheți obținuți prin presare la $2000 \text{ daN}/\text{cm}^2$ cu excepția probelor notate III.7.4. și III.7.8. care au fost presate la $1500 \text{ daN}/\text{cm}^2$.

Compoziția probelor corespunde rețetei var: cocs: antracit = 60 : 20 : 20, materialul cărbunos fiind folosit cu granulația lui primară.

Se relevă din nou faptul că gradul de compactizare a materialului nu împiedică carbonatarea. Ea se pune în evidență mai ales la sfârșitul perioadei de deshidratare.

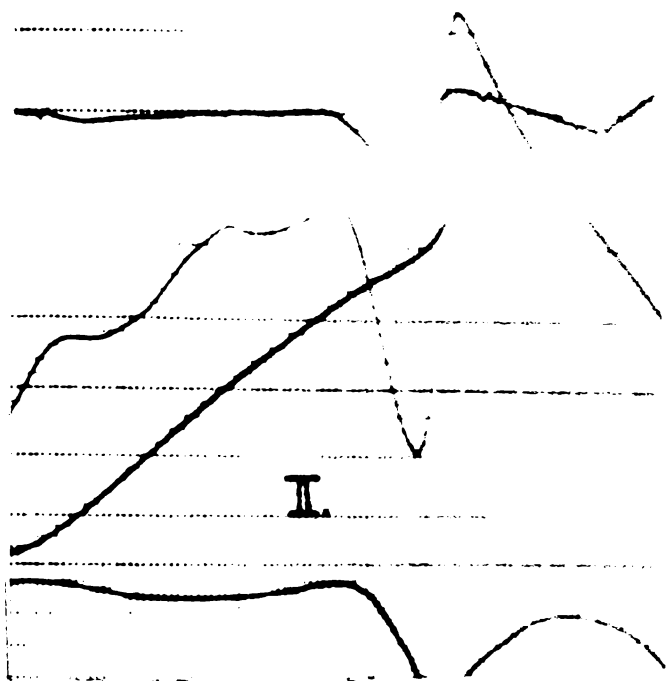
Scăderea vitezei de încălzire intensifică reacția de carbonatare atât în zona temperaturilor de deshidratare dar mai ales în zona temperaturilor superioare, ceea ce impune ca atingerea temperaturii de deshidratare să se facă cu viteză crescută $14^{\circ}\text{C}/\text{minut}$ ($500-510^{\circ}\text{C}$).

Din motive lesne de înțeles deshidratarea într-o atmosferă inertă sau de gaze arse nu prezintă interes economic, realizarea practică a ei angajând importante și nerecuperabile costuri de producție. Se menționează însă că bricheții deshidratați în atmosferă de azot la temperatura de 550°C (regim dinamic sau staționar) au rezistența



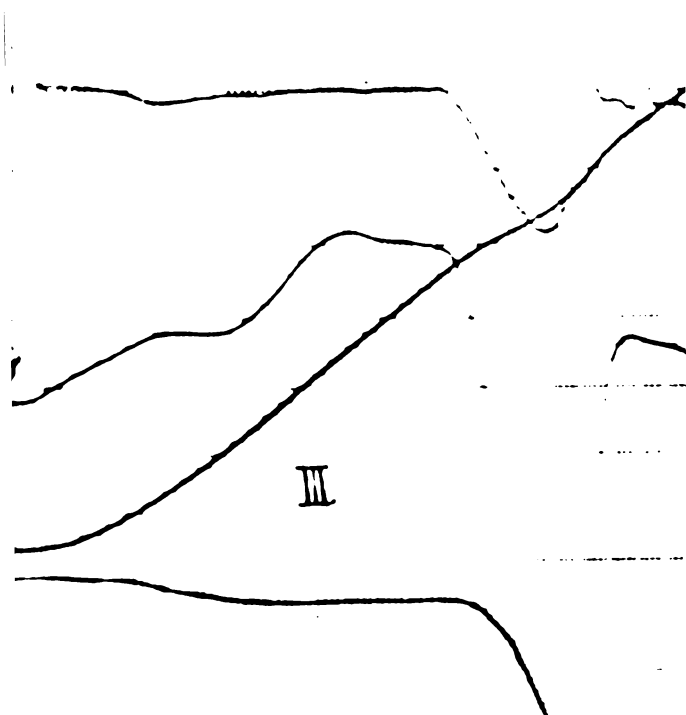
I
 $P = 2000 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
 deschis.
 Viteza de încălzire: $14^\circ/\text{minut}$

Fig.III.7.1.



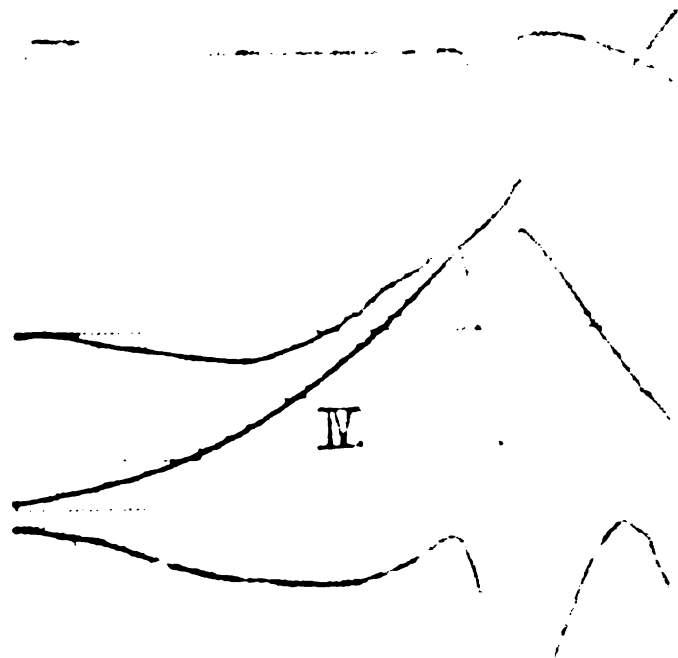
II
 $P = 2000 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
 deschis.
 Viteza de încălzire: $7^\circ/\text{minut}$

Fig.III.7.2.



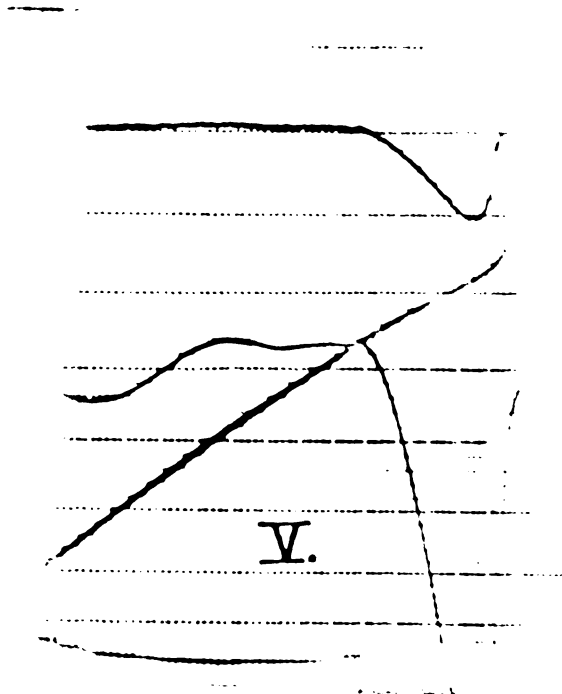
III
 $P = 2000 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
 închis.
 Viteza de încălzire: $14^\circ/\text{minut}$

Fig.III.7.3.



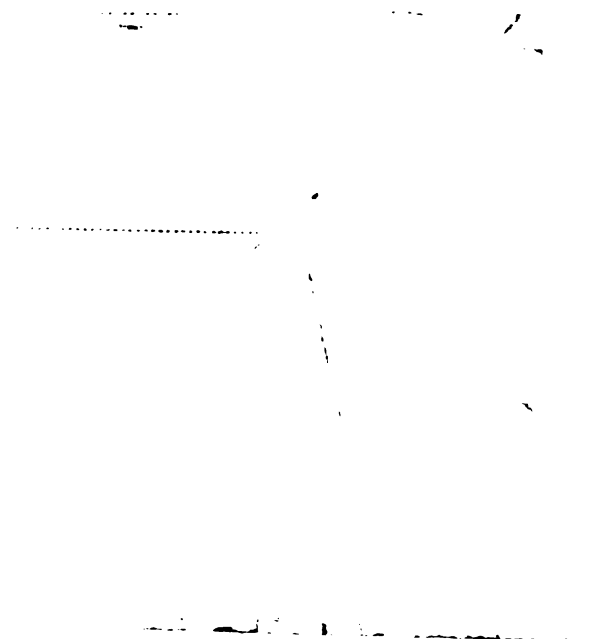
IV
 $P = 1500 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
 închis.
 Viteza de încălzire: $1,4^\circ/\text{minut}$

Fig.III.7.4.



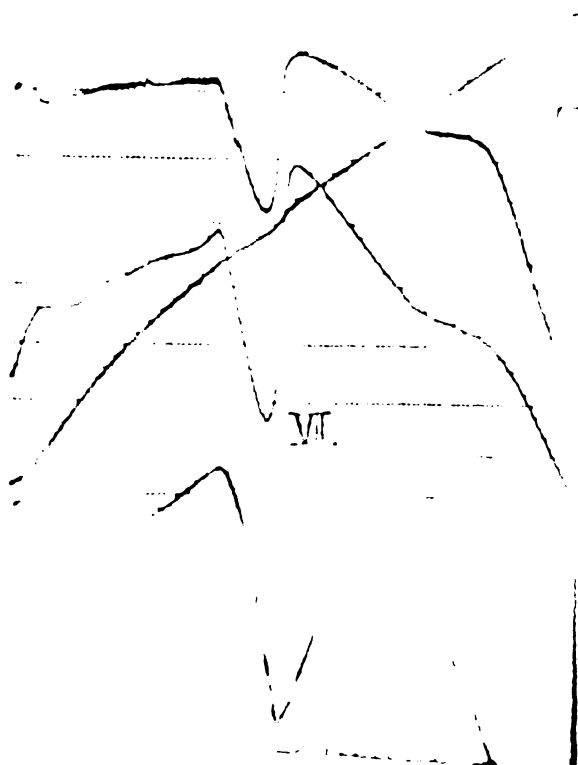
$P = 2000 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
închis.
Viteza de încălzire: $7^\circ/\text{minut}$.

Fig.III.7.5.



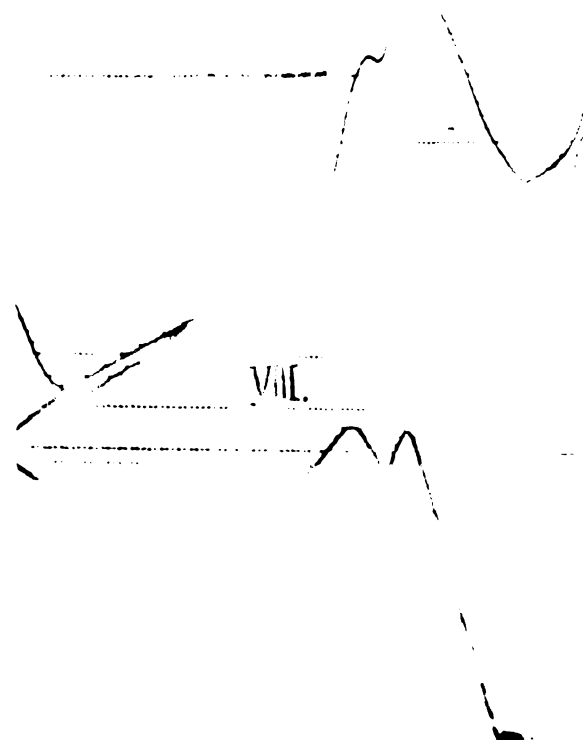
$P = 2000 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
închis.
Viteza de încălzire: $1,5^\circ/\text{minut}$.

Fig.III.7.6.



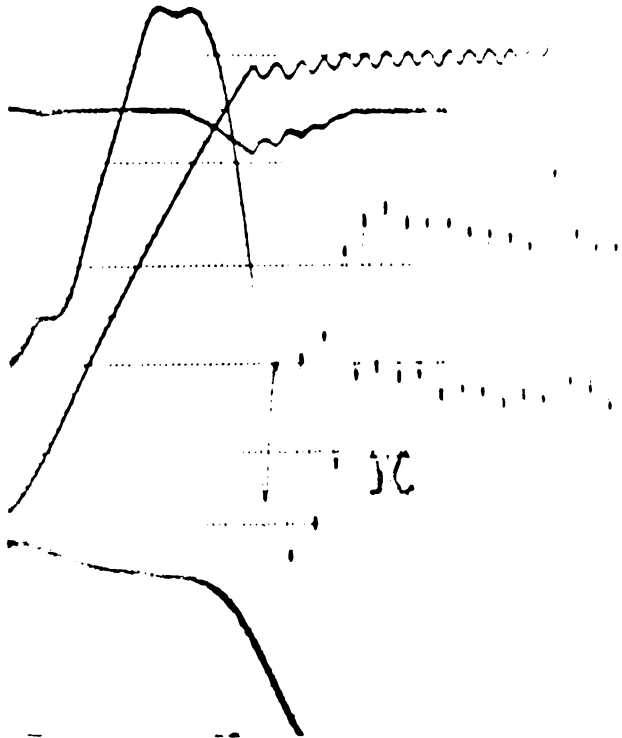
$P = 2000 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet
deschis.
Viteza de încălzire: $4,5^\circ/\text{minut}$.

Fig.III.7.7.



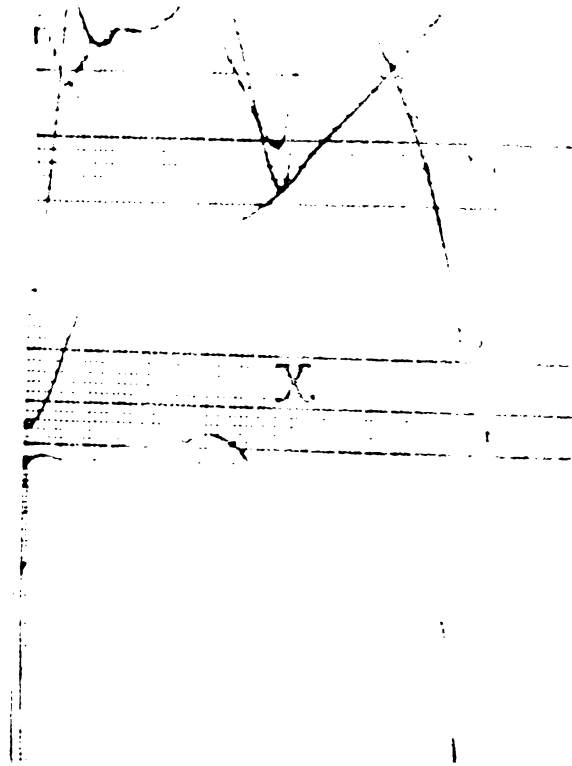
$P = 1500 \text{ daN/cm}^2$. Aer, creuzet deschis
Viteza de încălzire: $1,5^\circ/\text{minut}$

Fig.III.7.8



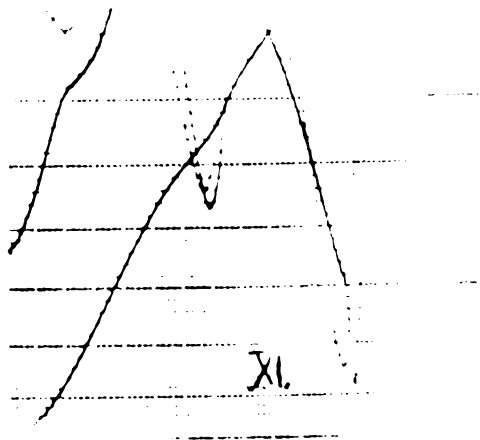
P = 1500 daN/cm². Azot dinamic
Viteza de încălzire: 5,5°/min.

Fig. III.7.9.



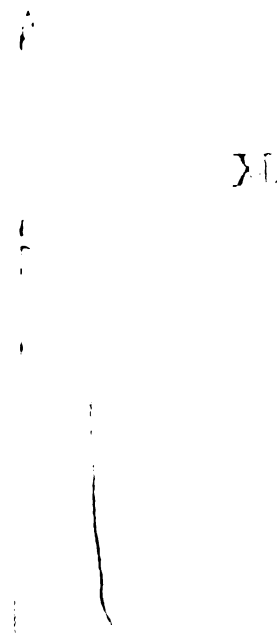
P = 1500 daN/cm². CO₂:N₂ = 1:9,
dinamic.
Viteza de încălzire: 5,5°/min

Fig. III.7.10.



P = 1500 daN/cm². CO₂:N₂ = 1:9,
dinamic.
Viteza de încălzire: 7°/min.

Fig. III.7.11.



P = 1500 daN/cm². CO₂:N₂ = 1:9
dinamic.
Viteza de încălzire: 12°/min.

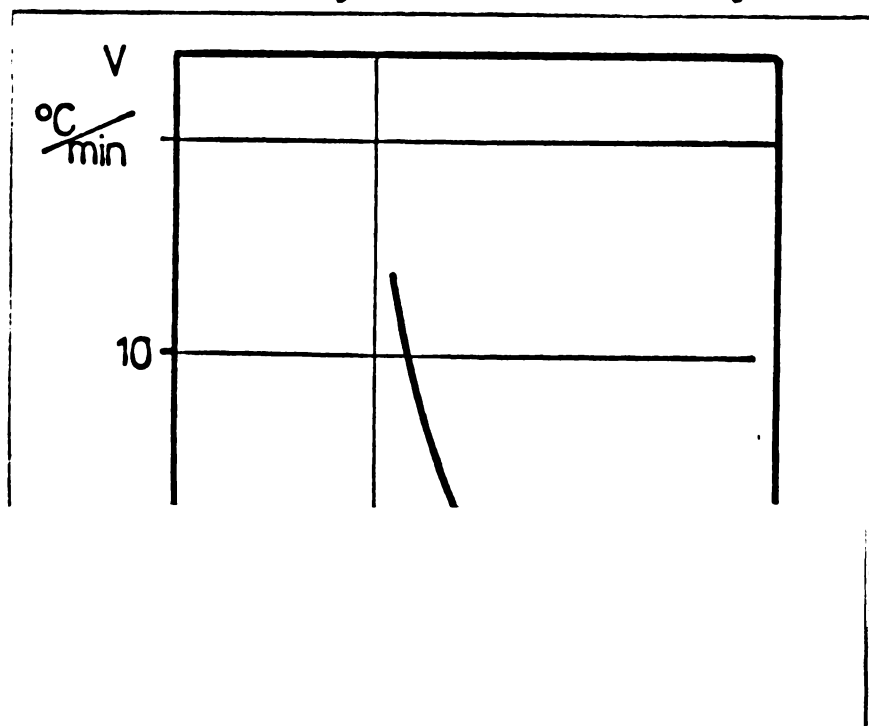
Fig. III.7.12.

peste 100 daN/cm² în conținutul de CaCO₂ nu-l depășește pe cel inițial.

Concluzii :

Viteza pentru care încălzirea de dehidratare în atmosferă deschisă a bricetilor de var și cărbune, în proporție var:cărbune = 60:40, presate la 1500-2000 daN/cm² este de 15°C/minut. Rășorul pe temperatura de dehidratare de 550-650°C trebuie să fie cuprins între 30 la 60 minute.

III.8. Carbonatarea, care a constituit o atentă cercetare pentru precizarea condițiilor în care se poate împiedica reacția, a fost studiată calitativ și cantitativ. Din acest punct de vedere, în paragrafele III.4. - III.7. inclusiv, au urmărit limitarea formării carbonatului de calciu în măsura în care decarbonatarea cu consum de energie electrică (deci în cuptorul cu arc) este acceptată economic. În adevăr, în condițiile precizate, conținutul în carbonat de calciu se admite să crească cu 0,5 - 1,2 % față de conținutul inițial al varului (9,50 %).



În graficul III.8.1. se evidențiază sporul în carbonat de calciu a prebelor inițiale de var supuse bricetării conform procedurii comunicat în notele III.4., III.5, III.6. și III.7.

Fig.III.8.1.

III.9. Studiul influenței formei brichetelor asupra gradului lor de carbonatare a evidențiat, cum era de așteptat, că forma sferică oferă minimum de suprafață de contact cu oxigenul. Rezultatul a fost mijlocit de o comparație de comportament a două serii de brichete fasonați în două forme geometrice sferice și cilindrice ($\phi = h = 30 \text{ mm}$).

Relevant este faptul că în seria brichetelor sferice carbonatarea este aproximativ jumătatea cantității dozate la bricheta cilindrică. Dar totodată se știe că forma sferică a brichetelor prezintă dezavantajul rezistenței minime pe suprafață ecuatorială ca o consecință a tehnologiei de brichetare ceea ce scade din avantajul oferit de forma sferică a brichetelor. Coroborând însă aceste rezultate cu cele prezentate la punctul III.8. se admite forma cilindrică a brichetelor pentru evitarea dezavantajului considerat major și anume sfărâmarea pe plan ecuatorial a brichetelor sferice +/.

III.10. O direcție de acțiune a studiilor întreprinse a urmărit să evidențieze comportarea șlamului rezultat din hidratarea carburului după degazarea acetilenei, acțiune care își propune să clarifice condițiile de reutilizare a acestui hidroxid de calciu.

Compoziția chimică a acestui șlam corespunde

la :

+/ Spărtura în plan ecuatorial este consecința utilajelor de presare și nu o consecință a geometriei brichetului.

CaCO ₃	9,5	P ₂ O ₅	0,2
CaO	88,2	SO ₃	0,16
MgO	=	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,4
SiO ₂	1,6		

(produs uscat)

Analiza lui granulometrică este dată de :

11 %	greuț.	refuz	pe sita de	900 ochiuri/cm ²
31 %	"	"	"	1200 "
46 %	"	"	"	4900 "
54 %	"	"	"	6400 "
57 %	"	"	"	11500 "
62 %	"	"	"	20000 "

Finețea acestui material constituie o primă și importantă deosebire de varul primar studiat.

Rezultatele cuprinse în tabelul III. 5.2. evidențiază o rezistență mecanică redusă chiar pentru presiuni aplicate la presare de 2000 daN/cm², atât la pastilele crude cât și la cele tratate termic. (Încercările făcute au menținut constante celelalte condiții ale procedurii de brichetare).

Intr-o serie următoare de încercări s-a mărit granulația cărbunelui din amestecul supus brichetării și anume s-a folosit un cărbune a cărui finețe era corespunzătoare refuzului de 1 % pe sita de 144 ochiuri/cm².

Rezultatele obținute după tratamentul termic arată că la probele cu un raport antracit : cocs = 1:1, adaosul de șlam 10 %, rezistențele mecanice s-au ameliorat. Rezultate bune au fost obținute pentru raportul cocs : antracit = 3:1, adaos de șlam 15 %.

Ca și în cazul varului primar, deshidratarea în aer a brichetelor obținuți cu 15 % șlam conduce la

creșterea carbonatării varului chiar într-o măsură mai mare (1,15 %) decât la bricheteii obținuți din var primar.

În concluzie se pot obține din amestecuri de 60 % var, 18,75 % cocs, 6,25 % antracit și 15 % șlam (rezultat din hidratarea carbidului) în aceleași condiții precizate pentru amestecurile lipsite de șlam, bricheteii a căror compoziție îi recomandă pentru folosirea lor în cuptoarele electrice pentru fabricația carbidului.

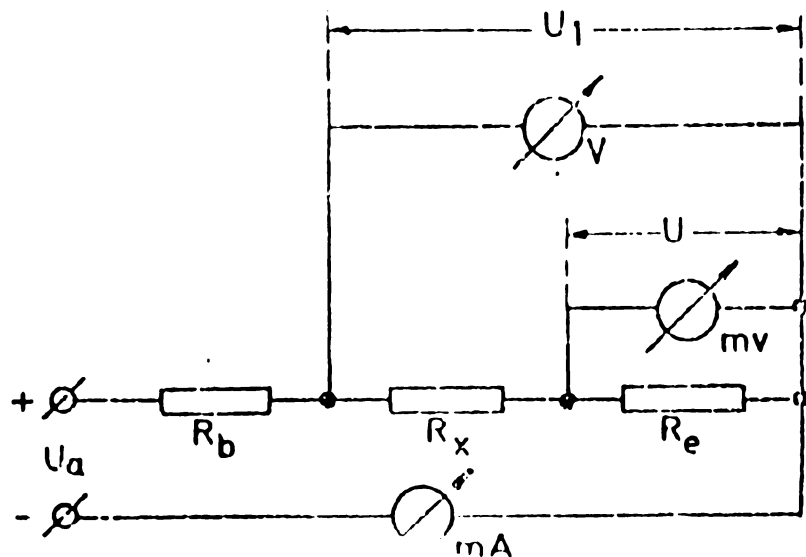
III.11. De un anumit interes pentru caracterizarea brichetelor obținuți din amestecul de var și cărbune este și studiul proprietăților electrice ale acestora, vis-a-vis de aceleași proprietăți ale șarjelor granulate curent folosite în tehnologia obținerii carbidului. Din masele cu compoziții variabile (20-40% cocs, 10-20 % antracit și 60 % var, materialul cărbunos având o finețe corespunzând la un reziduu de 1 % pe sita de 400 ochiuri/cm² s-au confecționat epruvetele necesare determinărilor rezistivității electrice, respectiv a conductivității electrice. Epruvetele au $\varnothing = h = 30$ mm și au fost obținute prin presare la 300, 600, 900 și 1200 daN/cm².

Rezistența electrică s-a măsurat în curent alternativ atât pe pastilele crude cât și pe cele tratate termic. Probele au fost așezate pe un suport ceramic, montate între doi electrozi de grafit și introduse în interiorul unui cuptor electric tubular cu încălzire reglabilă. Temperatura probei s-a măsurat cu ajutorul unui termocuplu Pt 10 % Rh-Pt.

Instalația folosită este prezentată în figura III.11.1.

./.

Măsurarea rezistenței elec-



-a făcut în regim
var. Rezistivitatea
ică a probelor s-a
lnat din relația :

$$\rho = \frac{S}{l} \text{ (ohm.cm)}$$

ρ :
rezistivitatea pro-
ohmi-cm ;

ρ - rezistența electrică
măsurată în ohmi ;

l - lungimea probei, cm

S - secțiunea probei, cm².

Fig. 3.3 Montaj pentru determinarea rezistenței

Fig. III.11.1.

R_b - rezistența balast
R_e - rezistența etalon

Rezistența electrică s-a măsurat cu ajute-
rul unui megohmetru TESLA TM-393 în curent alternativ.

Montajul folosit este descris amănunțit în
lucrarea /47/, /48/.

Determinările experimentale efectuate în
scopul stabilirii variației rezistenței specifice în funcție

/47/ D. Becherescu, I. Beitan, Elisabeta Ivan, Studii în tehnolo-
gia carburului II. Asupra rezistivității electrice a ames-
tecului brichetat de var și cărbune, Buletinul Științific
și tehnic al I.P. "Traian Vuia" Timișoara, Tom 2 (36), Fasci-
cola 1-1977, pg. 303-305.

/48/ D. Becherescu și E. Ivan, Materiale de construcții, 4, 1973,
pg. 153.

de temperatură au arătat că probele posedă coeficient de temperatură negativ ($\alpha = -5630$ la 373°K și $\alpha = -1,290$ la 500°K) ceea ce arată o comportare specifică semiconductorilor /49/.

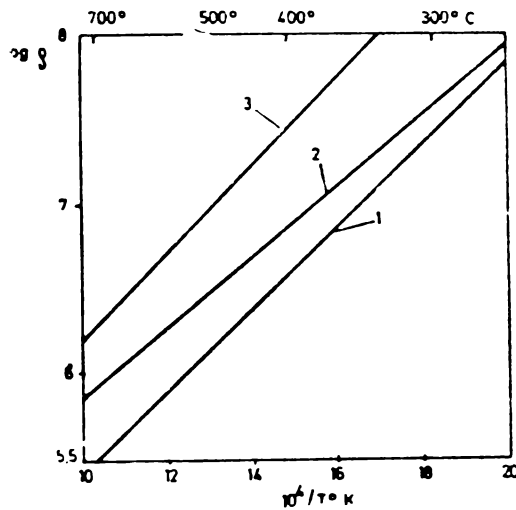


Fig. 2. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru aceeași compoziție a epruvetelor și finețe de măcinare diferită a materialului carbonos :
1 — 20% cocs, 20% antracit și 60% var (1% reziduu pe sita cu 400 ochiuri/cm²); 2 — 20% cocs, 20% antracit și 60% var (1% reziduu pe sita cu 600 ochiuri/cm²); 3 — 20% cocs, 20% antracit și 60% var (1% reziduu pe sita cu 900 ochiuri/cm²).

Fig. III.11.2.

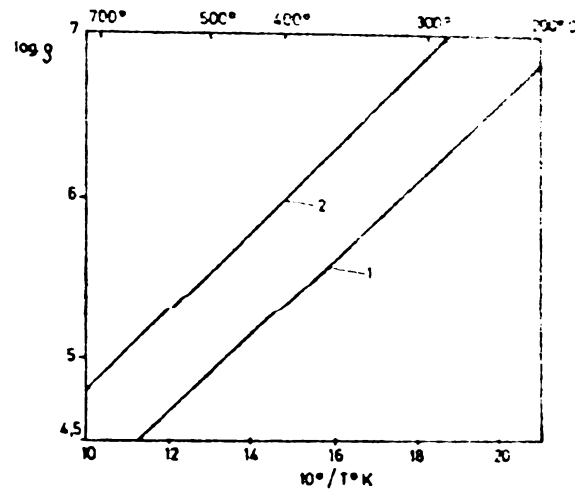


Fig. 3. Variația rezistivității electrice cu temperatura pentru compoziții diferite ale epruvetelor (materialul carbonos având aceeași finețe de măcinare) :
1 — 20% cocs, 20% antracit și 60% var (1% reziduu pe sita cu 900 ochiuri/cm²); 2 — 12,5% cocs, 12,5% antracit, 15% șlam și 60% var (1% reziduu pe sita de 900 ochiuri/cm²).

Fig. III.11.3.

Fig. III.11.2 și III.11.3, prezintă variația rezistenței specifice în funcție de temperatură, având pe ordonată logaritmul rezistenței specifice ρ iar pe abscisă valoarea reciprocă a temperaturii absolute a probei pentru diferite compoziții și granulometrii. Se constată că există o dependență liniară între $\log \rho$ și $1/T$ la temperaturi pînă în apropierea lui 700°C , ceea ce este o dovadă că, în limita acestui interval, probele se comportă după relația cunoscută a semiconductorilor

$$\rho_T = \rho_0 \cdot e^{b/T}$$

/49/ D. Becherescu și H. Beilich, Cuptoare și utilaje în industria siliceților, volum I, București, S.P., 1973, p.395

in care :

ρ_T și ρ_0 - valorile rezistivității la temperaturile T și T_0 .

In figura III.11.2. se constată de asemenea că rezistivitatea electrică a materialului cărbunos scade odată cu creșterea fineții de măcinare, fenomen pe care-l punem pe seama gresinii stratului de CaO care încunjeară particulele de antracit și cocs. In condițiile de finețe a materialului cărbunos, varul se repartizează mai uniform între particulele de cărbune. Concluzionăm că rezistivitatea electrică a probei este dată de rezistivitatea electrică a CaO ($8,5 \cdot 10^{10}$ ohm.cm la 20°C). Prin încălzire, particulele de var își restrâng volumul iar suprafețele de contact se măresc ceea ce duce la micșorarea rezistivității electrice.

In figura III.11.3. se constată că pentru aceeași compoziție a amestecului și aceeași finețe de măcinare, adăosul de șlan a cărui finețe este corespunzătoare refuzului de 1 % pe sita de 900 ochiuri/cm², micșorează rezistivitatea electrică. Toate probele luate in studiu se comportă ca semiconducteri, fiind sensibile la acțiunea impurităților.

Era de așteptat ca rezistivitatea să scadă in măsura in care facerea brichetilor a utilizat forțe de presare din ce in ce mai mari, astfel rezistivitatea electrică la 20°C măsurată pe brichetii de $\phi = h = 30$ mm presați la 300, 600, 900 și 1200 daN/cm² au valori descrescătoare.

Au mai fost măsurate, densitatea pulberii, capacitatea de absorbție, porozitatea și greutatea volumetrică a brichetilor, rezultatele fiind expuse in tabelul III.11.1.

Compoziția, %		Densit. pulberii g/cm ²	Capacitatea de absorpție		Porozitatea %		Greut. volumetrică g/cm ³	
cocs	antra- cit		Bri- chete crude	Bri- chete tratate termic	Bri- chete crude	Bri- chete tratate termic		
20	20	60	1,93	10,5	28,6	16,1	37,14	750 - 780

Rezistivitatea electrică a cocsului are valori cuprinse între 70Ω mm la 20°C și 30 ohmi mm la 500°C , iar rezistivitatea amestecului 50 % cocs : 50 % antracit, variază între $1.4 \cdot 10^4 \text{ ohm mm}$ la 20°C și $1,7 \cdot 10^3 \text{ ohmi-mm}$ la 500°C .

Varul la 20°C are rezistivitatea electrică de $8,5 \cdot 10^8 \text{ ohm.mm}$ și la 500°C , $9,2 \cdot 10^7 \text{ ohm.mm}$.

Slamul variază între 93 ohm.mm la 20°C și 30 ohm.mm , la 500°C .

Determinările făcute pe bricheteii individuali au fost reluate pe șarje de brichetei aflați în grămadă. După determinarea greutății volumetrice a grămezii de brichetei s-a determinat rezistența electrică a acestei grămezii de brichetei folosind în acest scop un cupțar electric tubular cu încălzire reglabilă. Au fost folosiți electrozi de grafit de dimensiuni alese astfel pentru a nu fi măsurată rezistența electrică a peretelui cupțorului /47/.

Această tehnică de măsură a fost aplicată șarjelor de granule^{+/} de aceeași compoziție cu a brichetilor (cocs, antracit și var) ca și coloanelor de brichetei de 10,30 și 70 cm.

+ / Prin granule înțelegem particulele de cocs, antracit și var așa cum se găsesc ele în șarjele cupțoarelor electrice pentru fabricația carburului.

la temperatura de 20°C. Rezultatele obținute arată că șarja brichetilor are o rezistivitate electrică ceva mai mare decât a șarjei granulare (20.10⁹ ohmi-mm la 20°C și 4.10⁶ ohmi-mm la 500°C).

Cu creșterea temperaturii rezistivitatea electrică scade deoarece punțile de var se rup în timp ce punțile de carbon se refac.

Cu înălțimea coloanei șarjei rezistivitatea electrică crește și ea pentru ambele feluri de materiale (granulare și bricheti)

Tabel III.11.2.

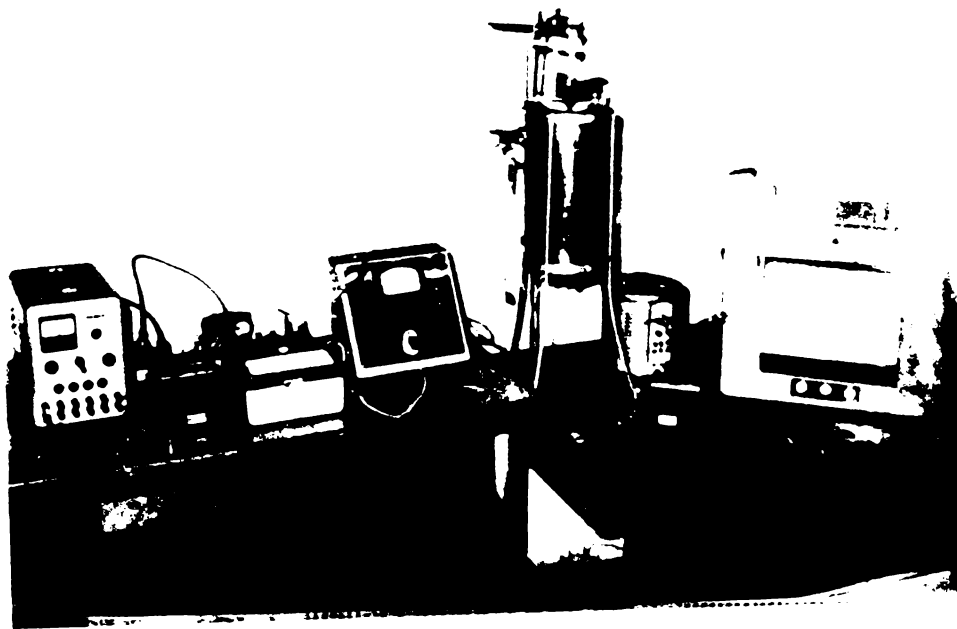
Compoziția brichetilor	Rezistența electrică în Ohmi la 20°C			
	Presiunea dan/cm ²			
	300	600	900	1200
60 % var				
20 % cocs	720	300	128	48
20 % antracit				

Tabel III.11.3.

Compoziția șarjei	Rezistența electrică la diferite temperaturi					Greutatea volumetr.
	20°C	200°C	300°C	500°C	700°C	
amestec granular	8.10 ⁹	8.10 ⁹	7,5.10 ⁸	3,3.10 ⁶	6,0.10 ⁵	gr/cm ³ 940
Bricheti						
1200 kg/cm ²	15.10 ⁹	9,7.10 ⁹	8,0.10 ⁸	3,8.10 ⁶	7,1.10 ⁵	780
60 % var						
20 % cocs						
20 % antracit						

Tabel III.11.4.

<u>Inălțimea</u> <u>șarjei</u> <u>granule</u>	<u>Inălțimea</u> <u>șarjei</u> <u>bricheți</u>	<u>rezistența electrică</u> <u>în ohmi</u>		<u>Greutatea volu-</u> <u>trică g/cm³</u>	
		<u>granule</u>	<u>bricheți</u>	<u>granule</u>	<u>bricheți</u>
10	10	2-10.10 ⁹	7,7-15.10 ⁹		
30	30	12-17.10 ⁹	17-20.10 ⁹	940	780
70	-	16-20.10 ⁹	-		



*Montaj pentru determinarea rezistenței
electrice specifice funcție de temperatură*

Valorile ceva mai mari ale rezistenței electrice la șarja brichetată se explică prin formarea punților de contact mai puțin numeroase față de șarja granulară, fapt confirmat și de valoarea mai scăzută a greutății în grămadă a brichetelor (770 gr/cm^3 , respectiv 940 gr/cm^3 la șarja granulară).

Concluzii :

- Variația resistivității electrice cu temperatura a brichetelor este cu puțin mai mare decât a granulelor pentru aceeași compoziție a șarjei - ambele tipuri de șarje comportându-se ca semiconductori în intervalul de temperatură $\pm 0^\circ\text{C}$ la 750°C .

III.12. De o importanță practică deloc neglijabilă, comportarea brichetelor la compresiune în condiții de temperatură înaltă (temperatura arcului electric al cupterului pentru fabricația carburului - $1900 - 2200^\circ\text{C}$) a făcut obiectul unei alte serii de determinări.

Experiențele s-au efectuat pe o instalație destinată studiului înmuierii sub sarcină a materialelor refractare rezul-

tatele fiind prezentate prin temperaturile caracteristice variației de volum a probelor. În vederea determinărilor s-au folosit brichete de formă cilindrică $\phi = h = 50 \text{ mm}$ obținute din var ; coacă ; antracit $\approx 60 : 20 : 20$, preste la 1200 daN/cm^2 și la 2000 daN/cm^2 .

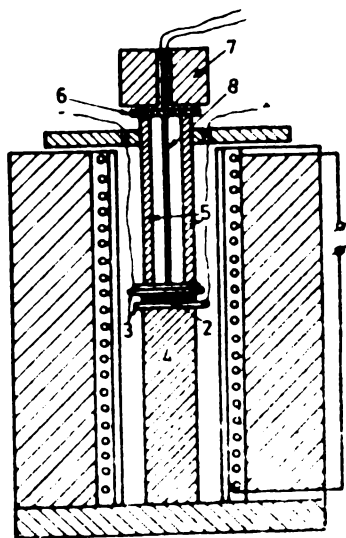


Fig. 1. Instalația pentru încălzirea probelor :
1 - Cupter tubular; 2 - Probă; 3 - Placă platina; 4 - Suport ceramic; 5 - Tub ceramic; 6 - Placă ceramică; 7 - Greutate; 8 - Termocuplu.

(Probele au fost notate I, II și III și respectiv la 2000 daN/cm² au fost notate IV și V). Seria de comparație a alcătuit-o bricheții obținuți numai din var în aceleași condiții cu cei obținuți din var și cărbune (probele notate VI și VII).

Tratamentului termic în cursul determinărilor de compresiune i s-a asigurat condiții de împiedicare a arderii cărbunelui și de carbonatare a varului (respectiv atmosferă de azot).

- Tabelul III.12.1 -

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Temperatura de dilatare maximă	550	540	530	600	600	510	500
Temperatura de început de înmuiere	610	560	590	650	650	550	550
Temperatura de turtire 4 %	1160	1150	1130	1170	1140	1160	1200
Temperatura de turtire 40 %	1520	1520	1540	1540	1460	1680	1650

Ținând seama de datele termogravimetrice prezentate în comunicările III.4 și III.5 rezultă că temperatura de dilatare maximă corespunde dilatării probei crude, fără ca deshidratarea să decurgă cu o viteză apreciabilă. Temperatura la început de înmuiere este caracteristică sfârșitului deshidratării, când are loc o sarecare compactizare a materialului.

Temperaturile de înmuiere evidențiază compactizări avansate a materialului, interacțiunii oxidului de calciu cu oxizii străini (impurificatori) /47/ cu apariția unei faze lichide.

Propriu probelor preparate numai din var le este o mare mare refractaritate, rezistențe mecanice la temperaturi ridicate mai bune.

Valoarea rezistenței mecanice în condițiile temperaturilor de încercare a rămas tot timpul superioară valorii de 2 daN/cm^2 ceea ce asigură susținerea unei coloane de sarcină în condițiile cuvei cupterului electric industrial din fabricația carburului.

Concluzie :

Bricheții de formă $\phi = h = 50 \text{ mm}$ formați prin presare la 1200 daN/cm^2 din amestecuri de var și cărbune corespunzător la 60 părți var și 40 părți cărbune, supuși efectului combinat al temperaturilor cuprinse între 500°C și 1650°C și presiunii coloanei de sarcină de deasupra lor, asigură o rezistență la compresiune de minim 2 daN/cm^2 .

III.13. Reactivitatea bricheților la temperaturi înalte.

Determinările necesare au cuprins două etape :

a/ - reacția de formare a carburului și conținutul în acetilenă al acestuia ;

b/ - degazarea acetilenei prin hidratarea carburului.

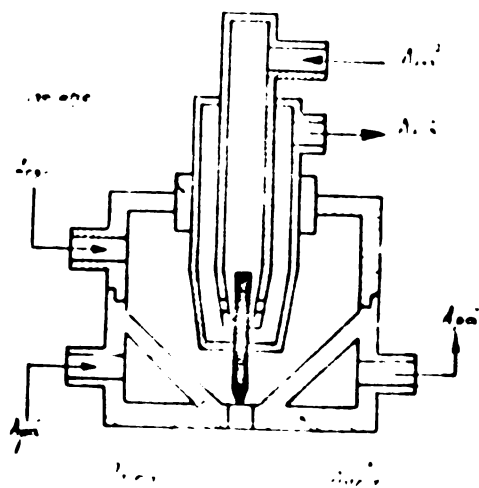
Probele studiate au corespund unui amestec format din 60 părți var și 40 de părți cărbune (amestec antrenat : cocs sau antrenat cocs și șlan).

Fasonarea în formă $\phi = h = 30 \text{ mm}$ la presiunea de 1200 daN/cm^2 . Dehidratarea bricheților la 650°C .

Au fost astfel pregătite cinci mase a 20 bucăți bricheți fiecare și anume :

- masă nemăcinată, măcinată-refuz pe sita de 144 ochiuri/ cm^2 , refus pe sita de 400 ochiuri/ cm^2 , refus pe sita de 900 ochiuri/ cm^2 și șlan.

Pentru obținerea temperaturii de reacție s-a folosit o flacără a generatorului cu plasmă, alimentat cu argon / /, conform schiței III.13.1. În condițiile de lucru



folosite (350 A, 1000 l/h) această flacără are o temperatură medie de 5000 °K.

Diase plasmatronului a fost plasată invariabil la 10 mm de suprafața brichetului durata de încălzire a fiecărui brichet a fost de 3

Fig. III.13.1.

minute. După acest timp în geometria brichetului s-a format un crater cu un volum aproximativ egal cu jumătatea volumului inițial. Craterul ia naștere atât datorită topirii reactanților cât și volatilizării calciului. Conductibilitatea termică scăzută datorată porozității a făcut ca pereții exteriori craterului să rămână la forma inițială iar temperatura lor să nu depășească 1000 °C). Carbidele formate au fost recoltate de pe toată suprafața craterului în grosime de cca 1 mm. Evident atât la începutul reacției cât și după ea, brichetele au fost depozitate în exicator. Cu un dispozitiv ca cel din figura III.13.2. brichetele au fost hidratate iar acetilena degajată a dislocuit volume echivalente de apă în vasul de măsură.

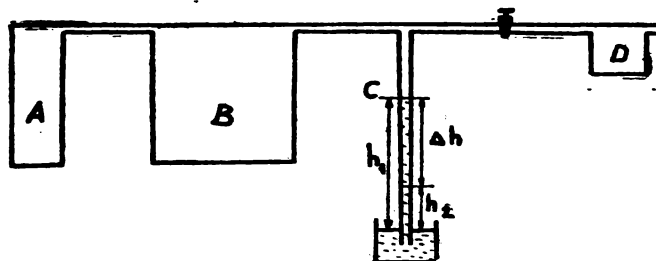


Fig. III.13.2.

Tabel III.13.1.

Finete nr.	Nemácinat diviz. C.A.	144 ochiuri/ cm ² diviz. C.A.	400 ochiuri/ cm ² diviz. C.A.	900 ochiuri/ cm ² diviz. C.A.	Slam diviz C.A.
1.	26,3	27,2	25,7	26,7	26,5
2.	35,4	25,0	30,1	26,3	31,7
3.	25	34,5	25,4	30,4	23,6
4.	36	31,2	19,8	39,7	22,6
5.	11	31,5	20,5	30,2	21,7
6.	33,5	29,5	26,0	27,0	23,1
7.	24	17	22,8	26,5	23
8.	37,1	23,5	25,2	16	17
9.	27	16	22,7	28	15
10.	6	57,6	16	-	21,6
11.	21,2	20	25,5	26,5	29
12.	30	22	25,5	26,5	28,6
13.	30	25,4	28,7	26,8	30,3
14.	49	29	26	25,2	25,3
15.	35	27,5	28,2	26,8	27,7
16.	23,1	27	28,5	27,3	31
17.	26,3	23,6	20,4	24,3	34,0
18.	30	-	21	28,6	29,3
19.	21	-	26,8	38,2	33
20.	31	-	23,7	-	-
MEDII	27,92	27,03	25,13	27,31	26,33

Din tabelul III.13.1. rezultá cá nu s-a pus in evidencá a reactivitate mai crescutá a brichetilor obținuti din materiale mai fin mácinste. Explicám aceasta ca urmare a permeabilitáții mai bune a plamei prin materialele grosiere. Avantajul derivat dintr-o suprafață de contact mai mare a reactantilor nu s-a pus in valoare, el fiind contracarat de permeabilitatea termicá.

In afara acestei comparatii - se apreciazá ca fiind bune reactivitáțile obținute, acestea fiind superioare celor din industrie.

./.

Concluzie :

Materiale pulverulente var și cărbune, nemăcinate și măcinate, amestecate conform tehnologiei de brichetare și tratate corespunzător acestei tehnologii (comunicările III.4., III.5., III.6., III.7., III.8., III.9., III.10., III.11, și III.12) reacționează corespunzător cineticii de formare a carbidului. Din acesta s-a obținut prin hidratare acetilenă în proporție cantitativă comparabilă carbidului industrial.

Se confirmă și din acest punct de vedere că brichetarea este o modalitate tehnologică care permite valorificarea prafurilor de var, a celui de cărbune și a șlamului, și poate fi aplicată industrial.

III.14. Comportarea materiilor prime provenite din brichetarea prafurilor de var și cărbune (coals și antracit) în condițiile cuptorului electric de carbid a impus un studiu particular pe un model în care să se reproducă ansamblul condițiilor din cuptorul electric industrial. Pentru aceasta a fost proiectat /49/ și construit un cuptor electric micropilet pentru fabricația carbidului care constă (fig.III.14.1) din doi electrozi - catodul vertical - echidistant de anod format din însăși cuva cuptorului - anodul din grafit. Un mecanism mic permite ridicarea și coborîrea anodului și reglarea în acest fel a intensității curentului arcului electric - viteza de deplasare 0,05 m/minut - viteză care corespunde unei stabilități optime a parametrilor comandați manual - parametrii ce asigură stăruț temperatura arcului cit și compensarea consumului anodului. La dimensionarea cuvei s-a avut în vedere realizarea unei inerții termice capabile să mențină în toate direcțiile un regim termic practic izoterm și totodată să asigure la fiecare șarje 20 kg/oră carbid. Volumul util al cuvei 13 litri. Pereții exteriori cuvei din grafit s-au

/49/ Combinatul chimic Tîrnăveni - Documentația cuptorului electric cu arc de 2 kA la 50 V - 1977.

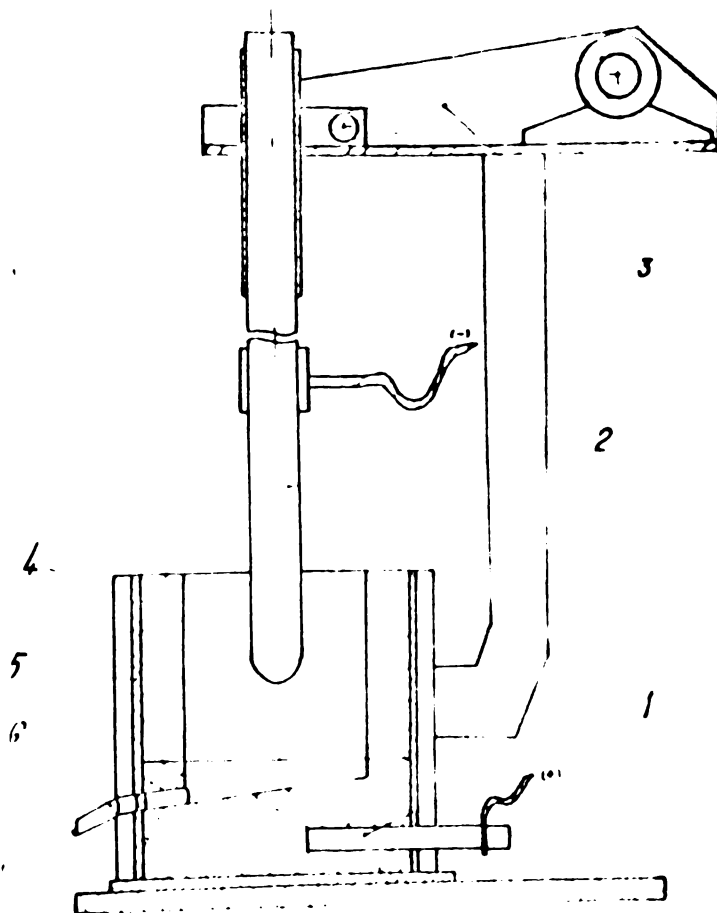


Fig. III.14.1. Schița cuplorului. 1. Anod; 2. Catod; 3. Dispozitiv de acționare; 4. Refractor; 5. Azbest; 6. Scurgerea.

Fig. III.14.1.

căptușit cu material refractar izolat de mantaua metalică printr-un strat de azbest. Pentru scurgerea carburului s-a prevăzut un orificiu la nivelul vetrei, închis cu un dop din argilă refractară. Pentru 20 kg/h carbur sînt necesare :

- coacă 0,4 kg/kg x 20 kg/h = 8 kg/h

- antracit 0,172 kg/kg x 20 kg/h = 3,44 kg/h

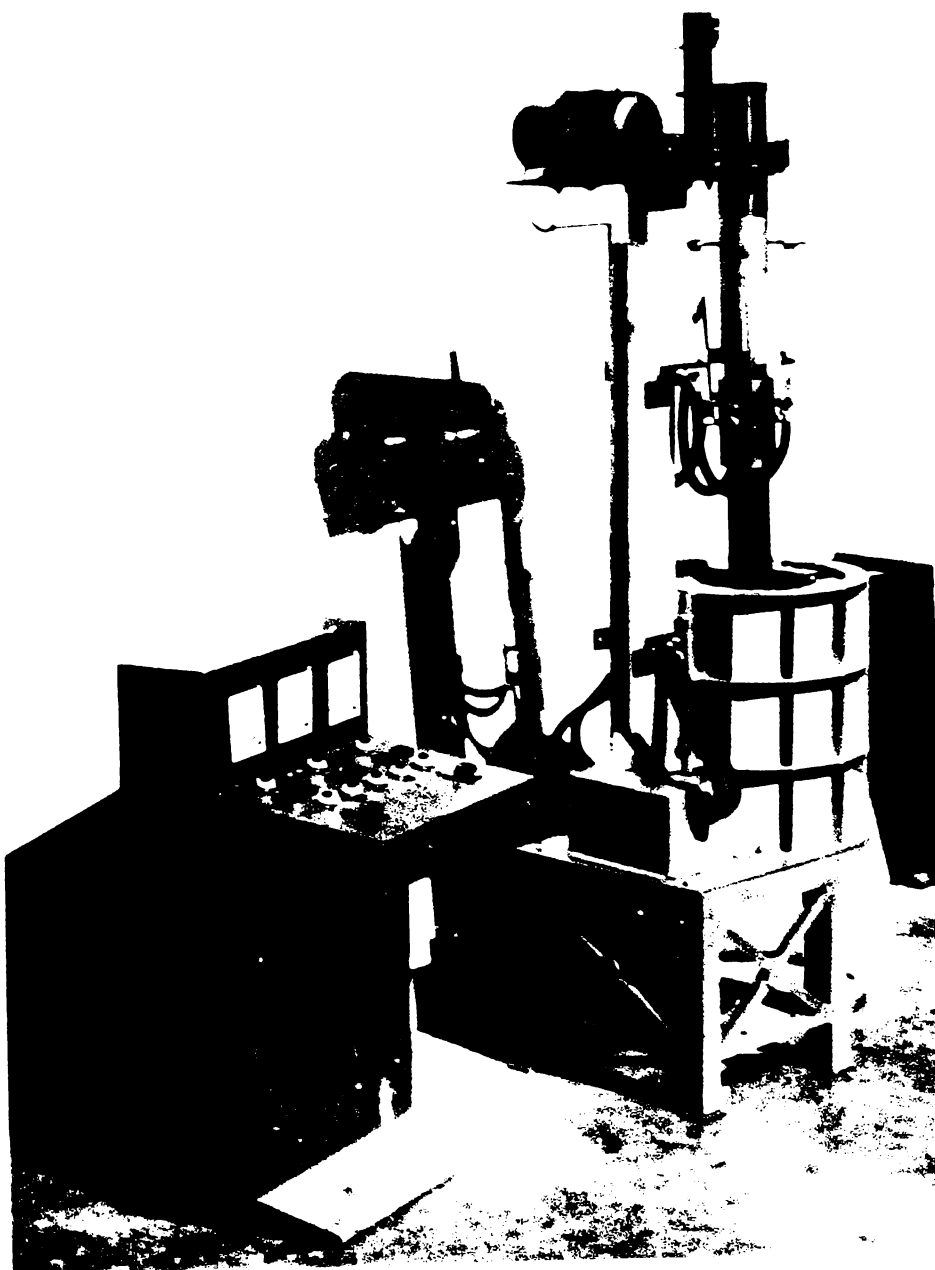
- var 0,89 kg/kg x 20 kg/h = 17,8 kg/h

Durata de elaborare - aprox. 1 h.

Încărcătura zonei active a cuplorului 20 kg, din care 10 kg. carbur format și 10 kg. mater. prime, revenind la :

- coals
- anthracite
- lime

CaC₂ compact
coals refined
anthracite refined
lime refined



lime refined = 1,5 kg/l

Volume occupied :

$$V = \frac{10}{2,22} + \frac{4}{2,0} + \frac{1,72}{1,9} + \frac{8,9}{1,5} = 13 \text{ litri}$$

For the useful height of the furnace of 0,25 m the internal diameter is minimum necessary :

$$D = \frac{4 \cdot 0,013}{0,25} = 0,208 \text{ m}$$

H total = h util + h isolatione termică

h isolatione termică = h util · K / 50/

/50/ I. Beilich și D. Becherescu, Cuptoare și utilaje în industrie silicaților, vol. 1, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973, pg. 395-398.

K - coeficientul șarjei formată din material crud = 2,4

h izolație termică = 0,25 · 2,4 = 0,6 m

H = 0,25 + 0,6 = 0,85 m.

Consumul total de energie scoperă necesarul de căldură la temperatura de reacție :

$$\text{CaO} : C_p = 10,00 + 0,00484 T - 108000/T^2$$

$$C_{20}^0 = 0,18 \text{ kcal/kg.grd (cal/mol.grd)}$$

$$C_{2400}^0 = 0,41 \text{ kcal/kg.grd.}$$

$$\text{C} : C_p = 2,673 + 0,002617 T - 116900/T^2$$

$$C_{20}^0 = 0,17 \text{ kcal/kg.grd. (cal/mol.grd)}$$

$$C_{2500}^0 = 0,38 \text{ kcal/kg.grd.}$$

$$Q_0 = 20 \left[(0,4 + 0,172) (2400 \cdot 0,38 - 20 \cdot 0,17) \right] + 0,89 \left[(2400 \cdot 0,32 - 20 \cdot 0,18) \right] = 24.000 \text{ kcal/h}$$

Energia endotermă necesară reacției de formare a carburii de calciu :

$$\text{CaC}_2 : \Delta H = 14,6 \text{ kcal/mol ;}$$

$$\text{CaO} \quad \forall \Delta H = 15,7 \text{ kcal/mol ;}$$

$$\text{Cocs} : \Delta H = 72,6 \text{ kcal/mol ;}$$

$$\text{CO} : \Delta H = 26,4 \text{ kcal/mol.}$$

Entalpia molară de reacție (legea lui Hess)

$$\Delta H_R = (-14,6 - 26,4) - (-151,7 + 2,6) = 102,9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Pentru 1 kg CaC}_2 : \Delta H_R = 1610 \text{ kcal/kg}$$

$$Q_0 = 20 \cdot 1610 = 32200 \text{ kg/h}$$

Căldura pierdută prin pereții cuvei :

./.

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (\text{kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$$

$$\alpha_1 = 50 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\alpha_2 = 40 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\lambda_1 = 0,7 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \text{ (asbest)}$$

$$\lambda_2 = 1,16 \text{ kcal/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \text{ (beton refractar)}$$

$$K = \frac{1}{\frac{1}{50} + \frac{0,004}{40} + \frac{0,005}{0,7} + \frac{0,100}{1,16} + \frac{1}{25000}} = 0,80 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$$

Suprafața pereților laterali :

$$A_L = \pi D_m H = \pi \frac{D_{int} + D_{ext}}{2} H$$

$$D_{int} = 0,26 \text{ m} ; D_{ext} = 0,47 \text{ m} ; H = 0,6 \text{ m}$$

$$A_L = \pi \cdot 0,365 \cdot 0,6 = 0,688 \text{ m}^2$$

Suprafața vetrei cuptorului :

$$A_P = \frac{\pi D_{ext}^2}{4} = 0,173 \text{ m}^2$$

$$A_{Total} = 0,86 \text{ m}^2$$

$$\Delta\theta = 2400 - 20 = 2380 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q_C = K A \Delta\theta_m = 8,8 \cdot 0,86 \cdot 2380 = 18000 \text{ kcal/h}$$

Căldura cedată de oxidul de carbon :

Admitem că CO se degajează la temperatura de 1400 °C și părăsește cuptorul cu 500 °C după ce o parte a căldurii sale a cedat-o șarjei - atunci volumul CO :

- 140 -

$$V_{CO} = 20 \frac{1000}{64} 22,4 = 7000 \text{ l/h}$$

Căldurile specifice :

$$\text{- la } 2400 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,365 \text{ kcal/Km}^3\text{grd}$$

$$\text{- la } 500 \text{ }^{\circ}\text{C} = 0,321 \text{ kcal/Km}^3\text{grd}$$

$$Q_d = 7,0(0,365 \cdot 2400 - 0,321 \cdot 500) = 5000 \text{ kcal/h}$$

Consumul total de căldură :

$$Q = Q_a + Q_b + Q_c - Q_d = 69.200 \text{ kcal/h}$$

Puterea electrică consumată :

$$P = Q \cdot 1,163 = 80 \text{ kW}$$

In dimensionarea electrică a cuptorului s-a avut in vedere tensiunea 80 V și intensitatea curentului 1000 A in secundarul transformatorului.

Diametrul catodului rezultă din densitatea admisă de curent 15 A/cm² :

$$S = \frac{1000}{15} = 66,6 \text{ cm}^2 ; d_E = \sqrt{\frac{4 \cdot 66,6}{\pi}} = 9,2 \text{ cm.}$$

Se adoptă diametrul de 10 cm pentru care :

$$i = \frac{4I}{\pi d_E^2} = \frac{4 \cdot 1000}{\pi 10^2} = 12,7 \text{ A/cm}^2$$

Verificarea dimensiunilor pentru cuva cuptorului electric se face folosind nomenclarele / / valabile pentru cuptoarele trifazice, rezultând că diametrul cuvei reprezintă 2,0 la 2,5 din diametrul de așezare al electrozilor egal cu 325 mm :

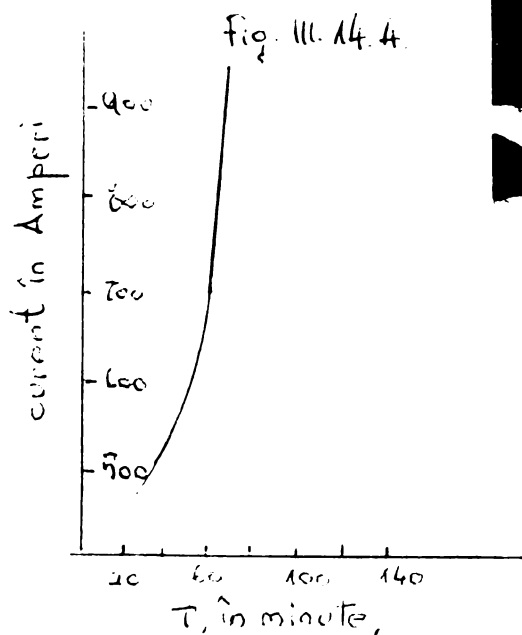
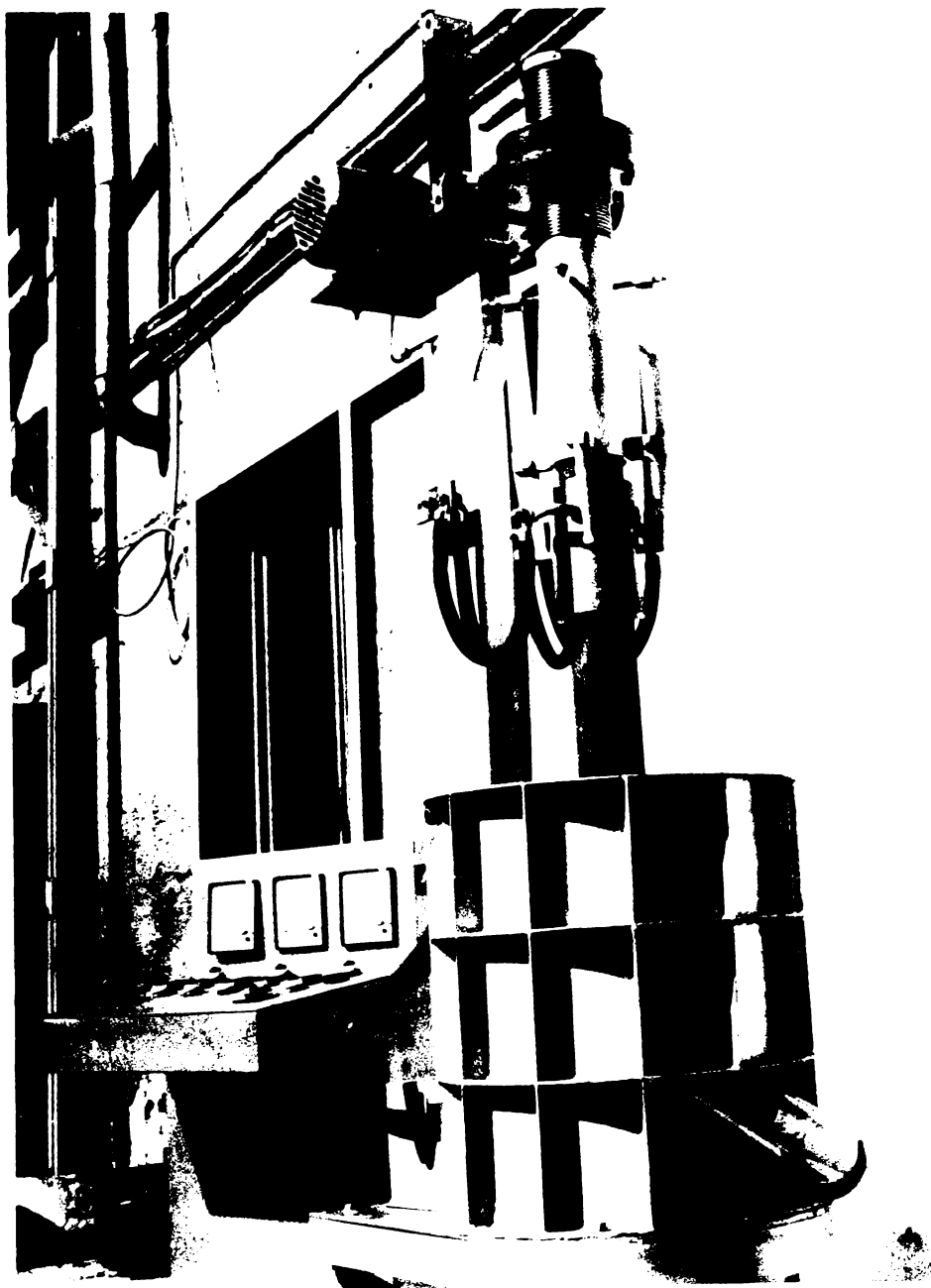
$$D_c = 2,4 \cdot 325 = 780 \text{ mm pentru un cuptor trifazat}$$

Pentru cuptor monofazic :

$$D = \frac{D_c}{3} = \frac{780}{3} = 260 \text{ mm}$$

valoare ce verifică valoarea de 257 mm obținută la dimensionarea tehnologică. Ca sursă de alimentare se folosesc două redresoare la curent continuu, tip RSA 1000, legate în paralel ce furnizează 2000 A la 50 V.

Greutatea cupterului este 450 kg.,
a= 760 mm,
b= 554 mm,
h=1560 mm,
conform imaginii
din figura
III.14.3.



ra III.14.4 se atinge în 30 de minute intensitatea nominală. Durata totală a timpului scurs pentru obținerea unei șarje de carbid este de 110 minute.

Fig.III.14.4.

Concluzii :

S-a proiectat, realizat și folosit în scopuri de cercetare un cuptor electric de 80 kW, $U = 80$ V, $I = 1000$ A, monofazic, electrozi de grafit în regim discontinuu de lucru, folosind o sursă de alimentare redresată în curent continuu cu ajutorul a două redresoare RSA 1000 (2 kA la 50 V).

Cuptorul are o funcționare stabilă sigură și pe o durată de 8000 h între două reparații de cuvă (înbrăcămintea refractară).

III.15. Implicațiile utilizării materiilor prime pulverulente și brichetate prin compactizare, în tehnologia carbidului au ridicat spre soluționare noi parametri tehnologici ca rezistența mecanică, conductibilitatea electrică, rezistența hidraulică a șarjei brichetate, etc. de asemenea reacția chimică dintre cărbune și var are loc în condiții modificate pentru care stabilirea unor date de referință este o cerință a desfășurării în sensul dorit al procesului. În acest scop au fost elaborate o serie de șarje de carbid de referință - deci din șarje granulate care au servit precizării abaterilor măsurate la șarjele de brichete folosite în obținerea carbidului. Concentrația în acetilenă, acest desiderat al întregii complexități a fabricației carbidului, a fost primul parametru măsurat. Pentru aceasta s-a folosit instalația din figura III.15.1.

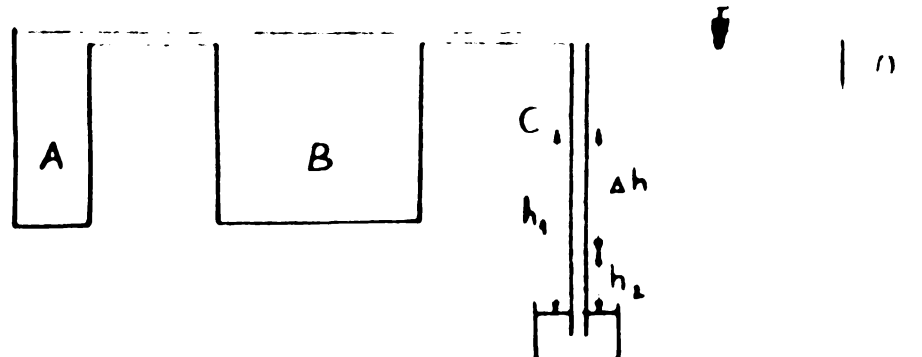


Fig. III.15.1.

"Punerea la punct" a funcționării cupterului a necesitat mai multe elaborări de șarje arătate în tabelul III.15.2.

Constatăm că scurgerea carbidului format antrenează într-o măsură importantă material nereacționat din care cauză se renunță la evacuarea topiturii ca procedeu de colectare a carbidului și se recurge la înghețarea ei, și prin aceasta devine posibilă analiză preferențială a diferitelor zone din topitură. Valoarea analizelor confirmă practica adoptată.

Cerințele economice, hotărâte în adoptarea industrială a procedurii de utilizare și a prafurilor de var și cărbune sub formă de bricheți în tehnologia carbidului, impun ca tratamentul termic al bricheților să se desfășoare în condițiile zonei de suprafață a cuvei cupterului electric, zonă în care să se precizeze valorile parametrilor ceruți procesului de dehidratare ca și celor de preîncălzire a șarjei.

Cerințele economice ale tehnologiei de formare a carbidului au fost confirmate de seria șarjelor arătate în tabelul III.15.3.

S-a urmărit astfel realizarea dehidratării bricheților direct în cupter în zona de preîncălzire a șarjei. A fost observată astfel o foarte bună comportare a bricheților atunci când viteza lor de înaintare către arcul electric nu este mai mare decât timpul necesar tratamentului termic. A mai putut fi cronometrată durata de transformare a bricheților în topitură, efectiv 0,5 h.

Tabelul III.15.2.

Tab.II. 2. Compoziția carbidului la prima serie de garje experimentale.

Nr. crt.	Masa probei (g)	Δh (cm)	$\% \text{ CaC}_2$	$\% \text{ CaO}$	Observații
1.	10	47	75	67	Probă de carbid industrial
2.	10	41	74	59	Prima scurgere. Aspect: negru compact.
3.	10	40	77	56	Prima scurgere. Aspect neomogen.
4.	10	40,5	70	57	Scurgera a 2-a. Material negru.
5.	10	35	75	50	Scurgera a 2-a. Material cenușiu.
6.	10	30	75	45	Scurgera a 3-a. Material cenușiu.
7.	10	30	75	43	Scurgera a 3-a. Material cu incluziuni.

Concluzii :

Au fost elaborate pentru prima dată la noi în țară carbid într-un captor electric cu arc de capacitate semipilotat din materii prime granulate cît și din materii prime pulverulente brichetate prin compactare.

Lăsigă ca temperatură rezultată din reacție să se răcească în captor, analiza carbidului astfel obținută a corespunde la 60 la 86 % CaC_2 .

./.

- Tabel III.15.3. -

Tab.II.3. Compoziția carbidului la a doua serie de
probe experimentale.

Nr. crt.	Masa probei (g)	Δh (cm)	V ($10^3 H_2/kg$)	%CaC ₂	Observații
1.	10	62,8	285	82	Cristale brune, compacte
2.	10	52,7	240	60	Material negru, compact
3.	10	65,8	300	86	Cristale brune, tabulare
4.	15	78	234	67	Material cenușiu, poros
5.	12	75	281	80	Material brun, compact
6.	15	77	231	66	Material negru, compact
7.	11	69	282	81	Material brun, compact
8.	12,5	64	230	66	Material brun cu incluziuni

Este posibilă realizarea deshidratării brichetelor în zona superioară (de preîncalzire a șarjei) a cuvei cupterului electric pentru obținerea carbidului.

- Tabel III.15.4. -

Tab.II.4. Compoziția carbidului la șarja elaborată din
brichete.

Nr. crt.	Masa probei (g)	Δh (cm)	V ($10^3 H_2/kg$)	%CaC ₂	Observații
1.	12	86	302	92	Cristale bine dezvoltate

Bricheții au avut o comportare bună în condițiile cupretului electric pentru carbid și au condus la accelerarea transformărilor fizico-chimice, micșorând la jumătate durata de elaborare a unei șarje.

Datele confirmă posibilitatea efectuării încercărilor industriale fără niciun risc.

III.16. În acest capitol este studiată influența exercitată de materiile prime brichetate asupra formării preferențiale a anumitor modificății polimorfe și legătura care există între aspectul microscopic al carbidului rezultat în condiții pilot.

Carbura de calciu prezintă după cum s-a mai arătat o structură de tip CsCl deformată tetragonal în care alternează ionii Ca^{2+} și C_2^{2-} . Evident că sînt cunoscute și alte modificății ale CaC_2 a căror formare este condiționată de presiune, temperatură ca și de impuritățile prezente în amestecul de reacție.

/50/51/.

În paragrafele III 13, 14 și 15 au fost arătate influențele favorabile ale brichetării materiilor prime asupra vitezei de formare a carbidului, influența care explică importanța creșterii suprafeței de contact dintre reactanți ca și esențializarea particulelor de reactanți în topitura de carbid preexistentă în cuva. /52/53/.

/50/ W. Borchert, K. Räder, Z. anorg. allg. Chem. 302 (1959) nr. 3, pg. 253-258.

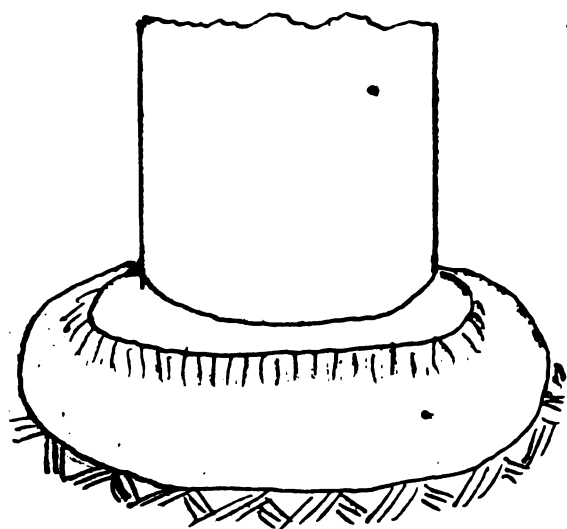
/51/ H. A. Bredig, Z. anorg. allg. Chem. 910 (1961) nr. 4, pg. 336-340.

/52/ D. Becherescu, F. Marx, I. Boitan, Bul. St. Univ. Cluj al IPI, 1978 (în curs de publicare)

/53/ D. Becherescu, I. Boitan, ... I. an, Bul. St. Univ. Cluj al IPI, 1978 (în curs de publicare)

Sinteza carburidului din care au fost recoltate eşantioanele supuse studiului polimorfismului carburii de calciu obținute din materii prime brichetate, sinteza a fost efectuată în aceleași condiții (paragraful 3) și cu aceeași aparatură expusă în paragrafele 13 și 14 ale prezentei lucrări.

După elaborarea carburidului au fost recoltate probe din diferite zone ale cuptorului, probe ce au fost studiate roentgenostructural comparativ cu probe provenite dintr-un cuptor industrial (Combinatul chimic Fîrnăveni) căutându-se să se stabilească diferențele morfologice cristaline. Astfel, pentru probele din cuptorul pilot se desosebesc două zone diferențiate net prin textura lor și înconjurate fiecare de material nereacționat, fig. III.16.1. Zona superioară con-



stă din agregate columnare, alcătuite din cristale mari de CaC_2 cu habitus prismatic și luciu sidelos orientată paralel.

Zona inferioară se prezintă sub formă de agregate masive cu textură compactă și luciu gros. Cele două zone se separă relativ ușor prin lovire fiind despărțite deseori de o pernă de gaz.

Fig. III.16.1.

1 - agregate cristaline columnare, 3 - agregate masive, 2 și 4 zone de separație.

Spectrele de difracție sînt prezentate în figurile III.16.2. și III.16.3. Din ele rezultă că cele două varietăți diferă în primul rînd prin puritatea lor, carburidul

macrocrystalin fiind lipsit de CaO nereacționat. Analizele spectrelor de difracție (tabelul III.16.1.) arată că în ambele situații sînt prezentate două modificații ale CaC_2 (CaC_2 - II și CaC_2 - I,) conform notațiilor din fișele ASTM.

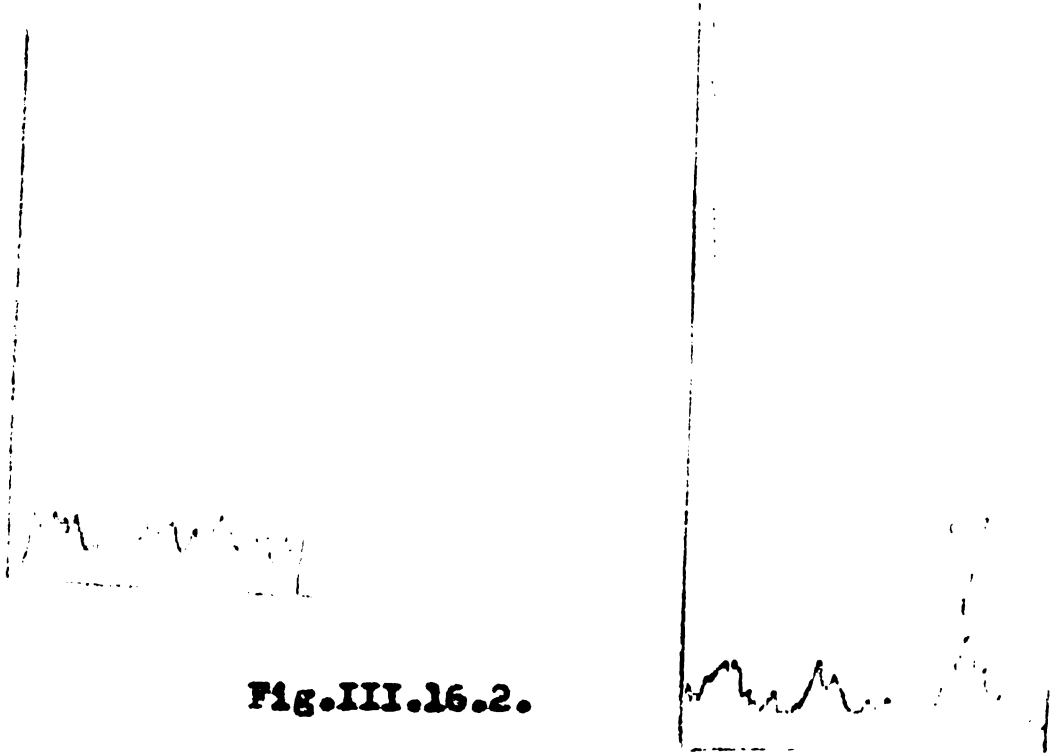


Fig.III.16.2.

Tabelul III.16.1.

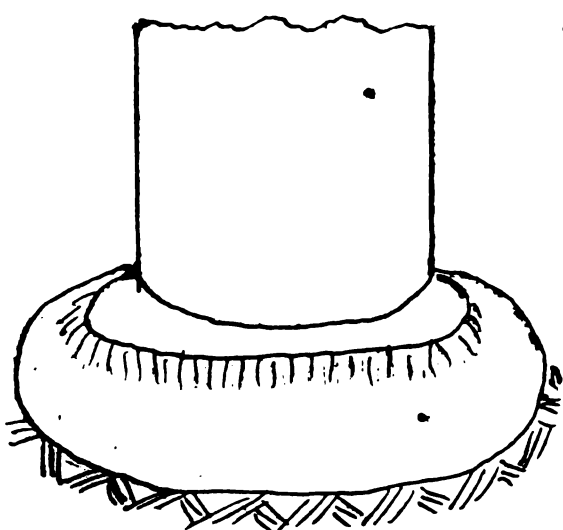
Liniiile de difracție ale carbidului (A)

Linia	θ_{CuK}	d (Å)	Faza	d (Literatură)
1	13,55	3,250	CaC_2 II	3,32
2	14,82	3,177	CaC_2 II	3,17
3	15,25	2,930	CaC_2 II	2,93
4	16,82	2,780	CaC_2 II	2,79
5	16,35	2,734	CaC_2 I	2,74
6	21,75	2,075	CaC_2 I	2,08
7	23,45	1,934	CaC_2 I	1,94
8	24,51	1,855	CaC_2 I	1,86

Din examinarea figurilor III.16.2. și III.16.3. se constată că la varietatea macrocrystalină de carbid faza CaC_2 -II este predominantă, în timp ce la cea microcrystalină faza CaC_2 -I

Sinteză carbidului din care au fost recoltate eşantioanele supuse studiului polimorfismului carburii de calciu obținute din materii prime brichetate, sinteză a fost efectuată în aceleași condiții (paragraful 3) și cu aceeași aparatură expusă în paragrafele 13 și 14 ale prezentei lucrări.

După elaborarea carbidului au fost recoltate probe din diferite zone ale captorului, probe ce au fost studiate roentgenostructural comparativ cu probe provenite dintr-un captor industrial (Combinatul chimic Fîrnăveni) căutându-se să se stabilească diferențele morfologice cristaline. Astfel, pentru probele din captorul pilot se desosebesc două zone diferențiate net prin textura lor și înconjurate fiecare de material nereacționat, fig. III.16.1. Zona superioară con-



stă din agregate columnare, alcătuite din cristale mari de CaC_2 cu habitus prismatic și luciu sidaros orientată paralel.
Zona inferioară se prezintă sub formă de agregate masive cu textură compactă și luciu gros. Cele două zone se separă relativ ușor prin lovire fiind despărțite deseori de o pernă de gaz.

Fig. III.16.1.

1 - agregate cristaline columnare, 3 - agregate masive, 2 și 4 zone de separație.

Spectrele de difracție sînt prezentate în figurile III.16.2. și III.16.3. Din ele rezultă că cele două varietăți diferă în primul rînd prin puritatea lor, carbidul

macrocristalin fiind lipsit de CaO nereacționat. Analizele spectrelor de difracție (tabelul III.16.1.) arată că în ambele situații sînt prezentate două modificații ale CaC_2 (CaC_2 - II și CaC_2 - I,) conform notațiilor din fișele ASTM.

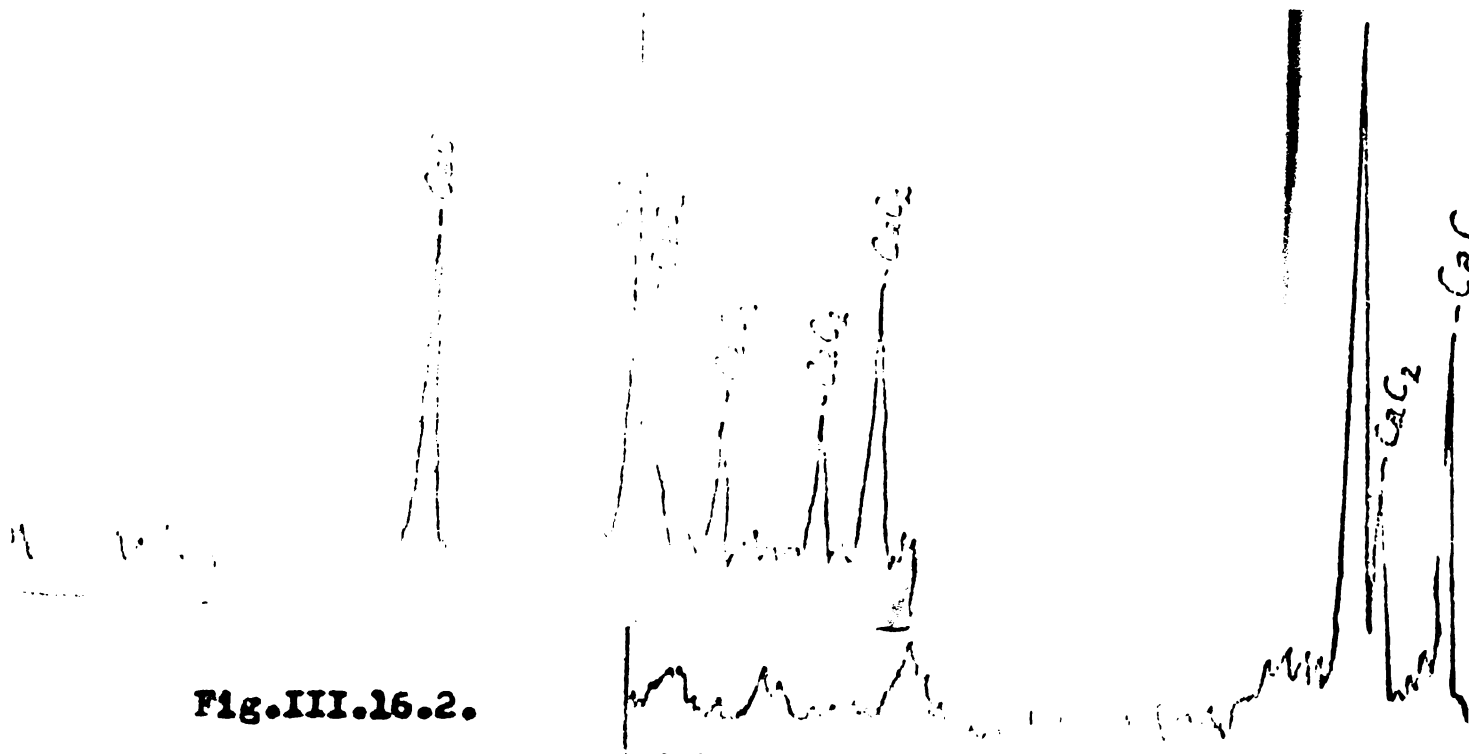


Fig.III.16.2.

Tabelul III.16.1.

Liniiile de difracție ale carbidului (A)

Linia	θ_{CaC_2}	d (calculat)	Faza	d (Literatură)
1	13,55	3,250	CaC_2 II	3,32
2	14,22	3,177	CaC_2 II	3,17
3	15,25	2,930	CaC_2 II	2,93
4	16,17	2,789	CaC_2 II	2,79
5	16,35	2,754	CaC_2 I	2,74
6	21,76	2,076	CaC_2 I	2,08
7	23,45	1,934	CaC_2 I	1,94
8	24,51	1,855	CaC_2 I	1,86

Din examinarea figurilor III.16.2. și III.16.3. se constată că la varietatea macrocristalină de carbid faza CaC_2 -I este predominantă, în timp ce la cea microcristalină faza CaC_2 -II

Pentru cele două faze au fost determinați și parametrii reticulari, utilizând măsurători precise asupra unghiurilor corespunzând maximelor de difracție - tabelul III.16.2. /54/

- Tabelul III.16.2. -

Echidistanțele planelor reticulare, intensitățile relative și indicii Miller a fazelor de CaC_2

CaC_2 I					
Nr.	d_{exp}	d_{lit}	I_{exp}	I_{lit}	hkl
1	2,751	2,74	100	100	200
2	2,775	2,73	10	70	002
3	1,958	1,94	8	40	220
4	1,955	1,95	7	40	113
CaC_2 II.					
Nr.	d_{exp}	d_{lit}	I_{exp}	I_{lit}	hkl
1	3,211	3,22	10	16	700
2	3,115	3,11	100	16	007
3	2,951	2,94	70	100	800
4	2,770	2,77	20	40	008

Datele obținute au condus la valorile parametrilor reticulari prezentate în tabelul 3 alături de datele din literatura de specialitate. Comparînd analiza röntgenografică a unor probe de carbid obținute în condiții industriale arată că aceasta este practic identică cu varietatea microcristalină descrisă mai sus.

/54/ Marx, Analiza structurală cu raze X, I.P.T. 1975,

p. 99.

- Tabelul III.16.3. -

Tabelul 3

Parametrii caracteristici a celor două faze de carbid

	Parametrii caracteristici (Å)	
	Valori din literatură	
CaC ₂ I	$a_0 = 5,41$ $c_0 = 6,37$	$a_0 = 5,41$ $c_0 = 6,37$
CaC ₂ II	$a_0 = 23,40$ $c_0 = 22,276$	$a_0 = 23,40$ $c_0 = 22,276$

Concluzie :

Ținând cont de cele arătate se poate presupune că varietatea macrocristalină de puritate ridicată s-a format printr-un proces de recristalizare secundară, care a condus la o creștere dirijată a cristalelor, la orientarea lor pe direcția gradientului termic maxim și la eliminarea impurităților.

III.17.1. Studiul rezistenței hidraulice a stratului de bricheți interesează atunci când se ia în considerare permeabilitatea șarjei pentru oxigenul de carbon rezultat din reacția de formare a carburului. Cu atât mai mult cu cât în procesul de deshidratare a bricoștilor pe lângă oxigenul de carbon se mai află în gaze și vapori de apă.

După ce au fost analizate rezistența mecanică, conductibilitatea termică și electrică a stratului de bricheți, în se evidențiază rezultatele cercetărilor efectuate pentru stabilirea pierderilor de presiune printr-un strat de bricheți.

Pentru măsurarea pierderilor de presiune s-a utilizat o instalație alcătuită dintr-o coloană de sticlă, $\beta = 0,19$ m,

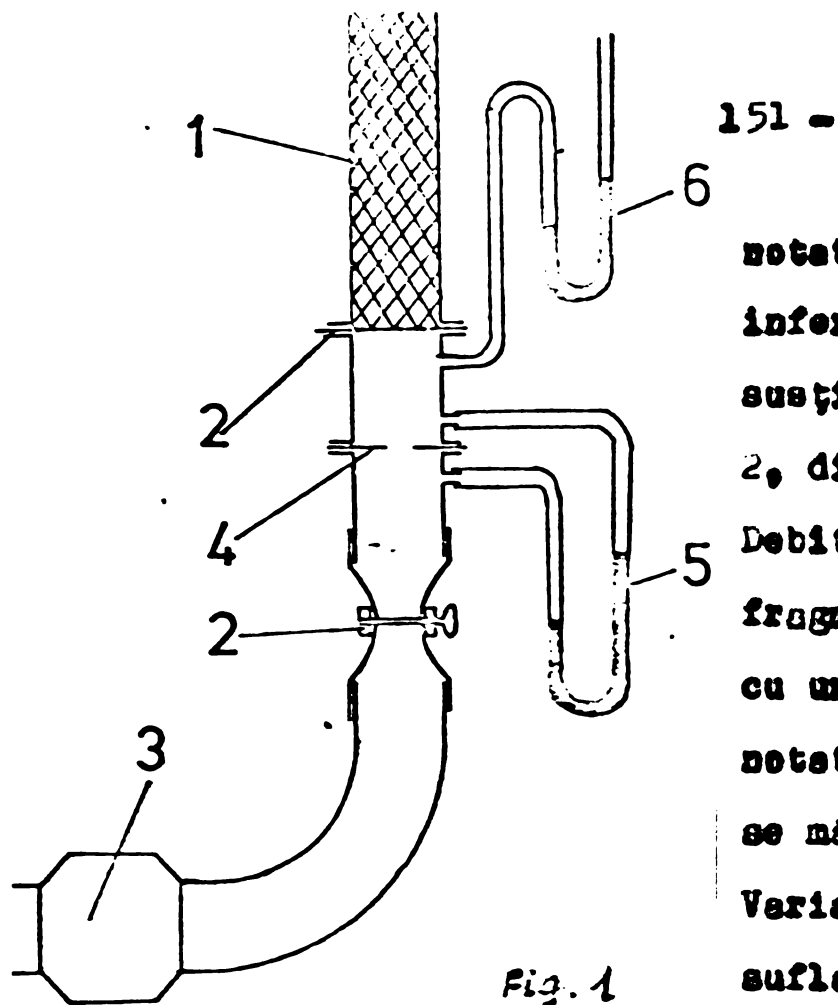


Fig. 1

FIG.III.17.1.

mentare a motorului suflantei - Fig. III.17.1.

Determinarea pierderilor de presiune s-a făcut pentru diferite înălțimi notate H ale stratului de bricoși la diferite viteze W atât în strat, w_g , cât și în coloana liberă, W cel.

Rezultatele sînt prezentate în diagramele notate III.17.2 la III.17.10.

Se poate constata ceea ce se și aștepta că odată cu creșterea vitezei sau cu creșterea înălțimii stratului de bricoși pierderea de presiune are valori tot mai mari - respectiv pînă la $200 \text{ (N/m}^2\text{)}$.

III.17.2. În același scop au fost calculate prin relația lui Jeveronkov, pierderile de presiune :

$$\Delta p = \frac{\lambda H v w_{col}^2 \rho g}{v^3}$$

unde :

λ' = coeficient de frecare (Reynolds)

H = înălțimea stratului de bricheti, m

σ = suprafața specifică, m²/m³

w_{col} = viteză în coloana, m/s

ρ_{gas} = masa specifică a gazului, kg/m³

V_1 = volumul liber al brichetilor, m³/m³

Volumul liber s-a determinat experimental prin măsurarea volumului total ocupat din materialul brichetat și benzina :

$$V_1 = \frac{V_p}{V_t}$$

unde :

V_p = volumul benzinei

V_t = volumul ocupat de bricheti

Suprafața specifică s-a fost calculată conform relației :

$$\sigma = \frac{N_s}{V}$$

unde :

N = numărul de bricheti

V = volumul ocupat de bricheti, m³

S = suprafața unui brichet, m²

Valorile calculate potrivit relației Javoronkev sînt mai mici decît cele determinate experimental, pentru aceleași condiții.

În graficele netate III.17.11 la III.17.19 se evidențiază diferența valorilor fără însă a fi influențate concluziile ce se impun.

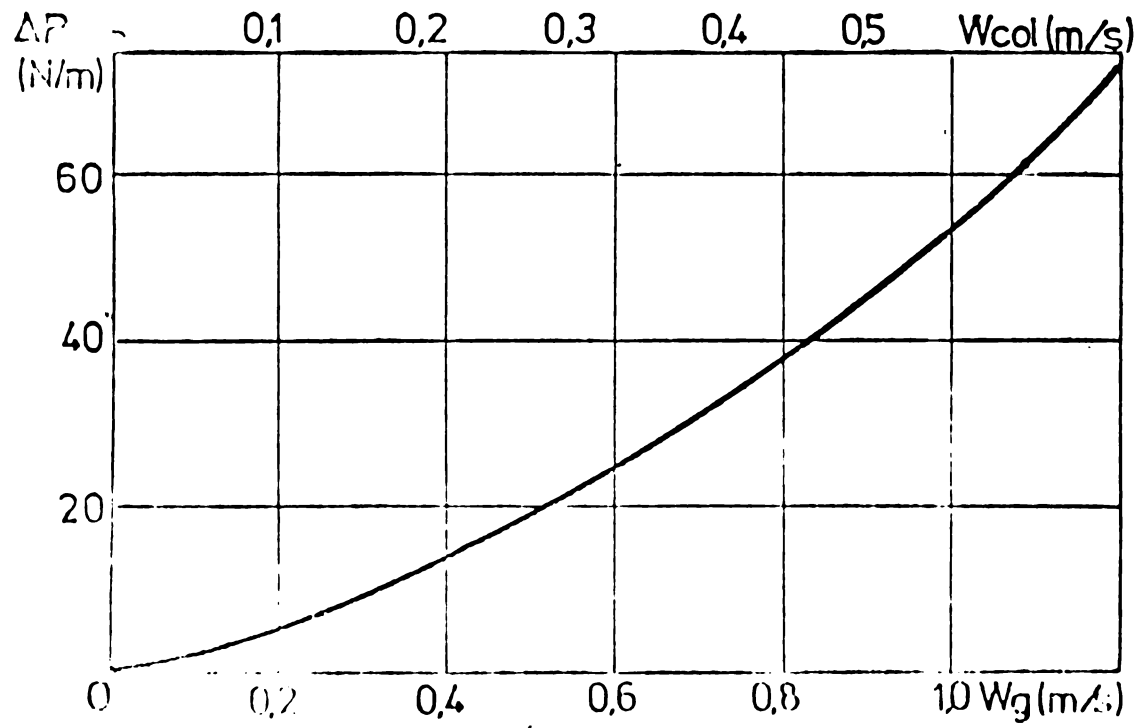


Fig. III.17.2. $H = 0,2 \text{ m}$

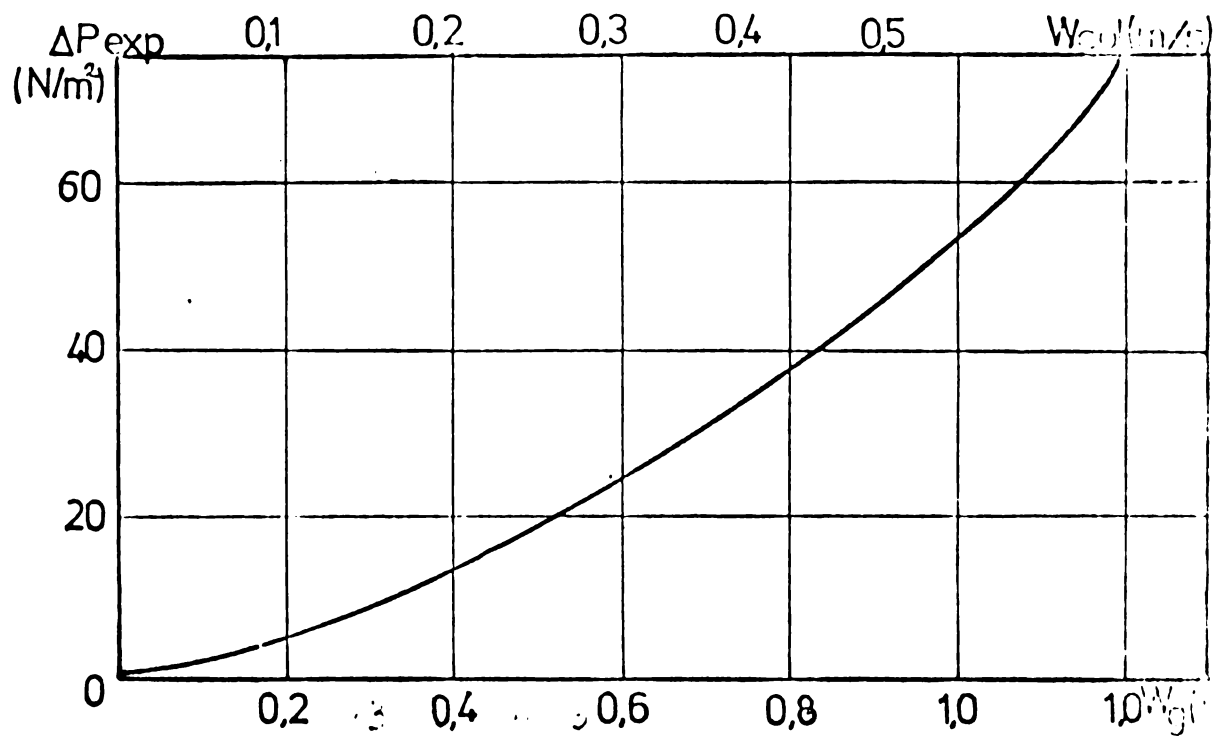


Fig. III.17.3. $H = 0,3 \text{ m}$

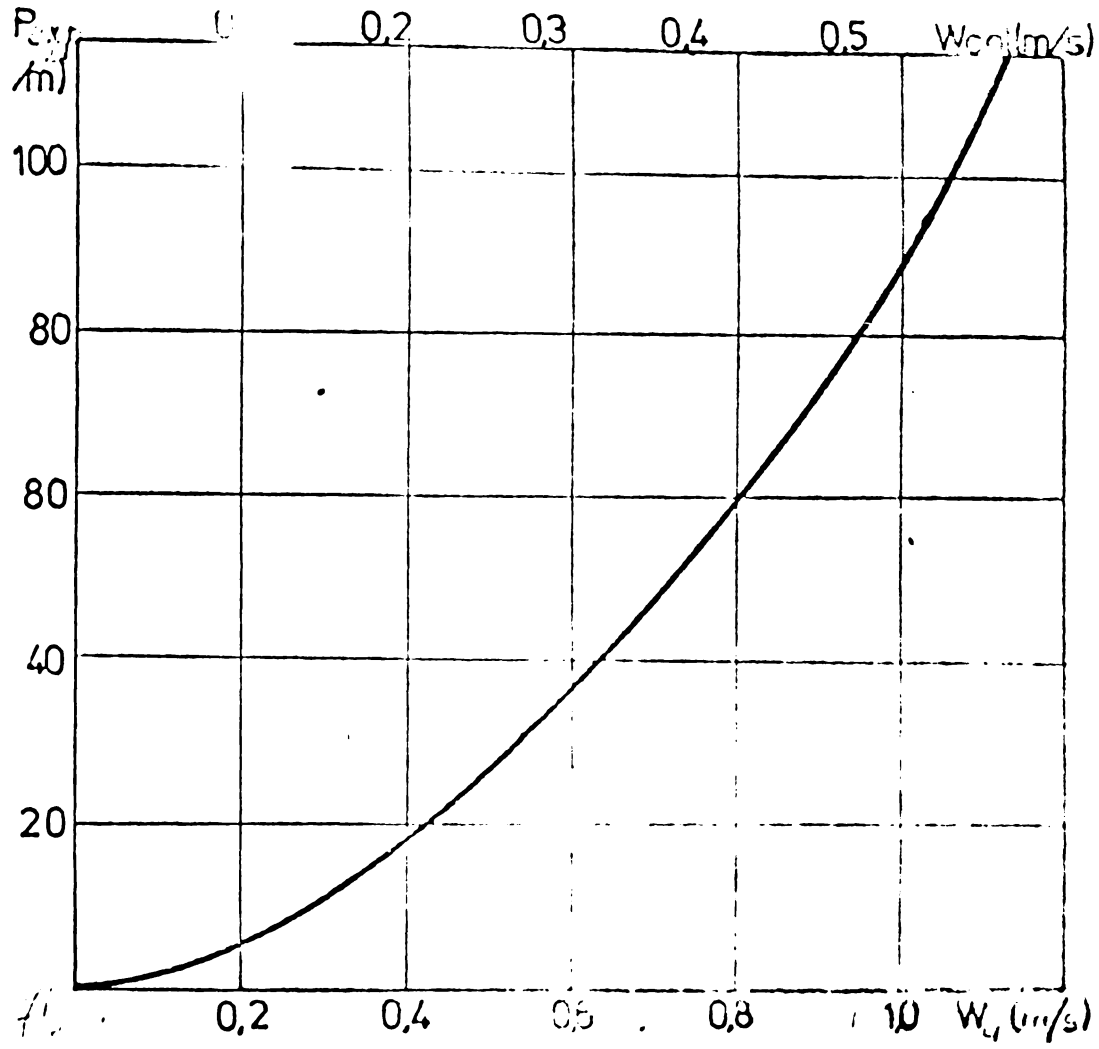


Fig. III.
17.4.
 $H = 0.4$ m

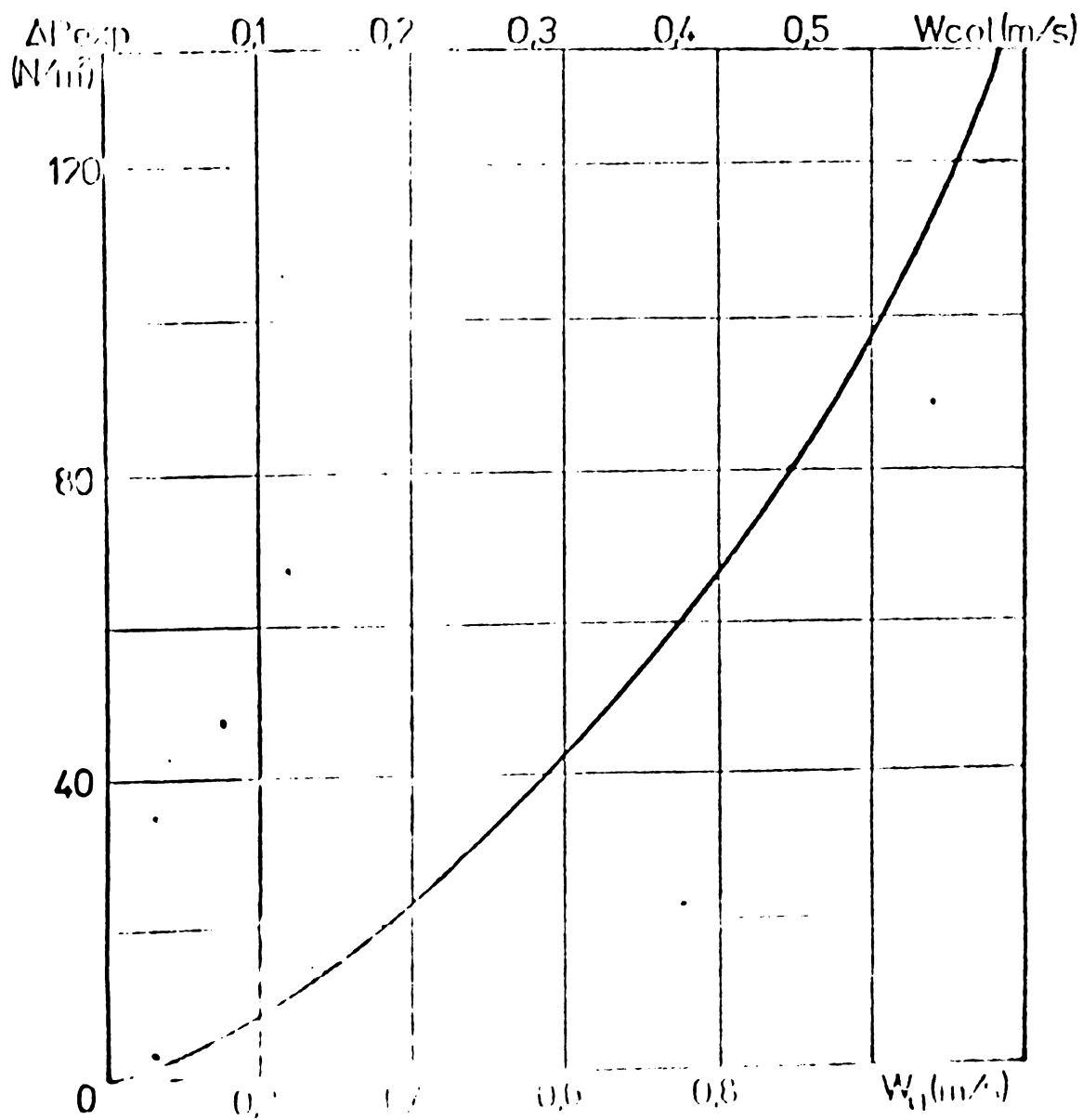


Fig. III.
17.2.
 $H = 0.5$ m

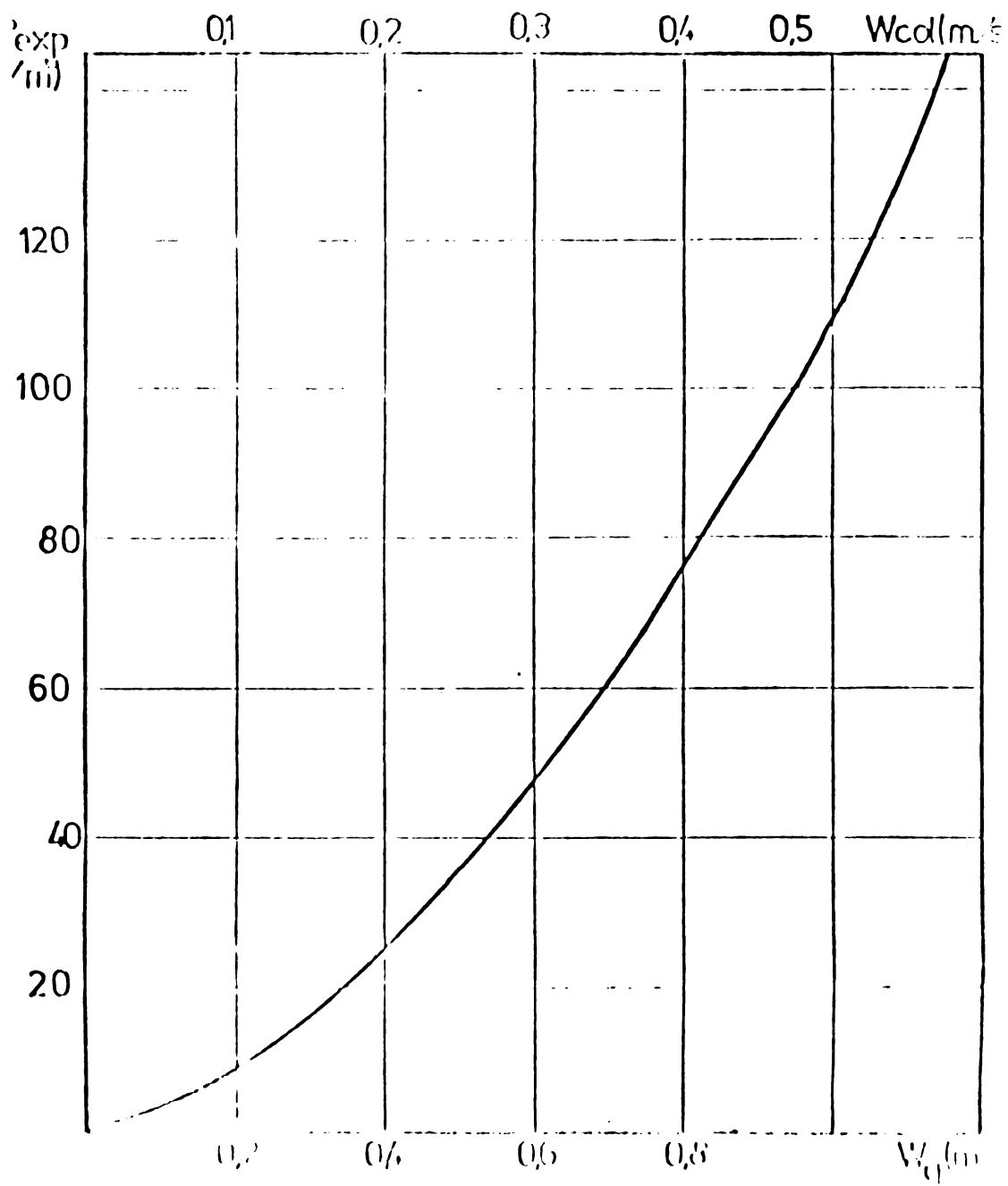


Fig. III.17.6.

$H = 0,6 \text{ m}$

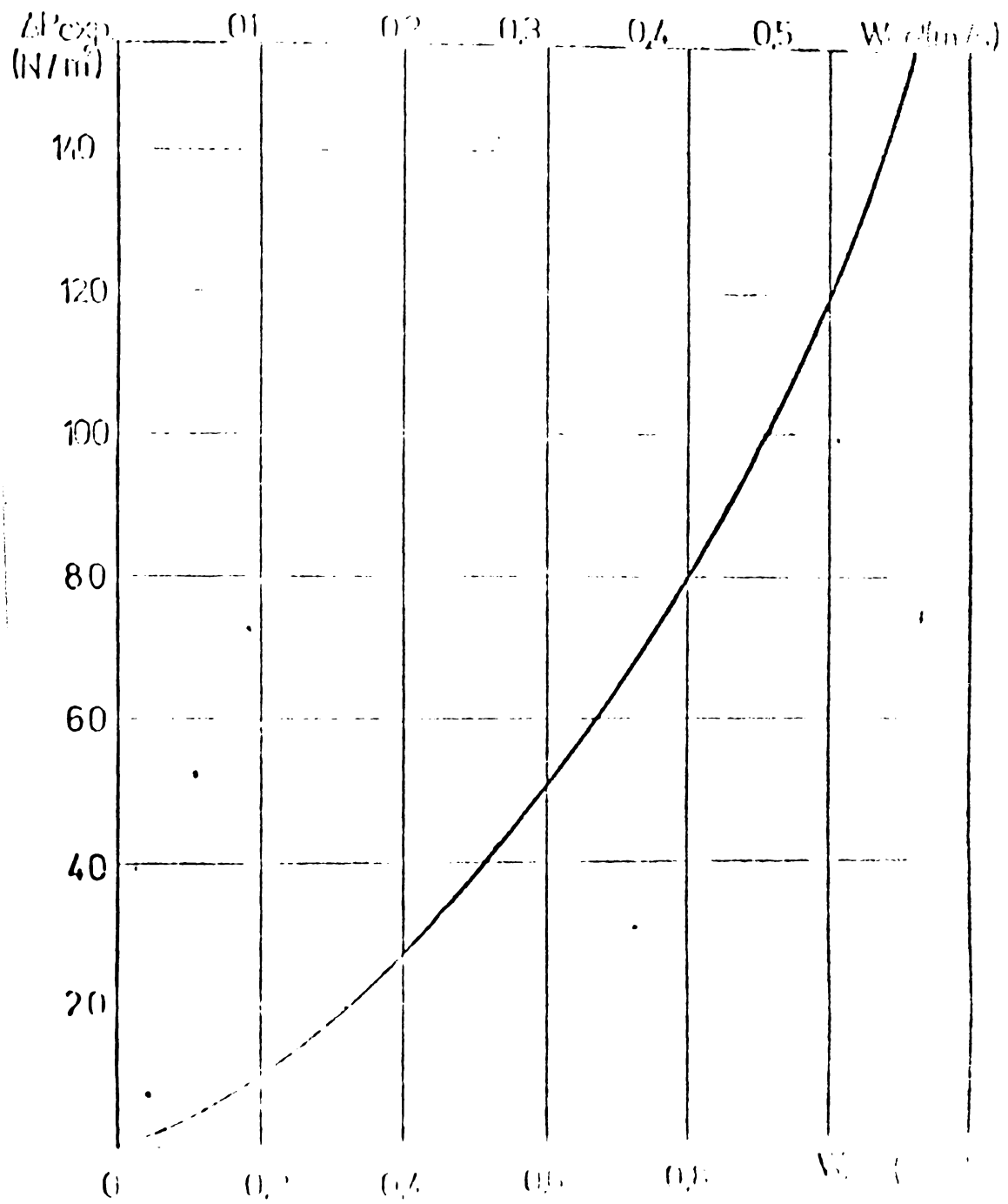


Fig. III.17.7.

$H = 0.7$ m

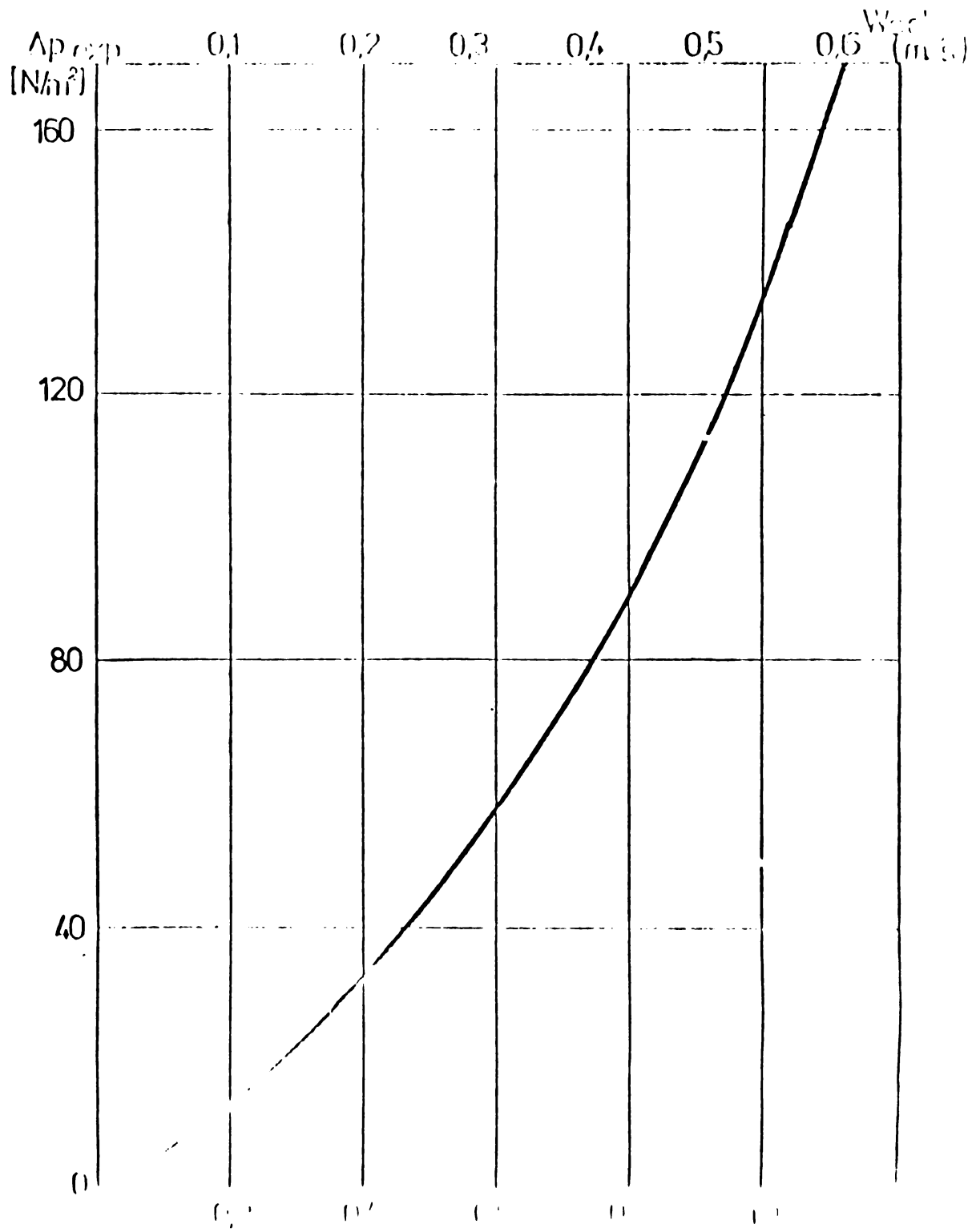


Fig.III.17.8.

$H = 0,8 \text{ m}$

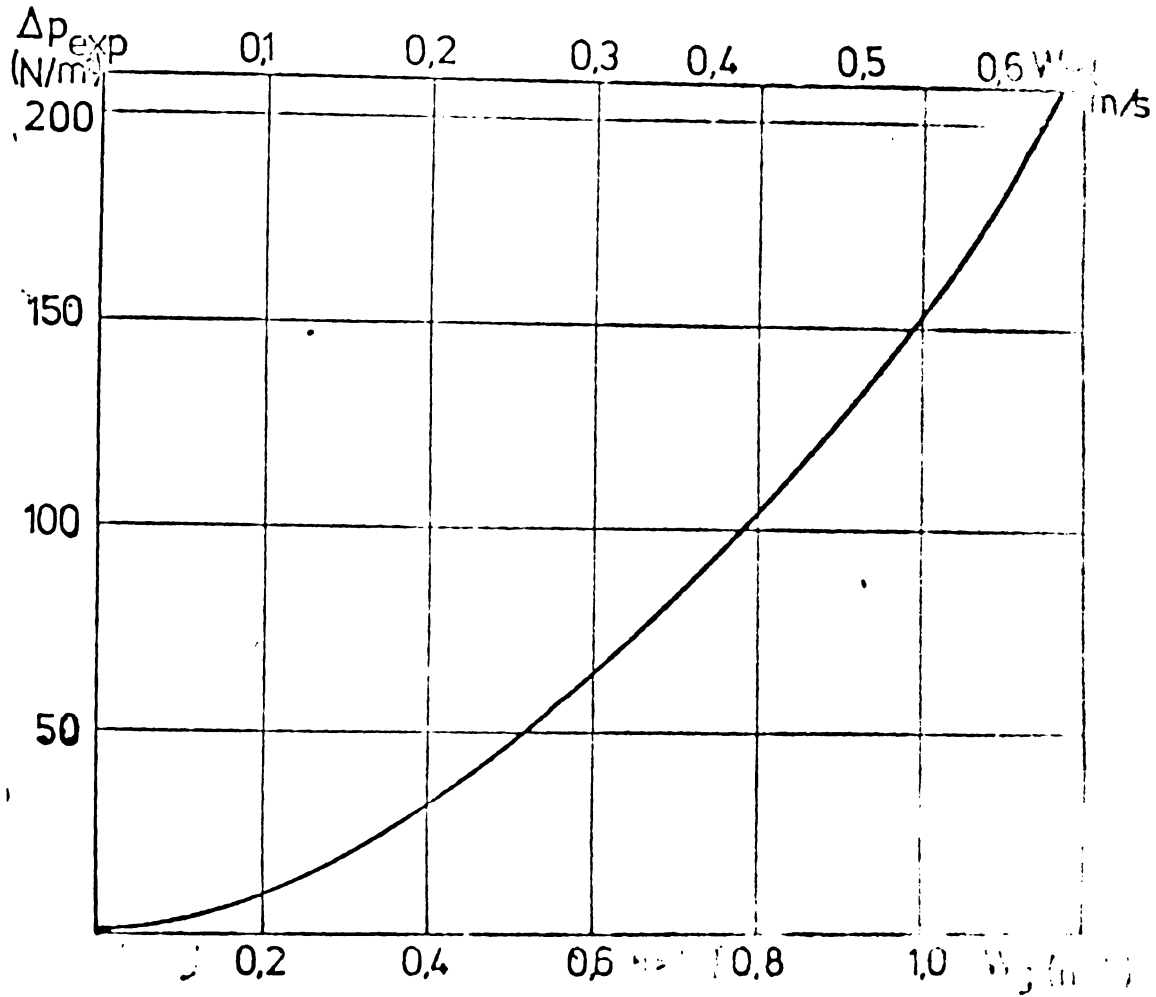
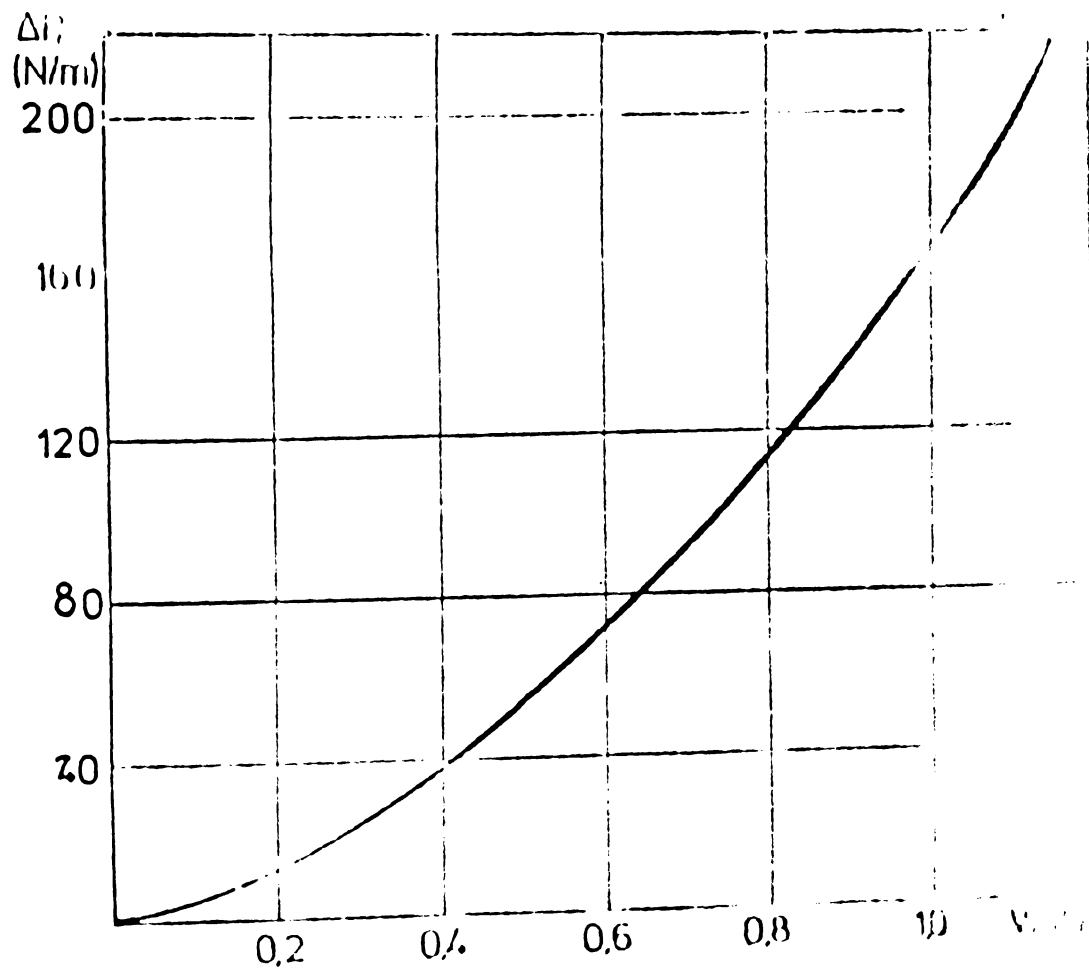


Fig. III.17.9.

$H = 0.9$ m



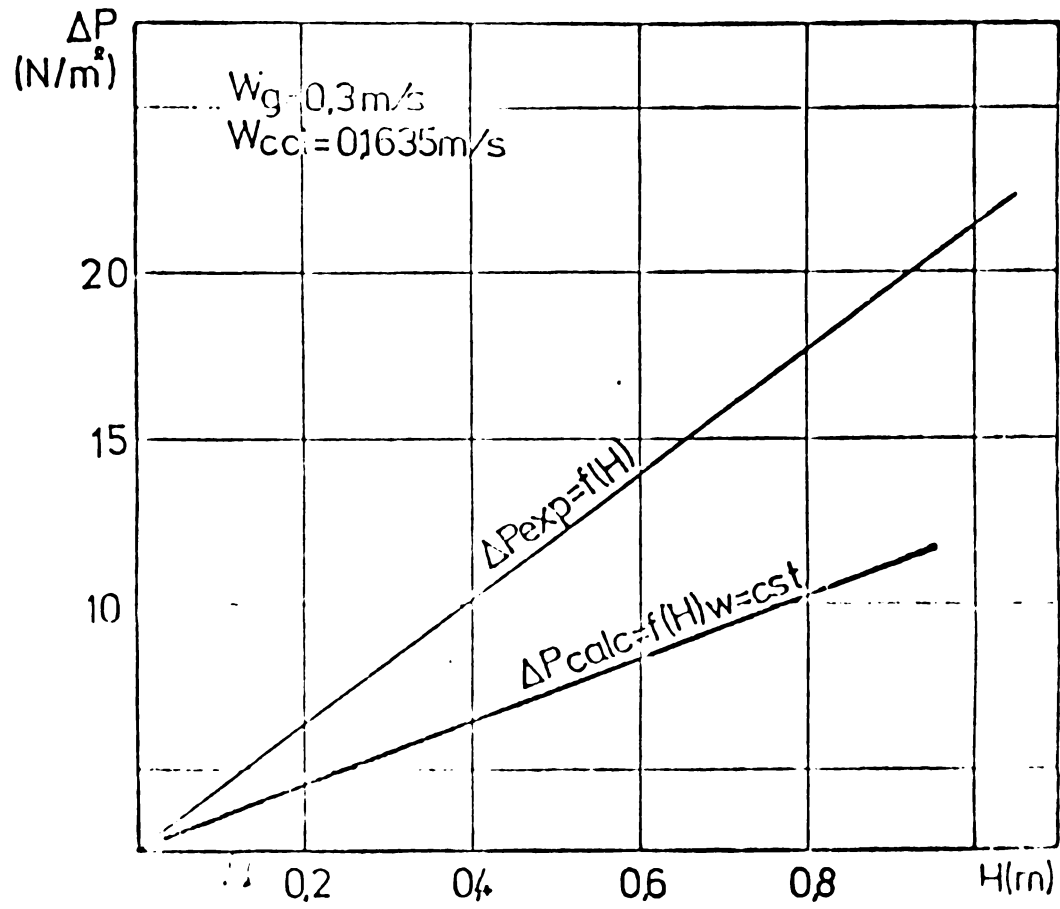


Fig. III.17.11.

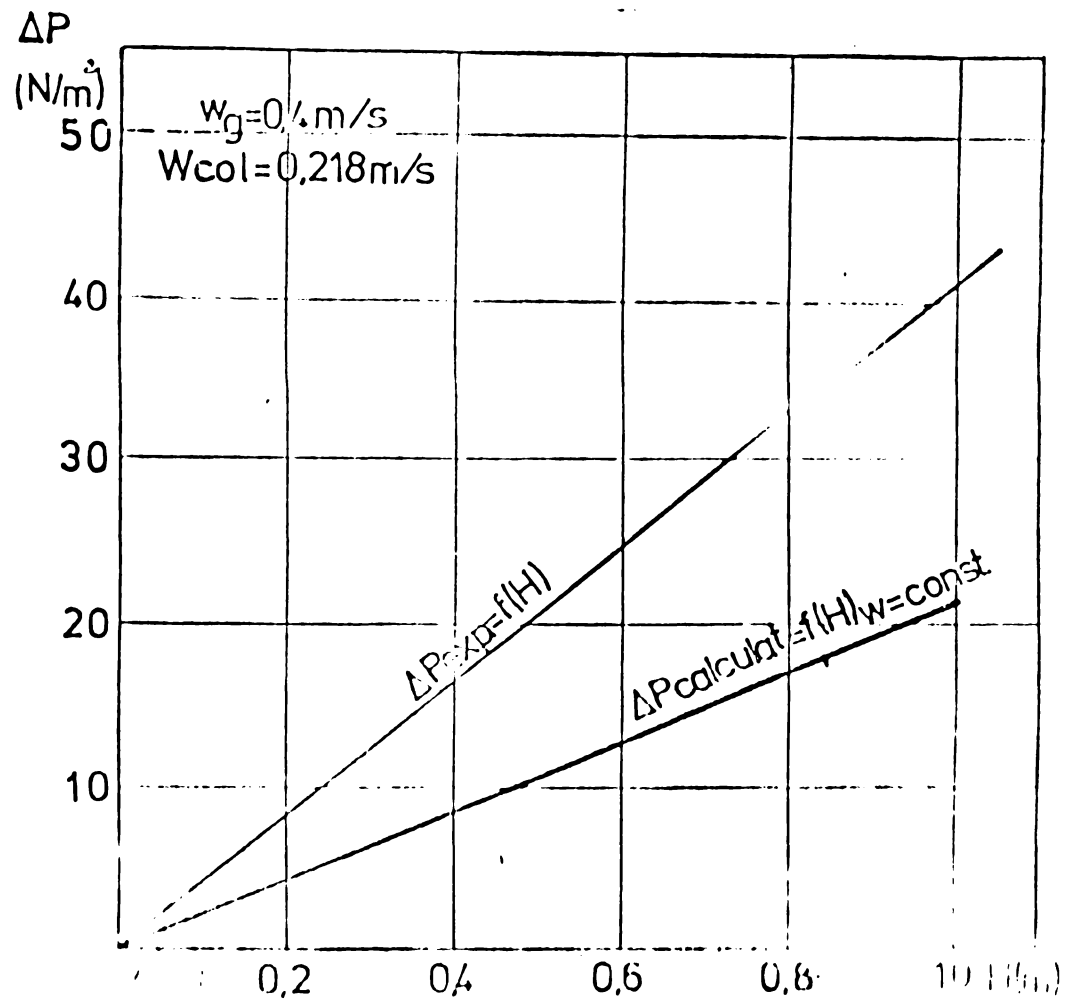


Fig. III.17.12.

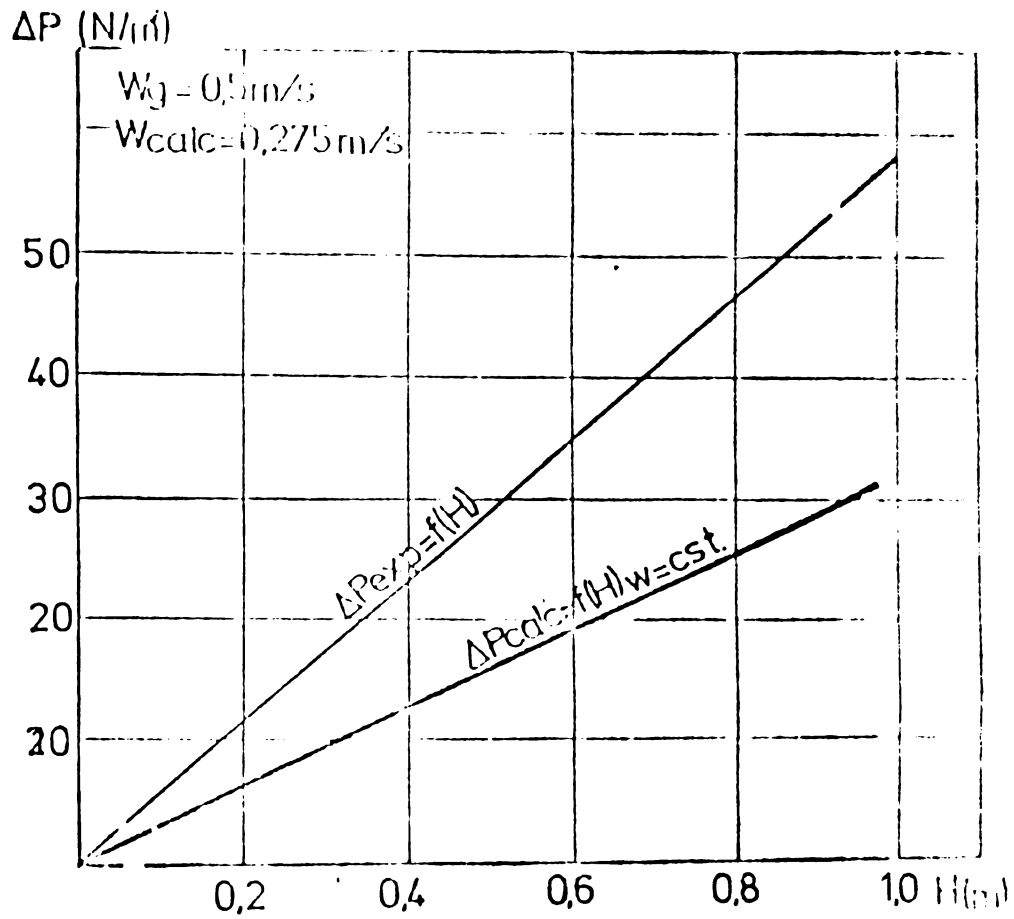


Fig. III.17.13.

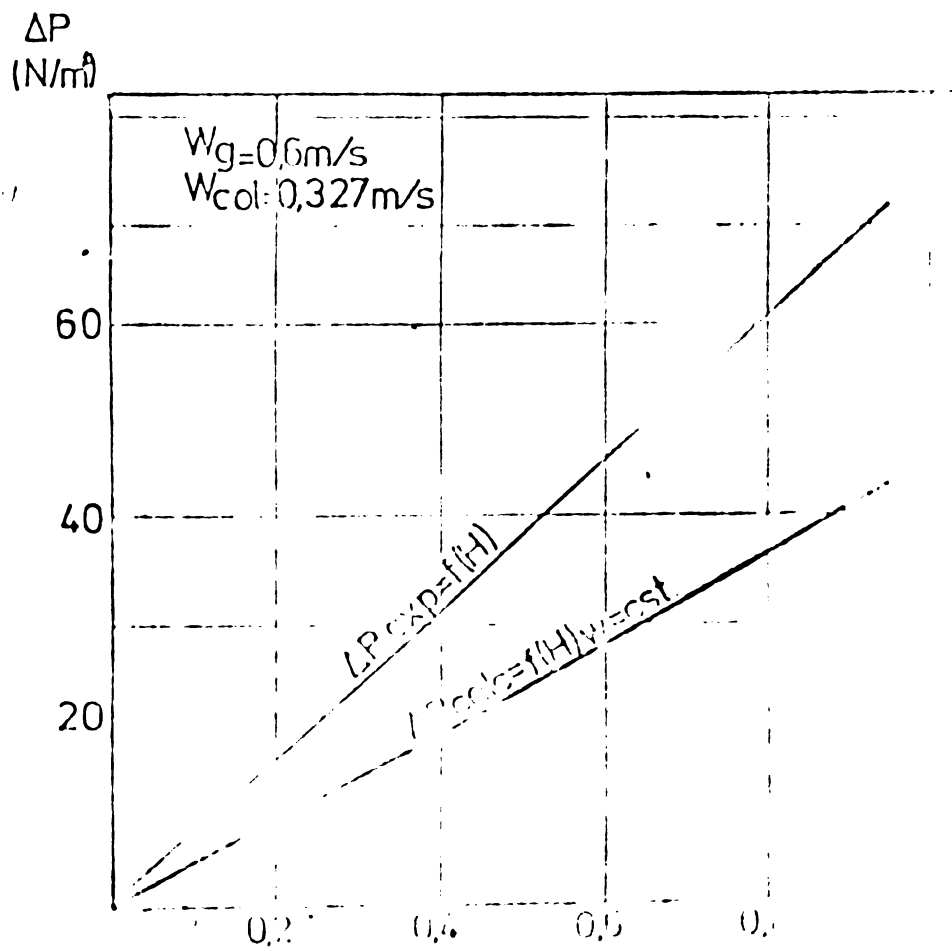


Fig. III.17.14.

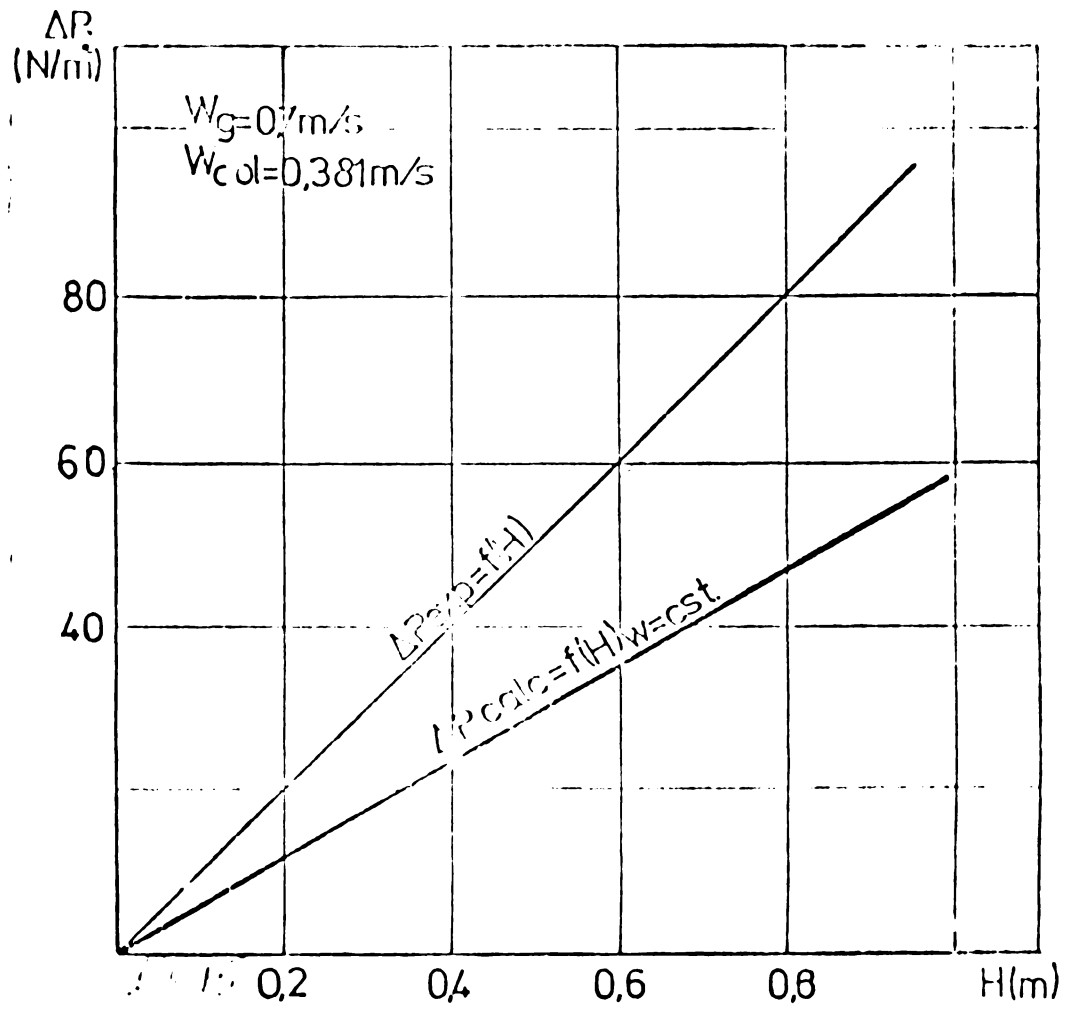


Fig. III.17.15.

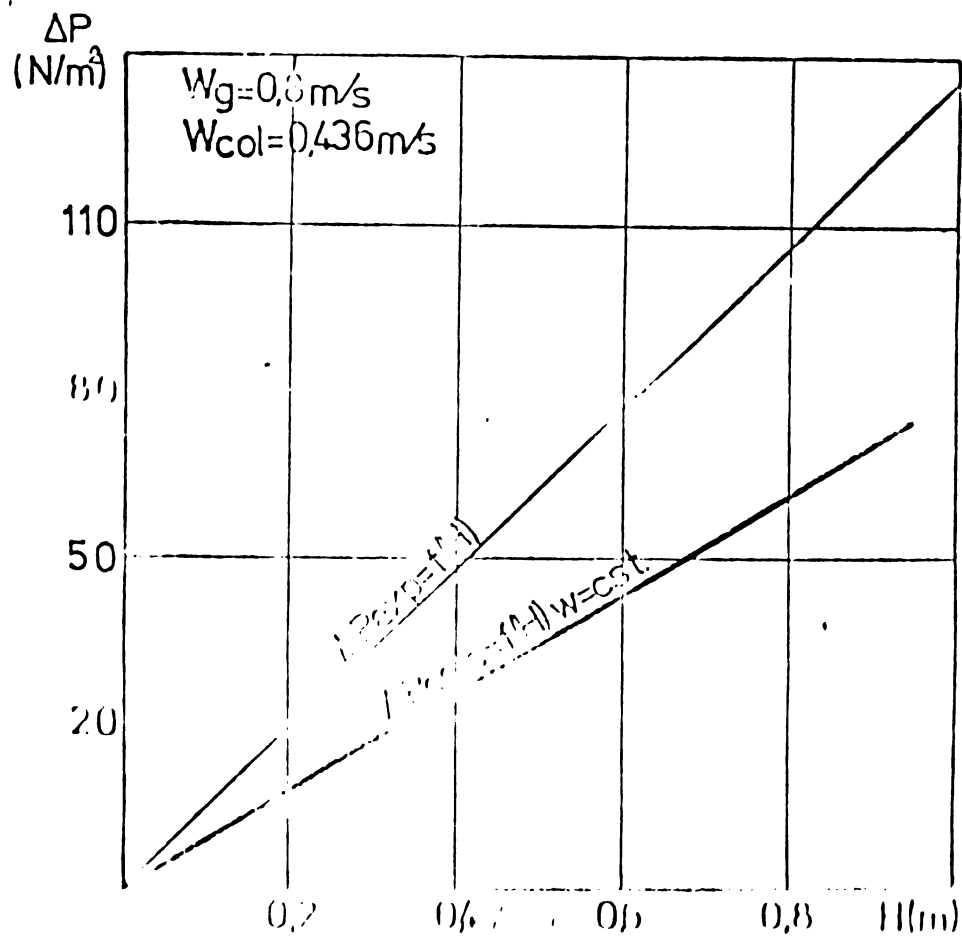


Fig. III.17.16.

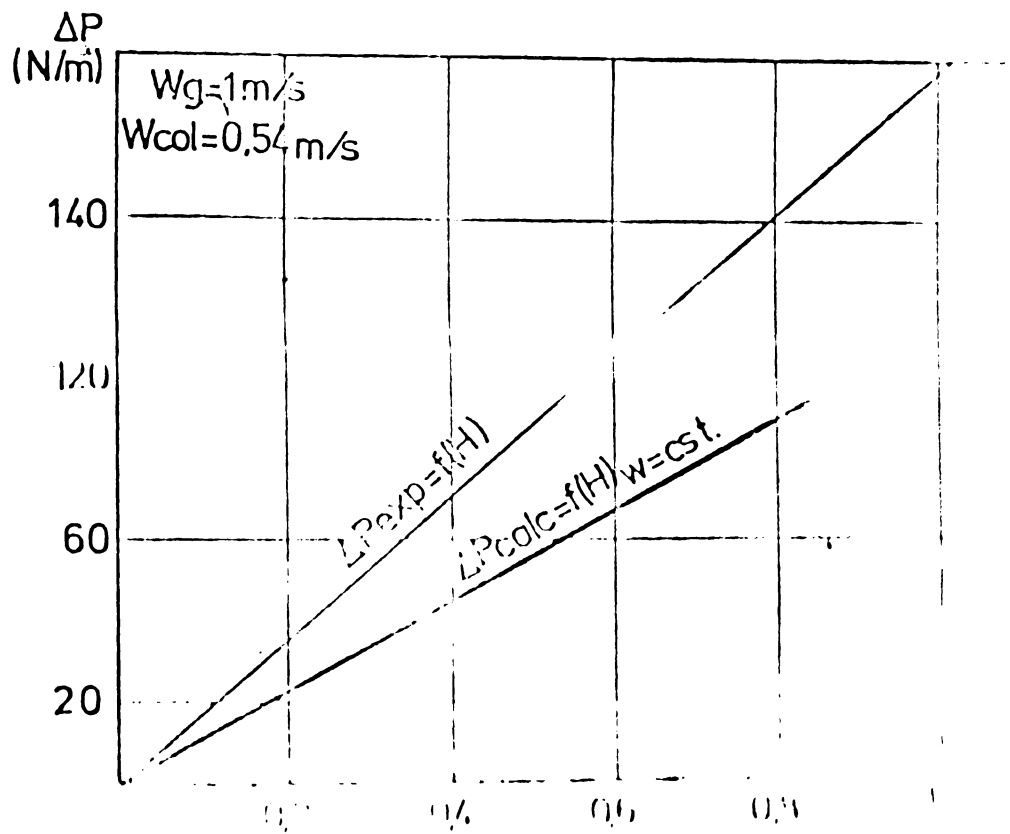


Fig. III.17.17.

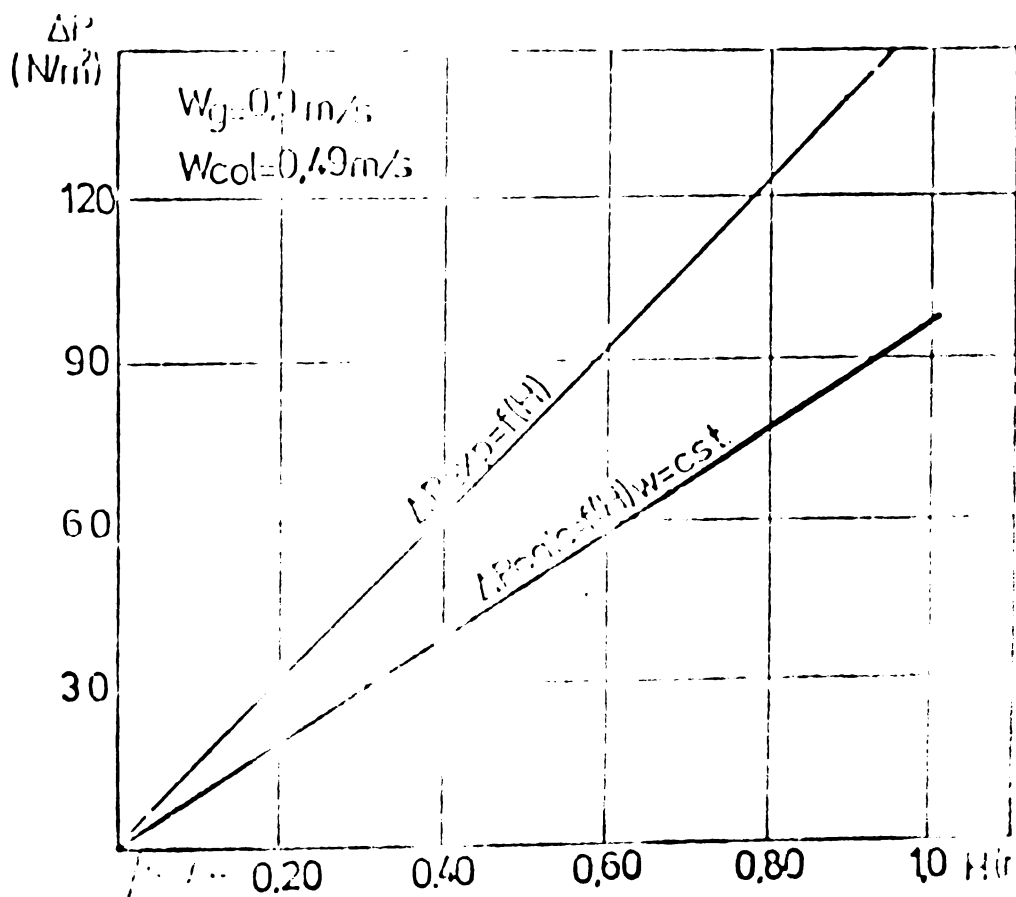


Fig. III.17.18.

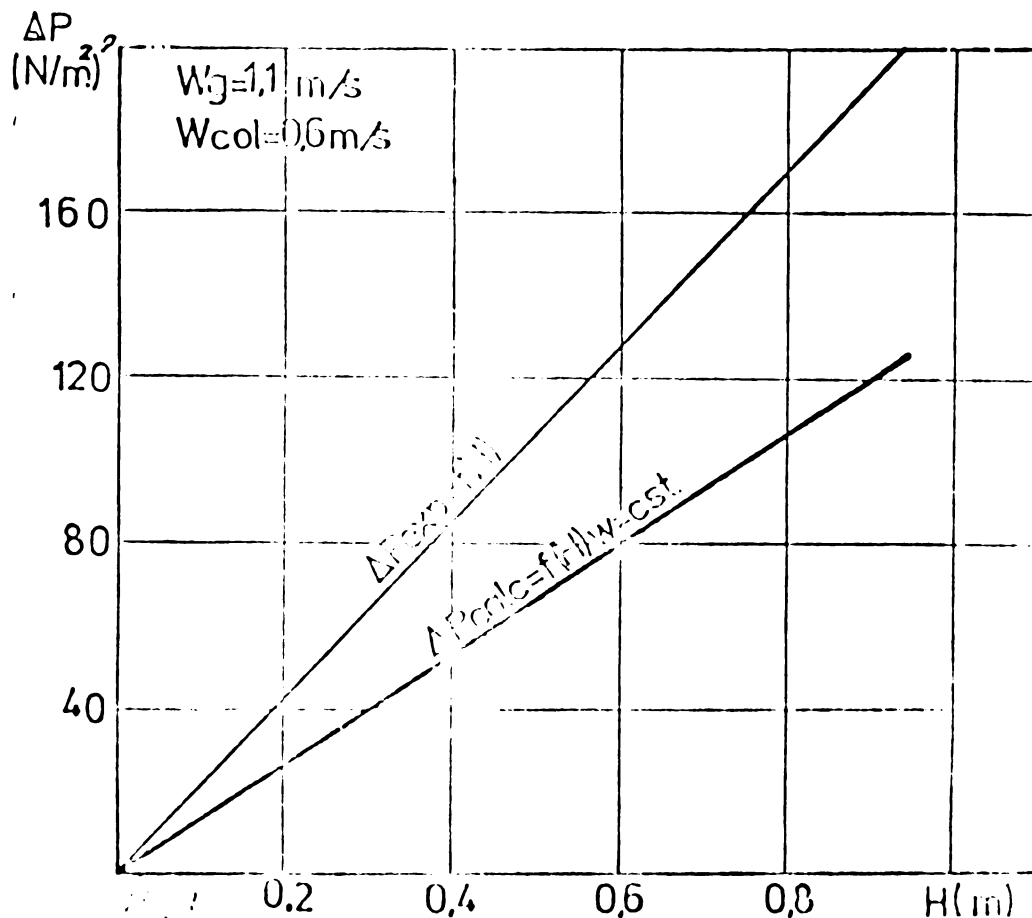


Fig. III.17.19.

Concluzii :

S-au calculat și determinat experimental pierderile de presiune printr-un strat de brichete a cărui înălțime a fost rind pe rind de 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 0,95 m pentru viteza gazului de 0,1 și 1,1 m/s.

Pierderile de presiune variază între 49 și 196 N/m², valori mai mici decât la o șarje granulatată potrivit tehnologiei aplicate la Combinatul chimic din Fîrnăveni.

Brichetarea favorizează permeabilitatea șarjei pentru gazele rezultate în proces, asigurând evacuarea mai bună a lor din zone de reacție cu avantaje considerabile pentru economicitatea procesului dar mai ales pentru securitatea cuptesrelor tip cavă închisă - ferite astfel de răbufniri adeseori catastrofale.

III.18.1. In prgf. II.13.3. s-a prezentat calculul numărului de cicluri pe care le poate străbate o particulă de var cu impuritățile ce o însoțesc, de la faza de materie primă la cea de carbură de calciu și mai departe la faza de hidroxid de calciu de unde din nou ca var calcinat.

Numărul de cicluri sau proporția în care varul poate fi reciclat depinde de conținutul în oxizi străini ai calcarului supus descompunerii termice la var, depinde de oxizii străini ai cărbunelui, folosit la obținerea carburii de calciu și mai depinde de prezența reacțiilor secundare din cupterul de carbid.

Dacă admitem că teoretic puritatea maximă a carbidului, exprimată în carbură de calciu corespunde la 91,43 %, se poate calcula corespunzător conținutului în oxizi de străini ai materiilor prime admise de STAS, scăderea concentrației în acetilenă a carbidului fabricat și anume :

Pentru 64 kg carbid pur varul aduce cu sine oxizi străini în valoare de :

$$56 \frac{0,027}{0,973} = 1,55 \text{ kg}$$

Același calcul pentru coasa duce la :

$$36 \frac{0,11}{0,89} = 4,45 \text{ kg}$$

Totalul oxizilor străini din carbid 6 kg

coasa ce înseamnă :

$$\frac{6}{64,6} 100 = 8,57 \%$$
$$100 - 8,57 = 91,43 \%$$

./.

Conform STAS carbidul cel mai bun conține 84 % carbură de calciu, aceasta însemnând un randament maxim de :

$$\text{max} = \frac{84}{91,43} \cdot 100 = 91,87$$

în condițiile de fabricație din industria carbidului.

- Tabelul III.18.1. -

Variația conținutului în carbură de calciu, practic și teoretic, funcție de numărul de reciclări a varului, în cantitate identică cu cea folosită inițial.

Nr. reciclări	Impurități la 56 kg CaO	% CaC ₂ teoretic	% CaC ₂ practic
0	6,0	91,43	84,0
1	10,45	86,0	79,0
2	14,90	81,1	74,5
3	19,35	76,8	70,6
4	23,80	72,9	66,9
5	28,25	69,7	64,0
6	32,70	66,5	61,1
7	37,15	63,3	58,15

Să verificăm calculul prin încercări de laborator pornind de la varul obținut după hidratarea unei cantități de carbid. Încercarea a respectat condițiile stabilite în prezenta lucrare de brichetare a prafurilor de var și cărbune. După patru reciclări rezultatele se prezintă astfel :

- Tabelul III.18.2. -

Variația conținutului de carbură de calciu în funcție de numărul de reciclări a varului integral folosit la obținerea carburidului :

Nr. reciclări	Total impurități la 56 kg CaO	Volun de acetilenă l/kg	% CaC ₂
0	7,4	281	80,3
1	13,2	259	74,1
2	20,0	240	68,7
3	26,7	220	63,4
4	32,8	208	59,5

Concluzii : Se constată teoretic și practic că varul rezultat din hidroliza carburidului poate fi reciclat integral numai de trei ori din cauza impurităților conținute în carbune și a celor ce se acumulează prin reciclare în var.

III.19.1. Nu ar putea fi încheiată această parte a cercetărilor efectuate fără a încerca studierea morfologiei și a purității carburidului obținut din materii prime granulate față de cel ce se obține prin tehnologia clasică. Mai mult însă se va avea în vedere și posibilitatea ca varul fin măcinat să fie folosit ca atare prin procedeul electrozilor tubulari (electrozi cavi), față de care se încearcă același studiu comparativ. Ca în capitolele anterioare și acum se va folosi pentru obținerea carburidului aceleași condiții pe care le realizează cuptorul cu arc de 80 kW.

./.

In acest scop au fost pregătite trei serii de materiale :

- cocs și var granule de 2 la 5 cm
- cocs și var pulberi, trecute prin sita de 900 ochiuri/cm².
- Bricheții obținuți conform prezentei lucrări .

Carbidul obținut a fost analizat reentgenografic și chimic (a fost măsurat volumul specific de acetilenă degajat).

- Tabelul III.19.1. -

Compoziția unor probe de carbid, obținut din material granular.

Nr. crt. probei	Masa (g)	h (cm)	V (l C ₂ H ₂ /kg)	CaC ₂	Observații
1.	10	62,8	285	84	cristale brun compacte
2.	10	65,8	288	86	cristale brun compacte
3.	10	58,1	238	67	material negru compact
4.	10	61,3	270	76	material brun compact
5.	10	69	291	88	cristale brun tabulare
6.	10	56,7	230	66	material negru cu incluziuni

Rezultatele analizelor reentgenografice sînt cuprinse în III.19. fig. 1 și 2 ceea ce indică prezența unor forme polimorfe de CaC₂ alături de CaO nereacționat. Cel din urmă rămîne în urmă din cauza unei combustii a cocsului ca și a reacției incomplete datorată mărimii granulelor reo-tanților.

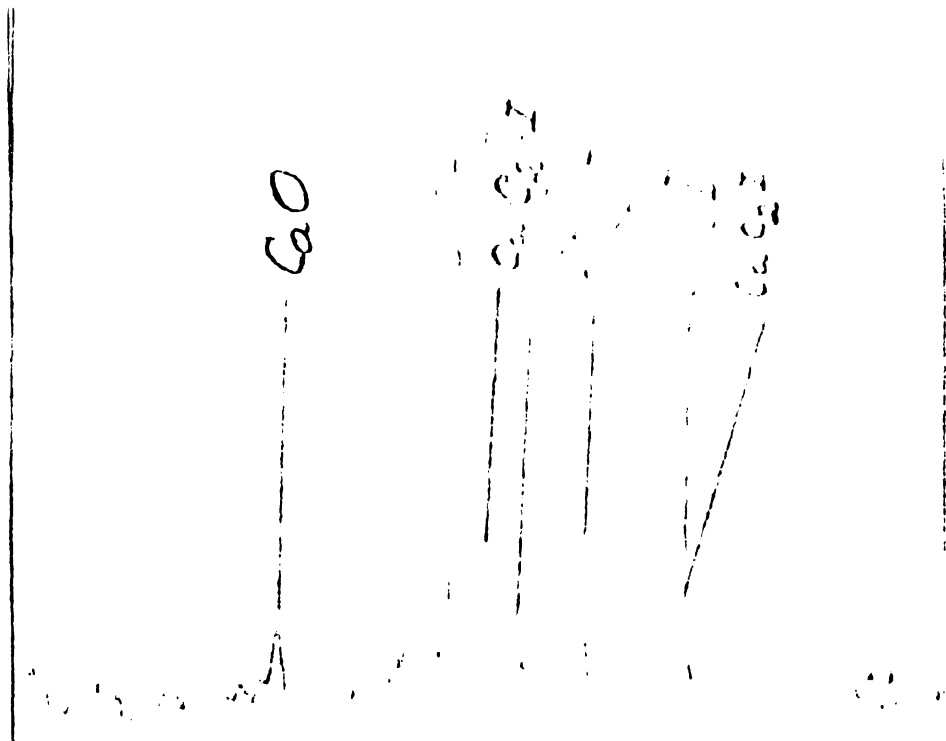


Fig. III.19.1. Spectre de difracție a unei probe de carbid obținut din material granular.

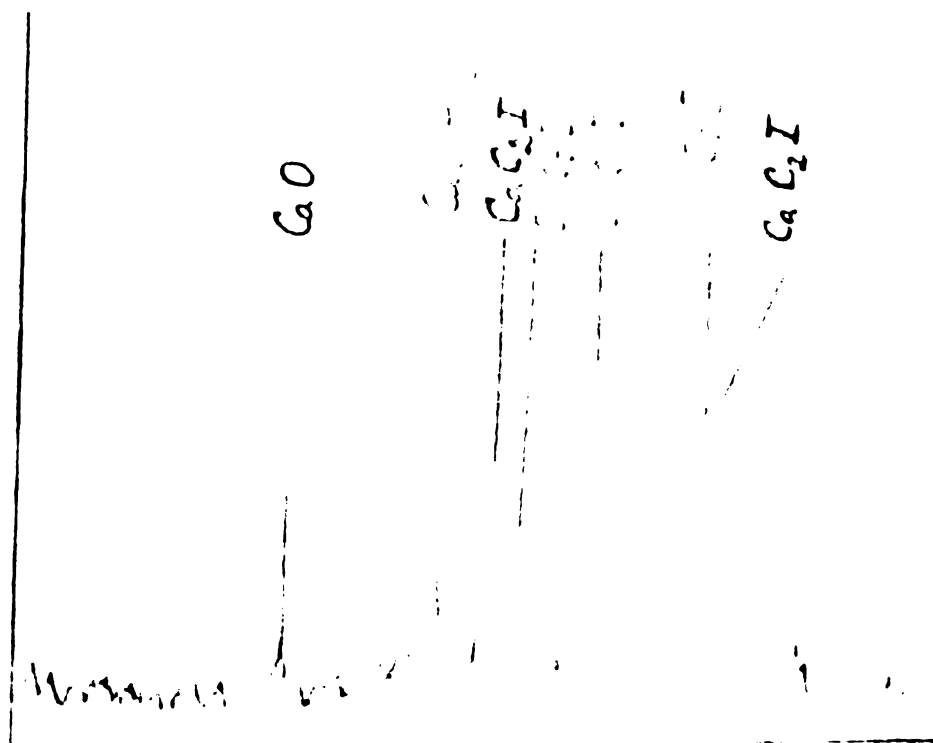


Fig. III.19.2. Spectre de difracție a unei probe de carbid, obținut din material granular.

Puritatea carburidului obținut pe această cale este situat între 66-98 % CaC_2 corespunzând la un valoare specific de acetilenă cuprins între 230 - 285 l/kg.

În figurile III.19.3. și III.19.4. se redau spectrele de difracție la o a doua serie de șarje, de această dată, obținute din materiale pulverulente (trecute prin site de 900 ochiuri/cm²). Și în acest caz se observă că nu tot CaO a reacționat ceea ce se explică tot pe combustia unei părți din cărbune. Carbidul este prezent cu două modifi-
ficații stabilizate de către impuritățile de sulf și azot CaC_2 -I, CaC_2 -II.

În tabelul III.19.2. se redau valorile analizelor chimice efectuate.

- Tabelul III.19.2. -

Compoziția unor probe de carbid, obținut din material pulverulent.

nr. crt.	Masa probei (g)	h (cm)	V ($\text{L}_{\text{C}_2\text{H}_2/\text{kg}}$)	CaC_2	Observații
1.	10	62,8	285	84	Material brun cristalin
2.	10	64,9	290	87	Cristale tabulare
3.	11	69	282	81	Material brun compact
4.	15	78	234	67	Material negru compact
5.	15	77	231	66	Material cenușiu poros
6.	12,5	62,4	228	63	Material negru compact

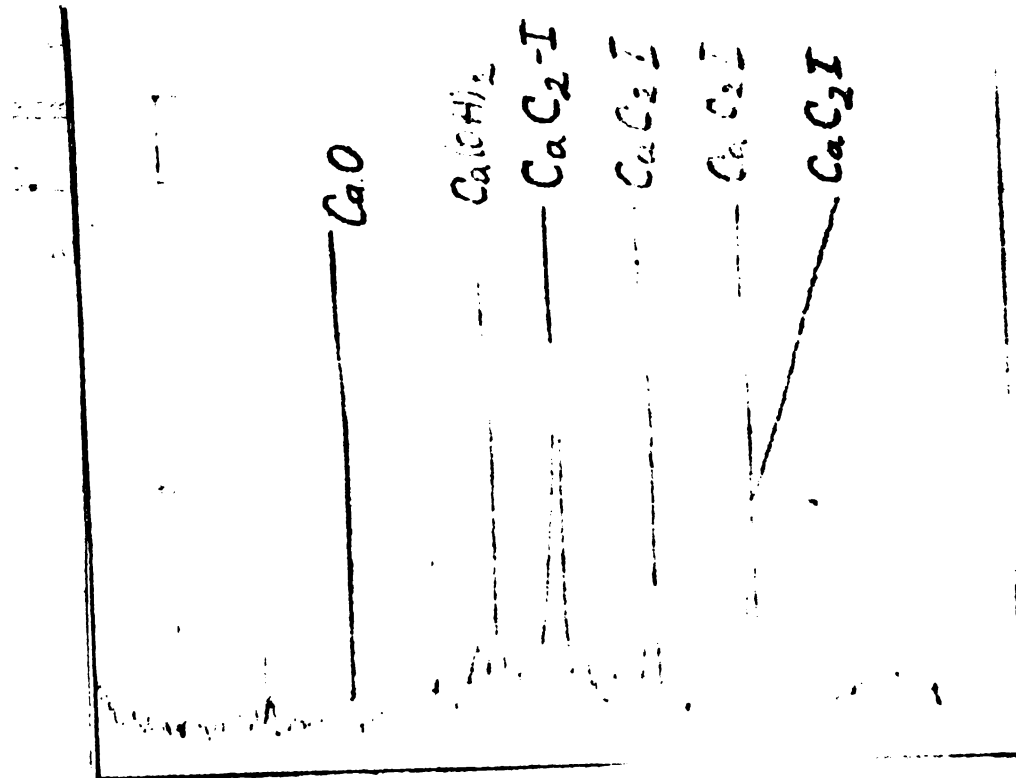


Fig. III.19.3. Spectre de difracție, carbid din materii prime pulverulente.

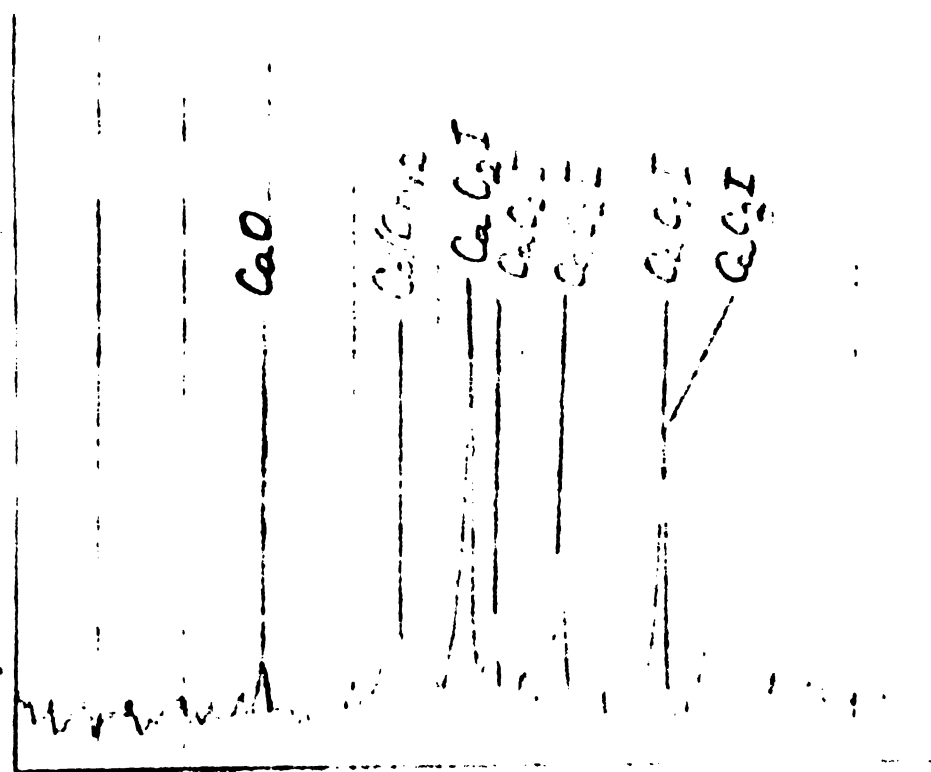


Fig. III.19.4. Spectre de difracție, carbid din materii prime pulverulente.

Ultima serie de probe a cuprins șarjele de carbid obținute cu materii prime pulverulente și brichetate ($H = 30 \text{ mm}$ și $\phi = 30 \text{ mm}$). În figurile III.19.5. și III.19.6. sînt redată spectrele de difracție ale acestora iar în tabelul III.19.3. rezultatele determinărilor analitice.

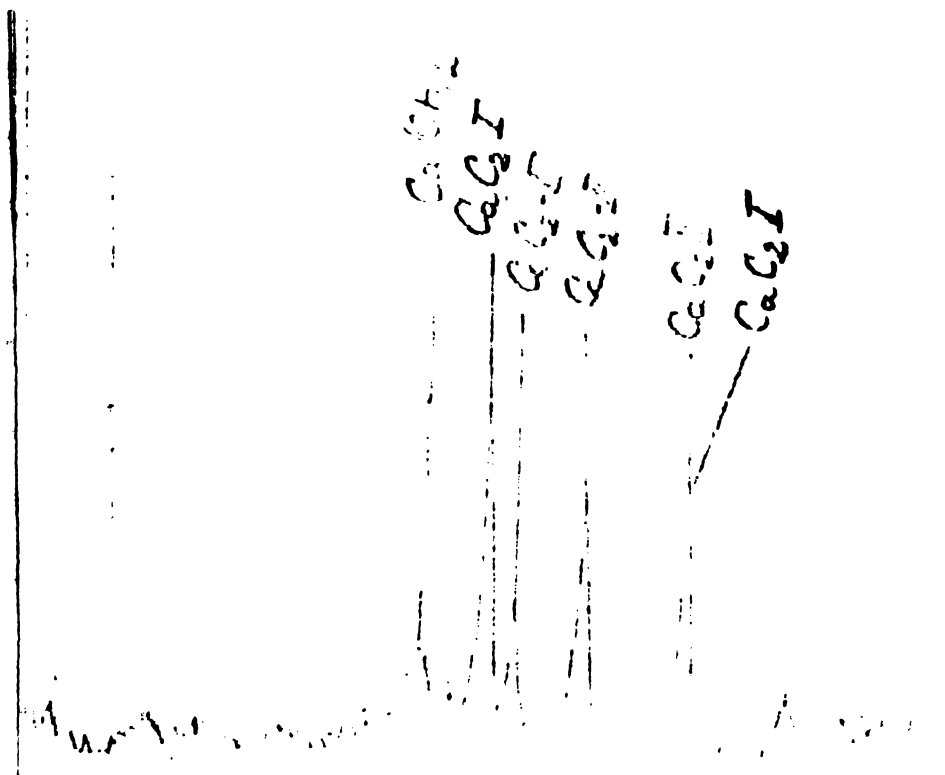
- Tabelul III.19.3. -

Compoziția unor probe de carbid,
obținut din material brichetat.

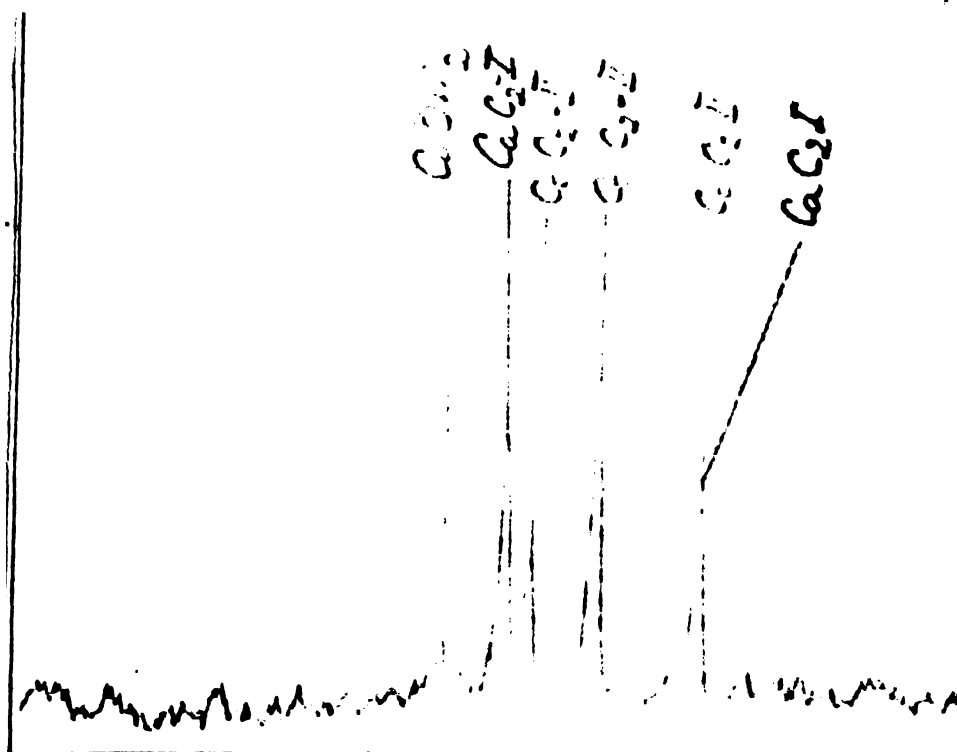
Nr. crt.	Masa probei (g)	h (cm)	V ($\text{L}_{\text{C}_2\text{H}_2/\text{kg}}$)	CaC ₂ %	Observații
1.	12	86	322	92	Cristale bine dezvoltate
2.	12	87	326	93	Cristale bine dezvoltate
3.	11	85	348	99,1	Cristale tabulare dezvolt.
4.	11,5	81	317	91	Cristale mărunte brun închis
5.	12,5	85	306	87	Cristale mărunte brun închis
6.	11	69	282	81	Cristale mărunte brun închis

Produsul de reacție este evident superior printr-un carbid de puritate crescută, cristale mari orientate paralel mai ales în partea superioară a șarjei. Difractogramele III.19.5. și III.19.6. confirmă calitatea carbidului prin aceea că sînt absente liniile caracteristice CaO și predomină faza CaC₂-I și CaC₂-II, prima în partea superioară a șarjei, cea de a doua în partea inferioară a ei.

Concluzie : Din comparația datelor prezentate pentru măsurarea concentrației în carbură de calciu a unui carbid obținut din materii prime granulare, pulverulente și



**Fig. III.19.5. Spectru de difracție a unui
carbida obținut din brichetă.**



**Fig. III.19.6. Spectru de difracție a unui carbida
obținut din materi prima brichetate**

inafirașit pulverulente și brichetate conform prezentei la-crării, materii prime care altfel nu prezintă nici o altă deosebire, rezultă că cea mai înaltă concentrație se poate obține din brichete, respectiv între 81 și 99,4 % CaC_2 .

Urmărind morfologia CaC_2 după datele din tabelele III.19.1., III.19.2. și III.19.3. rezultă că aceasta este condiționată în primul rând de puritatea carbidului. Astfel se pot distinge următoarele limite caracterizate prin aceeași morfologie :

- 87 - 100 % CaC_2 - cristale tubulare, bine dezvoltate
- 84 - 87 % CaC_2 - cristale compact, brun
- 63 - 83 % CaC_2 - compact microcristalin, negru-brun

Brichetarea ca soluție de valorificare mai eficientă economic a materiilor prime din fabricația carbidului se impune și tehnic prin aceea că la aceeași calitate a materiilor prime, asigură cea mai înaltă concentrație în carbură de calciu a carbidului obținut.

III.20.1. Amplasarea capacității de hidratare a modifi-cărilor cristaline a carburii de calciu ca fapt necesar este încercările experimentale din necesitatea de a se pune în evidență un comportament diferit în funcție de tipul modificărilor cristaline, a CaC_2 și amare ca aceeași compoziție formală calitativă (CaC_2 -I și CaC_2 -II) dar diferențiată în ceea ce privește raportul cantitativ al celor două faze coexistente (vezi paragraful III.19.1.).

Supuse umidității atmosferice, probele fin divizate și compactate apoi, au fost analizate roentgenografic punându-se în evidență alături de maximele de difracție, caracteristica CaC_2 și linii de Ca(OH)_2 . Compactarea probelor n-a împiedicat observarea hidratării întrucît se știe, că fenomenul de difracție se produce la suprafața eșantionului și nu în volumul acestuia.

Experimentul arată permite și evidențierea efectului protector împotriva umidității atmosferice a adăsurilor hidrofobizante asupra pulberii de carbid.

Ca urmare deci, urmărirea variației în timp a intensității liniilor caracteristice pentru fazele CaC_2 și Ca(OH)_2 permite studiul comportării la hidratare în aer a diferitelor modificări ale CaC_2 .

Partea experimentală a constatat în ridicarea difractogramelor RX pentru eșantioanele de carbid pregătite conform paragrafului II.19.1., înregistrarea repetându-se la diferite intervale de timp. Tot astfel s-a procedat cu probele pregătite cu adăsurii hidrofobizante de ulei mineral ușor și ulei mineral greu (în proporție de 10 % volumetric) respectiv în proporții de 5, 10, 15 % greutate. Aparatura folosită a fost difractometrul FUR M-61 ; temperatura ambiantă 22 °C iar umiditatea relativă a fost de cca 65 %.

Rezultatele experimentărilor sînt cuprinse în figurile III.20.1 la III.20.6. Măsurarea intensității liniilor caracteristice din difractogramă este însoțită, s-au redat valorile $\log I_t/I_0$ funcție de timp, unde I_0 - intensitatea liniară a maximumului de difracție, caracteristic pentru faza dată la timpul t , respectiv în momentul inițial (aceasta corespunzînd primei difractograme înregistrate). Au fost selectate

maximele de difracție, cele mai intense, pentru cele trei faze, adică : $d = 2,74$ pentru $\text{CaC}_2\text{-I}$, $d = 3,17$ pentru $\text{CaC}_2\text{-II}$ și $d = 2,63$ pentru Ca(OH)_2 .

Se constată că fazele I și II ale CaC_2 se comportă identic față de umiditatea atmosferică. Adeseurile de ulei ușor sau greu nu împiedică hidroliza dar e înostinește remarcabil. În schimb probele în parafină arată un comportament diferit la hidroliză ale celor două faze ale CaC_2 și anume $\text{CaC}_2\text{-II}$ fiind varietatea mai stabilă. Se interpretează acest comportament ca fiind datorat tensionării granulelor la cufundarea probei în topitura de parafină fierbinte. Cu cât concentrația parafinei crește cu atât și efectul de tensionare este mai mare, determinând diminuarea vitezei de hidroliză.

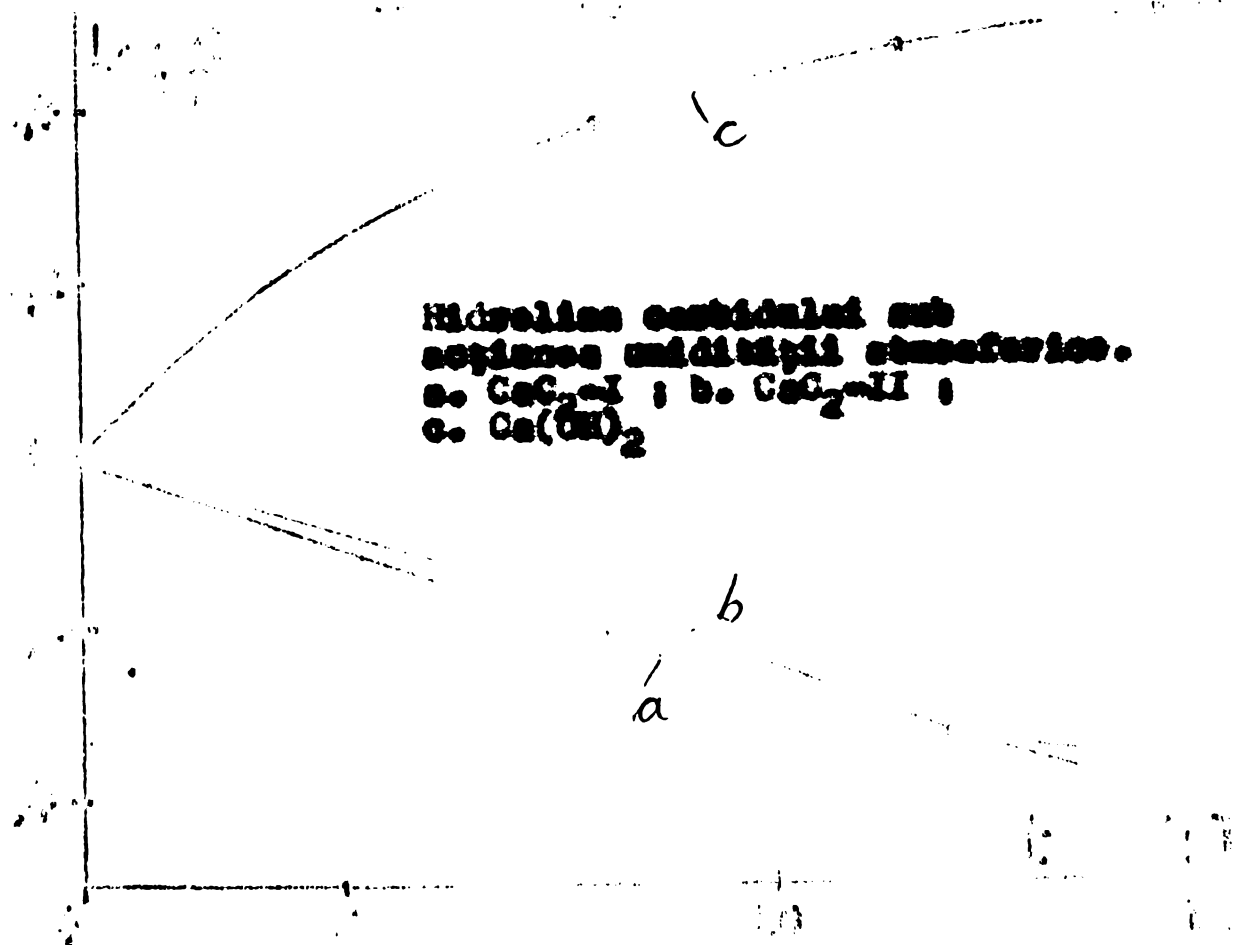


Fig. III.2e.1.

Hidroliza carbidului sub acțiunea umidității atmosferice . a. $\text{CaC}_2\text{-I}$; b. $\text{CaC}_2\text{-II}$; c. Ca(OH)_2

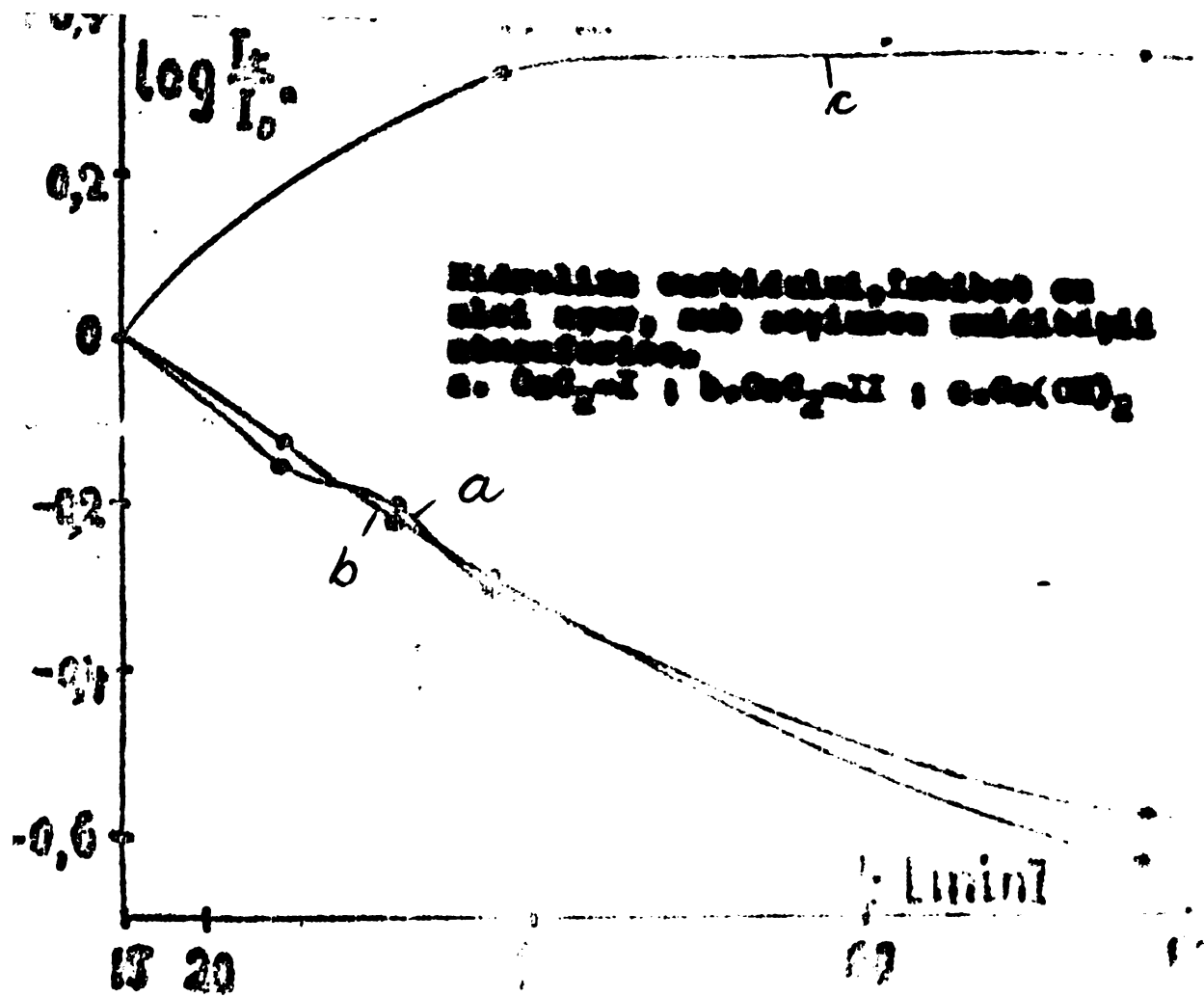


Fig. III.20.2.

Hidroliza carbonului inhibat cu alci apă,
 sub acțiunea umidității atmosferice.
 a. $\text{CaC}_2\text{-I}$; b. $\text{CaC}_2\text{-II}$; c. Ca(OH)_2

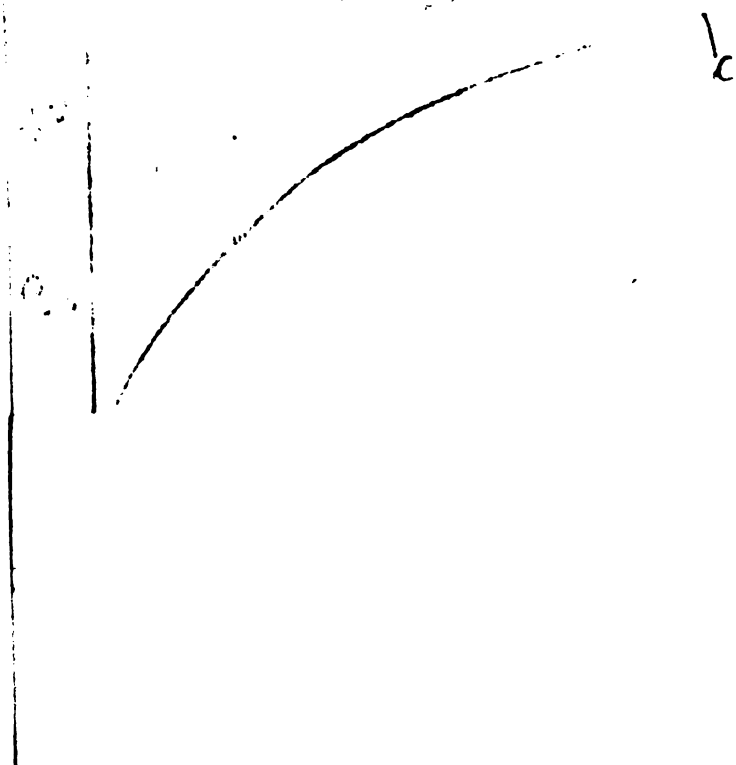
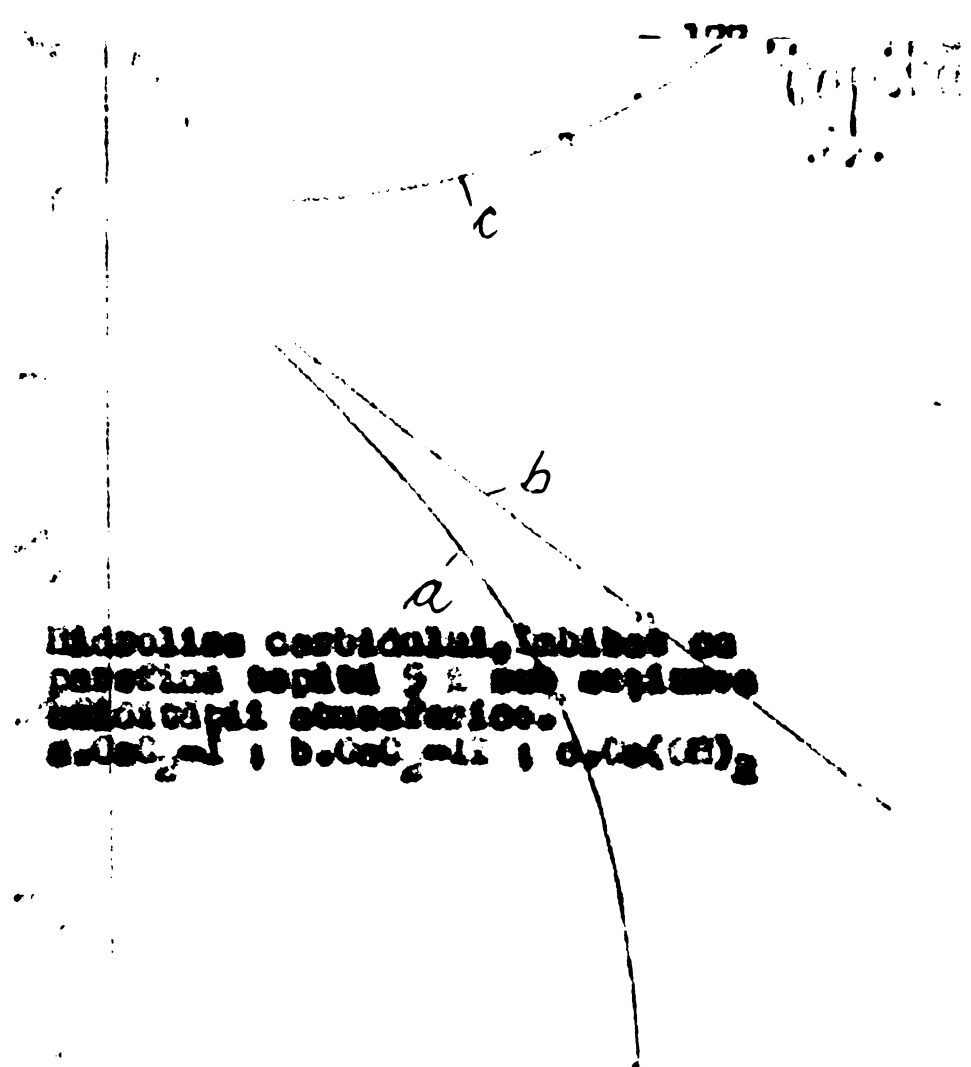


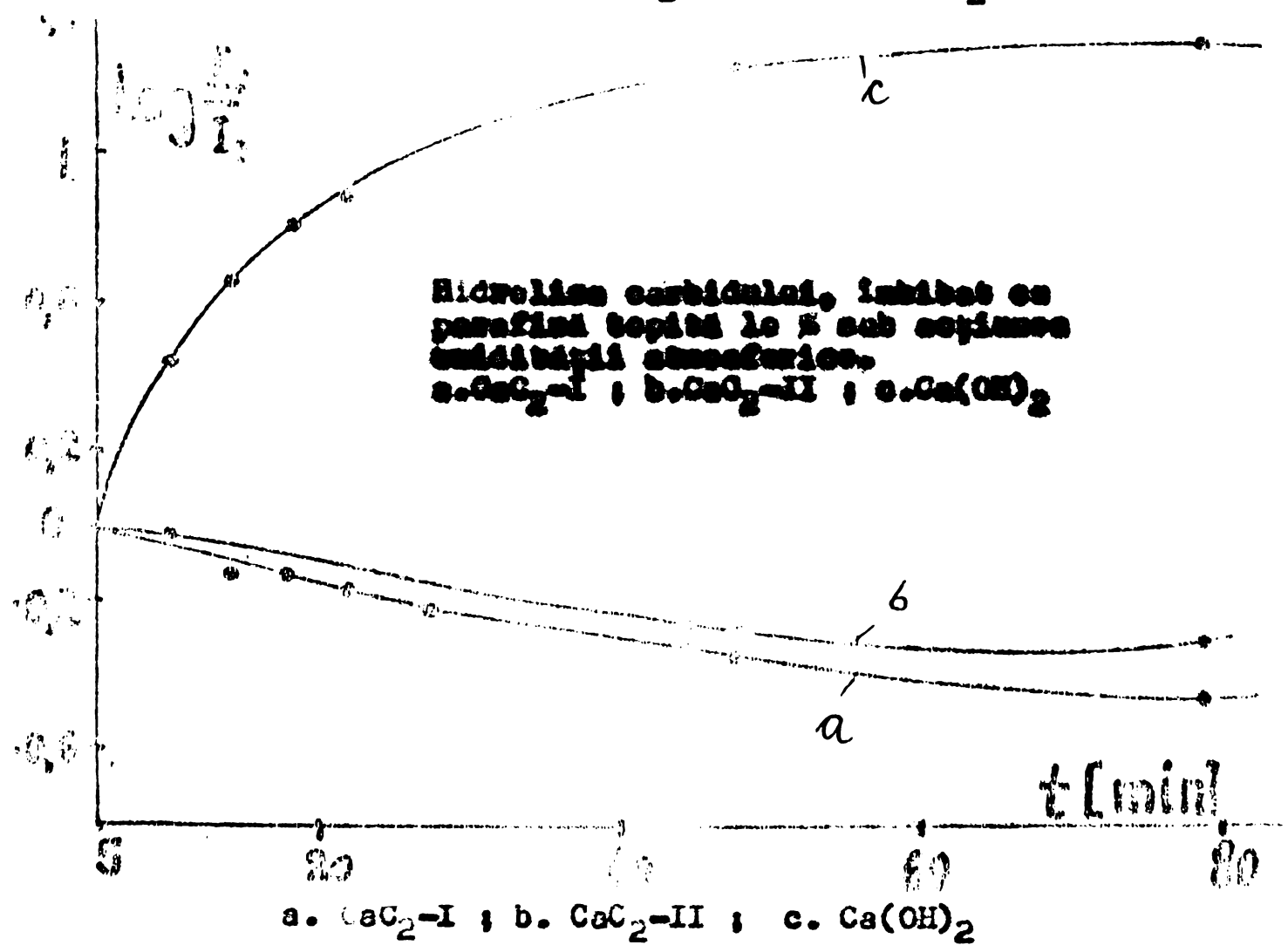
Fig. III.20.3.

Hidroliza carbonului, inhibat cu alci greu,
 sub acțiunea umidității atmosferice.
 a. $\text{CaC}_2\text{-I}$; b. $\text{CaC}_2\text{-II}$; c. Ca(OH)_2



Hidroliza carbonatului, inhibat cu
parafină topită 5% sub acțiunea
umidității atmosferice.
a. CaC_2 -I ; b. CaC_2 -II ; c. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

parafină
umidității atmosferice.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Hidroliza carbonatului, inhibat cu
parafină topită la 10% sub acțiunea
umidității atmosferice.
a. CaC_2 -I ; b. CaC_2 -II ; c. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

a. CaC_2 -I ; b. CaC_2 -II ; c. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

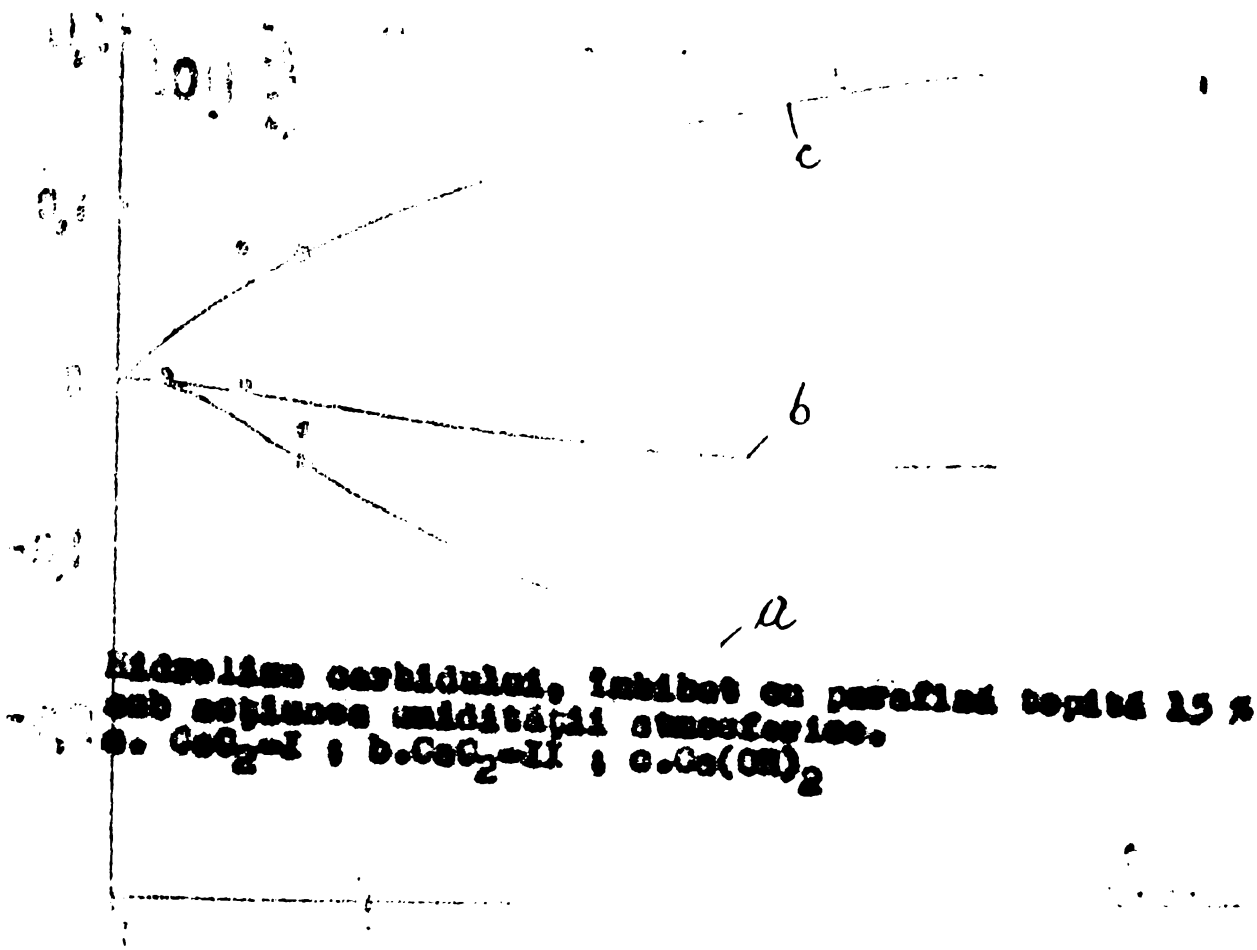


Fig.III.20.6.

Hidroliza carbidului, îmbibat cu parafină topită 15 % sub acțiunea umidității atmosferice
a. CaC_2 -I ; b. CaC_2 -II ; c. Ca(OH)_2

Concluzie : Cele două modificări CaC_2 -I și CaC_2 -II se comportă la hidroliză, practic, identic. Diferența care apare atunci când se cufundă în parafină topită 15 % se explică prin tensionarea la care sînt supuse probele - în acest din urmă caz modificarea CaC_2 -II este mai stabilă. Tocmai pe această observație se propune ca atunci cînd se cer a fi executate analize roentgenografice de precizie ale probelor de carbid este bine să se oprească hidroliza lui prin cufundare în parafină 15 %, întrucît adăosul aerului reduce foarte puțin intensitatea liniilor de difracție.

3. Cantitatea de praf de cărbune rezultată într-un an (1980)	t	$(63,8+1),51) \times 340 =$ $= 26.965,4$ conf. II.13.1., pg.52
4. Cantitatea de amestec var + cărbune care se supune brichetării.	t	$44145,6 +$ <u>$26965,4$</u> $71111,0$
5. Valoarea prafurilor valorificate prin brichetare în fabricația de carbid într-un an.	mi lei	$44145,6 \times 83 + 26965,4 \times$ $\times 690 = 25.468,472$ conf. II.13.1., pg.52
6. Valoarea costurilor de brichetare, inclusiv valoarea materiilor într-un an.	mi lei	39.227
7. Beneficiul net pentru un an de zile	mi lei	3.540

III. Capacitatea și termenele de punerea în

funcțiune :

Denumirea	U/M	Capacitatea	Termene		Valoarea mijl. fixe ce se pun în funcțiune, în mi lei
			incepere afir- șit		
Bricheti de var și cărbune	t/an	50.000	tr.I. 1982	tr.II. 1983	8.110

IV. Producția și destinația acesteia.

Valoarea producției nete	U/M	La punerea în funcțiune
42.757,975	mi lei	42.757,975
Valoarea producției globale		idem
42.757,975	mi lei	42.757,975
Valoarea producției marfă		idem
42.757,975	mi lei	42.757,975

V. Valoarea investiției :

Investiții de bază,	U/M	8.110
din care C+M ;		2.800
Investiții conexe	mi lei	-
Valoarea utilajelor	mi lei	5.310

VI. Condițiile de realizare a obiectivului de investiții :

1. Proiectant general IALM
2. Antreprenor general TOCH Cluj
3. Furnizor general de ut. MCM
4. Tehnologie de fabricație CC Tirnăveni
5. Asigurarea utilajelor necesare

Total mil. lei	din care :		Alte importuri
	din țară	din import	
5,310	5,310	-	-

6. Principalele materiale de construcții ne-

cesare investiției :

Materialul	U/M	Cantitățile necesare	
		total	din care în 1983
- ciment	t	2,100	
- laminate	t	15,700	
- construcții	t	-	
- prefabricate	t	65	

7. Protecția mediului înconjurător :

Instalația nu produce pulberi, gaze sau vapori nocivi care pot afecta calitatea aerului. În mod asemănător lipsesc noxele care ar putea să infecteze solul și apa.

VII. Asigurarea principalelor materii prime și

utilități :

Denomirea materialului	U/M	total	consum specific
- var praf	t/an	30986	0,630 t/t
- hidrat de calciu-uscat ^{III}		-	-
- coacă praf		19014	0,390 t/t
- antracit praf ^{III}	t/an		
- apă	mc	4500	0,9 mc/t
- energie electrică	kWh	500.000	10 kWh/t

Forța de muncă

<u>Personal</u>	<u>Număr</u>
- muncitori	52
- TUSA	4

VIII. Indicatori de eficiență economică :

Indicatorul	U/M	Valoarea
1. Investiția specifică	lei/unit de capacit.	162,20
2. Productivitatea muncii	lei/pers.	$\frac{42.757.975}{56} = 763.536$
3. Durata de recuperare a investiției	ani	$\frac{81100000}{3530475} = 2,29$
4. Valorificarea mate- riilor prime		$30986 \times 83 = 2571838 +$ $19014 \times 690 = 13.119.660$ $= 15.691.498 \text{ lei}$ mat.prime (var+cărbune) costurile totale = 39.227.500 lei $\frac{42.757.975}{15.691.498} = 2,72 \text{ ani}$
5. Beneficiu în acti- vitatea de bază la loco lei fonduri fixe		$\frac{3.530.475}{8.110.000} \times 1000 = 435,32$
6. Cheltuielile la 1000 lei producție marfă din care ; materiale		42.757.975 = valoarea producției marfă $\frac{39.227.500}{42.757.975} = 917,43 \text{ din}$ care materiale ; $\frac{25.001.498}{42.757.975} = 584,72$

S E M N A T U R I :

III.21.1. Procesul tehnologic al obtinerii din material
prafos de var și carbune a brichetilor pentru fabricatia carti-
dunilor.

Corespunzător datelor rezultate din exploatarea fabricii de cerbid din Combinatul chimic Prahova, anual rezultă aici 40.000 t/an praf de var (vezi pg.178) de o compoziție chimică și fizică dată în tabelul III.1.1. pg. 51. Corespunzător rezultă tot anual și 27.000 t/an cocs praf (vezi pg.179) care măcinat și amestecat conform III.4. cu praful de var inițial hidratat și mai apoi deshidratat conform III.5. în proporție de 60 % var și 40 % carbune, presat în forme de $L = H = 30$ mm și la o presiune de 1350 daN/cm^2 . Precizările legate de măcinarea și sortarea fracțiunilor au fost făcute în paragraful III.6. potrivit căreia rezistența brichetilor este cea optimă pentru finețea de măcinare de 1 reziduu pe sită de 400 ochiuri/cm^2 , respectiv de 147 daN/cm^2 . Studiat în cadrul paragrafului III.7. tratamentul termic al brichetilor a condus la scopul urmărit de a se utiliza căldura degajată din partea superioară a cuplorului de cerbid, căldură ce o poartă cu ele gazele de oxid de carbon, gaz care el însuși este purtătorul brichetilor prin tuburile de alimentare ale electrodului potrivit procedurii descrise în paragraful II.12. (pg.46), respectiv prin electrozii denumiți "cavi". Viteza maximă de însușire a brichetilor prin tuburile electrozilor nu va depăși 30 minute și aceasta va corespunde la o încălzire de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{minut}$. Într-o atmosferă de CO_2 de carbon, carbonatarea este împiedicată așa cum rezultă din paragraful III.8. Forma brichetilor va fi cilindrică evitându-se astfel sfărșirea pe plan ecuatorial a celor sferici (vezi nota III.5.pg.121). Paragrafele III.10 - III.15. evidențiază concertamentul superior prafulilor a brichetilor obținuți din acestea.

Concluzii :

Praful de var hidratat la o umiditate reziduală de 8 % se amestecă cu praful de coacă, în prealabil măcinat și sortat pe sita de 400 ochiuri/cm² unde refusul trebuie să fie de 1 %. Bine omogenizate, prafulurile sunt supuse brichetării la 1200 daN/cm² în forme geometrice de $\phi = h = 30$ mm. Urmează apoi alimentarea brichetelor în cavitățile electrozilor de carbon, unde sunt vehiculați cu ajutorul dioxidului de carbon, potrivit metodei UNION-CARBID, spre deshidratare cu o viteză de 15 °C/minut și apoi în reacție de formare a carburului. Carbul astfel format este superior în conținut de acetilenă și mai redus în consum energetic cu 200 kWh/t.

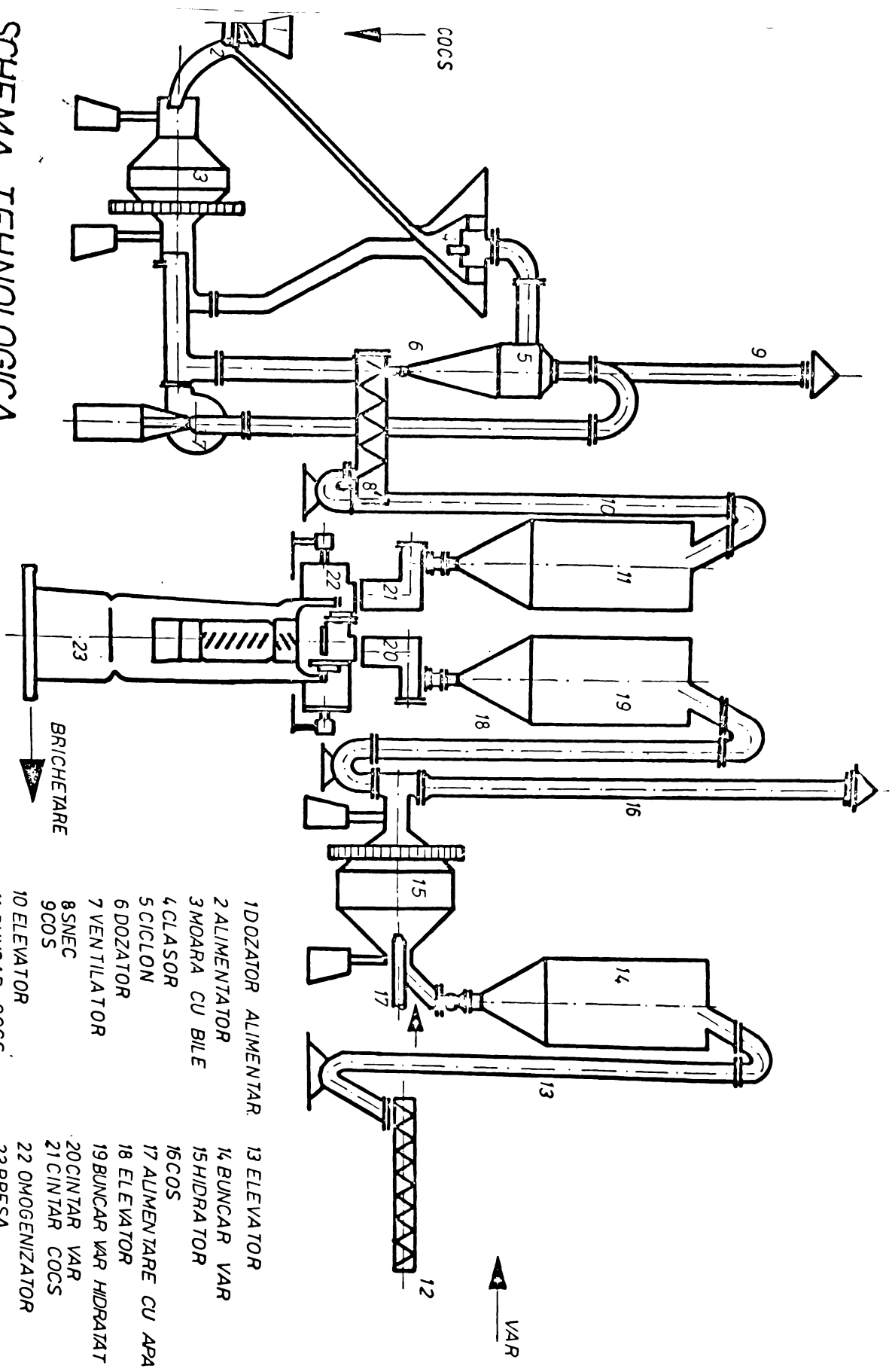
IV. INCHETAREA

Fin să știu pe această cale mulțumirile mele colectivului catedrei de tehnologia silicaților și a compoșilor oxidici a Facultății de Tehnologie chimică a Institutului Politehnic "Traian Vuia", personal tovarășului Profesor Dr. Ing. Dumitru Becherescu care a înțeles să organizeze și să conducă această lucrare de o mare importanță tehnico-economică în fabricația carburului.

Mulțumesc de asemenea oamenilor muncii din Combinatul chimic Tîrnăveni pentru contribuția lor la desăvîrșirea procesului de producție, premiză a aplicării acestei lucrări în tehnologia carburului.

Ing. Ion Boitan

Tg. Mureș, 8 iunie 1960



SCHEMA TEHNOLOGICA

INSTALATIA DE BRICHETARE A AMESTECURILOR DE VAR SI COCS

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1 DOZATOR ALIMENTAR | 13 ELEVATOR |
| 2 ALIMENTATOR | 14 BUNCAR VAR |
| 3 MOARA CU BILE | 15 HIDRATOR |
| 4 CLASOR | 16 COS |
| 5 CICLON | 17 ALIMENTARE CU APA |
| 6 DOZATOR | 18 ELEVATOR |
| 7 VENTILATOR | 19 BUNCAR VAR HIDRATAT |
| 8 SNEC | 20 CINTAR VAR |
| 9 COS | 21 CINTAR COCS |
| 10 ELEVATOR | 22 OMOGENIZATOR |
| 11 BUNCAR COCS | 23 PRESA |
| 12 SNEC | |

B I B L I O G R A F I E
=====

1. Acad. Dr. Ing. Elena Coanșescu - Cuvînt de deschidere la
Congresul Național de Chimie, București, 11-14 sept. 1978
2. E. Beilich și D. Becherescu - Cuptoare și utilaje în indus-
tris silicaților, Cultura Didactică și Pedagogică, București
1973.
3. En. A. Bratu - Operații și utilaje în industria chimică, edi-
tura Tehnică, București, 1971.
4. D. I. Mendeleev - Bazele chimiei, Editura Academiei Republi-
cii Populare Române, 1958.
5. Istoria Generală a Științei, Editura Științifică și Enci-
clopedică, București, 1970.
6. D. Becherescu, V. Cristea, Fr. Marx, I. Menessy și Fr. Inter -
Metode fizice în chimia silicaților, Editura Științifică și
Enciclopedică, București, 1977.
7. C. Drăgulescu și A. Petrevici - Introducerea în chimia anor-
ganică modernă, Editura Facla, Timișoara, 1973.
8. F. Marx - Analiza structurală cu raze X, Institutul Poli-
54 tehnic "Traian Vuia", Timișoara, 1975.
9. I. Menessy - Curs de cristalografie, Institutul Politehnic
"Traian Vuia" Timișoara.
10. Max Born - Fizica atomică, Editura Științifică, București, 1973.
11. Max Wildhagen - Calciumkarbid und die Karbid Industrie,
Leipzig Akad. Verlags, Geest und Partig, 1958.
12. Hans Heins, Peter Hellmold, Christian Geilbafte și Hans
13.
14. Jürgen Stendtl - Influența axizilor metalici asupra fer-
15.
16. mării carburii de calciu. Chemische Technik, nr. 1, anul 28,
17.
1976, Leipzig, I. D. G.
Idem nr. 2, anul 28, 1970, Leipzig K. V. V. pg. 92-94
Idem nr. 3, pg. 129-132.

18. K.Feldmann - Carbidul și acetilena în lumina modificării structurii energiei - *Chemische Ing.Technik*, nr.1, 1969.
19. Gabriel Leite - L'usine electrometallurgique de Lares
20.
21. de l'empresse industrial de Freixo a Figueira da Foz.
(Portugal), *Journal du four electrique* nr.2, 1976.
22. Neochika Tarikai - Influence of iron oxide, aluminium oxide, silicon dioxide and potassium hydroxide in the formation of calcium carbide, *Neury Kyakaischi*, 43 (7) 1964 (Nat.Univ.Tokohama.)
23. Yoshie Yamanaka, Measurements on the density of the binary system $\text{CaO}-\text{CaC}_2$, *Denki Kagaku*, 28, (8), 1960.
24. R.I.Theburu, L.K.Pidgen - Analysis differential thermal of calcium carbide formation. *Cont.Met.Quant*, 4 (3), 1965. (Univ.Toronto).
25. G.Vinek, A.Heckel, H.Newotny - Calculation of lattice energies of the alkaline earth carbides $\text{CaC}_2, \text{SrC}_2, \text{BaC}_2$ and the dissociation energies of the acetylide ion. *Acta. Chem.Acad.Sci.Hung.* 516(2), 1967, (Univ.Viena).
26. I.Cuthbert, R.I.Fairchete, R.H.Flowers, F.C.Pummery, Vaporisation of Alkaline earth and rare earth metal dicarbides. *Proc.Brit.Ceram.Soc.* 1408, 1967 (Al.Energy Res.Estab. Horwell).
27. L.K.Marienbach, Yu.A.Chire, *Mosk.Inst.Elek.Maschinestr.* Moscova, *Iz.Vysch Ucheb.Zaved.Chern.met.* 11, 1968.
28. R.F.Voitavich, Calculation of reduced thermodynamic potentials of Rare earth carbides and nitrides. *Parash.met.* (2), 7, 1967.
29. G.Geiseller, P.Z.Winkler, *Anorg.Allg.Chem.* 362 (3-4) 1968. Thermic dissociation of calcium carbide.

30. Th.Bacala, G.Brussene (Societate Langerbrugs Belg) Highpowered calcium carbide furnace Intern.Elektrowerke kongr 5 Wiesbaden, Germ.8 (101),1963.
31. O.Sandberg (Elektrochem.A/S,Oslo,Norway) Progress in electric furnace smelting of calcium carbide and ferro alloys. Intern.Elektrowerke, kongr.5, Wiesbaden, Germ.1963.
32. D.F.Hamby, Hallow System electrode for the calcium carbide furnace, Journal of Metals 19 (17) 1967, 19 (1),1967.
- 34.
33. Journal the four electrique 4, 1968.
35. Journal de four electriques, 6,1975 - Conception des fours modernes à carbure de calcium, compte rendu de l'etude de G.Roth et H.Roth intitulé : "Beitrag zur Calciumcarbidhergang durch Elektroreduktion", Elektrowerke International, D74.
36. V.Popa, Probleme practice ale radiografiei industriale cu radiatii X și , Editura Tehnică, București, 1978.
37. I.Lening - Refractories Journ.Anglia, 47, 1972, apărut sub "Materiale pentru tehnica temperaturilor înalte" în Liași, Beteane, Mortare, Ceramici, Sticlă, C.Z. 666.763.
38. Societatea Edison Parte Maghara (Veneția) Italia, 1969 (1370-806), "Considerații asupra electrodurilor de autosecure și realizarea unui tip special de electroduri Söderberg" apărut în Documentare Metalurgică, 1970, CZ.621.3.036.6 : 620.186 și "Realizarea unui electrod Söderberg cu cavitate interioară și continuă, cu diametrul de 3,20 m". CZ.621.3.035.222.2.1969.
39. Broșura nr.838 editată de Asociația Stahlwerkensechuss der Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Mettingen, Uber Ausburg, R.F.G. 1969.
40. Studiul efectuat la uzina Societății Electrometallurgique de Manricher (Savoie) Franța 1969 - Documentarea Metalurgică, 1969, 6, CZ 661.665.2.

41. D.Becherescu, I.Beitan, I.Menesty și Fr.Winter "Asupra dehidratării amestecului brichetat de var și cărbune". Revista de chimie, octombrie 1976, 1s.
42. D.Becherescu, I.Beitan, E.Ivan "Asupra rezistivității electrice a amestecului brichetat de var și cărbune" Buletinul Științific și Tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, Tom 2(36), Seria Chimie, Fascicula 1, 1977.
43. D.Becherescu, I.Beitan, F.Marx, I.Menesty "Asupra poli-merfișului obținut din materii prime brichetate" - sub titlul buletinului științific al Institutului politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1980.
44. D.E.Hamby "Sistem de electrod tubular pentru carbură de calciu" The Metallurgical Society of the American Institute of Metallurgical and Petroleum Engineers, Manchester, S.U.A., 1967.
45. V.A.Erșin și I.G.Alperovici "Utilizarea hidroxidului de calciu residual la fabricarea carburului " Him.Prom.3, 1967.
46. Naohika Terikoi, Tadashi Sasamoto, Akio Cudo, (Natl.Univ. Yokohama) The reactivity of quicklime for the formation of calcium carbide in molten phase.
47. D.Becherescu, I.Beitan, E.Ivan "Studii în tehnologia carburului II. Asupra rezistivității electrice a amestecului brichetat de var și cărbune. Buletinul Științific și Tehnic al I.P."Traian Vuia" Timișoara, Tom 2(36) Fascicula 1, 1977.
48. D.Becherescu și E.Ivan, Materiale de construcții, 4, 1973.
49. Combinatul chimic Tirnăveni "Documentația cupterului electric cu arc de 2 kA la 50 V, 1977.
50. W.Borchert, K.Rüder, Z.Anorg. Ollg, chem.302, 1959, 3.
51. M.A.Bredig, Z.Anorg. Ollg, Chem.31s (1961) nr.4.

55. A.E. Johnson (Univ. Saskatchewan, Regina, Sask) "Theoretical decomposition potentials for binary calcium compounds" *Electrochim. Acta*, 13, (7), 1968.
56. Yu B. Tyutyunnikov, A.L. Vaschenko, S.V. Vershinina, L.P. Kashirskaya "Preparation of a special kind of coke for the carbide industry" *Sb. Nauchn. Tr. Ukr. Nauch - Issled. Uglechim. Inst.* 1964 (15).
57. "Studiul energetic al cuptoarelor de carbură de calciu și al cuptoarelor de grafitizare a electrozilor". Lucrare efectuată în cadrul Institutului de cercetări electrotehnice, Polonia, 1969, CZ. 669.041.38 ; 661.8. ; 541.135.5.
58. James V. Frye "Funcționarea cuptorului de carbură de calciu de 50 MVA. Metallurgical and Petroleum Engineers, Manchester, SUA, 1971.
59. Wolfgang Kottkowski "Probleme ale melării procesului de fabricație a carbidului de calciu" *Chemische Technik*, 27, 12, 1975.
60. D. Bechereșcu, F. Marx, I. Boitan - Proiectarea și realizarea unui cuptor micropilet pentru obținerea carbidului, *Buletinul Științific și Tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara*, ianuarie-iunie 1978, tomul 24/38 Fascicola 1 pg. 29-31.
61. D. Bechereșcu, F. Marx, I. Boitan - Studii în tehnologia carbidului III. Cercetări comparative asupra reactivității la temperaturi ridicate a materiilor prime carbonacee față de CaO. *Buletinul Științific și Tehnic al Institutului Politehnic "Traian Vuia" Timișoara*, Tom 23 (37) fascicola 1 (1978) pg. 25-27.

...000...