

УДК669.721.05-669.85/86

С.М. Лупінос <sup>(1)</sup>, к.т.н.

Д.В. Прутцьков <sup>(2)</sup>, директор, д.т.н.

Д.О. Листопад <sup>(3)</sup>, ген. директор, к.т.н.

Р.І. Беспалов <sup>(4)</sup>, доцент, к.т.н.

Р.М. Воляр <sup>(4)</sup>, доцент, к.т.н.

## ВПЛИВ ВУГЛЕЦЕВОГО ВІДНОВНИКА НА МЕХАНІЗМ І КІНЕТИКУ ПРОЦЕСІВ ХЛОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ

<sup>(1)</sup> до 2015 р. ДП «Державний науково-дослідний і проектний інститут титану», м. Запоріжжя,

<sup>(2)</sup> ТОВ «Технохім», м. Запоріжжя,

<sup>(3)</sup> ТОВ «ТД ОТТОМ», м. Харків,

<sup>(4)</sup> Запорізька державна інженерна академія

Приведены результаты исследований процессов хлорирования оксидов магния, титана и других металлов. Рассмотрено влияние природы углеродистого восстановителя на механизм и кинетику процесса. Сделаны выводы о возможности интенсификации технологии хлорирования путем предварительной газификации твердого углеродистого восстановителя.

Ключевые слова: хлорирование, хлорид, расплав, восстановитель, скорость хлорирования

Наведено результати досліджень процесів хлорування оксидів магнію, титану та інших металів. Розглянуто вплив природи вуглецевого відновника на механізм і кінетику процесу. Зроблено висновки про можливість інтенсифікації технології хлорування шляхом попередньої газифікації твердого вуглецевого відновника.

Ключові слова: хлорування, хлорид, розплав, відновник, швидкість хлорування

There are presented the results of researches for chlorinating processes of magnesium, titanium oxides and other metals. The influence of reparer carbon nature on the mechanism of process and the rate of its flowing. Conclusions on the possibility of intensifying the chlorination process by means of preliminary reductant gasification have been made.

Keywords : chlorination, chloride, melt, reductant, rate of chlorination

*Вступ.* Метод хлорування, враховуючи високу реакційну активність газоподібного хлору, історично отримав широке застосування у металургійних технологіях для вилучення металів з їх оксидних сполук, наявних у рудах, концентратах та шлаках. На протязі останніх десятиліть методи хлорної металургії зберегли свою актуальність та ефективність як у традиційних виробництвах металів (титану, магнію, цирконію та ін.), так і для витягання цінних компонентів під час переробки комплексної та вторинної сировини [1-5].

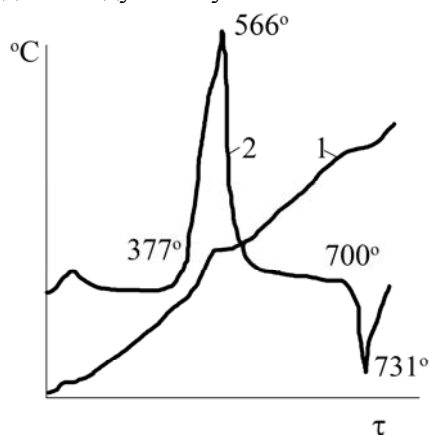
Підвищення швидкості реакцій хлорування оксидів металів, здійснення їх за мінімальної температури, є можливим лише за зниження тиску кисню, що виділяється на поверхні реакції, нижче рівноважного значення, котре сягається уведенням відновника та зв'язуванням кисню. При цьому метод уведення відновника до шихти, або реакційної зони, його фізико-хімічна природа істотно впливають на механізм і кінетику процесу хлорування та його промислове апаратурне оформлення.

*Хлорування брикетованої шихти.* Метод хлорування брикетованої шихти у промисловій практиці було реалізовано для виробництва магнію, титану, переробки цирконових, лопаритових та інших концентратів. Для розробки та становлення теорії процесу важливе значення мали наступні посилання.

У ході термографічних досліджень взаємодії суміші оксиду магнію та деревного вугілля в струмі хлору А.Н. Кетов із співробітниками на кривих нагрівання зафіксували низькотемпературний екзотермічний ефект [6], який обумовлено адсорбцією хлору на поверхні вугілля (рис. 1).

Також, під час вивчення механізму реакції хлорування брикетів з суміші дисперсних двооксиду титану та вуглецевого відновника, кінетичним методом було встановлено наявність швидкого процесу хемосорбції хлору на поверхні сажі [7]. Подальші дослідження залежності кінетики процесу від змінювання складу шихти, площини поверхні та співвідношення компонентів, якості відновника, у тому числі, із залученням фізичних методів дослідження (ЕПР), поглибили уявлення авторів, що реакція хлоруван-

ня починається з адсорбції хлору на поверхні відновника. Адсорбція завершується дисоціацією молекули хлору на більш активні атоми, а лімітуючою стадією процесу хлорування слугує десорбція хлору та перехід його на поверхню часток двооксиду титану.



**Рисунок 1** – Термографічне дослідження системи  $MgO-C-Cl_2$ :

- 1 - простий запис температури;  
2 - диференціальний запис температури [6]

Виходячи з цього, під час приготування брикетів для хлорування шихти у шахтних електродних печах (ШЕП), ставили завданням одержання максимального контакту поверхонь твердих фаз, що сягали шляхом підвищення дисперсності твердих компонентів, їх змішування, використання в'язучого та застосування максимального тиску під час брикетування. Це зумовило створення досить громіздкої багатостадійної апаратурно-технологічної схеми підготовки сировини до хлорування.

Незважаючи на це, досягнутий технічний рівень промислової технології хлорування залишався невисоким, а головне – продуктивність ШЕП не перевищувала 65 т  $TiCl_4$ /добу. Поставивши завдання забезпечити максимальний контакт двооксиду титану та відновника, розробники не врахували екранування у брикеті поверхні часток титанового шлаку відновником і в'язучим, тобто для взаємодії з хлором була доступно лише половина поверхні двооксиду титану, що обмежувало швидкість реакції хлорування. Цьому сприяла і нерівномірність змішування шихти, внаслідок чого, коливання локального вмісту вуглецю у прожарених брикетах сягало 30 % [8].

Аналогічні недоліки були властивими і для технології хлорування брикетованої шихти з магнезиту в ШЕП під час виробництва розплаву хлориду магнезю. Наявність низької продуктивності (до 20 т  $MgCl_2$ /добу), нерівномірного сходу шихти, проскакувань хлору в хлораторі, не-

обхідності зупинки процесу для видалення непрохлорованого залишку свідчать про певну нестабільність технології [9].

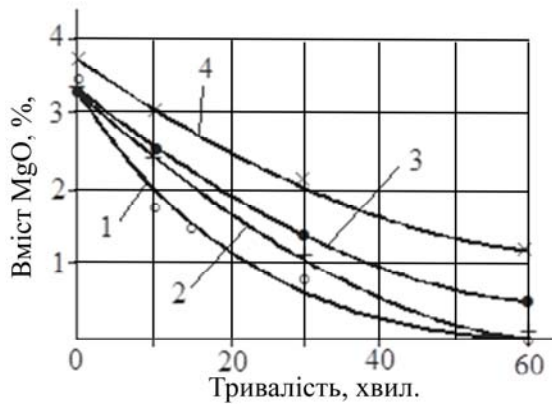
*Хлорування у сольовому розплаві.* Початок експлуатації Верхньокамського родовища природного карналіту сприяв розвитку досліджень і просуванню у хлорній металургії методу хлорування оксидних матеріалів у сольових хлоридних розплавах.

Перехід до хлорування суспензій подрібнених оксидів у розплаві дозволив звільнити поверхню часток оксиду для участі в гетерогенному процесі, що сприяло істотному підвищенню швидкості хлорування. У більшості досліджень відмічали, що процес має дифузійну природу, його швидкість контролюється стадією масоперенесення та підведення розчиненого хлору до поверхні оксиду, а відновник бере участь на другій стадії процесу, за видаленням з розплаву кисню [10]. При цьому, як встановили А.Б. Безукладніков із співробітниками [11], за хлоруванням титанових шлаків у розплавах спостерігається значний каталізуючий вплив хлоридів змінної валентності, у тому числі сполук заліза. Було виміряно коефіцієнти дифузії іонів  $Fe^{3+}$  і доведено, що згідно моделі комплексної структури розплавлених солей, транспорт хлору до поверхні оксидів здійснюється, в основному, не за рахунок розчиненого у розплаві хлору, а за рахунок стоксовського трансляційного дрейфу комплексних угруповань  $[FeCl_4]^-$ , які постачають та вивільнюють активний хлор [12].

Надалі, ця закономірність була підтверджена і під час хлорування танталіто-колумбітового концентрату. У роботі [5] показано, що за вмістом у розплаві 5 % хлориду заліза та здійсненні реакцій хлорування, іоном  $[FeCl_4]^-$  до поверхні  $Nb_2O_5$  і  $Ta_2O_5$  транспортується хлору в дванадцять разів більше, ніж підводиться розчиненого і дифундує хлору. У експериментах з хлоруванням суміші лопаритового та колумбітового концентратів встановлено, що церій, який має змінну валентність, як і залізо, також є активним переносником хлору.

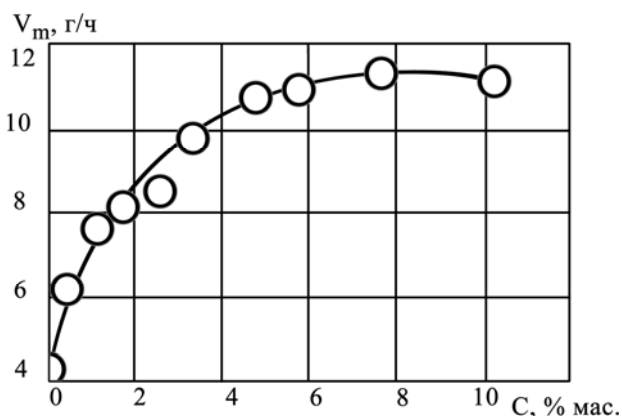
Активність різних видів твердого відновника розглянуто у роботах [13,14] під час зняття кінетичних кривих процесу хлорування  $MgO$  у розплаві карналіту (рис. 2). Показано, що розвиненіша поверхня відновника дозволяє збільшити швидкість процесу хлорування, не змінюючи при цьому механізм та характер його протікання. Хімічна активність твердих вуглецевих відновників під час хлорування  $MgO$  зменшується за рядом: деревне вугілля, кам'яновугільний

кокс, нафтовий кокс, графіт. Проте, деревне вугілля швидко виноситься з об'єму розплаву до піни [14].



**Рисунок 2** – Змінювання вмісту MgO за його хлорванням у розплаві карналіту. Відновники: 1 - деревне вугілля; 2 - кам'яновугільний кокс; 3 - нафтовий кокс; 4 - графіт

Під час розробки технології одержання хлормагнієвих розплавів хлорванням каустичного магnezиту в розплаві  $KCl-NaCl-MgCl_2$  було досліджено вплив на швидкість хлорвання дозування відновника – нафтового коксу (рис. 3) і його дисперсності [15]. Під час збільшення вмісту вуглецю у розплаві від 0,5 до 5 % швидкість хлорвання оксиду має майже лінійне зростання. Її максимум зафіксовано в інтервалі 6...10 % вуглецю, але вже з величини 7,5 % відзначається зниження швидкості. Це, очевидно, обумовлено збільшенням уявної в'язкості системи та дифузійного гальмування транспорту розчинених газових реагентів із зростанням числа часток відновника у розплаві.

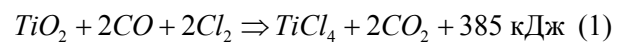


**Рисунок 3** – Залежність швидкості хлорвання оксиду магнію  $V_m$  від вмісту в розплаві нафтового коксу C

Оскільки щільність оксидів у декілька разів перевищує щільність нафтового та пекового коксу, що традиційно використовують як віднов-

ник, для сольових хлораторів характерним є розшарування твердих компонентів шихти за висотою розплаву. Зазвичай, легший відновник концентрується у верхній зоні хлоратора, а концентрат або шлак – у нижній. Тому, за умов експериментів і максимальній дисперсності відновника швидкість хлорвання була невеликою, її значення збільшувалося та сягало максимуму для фракції нафтового коксу 0,08...0,1 мм, а за подальшим зростанням розміру зерна, внаслідок зменшення його поверхні, швидкість хлорвання знижувалася.

*Використання газоподібного відновника.* Можливість здійснення процесу хлорвання з використанням газоподібного відновника періодично акцентували дослідники і виробничники. За аналізом роботи титанових хлораторів шахтного типу під час хлорвання сухих шихт було встановлено, що розбавлення анодного хлорного газу повітрям дозволяє інтенсифікувати процеси масо- та теплообміну в реакційній зоні хлоратора, внаслідок розвитку процесу створення у зоні насадки оксиду вуглецю та здійснення наступного більш екзотермічного процесу хлорвання рутилу за його присутності [16]:



У дослідженні [17] було показано, що реакція хлорвання  $TiO_2$  в еквімолярному розплаві  $KCl-NaCl$  протікає у зовнішньо дифузійній області та її швидкість залежить від поверхні  $TiO_2$ , концентрацій  $Cl_2$  і  $CO$  в газовій фазі, температури й інтенсивності перемішування розплаву.

Процес хлорвання суспензії  $MgO$  в розплаві  $MgCl_2$  газовою сумішшю хлору, оксиду вуглецю й азоту досліджували у роботі [18]. Експерименти виконували у реакторі діаметром 0,16 м і температурному інтервалі 740...910 °C за вмістом у розплаві 2,32...5,26 %  $MgO$  (мас. долі). Було встановлено, що швидкість хлорвання визначається підведенням реакційних газів, а її максимум спостерігали за співвідношенням реакційних газів  $CO/Cl_2 = 1,2...1,3$ . Одержаний розплав хлориду магнію характеризувався відносно невисоким вмістом домішок, але масовий вміст вологи сягав 0,63...1,07 %.

Більш глибокі та масштабні дослідження щодо розробки процесу хлорвання з використанням оксиду вуглецю як відновника здійснювали в Інституті титану. Дослідження механізму та кінетики процесу хлорвання, що виконано на основі розробленого «методу розділених реагентів» [19] показали, що попередня стадія газифікації твердого відновника дозволяє істотно підвищити швидкість хлорвання оксиду маг-

нію. За лабораторних масштабів досліджували механізм взаємодії природного магнезиту з газовою сумішшю хлору й оксиду вуглецю, вивчали закономірності масоперенесення у системах і встановили дифузійну природу процесу хлорування. Теоретично, з використанням рівнянь законів Генрі та Фіка, а також експериментальним шляхом, визначено умови рівного доставляння газових реагентів до поверхні хлорованого магнезиту, які забезпечують повне засвоєння хлору в процесі [20].

Розроблену технологію випробували на пілотній установці для хлорування роздрібненого природного магнезиту в хлораторі шахтного типу із внутрішнім діаметром шахти 0,3 м [21]. За співвідношенням  $P_{CO}/P_{Cl_2} = 2,3$  у реакційних газах досягнуто практично повне засвоєння хлору, високу швидкість процесу та питому продуктивність 6,5...7,0 т  $MgCl_2/(m^2 \cdot \text{добу})$ , що втричі перевищує досягнуту раніше продуктивність ШЕП. Розплав хлориду магнію, що одержано, за вмістом головних домішок повністю задовольняє вимогам електролітичного переділу для всіх типів електролізерів, що експлуатують сьогодні у країнах СНД, а також потокової лінії електролізерів. Після додаткового очищення розплаву його якість може бути підвищеною до рівня вимог біполярних електролізерів.

Пропонована технологія передбачає цілий ряд технологічних принципів організації, що істотно підвищують її техніко-економічний рівень:

– переробка кускових (роздрібнених) матеріалів спрощує апаратну схему підготовки сировини, не потребує попереднього випалення, подрібнення та змішування оксиду і відновника; як наслідок, знижується капіталоємність техно-

логії, зменшується потреба у виробничих площах;

– сягається практично повне заповнення об'єму апарату хлорованим матеріалом (у сольовому хлораторі доля хлорованого оксиду – 5...10 %); у апараті для нової технології послідовно здійснюються сушіння, випалення та хлорування, що дозволяє максимально використовувати теплоту екзотермічного процесу хлорування, скоротити теплові втрати та енергоспоживання процесу;

– виключається надходження до хлоратора домішок, що містяться у відновнику (відновник поступає до газогенератора), що дозволяє поліпшити якість одержаного хлориду;

– для одержання легколетких хлоридів металів стає можливою організація процесу хлорування у псевдозрідженому шарі, що істотно підвищує продуктивність та економічність технології.

*Висновки.* Розглянуто технологічні аспекти впливу відновника на здійснення процесів хлорування під час одержання хлоридів кольорових металів. Показано переваги, які досягають за попередньої газифікації та переходом на використання газоподібного відновника в промислових процесах – економія капітальних витрат, скорочення виробничих площин, підвищення продуктивності апаратів, скорочення витрати сировини та матеріалів, поліпшення якості хлоридних продуктів, що одержують, скорочення енергоспоживання.

Ці чинники дозволяють рекомендувати випробування технології хлорування з використанням газофазного відновника для широкого використання й інтенсифікації традиційних процесів одержання хлоридів металів.

### Бібліографічний список

1. **Піс, І.** Chlorination of nickel ore by gaseous chlorine in the presence of active additives [Text] / I. Plić, K. P. Cerović, S. Srećko, Ž. J. Kamberovic // Journal of Mining and Metallurgy, Section B:Metallurgy. – 2003. – No 1. – P. 98-105. – Bibliogr.: 104-105.
2. **Bohe, A. E.** Chlorination process applied to zirconium recovery from Zircaloy shavings [Text] / A. E. Bohe, J. J. Gamboa, D. M. Pasquevich // Materials Science and Technology. – 1997. – Vol. 13, No 10. – P. 865-871. – Bibliogr.: p. 870-871.
3. **Дейнека, С. С.** Хлоридная переработка вторичного сырья вольфрама [Текст] / С. С. Дейнека, Г. Н. Звиаддзе // Цветные металлы. – 1984. – № 9. – С. 65-68. – Библиогр.: с. 68.
4. **Батаев, Я. С.** Хлорирование диоксида гафния газообразным хлором в присутствии углерода [Текст] / Я. С. Батаев, Ю. П. Зайков, Ю. А. Лохмотко и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 33-40. – Библиогр.: с. 39-40.
5. **Петухов, М. А.** Исследование процесса хлорирования танталито-колумбитового концентрата [Текст] / М. А. Петухов, Н. Н. Ракова, А. В. Чуб // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 3. – С. 36-45. – Библиогр.: с. 44-45.
6. **Кетов, А. Н.** О роли углерода при хлорировании окиси магния [Текст] / А. Н. Кетов, В. В. Печковский, Л. П. Костин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1964. – № 2. – С. 94-98. – Библиогр.: с. 98.

7. **Вакс, С. А.** О механизме реакции хлорирования порошкообразной двуокиси титана, сбрикетированной с углем [Текст] / С. А. Вакс, Г. В. Серяков, Е. П. Страшун и др. // Научные труды Гиредмета. – 1974. – № 58. – С. 3-12. – Библиогр.: с. 11-12.
8. **Усовершенствование технологии и аппаратуры по получению четыреххлористого титана из шлака в шахтных печах:** Отчет по теме 58/4 /ВАМИ, БФ ВАМИ. Руководители Галицкий Н.В., Резников И.Л., Безукладников А.Б. Ленинград-Березники, 1960. – 87 с. с прил.
9. **Иванов, А. И.** Производство магния [Текст] / А. И. Иванов, М. Б. Ляндрес, О. В. Прокофьев. – М. : Металлургия, 1979. – 376 с. – Библиогр.: с. 374. – 1870 экз.
10. **Титан :** свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунко, Н. В. Галицкий и др. ; под ред. В. А. Гарматы. – М. : Металлургия, 1983. – 558 с. – Библиогр.: с. 534-554. – 3000 экз.
11. **Безукладников, А. Б.** Механизм и кинетика хлорирования двуокиси титана в расплавленных солях в присутствии хлоридов железа [Текст] / А. Б. Безукладников // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40, № 2. – С. 291-296. – Библиогр.: с. 296.
12. **Безукладников, А. Б.** Коэффициенты диффузии иона трехвалентного железа в расплавах хлористых солей [Текст] / А. Б. Безукладников, В. А. Безворитный // Известия АН СССР. Металлы. – 1971. – № 1. – С. 64-69. – Библиогр.: с. 69.
13. **Савинкова, Е. И.** Зависимость скорости хлорирования суспензии окиси магния в хлоридном расплаве от природы восстановителя и его дозировки [Текст] / Е. И. Савинкова, Л. А. Боровских, Я. Е. Вильнянский // Труды УПИ. – 1959. – № 94. – С. 48-52. – Библиогр.: с. 52.
14. **Вильнянский, Я. Е.** О скорости хлорирования окиси магния в хлоридном расплаве [Текст] / Я. Е. Вильнянский, Е. И. Савинкова, Л.А. Боровских и др. // Труды УПИ. – 1960. – № 96. – С. 74-81. – Библиогр.: с. 80-81.
15. **Лупинос, С. М.** Разработка технологии получения хлормagneзиевых расплавов из природного карбоната магния [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, А. Н. Петрунко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 4 (262). – С. 98-102. – Библиогр.: с. 102.
16. **Галицкий, Н. В.** Влияние концентрации хлора на хлорирование титанового сырья [Текст] / Н. В. Галицкий, М. К. Байбеков // Цветные металлы. – 1971. – № 5. – С. 53-55. – Библиогр.: с. 55.
17. **Зезянов, С. П.** Хлорирование двуокиси титана в присутствии окиси углерода в расплаве хлористых солей [Текст] / С.П. Зезянов, В. А. Ильичев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1966. – № 5. – С. 65-69. – Библиогр.: с. 69.
18. **Kennedy, M.** Chlorination of Magnesium Carbonate in a Stirred Tank Reactor [Text] / M. Kennedy, R. Harris // Canadian Metallurgical Quarterly. – 2000. – Vol. 39, No 3. – P. 269-280. – Bibliog.: p. 279-280.
19. **Лупинос, С. М.** Застосування методу розділених реагентів для дослідження гетерогенних процесів у металургії [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, І. Ф. Червоний та ін. // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2015. – Вип.. 1(33) – С. 63-67. – Библиогр.: с. 67.
20. **Прутцков, Д. В.** Закономерности механизма взаимодействия магнетита со смесью хлора и оксида углерода и массоперенос в рассматриваемой системе [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Ю. М. Рябухин // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 3-4 (76-77). – С. 110-116. – Библиогр.: с. 115-116.
21. **Прутцков, Д. В.** Исследование процесса хлорирования магнетита смесью хлора и оксида углерода на пилотной установке [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Н. П. Криворучко // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 33-43. – Библиогр.: с. 42-43.

Стаття надійшла до редакції 29.12.2015 р.  
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>