

С.М. Лупинос, научн. сотрудник

Д.В. Прутцков, вед. научн. сотрудник, д.х.н.

А.Н. Петрунько, гл. специалист, к.т.н.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРМАГНИЕВЫХ РАСПЛАВОВ ИЗ ПРИРОДНОГО КАРБОНАТА МАГНИЯ*

Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана

Досліджено процес хлорування каустичного магнезиту у хлоридних розплавах на лабораторній установці. Визначено головні залежності та константи процесу від змінювання технологічних параметрів. Встановлені показники перевірено дослідно-промисловим шляхом хлорування природного магнезиту у карналітовому хлораторі. Якість одержаних розплавів досліджено на промислових електролізерах. Зроблено висновки щодо подальшої розробки технології та конструкції солевого хлоратора для хлорування магнезиту.

Исследован процесс хлорирования каустического магнезита в хлоридных расплавах на лабораторной установке. Определены основные зависимости и константы процесса от изменения технологических параметров. Установленные показатели проверены опытно-промышленным путем хлорирования магнезита в карналлитовом хлораторе. Качество полученных расплавов исследовано на промышленных элект-ролизерах. Сделаны выводы относительно дальнейшей разработки технологии и конструкции солевого хлоратора для хлорирования магнезита.

Введение. В настоящее время в странах СНГ основным сырьем для производства товарного магния является природный карналлит – гидрат двойного хлорида калия и магния. Технологические схемы и аппаратное оформление процессов приготовления из него безводного расплава и последующего электролитического получения магния достаточно эффективны и производительны.

Другим видом магниевых сырья, имеющим богатые разведанные и разрабатываемые месторождения, служит магнезит – природный карбонат магния. Для предприятий титано-магниевых комплексов магнезит является универсальным сырьем, поскольку его использование для производства хлормagneвых расплавов методом хлорирования, с одной стороны, позволяет увеличить потребление хлора и способствует достижению баланса по хлору при переработке карналлита. С другой стороны, использование магнезита позволяет увеличить поступление магния в технологический цикл, что может быть принято в качестве основного источника магния для компенсации его потерь при производстве титановой губки.

Постановка задачи. Ранее выполнен комплекс исследований и технологических разработок [1-4], направленных на интенсификацию и усовершенствование существовавшей ранее технологии хлорирования в ШЭПах брикетов из магнезиальной шихты [5]. Одним из направлений настоящих исследований является технология хлорирования магнезита в солевом хлораторе с получением хлормagneвых расплавов, пригодных для электролитического получения магния.

* В работе принимал участие к.т.н. С.П. Зезянов

Лабораторные исследования. Целью лабораторных исследований было получение кинетических закономерностей и определение оптимальных параметров процесса хлорирования с учетом возможности последующих опытно-промышленных испытаний. Основное отличие от аналогичных работ других исследователей [6-8] состояло в том, что для хлорирования использовали активный свежееобожженный маг-незит. Природный магнезит Киргитейского месторождения был обожжен при температуре 800 °С и содержал, масс. доля, %: MgO - 87,2; CaO - 1,4; SiO_2 - 1,0; Fe_2O_3 - 0,4; Al_2O_3 - 0,07; п.п.п. - 10,0. Для приготовления магнезиальной шихты использовали нефтяной кокс марки КЗ-0 (ГОСТ 22898-78) фракции 0,071...0,01 мм с содержанием летучих 6...7 %, золы 0,3...0,5 %. Углеродный модуль (массовое соотношение $C : MgO$) составляет 0,4. Расплав готовили из хлоридов калия и натрия марки х.ч., хлорид магния – путем переплавки конденсатного хлористого магния. Суммарная масса расплава составляла 160 г, начальная концентрация хлорида магния в расплаве принята 18 %, массовое соотношение $NaCl : KCl = 5 : 1$.

Процессы хлорирования вели хлоро-воздушной смесью (75 % об. хлора) при общем расходе газов 40 л/ч и температуре расплава 800 °С. Использовали жидкий хлор по ГОСТ 6718-86. Дозировку и контроль расхода газов производили реометрическим методом. Продолжительность опыта составляла 30 мин. Опыты проводили в кварцевом сосуде диаметром 40 мм с коническим дном, в которое по наружной кварцевой трубке подавали хлоргаз.

Скорость хлорирования определяли расчетным путем по изменению содержания дихлорида и оксида магния в расплаве, их измерения выполняли соответственно трилометрическим и объемным методом.

Графики полученных зависимостей приведены на рис. 1-3. Они вполне согласуются с представлениями о диффузионном механизме гетерогенных процессов, протекающих при хлорировании дисперсных материалов в солевых расплавах [7-9].

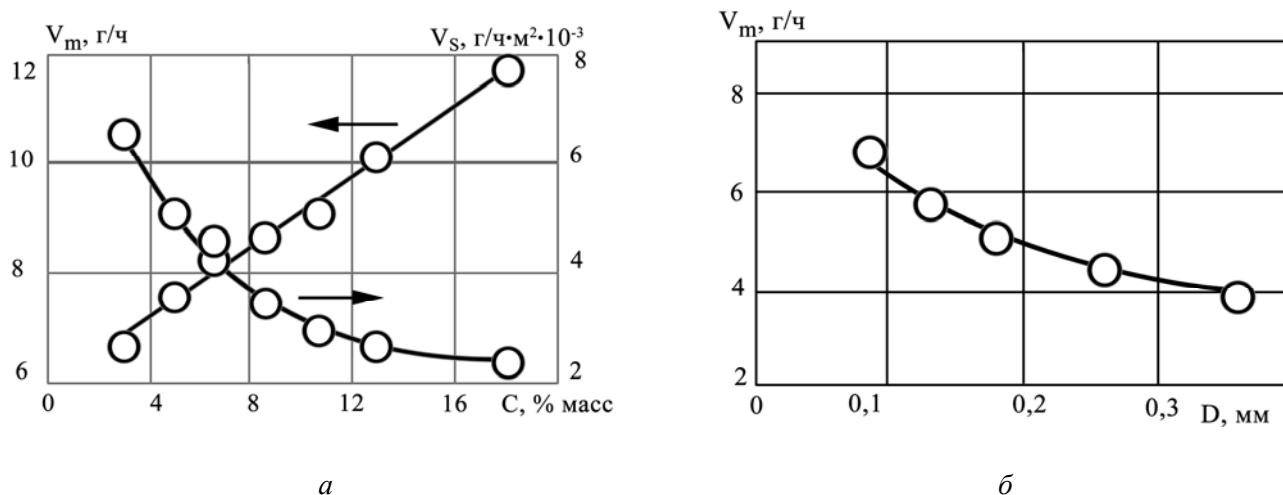


Рисунок 1 – Зависимость скорости хлорирования оксида магния V_m и удельной поверхностной скорости V_s от его содержания в расплаве C (а) и дисперсности частиц D (б)

Как следует из рис. 1, скорость хлорирования – один из главных факторов, определяющих эффективность процесса – в интервале содержания оксида магния (MgO) в расплаве от 3 до 18 % масс. практически линейно возрастает в 1,7 раза при увеличении расчетной суммарной поверхности частиц магнезита в пять раз, что соответствует снижению удельной скорости хлорирования в 2,8 раза (с 6,62 до $2,31 \cdot 10^{-3}$ г/ч см²). Установленная зависимость свидетельствует о возрастании

диффузионного торможения в исследуемой системе с ростом числа суспензированных частиц. Аналогичная кривая, полученная при изменении дисперсности частиц магнезита (рис. 1,б), показывает, что при увеличении D_{cp} от 0,082 до 0,358 мм или уменьшении суммарной поверхности частиц в 4,4 раза удельная поверхностная скорость V_s возрастает в 3,2 раза.

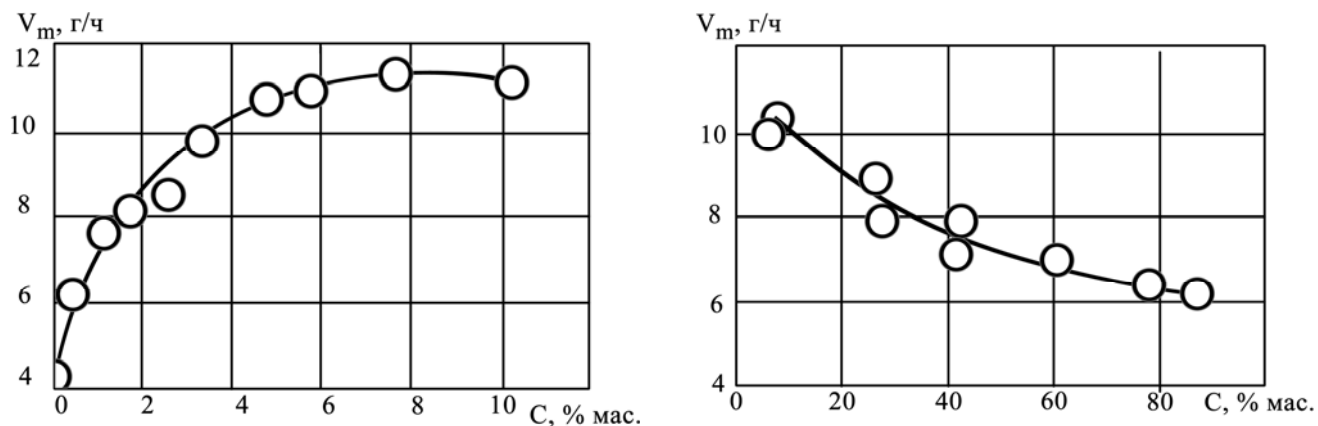


Рисунок 2 – Зависимость скорости хлорирования оксида магния V_m от содержания в расплаве нефтяного кокса C (а) и от концентрации в расплаве хлористого магния C (б)

В обеих сериях опытов (1,а) и (1,б), независимо от варьируемого параметра, изменение объемной и удельной скоростей хлорирования подчиняются одной закономерности. Более резкое возрастание удельной скорости хлорирования V_s с увеличением дисперсности частиц, очевидно, обусловлено диссоциацией остаточного карбоната и диспергированием частиц каустического магнезита в расплаве при хлорировании.

Используя полученные результаты, вычисляли константу скорости хлорирования оксида магния и рассчитывали удельную объемную скорость процесса хлорирования, которая составляла 75...85 кг MgO /м³·ч для интервала $C_{MgO} = 5,0...8,0$ %.

Существенное значение для промышленного оформления процесса имеет максимальное поглощение хлора в аппарате. С этой целью выполняли эксперименты по хлорированию магнезита с убывающей концентрацией подаваемого хлоргаза и рассчитывали высоту столба расплава, необходимого для полного поглощения хлора.

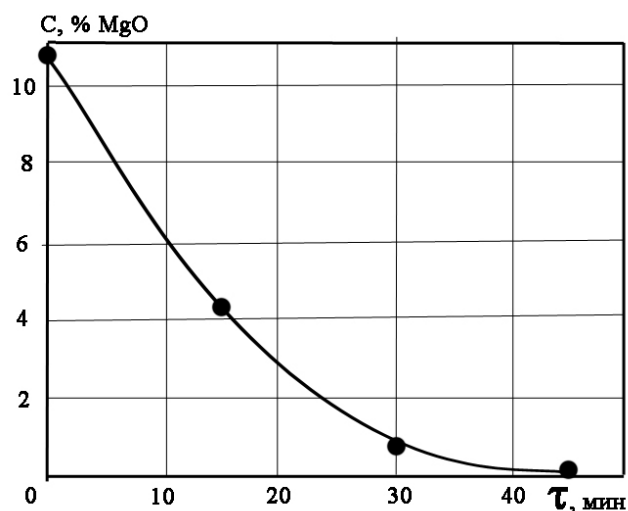


Рисунок 3 – Изменение содержания оксида магния C в расплаве во времени при отстаивании расплава

При указанной концентрации оксида в расплаве и газовой нагрузке равной $23 \text{ нм}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$ уровень содержания хлора в отходящих газах менее 0,1 % достигается при высоте столба расплава 1,5 м. Проверка полученных результатов по известной методике расчета [10] показала достаточную сходимость.

Также исследовали возможность гравитационной очистки получаемого расплава от взвешенных частиц хлорируемого сырья. Опыты показали (рис. 4 и 5), что путем отстоя расплава (содержание MgCl_2 45,0...55,0 %) и осаждения шлама в течение 45 минут степень очистки расплава от MgO достигает 98 %, от SiO_2 – 96,6 %, от Al_2O_3 – 97,4 %. Содержание соединений железа в осветленном расплаве практически не изменяется, что, очевидно, свидетельствует о переходе железа в процессе хлорирования в растворимое состояние в виде комплексных ионов $[\text{FeCl}_4]$.

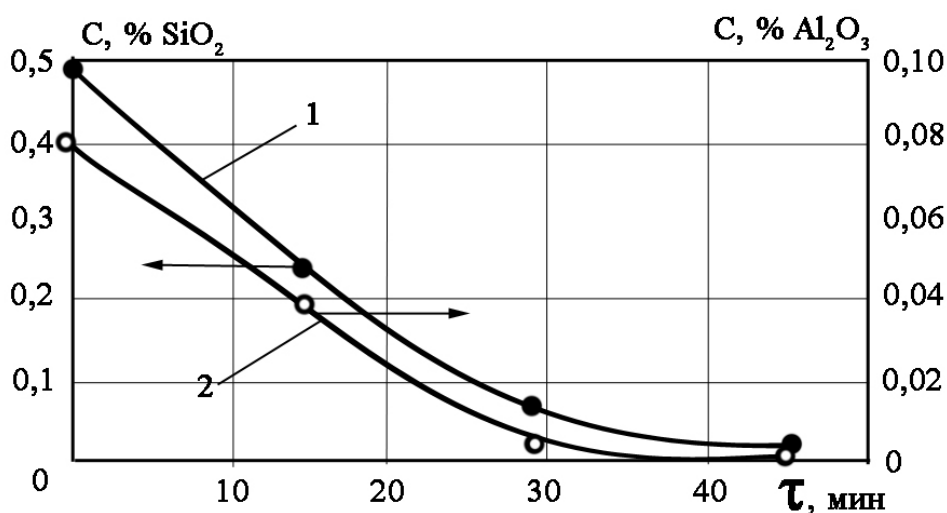


Рисунок 4 – Изменение содержания оксидов кремния и алюминия в расплаве во времени при отстаивании расплава

Опытно-промышленные исследования. Проверку полученных в лабораторных условиях зависимостей и констант процесса хлорирования в расплаве осуществляли на промышленном карналлитовом хлораторе ХК-150. Целью испытаний также служило изучение процессов шламообразования и пылеуноса, которые являются существенными для промышленной практики [11] и с трудом поддаются моделированию, а также качества получаемого хлоридного расплава и его соответствия требованиям электролитического передела.

Для испытаний была поставлена партия природного магнезита Киргитейского месторождения (Северо-Ангарского рудника), массовая доля основных компонентов в которой составляла, %: $MgCO_3$ – 93,5; $CaCO_3$ – 4,2; SiO_2 – 1,2; Fe_2O_3 – 0,65; Al_2O_3 – 0,11. После измельчения пекового кокса крупность измельченного магнезита, согласно данным ситового и микроскопического анализов, составляла 2...100 мкм (отдельные частицы до 400 мкм) при средней величине ~ 50 мкм. В качестве восстановителя использовали нефтекокс, имевший массовую долю компонентов, %: $C \geq 89,0$; летучих $\leq 7,0$; золы $\leq 1,0$; $H_2O \leq 3,0$.

Процесс хлорирования измельченного магнезита проводили в расплаве отработанного электролита. Для опытных процессов использовали карналлитовый хлоратор перед его остановкой на капитальный ремонт. Продолжительность испытаний составила десять суток. Хлорирование осуществляли в хлоркамере № 2, плавильник и хлоркамера № 1 были отключены. Загрузку магнезиальной шихты (магнезит + нефтекокс) на поверхность расплава осуществляли непрерывно мелкими порциями через воронку, имитируя заливку отработанного электролита один-два раза в смену ковшами по 1,5...2,0 т. Расплав хлоркамеры по перетоку поступал в миксер, где его отстаивали от взвесей. Ввиду незначительного потока миксер был оборудован электродами для подогрева расплава. Готовый расплав сливали один-два раза в смену и ковшами подавали на питание выделенных электролизеров. Слив шлама миксера производили после восьми суток работы хлоратора. Шлам хлоркамеры ввиду незначительного количества в период испытаний не сливали. Основные технологические нормы процесса хлорирования приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Нормы технологического режима процесса хлорирования магнезита в отработанном электролите в промышленном карналлитовом хлораторе

Наименование показателей	Единица измерения	Численное значение
Температура расплава в хлоркамере	°С	720...800
Скорость загрузки магнезита	кг/ч	200
Скорость загрузки нефтекокса	кг/ч	18...36
Скорость заливки отработанного электролита (усредненная)	кг/ч	200
Массовая доля в расплаве	%	
- оксида магния		0,4...1,2
- хлорида магния		40...60
Нагрузка по хлору (70 % Cl_2)	нм ³ /ч	80...130

Низкие скорость загрузки магнезита и содержание оксида магния в расплаве хлоркамеры были продиктованы необходимостью более длительного испытания получаемого расплава в электролизе. При завершении испытаний опробовали режим работы хлоратора при загрузке магнезита 370...480 кг/ч и массовой доле MgO в рас-

плаве хлоркамеры 2,0...3,5 %. Расчет скорости хлорирования и степени использования хлора производили путем определения количества хлорида магния, полученного в процессе хлорида магния. Основные показатели приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Основные технологические и технико-экономические показатели процесса хлорирования магнезита в расплаве отработанного электролита

Наименование показателей	Единица измерения	Численные значения
Переработано магнезита	т	46
Получено хлормagneйевого расплава	т	82
Получено хлорида магния из магнезита	т	34
Степень хлорирования MgO магнезита	%	
- средняя за весь период		70
- при расходе хлоргаза 80...100 нм ³ /ч		76
Степень полезного усвоения хлора	%	
- средняя за весь период		50
- при расходе хлоргаза 80...100 нм ³ /ч		63
- при содержании в расплаве хлоркамеры 2,0...3,5 % MgO		70...80
Удельная скорость хлорирования MgO	кг/м ³ ·ч	
- средняя за весь период		13,0
- при расходе хлоргаза 80...100 нм ³ /ч		14,5
- при содержании в расплаве хлоркамеры 2,0...3,5 % MgO		24,0
Удельная производительность по $MgCl_2$	кг/м ³ ·ч	
- средняя за весь период		30,7
- при расходе хлоргаза 80...100 нм ³ /ч		34,3
- при содержании в расплаве хлоркамеры 2,0...3,5 % MgO		56,7
Выход шлама миксера (30 % MgO)	кг/сут	150,0
Суммарный выход шлама (30 % MgO)	кг/т расплава (50 % $MgCl_2$)	28,5

Результаты испытаний подтвердили возможность хлорирования магнезита по избранной схеме. Вследствие тонкого помола степень использования оксида магния магнезита составила около 70 %, выход шлама был незначительным. По этой же причине потери сырья с пылеуносом были выше, чем при переработке карналлита. Степень использования магнезита и хлора возрастали при понижении расхода хлоргаза, что свидетельствует о возможности оптимизации газовой нагрузки и снижения пылеуноса. Однако определяющим фактором степени использования хлора и производительности по хлориду магния является содержание оксида магния в объеме расплава хлоркамеры. Достигнутое увеличение их в 1,5...1,85 раза при повышении содержания MgO в расплаве с 0,4...1,2 до 2,0...3,5 % хорошо согласуется с результатами лабораторных исследований.

Состав шлама миксера (мас. доля, %: MgO – 15,5; SiO_2 – 1,6; Fe_2O_3 – 0,25) свидетельствует, что в миксере происходило частичное осаждение SiO_2 , в то же время очистку от соединений железа практически не наблюдали. По качественному составу полученное хлормagneйевое сырье существенно не отличалось от безводного карналлита (табл. 3), но содержание железа, диоксида кремния, углерода в расплаве, полученном из магнезита, в 2...5 раз превышало их уровень в безводном карналлите.

Таблица 3 – Средняя массовая доля компонентов сырья, подаваемого на опытные электролизеры

Вид сырья	$MgCl_2$	MgO	SO_4^{2-}	C	Fe	SiO_2	$NaCl$
Магнезитовый расплав	50,0	0,65	0,018	0,194	0,12	0,05	9,3
Безводный карналлит (среднемесячный состав)	49,4	0,73	0,053	0,020	0,016	0,004	10,1

Исследования по определению эффективности электролитического производства магния из полученного сырья проводили на бездиафрагменных электролизерах с нижним вводом анодов БЭН-90. До начала переработки экспериментального сырья электролизеры работали с устойчивыми технологическими показателями в оптимальном режиме. В первые двое суток отрицательных отклонений не наблюдали. Однако в дальнейшем зафиксировали рост температуры электролита на 5...10 °С, ухудшение оттаивания шлама и ухудшение слияния капель магния, что сопровождается снижением на электролизере выхода по току на 2,3 % до (77,1 %).

Кроме повышенного содержания примесей, одной из причин ухудшения процесса, по данным кристаллооптического анализа, явилось наличие в экспериментальном сырье зерен MgO не превышавших величину 5...7 мкм, что гораздо меньше размера частиц MgO в безводном карналлите, обычно достигающих крупности 20...30 мкм или образующих конгломераты размером 50...60 мкм.

Ухудшение показателей работы электролизеров послужило поводом для опробования режима хлорирования магнезита в качестве добавки (до 3 % по массе) к обезвоженному карналлиту на действующем хлораторе. В течение семи суток было переработано 14 т магнезита и получено 586 т расплава безводного карналлита. Существенных изменений в работе электролизеров на таком сырье не наблюдали, выход магния по току сначала понизился до 75,3 %, а затем стабильно повышался до 79,4 %.

В ходе промышленных испытаний, несмотря на незначительный объем переработанной партии сырья, были получены в целом обнадеживающие результаты для процесса хлорирования. Достигнутые скорости хлорирования показывают возможность создания солевого хлоратора для переработки магнезита с оптимальным объемом камер хлорирования, газовой нагрузкой и дозировкой оксида, позволяющего получать до 60...75 т $MgCl_2$ в сутки.

Другим важным результатом промышленных испытаний являлось относительно долгосрочное опробование хлоридного расплава при электролизе и подтверждение того факта, что при получении хлормagneиевого расплава с высоким содержанием щелочных металлов (аналога карналлита), в расплаве происходит накопление соединений железа, негативно влияющих на процесс электролиза. Это создает повышенные требования к качеству перерабатываемого по данной технологии магнезита или обуславливает необходимость разработки способов очистки хлормagneиевых расплавов от вредных для электролиза примесей. Поэтому в дальнейшей работе была опробована электрохимическая очистка хлормagneиевого расплава, показавшая возможность очистки расплава в миксере от соединений железа и снижения содержания последнего в четыре раза [4].

Опираясь на выполненные исследования, была осуществлена технико-экономическая оценка эффективности технологии производства хлормagneиевых расплавов из магнезита в сравнении с существующей технологией получения безводного карналлита, которая показала конкурентоспособность магнезита при необходимости ор-

ганизации нового производства или расширения существующих мощностей по производству магния [12].

Выводы. На основании комплекса лабораторных и опытно-промышленных исследований установлена экономичность разработанной технологии, выявлены требования к качеству перерабатываемого магнезита. Для промышленной реализации технологии необходима разработка специализированного расплавного хлоратора, конструкция которого позволила бы совместить процесс диссоциации карбоната магния и высокую скорость хлорирования оксида магния с очисткой готового расплава от дисперсных частиц сырья и растворимых примесных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Механизм хлорирования магнезита смесью $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ / Д. В. Прутков, В. Н. Девяткин, С. М. Лупинос [и др.] // Цветные металлы. – 1986. – № 5. – С. 52-56.
2. Прутков Д. В. Исследование процесса хлорирования магнезита смесью хлора и оксида углерода на пилотной установке / Д. В. Прутков, С. М. Лупинос, Н. П. Криворучко // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: ЗДІА, 2010. – Вип.21. – С. 33-43.
3. Лупинос С. М. Хлорирование магнезита в солевом расплаве на промышленном карналлитовом хлораторе / С. М. Лупинос, Л. Н. Сабуров, Г. А. Яковлева // Исследования в области металлургии магния: труды Института титана. – Запорожье: Изд-во Института титана, 1987. – С. 12-19.
4. Разработка и исследования технологии получения хлормagneзиевого сырья из магнезита КНР методом хлорирования в расплаве с последующим электролизом: отчет по НИР / Институт титана; руководитель Забелин И.В. – Запорожье, 1992. – 79 с.
5. Стрелец Х. Л. Металлургия магния / Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. – М.: Металлургиздат, 1960. – 480 с.
6. Ступина А. М. Исследование кинетики и механизма хлорирования окиси магния хлористым водородом и хлором в расплавленных хлоридах: автореф. дисс. канд. техн. наук. – Свердловск: ИЭЛ УФАН СССР, 1978. – 16 с.
7. Безворитный В. А. Хлорирование окиси магния в хлоридах щелочных металлов / В. А. Безворитный, А. Б. Безукладников, А. М. Ступина // Цветные металлы. – 1972. – № 10. – С. 44-46.
8. О скорости хлорирования окиси магния в хлоридном расплаве / Я. Е. Вильнянский, Е. И. Савинкова, Л. А. Боровских, Л. Н. Щегров // Труды УПИ. – 1961. – № 96. – С. 74-81.
9. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 494 с.
10. Влияние высоты расплава на поглощение хлора в безрешетчатом карналлитовом хлораторе / В. И. Щеголев, А. Б. Иванов, А. Б. Безукладников, И. Г. Андреева // Электролитическое производство магния: труды Института титана. – Запорожье: Изд-во Института титана, 1982. – С. 13-22.
11. Язев В. Д. Совершенствование конструкции карналлитового хлоратора / В. Д. Язев. – Соликамск.: Типограф, 2006. – 250 с.
12. Исследовать процесс хлорирования магнезита смесью хлора и оксида углерода на экспериментальной установке: Отчет по теме 10-87п-09 / Институт титана; руководитель Прутков Д.В. – Запорожье, 1988. – 201 с.

Стаття надійшла до редакції 08.06.2010 р.

Рецензент, проф. Г.О. Колобов