

УДК 669.721.05

С.М. Лупінос ⁽¹⁾, к.т.н.

Д.В. Прутцков ⁽²⁾, директор, д.т.н.

Т.М. Нестеренко ⁽³⁾, доцент, к.т.н.

Ю.В. Куріс ⁽³⁾, професор, д.т.н.

Р.І. Беспалов ⁽³⁾, доцент, к.т.н.

Р.М. Воляр ⁽³⁾, доцент, к.т.н.

О.Р. Бережна ⁽³⁾, доцент, к.т.н.

ПРО ВПЛИВ КІНЕТИЧНИХ ФАКТОРІВ НА ВИБІР ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ ХЛОРУВАННЯ МАГНЕЗИТУ

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

⁽²⁾ ТОВ «Технохім», м. Запоріжжя,

⁽³⁾ Запорізька державна інженерна академія

Исследовано влияние состава хлоридного расплава на скорость хлорирования каустического магнезита смесью хлора и оксида углерода. Установлена ведущая роль совместной диффузии газовых реагентов на кинетику процесса. Рассмотрено влияние кинетических и технологических факторов на расчетную производительность хлоратора.

Ключевые слова: хлор, оксид углерода, хлорирование, магнезит, оксид магния, хлорид магния, расплав.

Досліджено вплив складу хлоридного розплаву на швидкість хлорування каустичного магнезиту сумішшю хлору та оксиду вуглецю. Встановлено ведучу роль сумісної дифузії газових реагентів на кінетику процесу. Розглянуто вплив кінетичних та технологічних факторів на розрахункову продуктивність хлоратора.

Ключові слова: хлор, оксид вуглецю, хлорування, магнезит, оксид магнію, хлорид магнію, розплав

The influence of chloride melt composition on the rate of caustic magnesite chlorination with the mixture of chlorine and carbon oxide was studied. The key role of reagents combined diffusion in the process kinetics was established. The influence of kinetic and technological factors on the performance of the design capacity chlorinator considered.

Key words: chlorine, carbon monoxide, chlorination, magnesite, magnesium oxide, magnesium chloride, melt

Вступ. Як сировину для електролітичного одержання магнію в Україні, в основному, використовували карналіт. Технологічні труднощі, що виникли в останнє десятиліття під час добування природного карналіту та бішофіту, спричинили скорочення обсягів його здобичі. Це посилює інтерес до способів одержання хлормagneзних розплавів з оксидної магнієвої сировини, зокрема магнезиту (природного карбонату магнію), який має багаті розвідані в Україні родовища [1].

Аналіз досягнень і мета роботи. Раніше, під час дослідження механізму процесу хлорування магнезиту з використанням твердого відновника і швидкості складових його бінарних реакцій, було встановлено, що виділення реакції газифікації твердого відновника у попередню окрему стадію може сприяти підвищенню швидкості процесу хлорування, зниженню витрати вуглецю та хлору, поліпшенню якості одержуваного

хлоридного розплаву, а також стабілізації технології процесу хлорування [2].

Виконані дослідження процесу взаємодії дробленого карбонату магнію з газовою сумішшю хлору й оксиду вуглецю підтвердили ці припущення [3,4]. Здійснення процесу в реакторі шахтного типу на пілотній установці дозволило шляхом газифікації відновника інтенсифікувати процес хлорування та підвищити його питому швидкість у три рази за суттєвого спрощення апаратурного оформлення технології [5].

Іншим можливим технологічним вирішенням, що має свої переваги, є реалізація процесу у сольовому хлораторі. Процеси хлорування оксидів у сольових розплавах достатньо вивчені і промислово освоєні [6-8], у тому числі для одержання хлормagneзної сировини. Тому для порівняльної оцінки технологічності й ефективності промислових схем одержання хлормagneзних розплавів з магнезиту практичний інтерес уявляє дослідження кінетичних залежностей процесу хлорування у хлоридних розплавах певного складу.

Методика експерименту і матеріали. Схема експериментальної установки приведена на рис. 1. Процес хлорування здійснювали в кварцевому реакторі діаметром 45 мм і висотою 340 мм, встановленому в шахтну електропіч, де в струмі хлориду водню наплавлили хлоридний розплав. Компоненти розплаву заздалегідь готували шляхом переплавки хлоридів калію та натрію марки х.ч. і конденсатного хлориду магнію

титанового виробництва. Сумарна маса розплаву складала 160 г, співвідношення $KCl : NaCl = 5:1$. Після досягнення розплавом температури $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в нього завантажували наважку магнезиту масою 20,0 г і починали подачу реакційних газів ($Cl_2 + CO$). У досліджах використовували подрібнений каустичний магnezит Саткинського родовища (мас. частка, %: $MgO - 96,5$) фракції 0,071...0,10 мм.

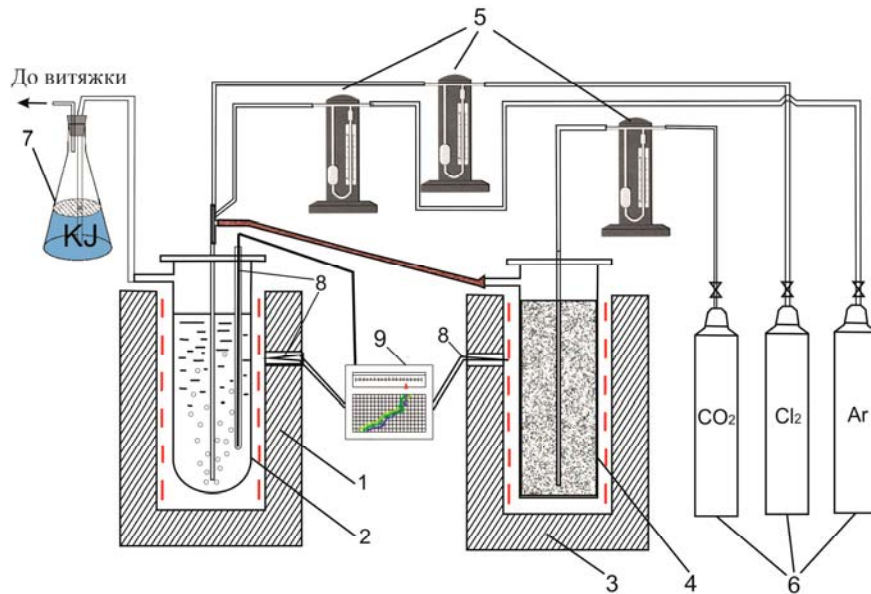


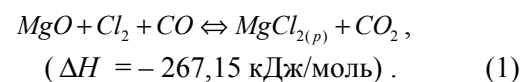
Рисунок 1 – Схема експериментальної установки

1, 3 - шахтна електропіч; 2 - кварцевий реактор хлорування; 4 - газогенератор; 5 - реометр; 6 - газовий балон; 7 - посудина поглинання; 8 - термопара; 9 - потенціометр КСП-4

Оксид вуглецю одержували в газогенераторі шляхом взаємодії діоксиду вуглецю з деревним вугіллям за температури $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Використовували рідкий хлор (ГОСТ 6718-86), діоксид вуглецю (ГОСТ 8050-85). Дозування і контроль витрати газів здійснювали реометричним методом. Сумарна витрата реакційних газів складала $40\text{ дм}^3/\text{год.}$, об'ємне співвідношення $CO : Cl_2$ в ході експериментів змінювали в інтервалі 1,0...3,5. Ступінь використання хлору розраховували за змінюванням його вмісту в газах, що відходять з реактора. Його виміри виконували об'ємним методом після поглинання хлору розчином KJ в посудині поглинання. Швидкість хлорування визначали розрахунковим шляхом щодо змінювання вмісту $MgCl_2$ у розплаві, який фіксували трилометричним методом після відбору проб.

Для дослідження кінетичних закономірностей процеси хлорування здійснювали за температури $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ і заданого газового навантаження, а для визначення впливу складу розплаву виконували декілька серій експериментів, де початковий вміст $MgCl_2$ в розплаві складав 10, 50 і 100 %.

Експериментальні дослідження й обговорення результатів. Під час вивчення механізму реакції встановлено, що процесу взаємодії магнезиту з хлоруючою сумішшю передують стадія його дисоціації [4], а активна нерівноважна форма оксиду магнію, що утворюється, інтенсивно взаємодіє з хлором з використанням, як акцептора кисню, оксиду вуглецю за реакцією



Головними чинниками, що визначають швидкість процесу хлорування в експериментах, є витрата вхідного хлору та ступінь його використання в реакторі, при цьому ступінь використання хлору вибрали інтегральним чинником, що свідчить про ефективність процесу.

Перші досліди показали, що за еквімолярним співвідношенням реакційних газів, як і під час хлорування дробленого магнезиту в шахтному реакторі, ступінь використання хлору досить низька. Підвищення її спостерігали під час збільшення об'ємної частки оксиду вуглецю у реа-

кційних газах. У зв'язку з цим для розплавів вказаних складів досліджували залежність змінювання ступеню використання хлору від співвідношення парціальних тисків хлору й оксиду вуглецю, що подавали в реактор (рис. 2).

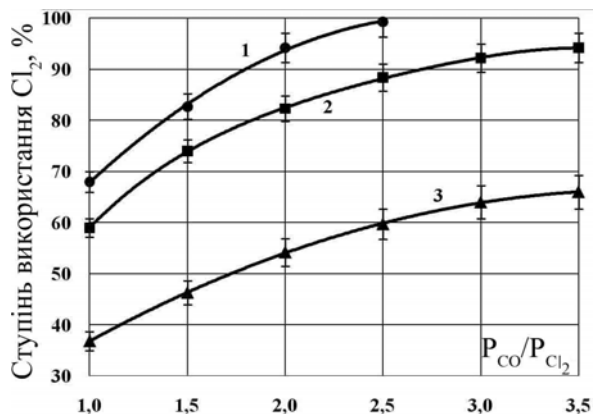


Рисунок 2 – Залежність ступеню використання хлору від співвідношення P_{CO}/P_{Cl_2} в реакційних газах при хлорванні в розплавах з різною масовою часткою $MgCl_2$, %: 1 - 10; 2 - 50; 3 - 100

Представлені залежності за своїм характером аналогічні залежностям, встановленим раніше для процесу хлорвання дробленого магніту в реакторі шахтного типу [4]. Це, очевидно, свідчить про те, що і процес хлорвання дисперсного оксиду магнію в розплавах системи $KCl-NaCl-MgCl_2$ здійснюється за дифузійним режимом і контролюється умовами спільної дифузії газоподібних реагентів [9]. Максимальне засвоєння хлору досягається при збільшенні парціального тиску оксиду вуглецю в реакційних газах, за певним співвідношенням P_{CO}/P_{Cl_2} забезпечується рівність їх дифузійних потоків у розплаві до поверхні часток оксиду магнію, що і призводить до повного використання хлору в процесі.

Як впливає з рис. 2, із підвищенням вмісту хлориду магнію в розплаві ступінь використання хлору, а, отже, і швидкість хлорвання оксиду, зменшуються. Це визначається тим, що із змінюванням складу розплаву змінюється і його структура. Збільшення вмісту хлориду магнію супроводжується змінюванням квазікристалічної конфігурації розплаву і утворенням досить міцних комплексних йонів $[MgCl_3]^-$ і $[MgCl_4]^{2-}$, що на макрорівні визначається як збільшення в'язкості розплаву, та фіксується на ізотермах в'язкості системи $KCl-MgCl_2$ [10]. Відносно висока розчинність молекулярного

хлору в хлоридних розплавах пояснюється утворенням в розплаві йонів Cl_3^- , а переміщення (дифузія) молекулярного хлору реалізується значною мірою за естафетним або гротгусовским механізмом, коли рухається не молекула хлору, а його молекулярний стан за рахунок ланцюжка актив утворення і розпаду комплексів Cl_3^- [11,12]. Тому зв'язування йона Cl^- в міцні комплекси $MgCl_2$, $[MgCl_3]^-$ і $[MgCl_4]^{2-}$ перешкоджає утворенню менш міцних комплексів Cl_3^- , що і зумовлює зниження розчинності хлору і його транспортних властивостей (коефіцієнта дифузії) в розплавах з підвищенням вмісту хлориду магнію.

Таким чином, за рівного газового навантаження, доставляння хлору до реакційної поверхні зменшується, що і спричиняє його неповне використання та зниження швидкості процесу в експериментах з високим вмістом хлориду магнію в розплавах.

Вплив надлишкового (проти стехіометрії) оксиду вуглецю в реакційних газах є подвійним. З одного боку, завдяки цьому досягається дифузійна стехіометрія та рівні умови доставляння газових реагентів до міжфазної межі, що забезпечує повне засвоєння хлору в процесі. З іншого боку, знижується об'ємна частка хлору за фіксованим газовим навантаженням і, відповідно, швидкість його абсорбції суспензією MgO , що наочно простежується на рис. 3.

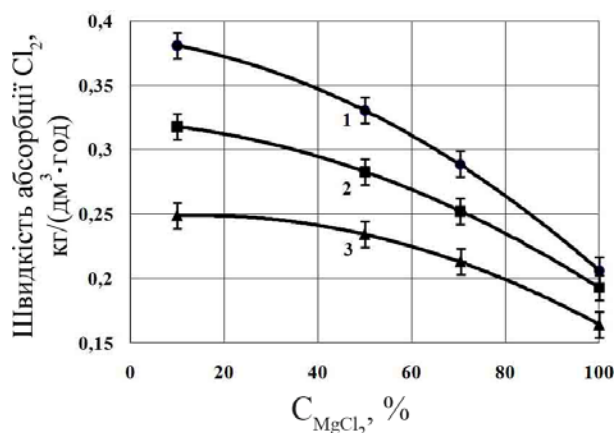


Рисунок 3 – Залежність зміни швидкості абсорбції хлору від вмісту $MgCl_2$ в розплаві: 1 - $P_{CO}/P_{Cl_2} = 1,0$; 2 - $P_{CO}/P_{Cl_2} = 2,5$; 3 - $P_{CO}/P_{Cl_2} = 3,5$

Слід підкреслити, що зниження розрахункової питомої швидкості абсорбції хлору зумовлене не лише зменшенням його об'ємної частки та парціального тиску в реакційних газах. Оскільки константи розчинності та термодинамічні функції розчинення оксиду вуглецю в хлоридних

розплавах близькі до відповідних величин для інертних газів [12], механізм його розчинення, очевидно, пов'язаний з утворенням порожнини в розплаві, створюваною молекулою, що розчиняється. Тому збільшення парціального тиску оксиду вуглецю на певному етапі починає деформувати квазікристалічну ґратку розплавленої солі, що негативно позначається на розчинності і транспорті хлору в розплаві.

Як впливає з графіків одержаних залежностей і встановлених закономірностей механізму процесу, підвищення вмісту хлориду магнію в розплаві та парціального тиску оксиду вуглецю в реакційних газах вище за оптимум, обумовлюють дифузійне гальмування в даній гетерогенній системі та зниження швидкості процесу хлорування. Особливо наочно це простежується на 3D залежності швидкості хлорування MgO від співвідношення P_{CO}/P_{Cl_2} і масової долі $MgCl_2$ C_{MgCl_2} (рис. 4), яка виражається функцією регресії:

$$V_{MgO} = -0,10011(P_{CO}/P_{Cl_2})^2 + 0,02330(P_{CO}/P_{Cl_2}) - 0,28329C_{MgCl_2}^2 + 0,26538C_{MgCl_2} - 0,03689 \cdot (P_{CO}/P_{Cl_2}) \cdot C_{MgCl_2} + 0,01048 \cdot (P_{CO}/P_{Cl_2})^2 \cdot C_{MgCl_2}^2 + 0,15447. \quad (2)$$

Середня відносна похибка масиву одержаних експериментальних даних для рівняння (2) становить 2,054 %.

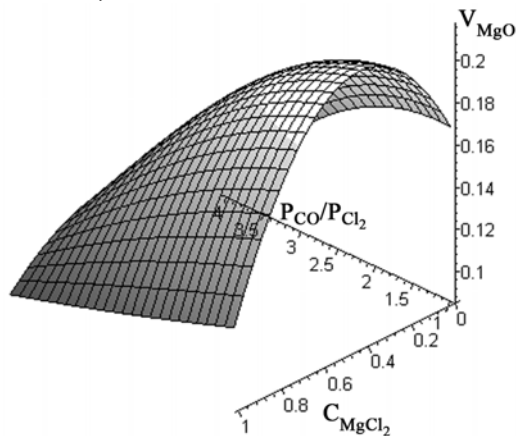


Рисунок 4 – Залежність швидкості хлорування MgO від співвідношення P_{CO}/P_{Cl_2} в реакційних газах і масової частки $MgCl_2$ в розплаві

Під час одержання готового розплаву, відповідного до складу безводного карналіту (50 % $MgCl_2$), швидкість процесу хлорування приблизно у 1,5 разів вища за швидкість перебігу процесу в розплаві хлориду магнію (100 % $MgCl_2$). Проте обидві швидкості досить високі та пере-

вищують швидкість хлорування суспензії MgO і твердого відновника (нафтококсу) [13].

У технологічному процесі одержання хлормагнієвих розплавів у сольовому хлораторі високу швидкість хлорування магнієвиту в хлоруючих камерах слід коригувати відповідно зі швидкістю подальшого очищення розплаву від часток MgO в міксері. Швидкість осадження часток істотно залежить від в'язкості рідини (розплаву) та з припущення сферичності часток визначається за формулою Стокса:

$$V = \frac{H}{\tau} = \frac{2g \cdot (\rho_{me} - \rho_{c.o.}) \cdot r^2}{9\eta_{c.o.}}, \quad (3)$$

де H – висота осадження; τ – час осадження; g – прискорення вільного падіння; ρ_{me} – щільність частки, $\rho_{c.o.}$, $\eta_{c.o.}$ – щільність та в'язкість середовища осадження, відповідно; r – радіус частки.

Оскільки в'язкість розплавів для досліджуваного діапазону температури та складу розплаву встановлено частково [8,10], а в процесі осадження часток суспензії можливі їх агрегація й укрупнення, для оцінювання можливості та ефективності гравітаційного очищення розплавів після хлорування було виконано відповідні дослідження. Хлорування проведено за наданою вище методикою. Під час пониження у розплаві вмісту MgO до 2,0 % надходження реакційних газів припиняли і через рівні проміжки часу відбирали проби розплаву, в яких об'ємним методом вимірювали вміст MgO .

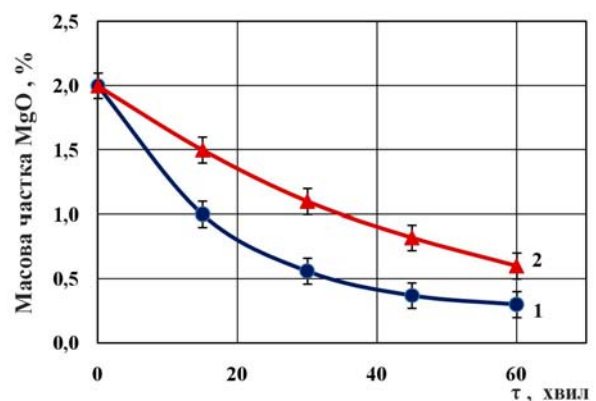


Рисунок 5 – Залежність вмісту оксиду магнію в розплаві від тривалості відстоювання за вмістом у розплаві $MgCl_2$, %: 1 - 50,0; 2 - 100,0

Залежності, наведені на рис. 5, показують, що із зростанням вмісту $MgCl_2$ погіршуються умови відстоювання розплаву від зважених часток оксиду магнію. Під час збільшення в розплаві масового вмісту $MgCl_2$ від 50 до 100 %

швидкість осадження часток MgO зменшується приблизно у два рази.

Розрахункова продуктивність промислового хлоратора за різними технологічними схемами

приведена в табл. 1 (внутрішній діаметр шахтних електропечей прийнято 3,0 м, об'єм камер хлорування для сольових хлораторів прийнято 16 м^3).

Таблиця 1 – Основні техніко-економічні показники процесу хлорування магнезиту за різними технологіями

Найменування	Хлорування в ШЕП брикетованої шихти	Хлорування в розплаві з нафто-коксом	Хлорування в розплаві з оксидом вуглецю	Хлорування в ШЕП з оксидом вуглецю
Ступінь використання хлору, %	70...85	90...95	95...98	97...100
Міра витягання магнію в розплав, %	75...90	82...90	85...92	94...96
Питома продуктивність: т $MgCl_2$ /м ² · доба т $MgCl_2$ /м ³ · доба	2,1...2,3	2,6...3,2	3,4...4,2	6,5...7,0
Продуктивність хлоратора, т $MgCl_2$ /доба	20...30	60...75	80...100	110...115

Висновки і технологічні рекомендації. На підставі результатів експериментів, з урахуванням можливості використання карналітових хлораторів, що експлуатуються, для промислового випробування можна рекомендувати як технологію хлорування подрібненого магнезиту сумішню хлору й оксиду вуглецю у відпрацьованому електроліті з одержанням розплаву, близького за складом до безводного карналіту (близько 50 % $MgCl_2$), так і технологію хлорування магнезиту в розплаві $MgCl_2$. Реалізація процесу хлорування магнезиту в розплаві $MgCl_2$ має певні переваги та недоліки. З одного боку, спрощується схема живлення (завантаження) і конструкція хлоратора; завантаження магнезиту мо-

жна здійснювати в розплав хлоруючої камери. Але пониження швидкості процесів хлорування та наступного освітлення розплаву зумовить зменшення продуктивності апарата й ефективності технології. Окрім того, підвищення в'язкості розплаву потребує фільтрацію готового розплаву від суспензій, і промислового освоєння раніше випробуваних методик фільтрації [14]. Проте, для реконструкції виробництва або нового будівництва, безперечно перевагу за економічними показниками має технологічна схема хлорування дробленого магнезиту в хлораторі шахтного типу з використанням газозфазного відновника (оксиду вуглецю).

Бібліографічний список

1. **Галецкий, Л. С.** Минерально-сырьевая база магнезита Украины и перспективы ее освоения [Текст] / Л. С. Галецкий, Е. А. Ремезова, С. М. Лупинос и др. // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2011. – № 5 (270). – С. 78-82. – Библиогр.: с. 82.
2. **Лупинос, С. М.** Исследование процессов хлорирования оксидного магниевое сырья с использованием твердого восстановителя [Текст] / С. М. Лупинос // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2011. – № 2 (267). – С. 75-79. – Библиогр.: с. 79.
3. **Lupinos, S. M.** Investigation of Mechanism and Kinetics of Magnesium Oxide Chlorination Based on the "Method of Separated Reagents" [Text] / S. M. Lupinos, D. V. Prutskov / *Journal of Materials Science and Engineering A.* – 2012. – Vol. 2, No. 3. – P. 367-371. – Bibliog.: p. 370-371.
4. **Прутцков, Д. В.** Закономерности механизма взаимодействия магнезита 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. 116.
5. **Прутцков, Д. В.** Исследование процесса хлорирования магнезита 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. 43.
6. **Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов** [Текст] / Под ред. Д.В. Дробота. – М. : Металлургия, 1991. – 190 с. – Библиогр.: с. 182-190. – 590 экз.
 7. **Гармата, В. А.** Титан : свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др. ; под ред. В. А. Гарматы. – М. : Металлургия, 1983. – 559 с. – Библиогр.: с. 531-554. – 3000 экз.
 8. **Щеголев, В. И.** Электролитическое получение магния [Текст] / В. И. Щеголев, О. А. Лебедев. – М. : Руда и металлы, 2002. – 368 с. – Библиогр.: с. 345-367. – 700 экз.
 9. **Франк-Каменецкий, Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 494 с. – Библиография в конце разделов. – 3700 экз.
 10. **Волков, С. В.** Координационная химия солевых расплавов [Текст] / С. В. Волков, В. Ф. Грищенко., Ю. К. Делимарский. – Киев : Наукова думка, 1977. – 332 с. – Библиогр.: с. 310-328 – 1000 экз.
 11. **Укше, Е. А.** Газы в расплавленных солях [Текст] / Е. А. Укше, Л. С.Леонова, Н. Г. Букун. В кн.: Ионные расплавы. – Киев : Наукова думка, 1974. – Вып. 1. – С. 21-42. – Библиогр.: с. 41-42.
 12. **Ивановский, Л. Е.** Газы и ионные расплавы [Текст] / Л. Е. Ивановский, В. М. Некрасов. – М. : Наука, 1979. – 184 с. – Библиогр.: с. 168-179. – 1100 экз.
 13. **Лупинос, С. М.** Разработка технологии получения хлормагниевого расплава из природного карбоната магния [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, А. Н. Петрунько // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 4 (262). – С. 98-102. – Библиогр.: с. 102.
 14. **Лупинос, С. М.** Исследование поведения примесей в процессе хлорирования магнетита [Текст] / С. М. Лупинос // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2013. – Вип. (1) 29. – С. 29-36. – Библиогр.: с. 36.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2016 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

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