

УДК 541.123+541.127

С.М. Лупінос⁽¹⁾, наук. співр., к.т.н.Д.В. Прутцьков⁽²⁾, професор, д.т.н.І.Ф. Червоний⁽²⁾, професор, д.т.н.О.Г. Кириченко⁽²⁾, доцент, к.т.н.Д.О. Листопад⁽³⁾, ген. директор, к.т.н.

ПРО ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ РОЗДІЛЕНИХ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ У МЕТАЛУРГІЇ

⁽¹⁾ ДП «Державний науково-дослідний і проектний Інститут титану», м. Запоріжжя,⁽²⁾ Запорізька державна інженерна академія,⁽³⁾ ТОВ «ТД ОТТОМ», м. Харків

Для експрес-дослідження механізму та кінетики гетерогенних процесів, що включають взаємодію двох і більше твердих реагентів, розроблено метод розділених реагентів. З використанням даного методу досліджено та вдосконалено процес хлорування магнезиту, а також вивчено процес науглецювання залізооксидних реагентів та одержання металовуглецевих композицій.

Ключові слова: гетерогенний процес, механізм і кінетика, реактор, реагент, магнезит, оксид заліза, швидкість процесу

Для экспресс-исследования механизма и кинетики гетерогенных процессов, включающих взаимодействие двух и более твердых реагентов, разработан метод разделенных реагентов. С использованием данного метода исследован и усовершенствован процесс хлорирования магнезита, а также изучен процесс науглероживания железоксидных реагентов и получения металлоуглеродных композиций.

Ключевые слова: гетерогенный процесс, механизм и кинетика, реактор, реагент, магнезит, оксид железа, скорость процесса

For express-research of mechanism and kinetics of heterogeneous processes including the interaction of two and more solid reagent the method of the separated reagents has been worked out. With use of this method a process of chlorinating for magnesite there have been investigated and improved and also the process of carburization of iron oxide reagents and metal-carbon compositions has been studied.

Keywords: heterogeneous process, mechanism and kinetics, reactor, reagent, magnesite, iron oxide, speed of process

Вступ. Під час виконання технологічних робіт у кольоровій та чорній металургії досягнення оптимальної організації технологічних процесів і максимальної економічної ефективності виробництва можливо тільки на основі використання встановленого механізму гетерогенних хімічних перетворень, які відбуваються у технологічній системі. Коли у зоні реакції одночасно є присутніми та взаємодіють три...чотири та більше реагентів (твердих, рідких, газоподібних), для оптимальної організації процесу необхідно встановити механізм і послідовність фізико-хімічних перетворень. На підставі цього можна визначити швидкість протікання бінарних реакцій, вивчити їх кінетику, виділити найбільш швидкі стадії процесу та повільні стадії, які лімітують процес, а також організувати їх течію й апаратурне оформлення таким чином, що будуть досягнутими як максимальна швидкість сумарного гетерогенного процесу, так і максимальна продуктивність технологічного апарату.

До подібних гетерогенних процесів відносяться процеси хлорування мінеральної сировини та концентратів рідкісних металів, процеси відновного плавлення, окислювального випалювання, вилугування, гетерогенного каталізу, процеси доменного виробництва чавуну, конвертерного і мартенівського виробництва сталі й інші.

Аналіз придатності відомих методів дослідження. Методи вивчення кінетики хімічних реакцій відрізняються глибиною математичного опрацювання, проте їх застосовують, в основному, для опису бінарних реакцій. Так, відомий метод послідовних реакцій [1] застосовують для вивчення перетворення реагенту A на продукт P через проміжний продукт B : $A \Rightarrow B \Rightarrow P$. Проте зазначений метод не може бути використаним для дослідження складних багатокомпонентних систем (шихт), де мають відбуватися одночасно декілька процесів, у тому числі у різних напрямках.

Інші відомі методи, що засновано на фіксації швидкості просування реакційної поверхні розділу фаз [2] чи на побудові морфологічних моделей утворення та зростання зародків [3], також є більш

застосовними для побудови теоретичних моделей, ніж для експериментального вивчення багатоконпонентних шихт.

Експериментальні дослідження кінетики процесів на основі використання методів однофакторного, дробового факторного та повного факторного аналізу [4] набули широкого поширення, проте на підставі одержаних результатів можна робити лише непрямі (гіпотетичні) висновки щодо механізму процесу в реакційній системі, послідовності окремих стадій, швидкості відбування тієї або іншої стадії.

Обґрунтування вимог до нового практичного методу дослідження. Під час дослідження процесів одержання хлормagneзитої сировини для електролітичного виробництва магнезиту [5] було поставлено задачу розробки методу, який дозволяє шляхом організації мінімальної кількості експериментів одержувати відомості щодо механізму та швидкості хімічних перетворень, які відбуваються, у багатоконпонентних системах (шихтах) і дає можливість на цій основі реалізувати максимально ефективну технологію.

Зазвичай під час досліджень швидкості гетерогенних процесів, що включають взаємодію двох і більше твердих, а також рідких або газоподібних реагентів, завантаження твердих реагентів до реактора здійснюють у перемішаному або брикетованому стані.

Сутність розробленого способу [6] полягає у тому, що перед початком дослідження тверді реагенти (два або більш) розміщують у роздільних реакторах, або в одному реакторі, але окремо (пошарово) за допомогою проникних перегородок. Рідкі або газоподібні реагенти в суміші або по черзі подають у реактор (чи в послідовність декількох реакторів) та здійснюють послідовну взаємодію спочатку з одним твердим реагентом, а потім з іншим і так далі. Під час виконання експерименту в об'ємі одного реактора забезпечується контакт усіх реагентів, не унеможливується протікання зворотних реакцій. У кожному експерименті після закінчення заданої його тривалості відбирають пробу одержаного продукту та після її аналізу розраховують швидкість процесу взаємодії за виходом кінцевого продукту. Змінюючи у наступному експерименті послідовність розташування твердих реагентів, змінюють періодичність протікаючих стадій процесу та, тим самим, його сумарну швидкість. У ході дослідження подавання рідких або газоподібних реагентів можна здійснювати одночасно за різних співвідношень або по черзі, у тому числі можливим є введення проміжних продуктів або інших реагентів, що не беруть участь у початковому процесі.

На підставі низки експериментів з різним порядком розташування твердих реагентів або із змінюванням складу рідких (газоподібних) реагентів

можна зробити висновки про механізм процесу, швидкість його окремих стадій та оптимальне технологічне оформлення.

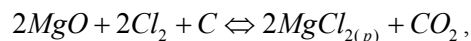
Приклад використання розробленого методу. Метод практично використовують для удосконалення технології одержання хлориду магнезиту з магнезиту в шахтних електропечах таким чином.

Раніше існуючий промисловий процес хлорування магнезиту в шахтних електропечах передбачав використання у складі шихти твердих реагентів: каустичного магнезиту (оксиду магнезиту) та відновника (пекового або нафтового коксу). Процес підготовки шихти включав стадії дроблення реагентів, їх помелу, змішування компонентів, брикетування, сушіння та випалення брикетів, і лише потім здійснювали процес їх хлорування в шахтних електропечах газоподібними реагентами (хлороповітряною сумішшю) [7].

Було прийнято вважати, що основу процесу хлорування брикетів складає гетерогенний процес взаємодії оксиду магнезиту з хлором у присутності твердого відновника, який описують реакціями:



$$\Delta H = -128,3 \text{ кДж/моль}; \quad (1)$$

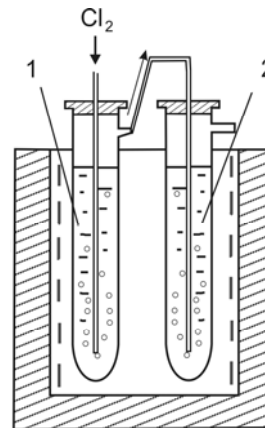


$$\Delta H = -394,7 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Наведені рівняння реакцій характеризують сумарний процес, який реально відбувається через декілька послідовних стадій.

Для тоншого дослідження закономірностей механізму та кінетики процесу хлорування було виконано дослідження на основі розробленого «методу розділених реагентів».

У першій серії експериментів здійснювали дослідження щодо хлорування з розподіленням відновника й оксиду магнезиту та розміщенням їх в окремих реакційних посудинах (рис. 1).



Рисунк 1 – Схема експерименту з розподіленням оксиду магнезиту та відновника в окремих реакційних посудинах

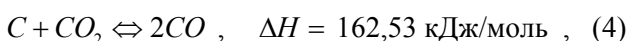
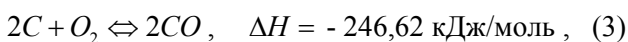
До кварцового реактора 1 діаметром 40,0 мм, що встановлено у шахтній електропечі, в хлорид-

ний розплав завантажували наважку нафтового коксу, а в аналогічний реактор 2 – наважку магнезиту. Хлор подавали до реактора 1, а газу, що виходить з реактора, подавали в розплав реактора 2 на хлорування оксиду магнію. Розплав готували з хлоридів калію та натрію марки хімічної чистоти, а хлорид магнію – шляхом переплавлення конденсатного хлориду магнію. Сумарна маса розплаву складала 160,0 г, початковий вміст $MgCl_2$ в розплаві – 10 %, масове співвідношення $KCl : NaCl = 5:1$. Температуру розплаву підтримували на рівні 800 °С. Маса завантажуваної наважки каустичного магнезиту Саткинського родовища (мас. доля, %: $MgO - 96,5$) складала 20,0 г, нафтового коксу марки КЗ-0 (ГОСТ 22898-78) – 10,0 г. У досліді використовували магнезит фракції 0,10...0,16 мм і нафтовий кокс фракції 0,071...0,10 мм.

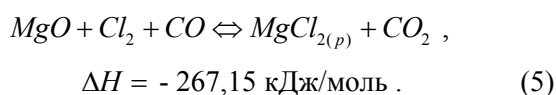
Використовували рідкий хлор за ГОСТ 6718-86, кисень – з балонів за ГОСТ 5583-78, двооксид вуглецю – за ГОСТ 8050-85. Дозування та контроль витрати газів здійснювали реометричним методом. Тривалість досліді складала 30 хвилин. Швидкість хлорування визначали розрахунковим шляхом за змінюванням вмісту $MgCl_2$ у розплаві, вимірювання вмісту $MgCl_2$ виконували трилонометричним методом.

У першому досліді хлорування здійснювали під час подавання до реактора 1 хлору, витрата якого складала 20 $dm^3/год$. При цьому в реакторі 2 швидкість хлорування складала $2,3 \pm 0,3$ г $MgO/год$. В другому досліді до хлору було додано кисень в об'ємі 10 $dm^3/год$, що спричинило збільшення швидкості хлорування в реакторі 2 до $5,4 \pm 0,5$ г $MgO/год$. В третьому досліді до хлору було додано двооксид вуглецю (10 $dm^3/год$), що призвело у реакторі 2 до зростання швидкості хлорування до $7,4 \pm 0,6$ г $MgO/год$.

Помітну швидкість хлорування у першому досліді було досягнуто, очевидно, за рахунок піролізу нафтового коксу й участі у процесі хлорування легких компонентів, масова доля яких у нафтовому коксі досягала 6,5 %. Зростання швидкості процесу хлорування під час розбавлення хлору киснем або двооксидом вуглецю, очевидно свідчить про газифікацію твердого відновника в реакторі 1 за реакціями:



та про подальше протікання процесу хлорування у реакторі 2 з використанням як акцептора кисню оксиду вуглецю за реакцією



Одержані результати, проте, не дають однозначної відповіді, яка стадія процесу хлорування, під час одночасного уведення твердого відновника та оксиду магнію в шахтній електропечі, є первинною, та яка стадія лімітує процес.

Другу серію експериментів виконували у кварцовому реакторі діаметром 45,0 мм, встановленому в шахтній електропечі, до нижньої частини якого у ході процесу кварцовою трубкою діаметром 5,0 мм подавали газові реагенти (рис. 2).

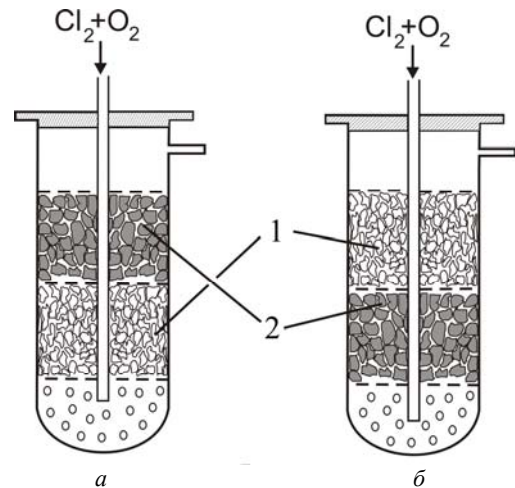
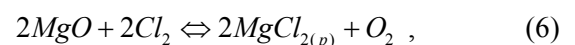


Рисунок 2 – Схема експерименту з розподіленням оксиду магнію та відновника в одній реакційній посудині: 1 - магнезит; 2 - деревне вугілля

Спочатку до реактора окремо завантажували випалений магнезит і відновник (деревне вугілля) фракції 2...7 мм, які в реакторі були розділені проникними перегородками з фторфлогопіту. Маса наважки магнезиту дорівнювала 20,0 г, маса наважки відновника – 11,6 г. Після наплавлення у реакторі хлоридного розплаву ($KCl : NaCl = 5:1$) масою 120,0 г, температуру в реакторі підвищували до 800 °С і починали подавання газоподібних реагентів. Витрату хлоруючого газу підтримували на рівні 30 $dm^3/год$ за співвідношенням $Cl_2 : O_2 = 2:1$, тривалість експерименту складала 30 хвилин. Потім відбирали пробу прохлорованого розплаву, аналізували на вміст $MgCl_2$ і розрахунковим шляхом визначали швидкість процесу хлорування.

Для визначення швидкості процесу під час варіювання послідовності його стадій виконано два експерименти. У першому експерименті (рис. 2,а) хлоруючий газ спочатку проходив через шар магнезиту, де протікала реакція хлорування



а потім через шар вугілля, де відбувалося відновлення кисню, що виділяється за реакції (3). Швидкість хлорування при цьому складала $1,8 \pm 0,3$ г $MgO/год$.

У другому експерименті (рис. 2,б) порядок розташування твердих реагентів змінювали. Хлорую-

чий газ спочатку проходив через шар вугілля, де відбувалася газифікація відновника за реакції (3), а в шарі магнезиту здійснювався процес хлорування MgO з використанням як акцептора кисню оксиду вуглецю за реакції (6). Швидкість хлорування при цьому збільшилася до $4,8 \pm 0,5$ г MgO /год.

На підставі результатів виконаних експериментів зроблено висновок, що максимальні швидкості процесу хлорування та вихід кінцевого продукту (двохлориду магнію) можуть бути досягнуті під час первинного здійснення у реакторі стадії газифікації відновника. Тому для оптимальної організації технології, враховуючи низьку змочуваність вуглецю хлоридними розплавами [8], газифікацію твердого відновника було виділено в окрему попередню технологічну стадію та виконано в окремому апараті [9].

Подальший розвиток і застосування методу. Метод розділених реагентів є універсальним і досить простим, а також ефективним методом і може бути рекомендованим для дослідження процесів взаємодії, що відбуваються в найрізноманітніших гетерогенних системах.

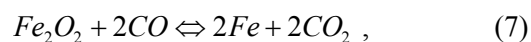
Так, для дослідження процесу вуглецювання залізооксидних реагентів та одержання металовуглецевих композицій використовували даний метод. Металовуглецеві композиції, які одержували у процесі термокаталітичного розпаду вуглецьвмісних газів, зокрема, монооксиду вуглецю, на катализаторах з групи заліза, мають інтерес як вуглецьвмісна сировина для ряду областей техніки. Цьому сприяє надзвичайна морфологія матеріалу, наявність тісного зв'язку між металом, що тонкодиспергованим, і вуглецем, а також можливість варіювання у широкому інтервалі співвідношення вуглецевої та металеві складових [10].

Дослідження виконували з використанням схеми, що подано на рис. 2, із розділенням оксиду заліза 1 та відновника 2, де замість суміші Cl_2+O_2 застосовували суміш $CO+CO_2$.

Спочатку до реактора окремо завантажували наважки двооксиду заліза Fe_2O_3 масою 30,0 г та відновника (деревного вугілля) фракції 2...7 мм масою 15,8 г, які в реакторі були розділені проникними перегородками з фторфлогопіту. Температуру в реакторі підвищували до 950 °С і здійснювали подавання газоподібних реагентів ($CO+CO_2$). Витрату суміші газів підтримували 35 dm^3 /год. за співвідношенням $CO : CO_2 = 3:2$, тривалість експери-

менту складала 60 хвилин. Потім відбирали пробу навуглецьованого продукту, аналізували на вміст вуглецю та розрахунковим шляхом визначали швидкість процесу вуглецювання.

Для визначення швидкості процесу під час варіювання послідовності його стадій виконували два експерименти. У першому експерименті вуглецьвмісну газову суміш спочатку подавали через шар двооксиду заліза, де відбувалася звичайна реакція відновлення



а потім через шар вугілля, де протікала реакція Белла-Будуара (4). Швидкість процесу при цьому складала $2,6 \pm 0,3$ г вуглецю/год.

У другому експерименті реакційний газ спочатку подавали через шар вугілля, де відбувалася газифікація відновника за реакції (3), а в шарі оксиду вуглецю здійснювали процес вуглецювання Fe_2O_3 . Швидкість вуглецювання при цьому збільшилася до $7,8 \pm 0,5$ г вуглецю/год.

За результатами експериментів встановлено, що максимальної швидкості процесу вуглецювання заліза та вихід металовуглецевої композиції сягають за первинним здійсненням у реакторі стадії газифікації відновника.

Висновки. В результаті використання «методу розділених реагентів» шляхом виконання мінімальної кількості експериментів одержано дані про механізм процесу хлорування та швидкості його окремих стадій. На їх основі виконано оптимальну організацію технології й істотно спрощено апаратурно-технологічну схему підготовки твердих реагентів до процесу хлорування: усунуто всі підготовчі технологічні операції, окрім дроблення (скорочено сім переділів). Питома об'ємна швидкість процесу хлорування на пілотній установці збільшена у три рази порівняно із значенням, що досягнуто у шахтних електропечах. Під час переходу до промислової реалізації процесу це дозволяє збільшити продуктивність реактора (хлоратора) тих же розмірів у три рази, істотно скоротити капітальні витрати та знизити собівартість одержаного хлориду магнію та магнію, що з нього виробляють.

Метод також успішно використовували для визначення умов досягнення максимальної швидкості процесу вуглецювання залізооксидних реагентів під час одержання металовуглецевих композицій.

Бібліографічний список

1. Шмид, Р. Неформальная кинетика [Текст] / Р. Шмид, В. Н. Сапунов ; пер. с англ. под ред. И. П. Белецкой. – М. : Мир, 1985. – 264 с. – Библиогр.: с. 247-251. – 2800 экз.
2. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций [Текст] / Б. Дельмон ; пер. с франц. под ред. В. В. Болдырева. – М. : Мир, 1972. – 556 с. – Библиография в конце каждой главы. – 1500 экз.
3. Баре, П. Кинетика гетерогенных процессов [Текст] / П. Баре ; пер. с франц. ; под ред. В. В. Болдырева. – М. : Мир, 1976. – 400 с. – Библиография в конце каждой главы. – 1500 экз.

4. **Адлер, Ю. П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Наука, 1976. – 279 с. – Библиогр.: с. 277-279. – 28000 экз.
5. **Лупинос, С. М.** Исследование процессов хлорирования оксидного магниевого сырья с использованием твердого восстановителя [Текст] / С. М. Лупинос // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2011. – № 2. – С. 75-79. – Библиогр.: с.79.
6. **Пат. України № 64171 на корисну модель: МПК5 В 01J8/00.** Спосіб дослідження механізму і швидкості гетерогенних процесів [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, М. В. Хазнаферов; патентовласник ДП «Державний науково-дослідний і проектний Інститут титану». – № u201106090; заявл. 16.05.2011; опубл. 25.10.2011. Бюл. № 20.
7. **Стрелец, Х. Л.** Электролитическое получение магния [Текст] / Х. Л. Стрелец. – М. : *Металлургия*, 1972. – 336 с. – Библиогр.: с. 330-336. – 1600 экз.
8. **Степанов, В. П.** Межфазные явления в ионных солевых расплавах [Текст] / В. П. Степанов. – Екатеринбург : УИФ Наука, 1993. – 294 с. – Библиография в конце каждой главы. – 600 экз. – ISBN 5-7691-0388-4.
9. **Прутцков, Д. В.** Интенсификация процесса хлорирования магнезита в ШЭПах с использованием газообразного восстановителя [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, А. Н. Петрунько // *Цветные металлы* – 2010 : материалы II междунар. конгресса, (2-4 сент. 2010 г., Красноярск, Россия), Красноярск. – С. 279-286. – Библиогр.: с.286.
10. **Колесник, Н. Ф.** Термокаталитический распад монооксида углерода [Текст] : монография / Н. Ф. Колесник, С. С. Кудиевский, А. Г. Кириченко, О. В. Прилуцкий. – Запорожье : Изд-во ЗГИА, 2006. – 363 с. – Библиогр.: с 336-363. – 300 экз. – ISBN 966-7101-76-2.

Стаття надійшла до редакції 18.05.2015 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков

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