

С.М. Лупинос ⁽¹⁾, научн. сотрудник

В.А. Скачков ⁽²⁾, доцент, к.т.н.

Д.В. Прутцков ⁽¹⁾, вед. научн. сотрудник, д.х.н.

М.В. Хазнаферов ⁽¹⁾, генеральный директор

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ МАГНЕЗИТА В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ

⁽¹⁾ Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана,

⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия

Розроблено математичну модель процесу хлорування оксиду магнію у сольовому розплаві. На експериментальній установці досліджено кінетичні залежності процесу хлорування каустичного магнезиту в хлоридних розплавах. Визначено константи процесу, що покладено в основу моделі, розраховано питому об'ємну швидкість хлорування. Зроблено висновки щодо можливої продуктивності промислового хлоратора.

Разработана математическая модель процесса хлорирования оксида магния в солевом расплаве. На экспериментальной установке исследованы кинетические зависимости процесса хлорирования каустического магнезита в хлоридных расплавах. Определены константы процесса, положенные в основу модели, рассчитана удельная объемная скорость хлорирования. Сделаны выводы относительно возможной производительности промышленного хлоратора.

Введение. Для промышленной организации металлургических процессов, расчета и проектирования промышленных аппаратов необходимо построение их математической модели, обеспечивающей прогнозируемость связи технологических параметров и технико-экономических показателей, а также возможность оперативного управления ими. Попытки моделирования процессов в хлорной металлургии предпринимали для титанового сырья [1]. Для процесса хлорирования оксидного магниевых сырья такая задача поставлена впервые.

Постановка задачи. Целью настоящей работы является построение математической модели процесса хлорирования магнезита, обеспечивающей его контроль при реализации в промышленном аппарате путем управления минимальным количеством технологических факторов. Переход от теоретической модели к промышленным расчетам осуществляется на основе данных кинетических зависимостей процесса хлорирования, полученных экспериментальным путем.

Построение математической модели процесса. Для решения задачи математического описания процесса хлорирования каустического магнезита (оксида магния) в хлоридном расплаве в присутствии твердого восстановителя вводятся следующие предположения:

- частицы оксида магния и нефтекокса имеют квазисферическую форму и размеры их диаметров распределены в интервале от минимального до максимального значения;
- диаметры твердых частиц значительно меньше диаметра газовых пузырьков;
- режим работы реактора хлорирования соответствует режиму реактора идеального перемешивания;
- поскольку содержание примесей в магнезите невелико, полагаем, что примесные компоненты шихты не участвуют в химических реакциях взаимодействия с хлором.

– процессы хлорирования локализуются на поверхности частиц оксида магния, адсорбированных всплывающими газовыми пузырьками хлора, а также на поверхности частиц оксида магния, взаимодействующих с растворенным хлором.

Закон распределения частиц кокса, входящих в реактор хлорирования, можно представить в виде:

$$f(r) = \begin{cases} 0, & r < r_1; \\ \frac{3r^2}{r_2^3 - r_1^3}, & r_1 \leq r \leq r_2; \\ 0, & r > r_2. \end{cases} \quad (1)$$

где r_1, r_2 – минимальное и максимальное значение радиуса частиц кокса соответственно.

Для частиц кокса квазисферической формы поверхность средней частицы описывают выражением:

$$S_{\div \tilde{e}} = \frac{12\pi \cdot (r_2^5 - r_1^5)}{5(r_2^3 - r_1^3)}. \quad (2)$$

Размер газовых пузырьков распределяется по закону типа (1), тогда средний радиус пузырька можно записать как:

$$r_{\tilde{a}} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{3r^2 \cdot r}{r_2^3 - r_1^3} dr = 0,75 \left(\frac{r_2^4 - r_1^4}{r_2^3 - r_1^3} \right). \quad (3)$$

Если расход газовой смеси обозначить через $Q_{\tilde{a}}$, тогда общая поверхность пузырьков $S_{\tilde{a}\tilde{n}}$ будет определяться формулой:

$$S_{\tilde{a}\tilde{n}} = \frac{3Q}{r_{\tilde{a}}}. \quad (4)$$

Скорость растворения (абсорбции) хлора в расплаве W_p определяется уравнением:

$$W_p = k_p \cdot S_{\tilde{c}} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{C_z}{C_{ж}}, \quad (5)$$

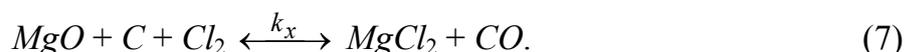
где k_p – константа скорости растворения; θ – доля поверхности газовых пузырьков, заполненная адсорбированными частицами оксида магния и кокса; $C_z, C_{ж}$ – концентрации хлора в подаваемом газе и расплаве соответственно.

При всплытии газовых пузырьков на их поверхности адсорбируются частицы оксида магния и кокса, тогда скорость их адсорбции выражается уравнением:

$$W_{\tilde{a}\tilde{a}} = k_{\tilde{a}\tilde{a}} \cdot (1 - \theta) \cdot S_{\tilde{a}\tilde{n}} \cdot \gamma_{\tilde{a} - \tilde{a}}, \quad (6)$$

где $k_{\tilde{a}\tilde{a}}$ – константа скорости адсорбции твердых частиц на поверхности газовых пузырьков; $\gamma_{ж-т}$ – соотношение твердой и жидкой фаз в расплаве.

На поверхности газового пузырька протекает реакция химического взаимодействия



Кинетическое уравнение реакции (7) имеет вид

$$W_x = k_x \cdot \theta \cdot S_{\tilde{a}\tilde{n}} \cdot \gamma_{\tilde{a} - \tilde{a}} \cdot \tilde{N}_{\tilde{a}}, \quad (8)$$

где k_x – константа скорости химической реакции (7); W_x – скорость хлорирования оксида магния.

Из баланса потоков (5), (6) и (8) определяем скорость изменения концентрации адсорбированных частиц на поверхности пузырьков:

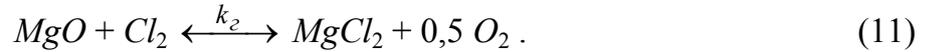
$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ад} \cdot (1 - \theta) \cdot S_{zc} \cdot \gamma_{жс-m} - k_x \cdot \theta \cdot S_{zc} \cdot \gamma_{жс-m} \cdot C_2 - k_p \cdot S_{zc} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{C_2}{C_{жс}}. \quad (9)$$

Скорость нарастания концентрации растворенного хлора в расплаве определяется зависимостью

$$\frac{dC_{жс}}{dt} = \frac{W_p}{V_{жс}} = \frac{k_p \cdot S_{zc} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{C_2}{C_{жс}}}{V_{жс}}, \quad (10)$$

где W_p – скорость растворения хлора; $V_{жс}$ – объем жидкой фазы.

Хлор, растворенный в расплаве, взаимодействует с оксидом магния по реакции



Поскольку реакция (11) является обратимой присутствие в расплаве частиц кокса, связывающих кислород по реакции



смещает равновесие реакции (11) в сторону образования хлорида магния.

Гетерогенная реакция (11) локализуется на границе раздела фаз «оксид магния-расплав» и развивается на поверхности частиц оксида, размеры которых равномерно распределены в пределах от r_1 до r_2 . Тогда средний радиус частицы MgO определяется как:

$$r^{MgO} = 0,5 \left(r_1^{MgO} + r_2^{MgO} \right), \quad (13)$$

где r_1^{MgO} , r_2^{MgO} – минимальный и максимальный радиус частиц MgO соответственно.

Общая поверхность всех частиц оксида магния составляет

$$S_{MgO} = \frac{3V_{жс} \cdot \gamma_{жс-д}}{r^{MgO}}. \quad (14)$$

Скорость расходования хлора из расплава в соответствии с уравнением реакции (11), можно записать как

$$\frac{d\tilde{N}_{жс}}{dt} = k_{\tilde{а}} \cdot \tilde{N}_{жс} \cdot S_{MgO}, \quad (15)$$

где $k_{\tilde{а}}$ – удельная константа скорости в уравнении (11); $C_{жс}$ – концентрация хлора в расплаве.

Скорость накопления хлора в расплаве может быть представлена уравнением

$$\frac{d\tilde{N}_{жс}}{dt} = \frac{k_p \cdot S_{\tilde{а}\tilde{н}} \cdot (1 - \theta) \cdot \frac{\tilde{N}_{жс}}{\tilde{N}_{\tilde{а}}}}{V_{жс}} - k_{\tilde{а}} \cdot \tilde{N}_{жс} \cdot S_{MgO}. \quad (16)$$

Система уравнений (9) и (16) описывает кинетику процесса хлорирования оксида магния в присутствии частиц нефтекокса.

В условиях стационарности процесса хлорирования устанавливается статическое равновесие и скорость накопления хлора в расплаве будет равна нулю. Тогда из уравнения (16) следует:

$$C_2 = \frac{k_2 \cdot V_{жс} \cdot C_{жс}^2 \cdot S_{MgO}}{k_p \cdot S_{zc} \cdot (1 - \theta)}. \quad (17)$$

Подставляя выражение (17) в уравнение (9), получаем

$$\frac{d(1-\theta)}{dt} = -B \cdot (1-\theta) - D, \quad (18)$$

где $B = k_{\dot{a}\dot{a}} \cdot S_{\dot{a}\dot{n}} \cdot \gamma_{\alpha-\dot{o}} + \frac{k_{\dot{o}} \cdot k_{\dot{a}} \cdot V_{\alpha} \cdot C_{\alpha}^2 \cdot \gamma_{\alpha-\dot{o}} \cdot S_{MgO}}{k_p}$; $D = k_2 \cdot C_{жс}^2 \cdot S_{MgO}$;

Из уравнения (18) следует:

$$1-\theta = \exp(-B \cdot t) + \frac{D}{B}. \quad (19)$$

Подставляя выражение (19) в уравнение (17), определяем концентрацию хлора в расплаве:

$$C_2 = \frac{k_2 \cdot V_{жс} \cdot C_{жс}^2 \cdot S_{MgO}}{k_p \cdot S_{2c} \cdot [\exp(-B \cdot t) + D/B]}. \quad (20)$$

Содержание хлорида магния в расплаве рассчитываем путем суммирования продуктов реакций (7) и (11):

$$C_{MgCl_2} = \left(\frac{k_x \cdot D \cdot S_{\dot{a}\dot{n}} \cdot \gamma_{\alpha\dot{o}} \cdot \tilde{N}_{\dot{a}}}{B} + k_{\dot{a}} \cdot \tilde{N}_{\alpha} \cdot S_{MgO} \right) \cdot \frac{M_1'}{M_2}, \quad (21)$$

где M_1' , M_2 – молекулярные массы оксида магния и хлора соответственно.

Изменение содержания оксида магния и нефтекокса в расплаве составляет

$$\Delta C_{MgO} = C_{MgO}^0 - \left[\frac{k_x \cdot D \cdot S_{\dot{a}\dot{n}} \cdot \gamma_{\alpha-\dot{o}} \cdot \tilde{N}_{\dot{a}}}{\dot{A}} + \frac{k_{\dot{a}} \cdot \tilde{N}_{\alpha} \cdot S_{MgO}}{2} \right] \cdot \frac{M_1}{M_2}, \quad (22)$$

$$\Delta \tilde{N}_k = \tilde{N}_k^0 - \tilde{N}_k = \tilde{N}_k^0 - \frac{k_{\dot{a}} \cdot \tilde{N}_{\alpha} \cdot S_{MgO} \cdot \dot{I}_3}{2M_2} - \frac{k_x \cdot D \cdot S_{\dot{a}\dot{n}} \cdot \gamma_{\alpha-\dot{o}} \cdot \tilde{N}_{\dot{a}} \cdot M_3}{\dot{A} \cdot M_2}; \quad (23)$$

где M_3 – молекулярная масса углерода.

Для определения неизвестных констант скоростей k_x , $k_{\dot{a}}$, $k_{\alpha\dot{o}}$ и k_p необходимо и достаточно в момент достижения статического равновесия в расплаве определить концентрацию растворенного хлора, хлорида магния и остаточные концентрации оксида магния и углерода и по результатам измерений из уравнений (20)-(23) численным путем вычислить значения констант скоростей процесса хлорирования.

Экспериментальная проверка математической модели. Определение констант исследуемого процесса было осуществлено на основе серии опытов на экспериментальной установке [2], состоящей из шахтной электропечи, в которую помещен кварцевый реактор (диаметр - 40 мм, высота – 320 мм) с коническим дном и кварцевой трубкой диаметром 5 мм для подачи хлоргаза. Процессы хлорирования вели хлоровоздушной смесью (75 % об. хлора) при общем расходе газов 40 л/ч, что обеспечивало достаточно равномерное распределение твердых частиц в расплаве. Хлор использовали по ГОСТ 6718-86. Дозировку и контроль расхода газов производили реометрическим методом.

Для экспериментов использован магнезит Киргитейского месторождения, обожженный при температуре 800 °С в течение 2 ч, содержащий, 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. Крупность магнезита составляла 0,1...0,16 мм. Нефтяной кокс марки КЗ-0 (ГОСТ 22898-78) фракции 0,071...0,10 мм содержал 6...7 % летучих и 0,3...0,5 % золы. Массовое соотношение $C : MgO$ в

загружаемой шихте составляло 0,5. Солевой расплав готовили из хлоридов калия и натрия марки х.ч. и конденсатного хлорида магния после его переплавки. Исходная масса расплава составляла 160 г, исходное содержание хлорида магния в расплаве – 18,0 %, оксида магния – 8,0 %, массовое соотношение $KCl : NaCl = 5 : 1$. Температуру расплава поддерживали на уровне 800 °С.

Измерения содержания хлорида и оксида магния в расплаве производили путем отбора проб и их анализа соответственно трилометрическим и объемным методом. Содержание углерода определяли путем сжигания пробы с последующим определением диоксида углерода газообъемным методом. Данные по растворимости хлора для выполнения расчета взяты из работы [3].

После определений содержания реагентов в расплаве и расчета констант процесса было установлено, что удельная объемная скорость процесса хлорирования составляет 75...85 кг $MgO/(m^3 \cdot ч)$. Это позволяет при создании солевого хлоратора для переработки магнезита с оптимальными объемом камер хлорирования, газовой нагрузкой и содержанием оксида магния в расплаве хлоркамер достигнуть производительности хлоратора 60...75 т $MgCl_2$ в сутки.

Сравнительный расчет производительности аппарата по упрощенной методике [4] показал достаточно хорошую сходимость результатов, что свидетельствует о корректности разработанной математической модели процесса.

Выводы. Разработана математическая модель процесса хлорирования магнезита в солевом расплаве, позволяющая на основании исходных данных о материалах, входящих в процесс, определять его технико-экономические показатели и осуществлять оперативное управление ими.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зинина Л. К.* Построение математической модели непрерывного процесса хлорирования концентрата в расплаве / Л. К. Зинина, М. Е. Ятко, В. А. Крохин // Цветные металлы. – 1976. – № 3. – С. 42-44.
2. *Лупинос С. М.* Разработка технологии получения хлормагниевого расплава из природного карбоната магния / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, А. Н. Петрунько // Metallurgical and Mining Industry. – 2010. – № 4. – С. 98-102.
3. *Ивановский Л. Е.* Газы и ионные расплавы / Л. Е. Ивановский, В. М. Некрасов. – М.: Наука, 1979. – 184 с.
4. *Прутцков Д. В.* Перспективы совершенствования технологии обезвоживания карналлита / Д. В. Прутцков, Н. П. Криворучко, И. В. Забелин // Цветные металлы. – 2010. – № 1. – С. 62-68.

Стаття надійшла до редакції 24.12.2010 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай