

С. М. Лупінос, наук. співробітник

Д.В. Прутцьков, головн. наук. співробітник, д.х.н.

М.В. Хазнаферов, генеральний директор

Н.І. Звонова, зав. лабораторією

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ ХЛОРМАГНІЄВИХ РОЗПЛАВІВ ІЗ КАРБОНАТУ МАГНІЮ

Державний науково-дослідний і проектний інститут титану, м. Запоріжжя

Рассмотрены экологические аспекты разработанных технологий получения хлормagneйевых расплавов из карбоната магния. На основании исследованных закономерностей механизма и кинетики процессов хлорирования установлена возможность увеличения степени использования хлора и усвоения оксида магния в процессе. Показана возможность сокращения удельного выхода токсических газообразных и твердых отходов при промышленной реализации новых технологий в сравнении с существующей технологией хлорирования в шахтных электропечах.

Розглянуто екологічні аспекти розроблених технологій одержання хлормagneйєвих розплавів із карбонату магнію. На підставі досліджених закономірностей механізму та кінетики процесів хлорування встановлена можливість збільшення ступеня використання хлору і засвоєння оксиду магнію в процесі. Показана можливість скорочення питомого виходу токсичних газоподібних і твердих відходів при промисловій реалізації нових технологій порівняно з існуючою технологією хлорування у шахтних електропечах.

Вступ. За сучасних умов при створенні нових технологій і виробництв все більшу актуальність набувають питання та заходи в області екологізації виробництва. Цілі й завдання екологічної політики вимагають від виробників металургійної продукції мінімізації негативної дії на довкілля та забезпечення екологічної безпеки промислових регіонів. Одним з шляхів їх досягнення є послідовне зменшення показників питомого виходу токсичних відходів, що утворюються, питомих викидів забруднюючих речовин, а також утворення відходів використовуваної сировини та природних ресурсів. Фінансову підтримку та пріоритетний розвиток отримують маловідходні, ресурсозберігаючі й екологічно чисті технології. В зв'язку з цим нами під час удосконалення технології одержання хлормagneйєвих розплавів із природного карбонату магнію відповідно до Закону України «Про охорону навколишнього природного середовища» ставилися завдання досягнення не лише економічної, але й екологічної ефективності.

Постановка завдання. Метою даної роботи є аналіз екологічних аспектів і показників розроблених технологій одержання хлормagneйєвих розплавів із природного карбонату магнію – технології хлорування магнезиту в сольовому хлораторі [1] та технології хлорування магнезиту сумішшю хлору й оксиду вуглецю в шахтному хлораторі [2-4].

Головними чинниками, що характеризують екологічну ефективність технологій хлорування, є ступінь використання хлору в процесі, що обумовлює його втрати з відпрацьованими технологічними газами, та коефіцієнт використання вихідної оксидної сировини, що пов'язаний з виходом твердих відходів виробництва у вигляді непрох-

лорованого залишку, з яким виводиться суттєва доля твердих хлоридів, які відносяться до III класу небезпеки – помірно небезпечних речовин. Досягнення прогресивних показників за цими чинниками було одним з першочергових завдань на шляху розробки вдосконаленої технології.

Технологія хлорування магнезиту в сольовому хлораторі. Експериментальні дослідження кінетики процесу хлорування каустичного магнезиту в хлоридному розплаві показали, що збільшення вмісту оксиду магнію в розплаві дозволяє не лише підвищити швидкість процесу хлорування та збільшити вихід хлориду магнію і продуктивність апарату, але й обумовлює зростання ступеню засвоєння хлору в реакторі хлорування під час постійного навантаження за хлором [1].

Зростання швидкості хлорування визначається збільшенням площі поверхні часток оксиду, що сприяє протіканню дифузійного процесу і, як було встановлено, зростанням складової швидкості реакції хлорування, що локалізується на поверхні спливаючих газових бульбашок хлору [5]. За промисловим оформленням процесу гранична концентрація оксиду магнію в розплаві хлоркамери лімітується умовами подальшого гравітаційного очищення розплаву в міксері та підвищенням тиску на хлорних фурмах. Тому для промислової реалізації процесу розроблено конструкцію двохкамерного сольового хлоратора [6], яка дозволяє здійснювати процес хлорування магнезиту і в вмістом оксиду магнію в розплаві першої хлоркамери 5,0...8,0 % і забезпечити якість одержаного розплаву відповідно до вимог електролітичного переділу.

Враховуючи важливість ефективного використання та максимального поглинання хлору в апараті для промислової технології, було здійснено серію експериментів з метою визначення висоти шару розплаву, що забезпечує повне поглинання хлору. За розробленою методикою експерименти проводили з послідовним зниженням концентрації хлору в хлоргазі, що подавали до реактора. Результати показали, що за вмістом оксиду магнію в розплаві 5,0...8,0 % та газовим навантаженням 23 $\text{нм}^3/\text{год.}$ і висоті шару розплаву 1,5 м досягається практично повне засвоєння хлору, та його вміст в газах, що виходять з хлоратора, не перевищує 0,5 % об'ємн. (рис. 1). Враховуючи реальну висоту шару розплаву промислового магнезитового хлоратора (3,0...3,5 м), можна вважати, що необхідність очищення від хлору газів, що відходять з хлоратора, може виникати тільки при порушеннях технологічного режиму.

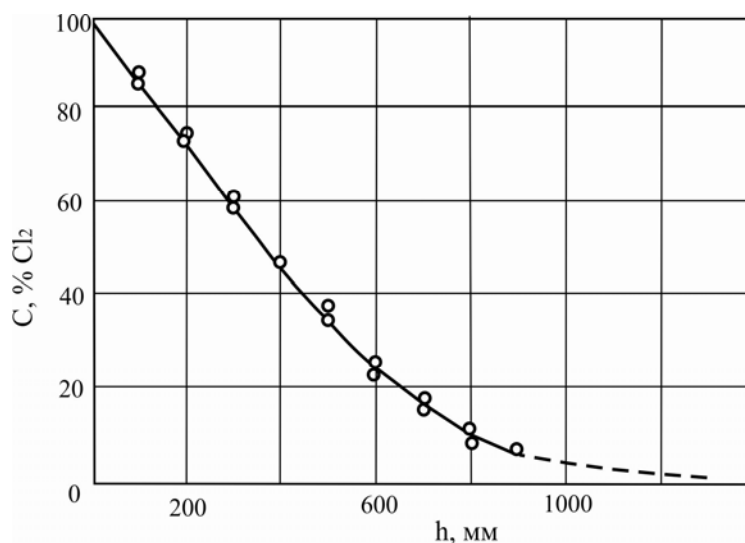


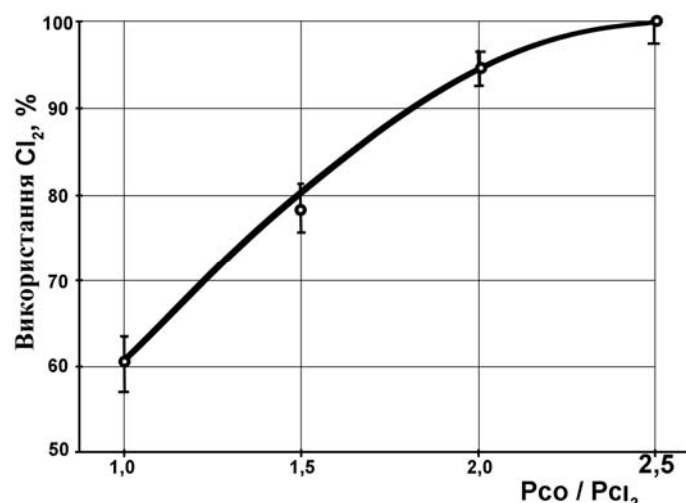
Рисунок 1 – Залежність вмісту хлору в газах, що виходять з хлоратора,

Одержані експериментальні залежності пройшли перевірку та знайшли підтвердження у подальших дослідно-промислових дослідженнях щодо хлорування магнезиту на карналітовому хлораторі ХК-150 [1]. У зв'язку із незначним обсягом переробленої партії магнезиту (46 т), випробування проводили за низьким дозуванням оксиду магнію в розплаві. Проте, під час випробувань, при підвищенні вмісту оксиду магнію в розплаві хлоркамери з 0,4...1,2 до 2,0...3,5 % зафіксовано збільшення ступеню використання хлору з 50,0 % до 70,0...80,0 %, що добре узгоджується з результатами лабораторних досліджень.

Вихід непрохлорованого залишку у вигляді шламу (30 % MgO), що склав в ході випробувань 28,5 кг/т розплаву (50 % хлориду магнію), не перевищує показники карналітових хлораторів [7]. Мінімізація утворення непрохлорованого залишку в ході процесу хлорування досягається оптимальними фракційним складом магнезиту та газовим навантаженням, а також хімічною активністю часток оксиду магнію, що визначається станом їх поверхні, обумовленим режимом випалення карбонату магнію. За промисловим оформленням процесу конструкція спеціалізованого хлоратора з проміжним відстійником [6] дозволить ефективніше використати сировину, що переробляють, і при збільшенні продуктивності хлоратора підтримувати питомий вихід шламу на рівні досягнутого показника. Тому питомі втрати хлору на одиницю магнезиту, що переробляють, у вигляді твердих хлоридних відходів виробництва будуть скорочені порівняно з базовою технологією хлорування у шахтних електропечах.

Технологія хлорування магнезиту сумішшю хлору й оксиду вуглецю в шахтному хлораторі. Лабораторні дослідження кінетичних параметрів процесу хлорування подрібненого природного магнезиту за $T = 1253$ К показали, що еквімольне співвідношення оксиду вуглецю та хлору, що подають у реакційну зону, нетехнологічне через низьку ступінь використання хлору [2]. Різке зростання використання хлору було досягнуто збільшенням вмісту оксиду вуглецю в газовій фазі та в інтервалі співвідношень $P_{CO}/P_{Cl_2} = 3...4$ цей параметр склав 95...98 %. Була побудована теоретична модель процесу, яка показала, що засвоєння хлору визначається умовами масопереносу та стехіометрією потоків газових реагентів. Одержано рівняння для розрахунків парціальних тисків хлору й оксиду вуглецю в газовій фазі, що забезпечують рівномолекулярне доставляння реагентів до міжфазної межі (поверхні оксиду) та практично повне засвоєння хлору в процесі. Розрахункове співвідношення підтверджене експериментально у крупнолабораторном масштабі.

Подальші перевірку встановлених кінетичних залежностей і відпрацювання технологічних параметрів було здійснено на пілотній установці в реакторі шахтного типу з внутрішнім діаметром 0,3 м [3]. Залежність ступеню використання хлору від співвідношення парціальних тисків газових реагентів (рис. 2) отримано за швидкості газового потоку $12,95 \cdot 10^{-2}$ м/с і сумарним об'ємом реакційних газів – 33 нм³/год. Як видно з приведеного графіка, одержані результати досить успішно кореспондуються зі встановленою раніше залежністю [2]. Збільшення об'ємної долі оксиду вуглецю в газовій фазі призводить до зростання засвоєння хлору, а за співвідношенням $P_{CO}/P_{Cl_2} = 2,5$ у газах, що виходять з реактора, хлор є відсутнім. Тому співвідношення $P_{CO}/P_{Cl_2} = 2,3$ у реакційних газах було обрано як робоче під час експлуатації пілотної установки.



Висота реакційного шару 1,0 м;
швидкість газового потоку $12,95 \cdot 10^{-2}$ м/с;
температура в зоні реакції 1153...1313 К

Рисунок 2 – Залежність ступеню використання хлору від співвідношення парціальних тисків газових реагентів

Стійкий робочий режим процесу хлорування на установці за співвідношенням у реакційних газах $P_{CO}/P_{Cl_2} = 2,3$ та висоті реакційної зони 0,55...0,60 м було здійснено при швидкості подання хлору $6,78 \cdot 10^{-2}$ м/с. При цьому сягали практично повного засвоєння хлору, а питома продуктивність апарату, що відповідала йому, складала $6,92$ т $MgCl_2/m^2$ на добу.

У відпрацьованому режимі експлуатації реактора об'єм газів, що відходять, складав 16...18 $nm^3/год.$, їх температура на виході з реактора сягала 373...413 К. При цьому об'ємна доля компонентів знаходилася в межах, %: CO_2 – 58,0...63,0; CO – 37,0...42,0; Cl_2 – 0...2,6; HCl – до 0,5; N_2 – до 0,8. При дотриманні оптимального технологічного режиму процесу проскакування хлору практично не спостерігали.

Враховуючи значний вміст оксиду вуглецю в газах, що виходять з реактора, в технологічній схемі пілотної установки було розроблено та використано апарат для допалювання технологічних газів, що дозволяв знижувати вміст токсичних компонентів до припустимого рівня. Під час дослідно-промислового впровадження технології схема утилізації газів, що виходять з реактора, повинна одержати доопрацювання та відповідне апаратурне оформлення. Адже окрім допалювання й утилізації одержаної термічної енергії, можлива схема рециркуляції газів, що відходять з реактора, різні варіанти якої прораховано раніше [8]. Рециркуляція та повторне використання оксиду вуглецю є доцільними з погляду підвищення економічної ефективності технології.

Ще одним потенційним джерелом токсичних відходів є можливість протікання взаємодії між оксидом вуглецю та хлором з утворенням оксихлориду вуглецю :



Розрахункові значення енергії Гіббса, що характеризують ймовірність протікання реакції (1), графічно подано на рис. 3. Оскільки низькотемпературна взаємодія магнезиту із сумішшю $CO + Cl_2$ не відбувається [2], розрахунки свідчать про можливість утворення оксихлориду в газах, що виходять з реактора, у разі неповного поглинання хлору.

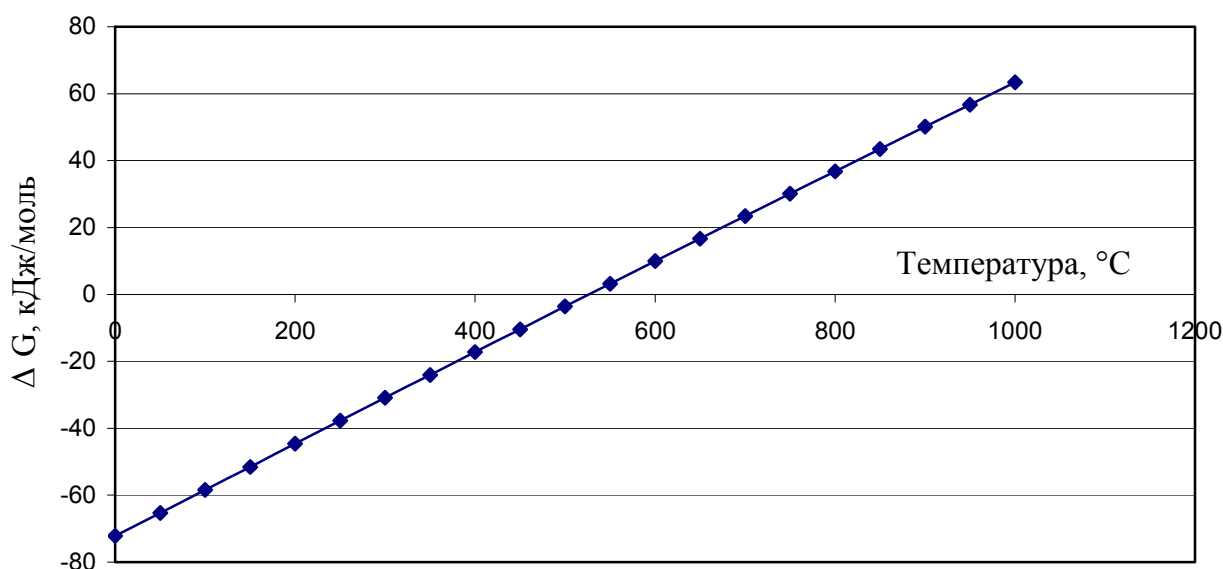


Рисунок 3 – Залежність змінювання енергії Гіббса реакції (1) від температури

Для перевірки цього припущення в лабораторному реакторі було проведено експерименти з хлорування магнезиту при неповному використанні хлору (за $P_{CO}/P_{Cl_2} = 1,5$). Гази, що виходять з реактора, барботували через тетрахлорид титану марки ОТТ, в якому оксихлорид добре розчинний, і потім вивчали методом ІЧ-спектроскопії на спектрометрі ІЧС-21. Результати вимірювань підтвердили можливість протікання реакції (1) у низькотемпературних газах, що виходять, і зафіксували наявність незначної кількості оксихлориду під час проскакування хлору.

Враховуючи присутність ряду токсичних речовин у відпрацьованих газах переділу хлорування, а також суттєві обсяги газів, що підлягають знешкодженню, перспективним видається використання способу термokatалітичного знешкодження токсичних газів [9]. Завдяки відносно низьким енерговитратам, використанню простої в експлуатації мулітокремнеземистої термokatалітичної насадки незначної вартості та високій ефективності знешкодження (більше 99 %) спосіб знаходить усе зростаюче промислове застосування [10].

Утворення твердих хлоридних відходів виробництва у шахтних електропечах відбувається внаслідок накопичення непрохлорованого залишку. При заміні твердого відновника на газоподібний (CO) шлакоутворення виражене менш гостро, чим за старою технологією. Це визначається використанням у процесі активного свіжообпаленого оксиду магнію, який утворюється безпосередньо в реакторі, що сприяє його більш повному хлоруванню, та скороченням надходження шлакоутворюючих компонентів, зважаючи на відсутність у шихті твердого відновника та інших компонентів, що мають певну зольність.

Швидкість накопичення шлаку залежить від продуктивності реактора та при навантаженні за хлором $5 \text{ нм}^3/\text{год}$. вона складала близько $5 \text{ кг}/\text{добу}$. Дослідження хімічного та фазового складу шлаку показало, що масова доля основних компонентів у ньому складає, %: $MgCl_2$ – 32,0...40,0; MgO – 12,0...20,0; SiO_2 – 28,0...46,0; Fe_2O_3 – 0,1...0,3. Окрім периклаза та α -кварца у складі шлаку виявлені незначні кількості форстерита $2MgO \cdot SiO_2$ і шпінелі $MgO \cdot Al_2O_3$.

Таким чином, нова технологія не тільки має переваги у продуктивності процесу, але й дозволяє скоротити утворення твердих хлоридних відходів у 2...3 рази.

Висновки. Основні показники, що характеризують екологічну ефективність технології хлорування магнезиту в сольовому хлораторі та технології хлорування магнезиту сумішню хлору та оксиду вуглецю в шахтному хлораторі, наведені у табл 1.

Таблиця 1 - Основні показники екологічної ефективності технологій хлорування магнезиту (на 1 т одержаного розплаву 100 % $MgCl_2$)

Найменування показників	Технологія хлорування у шахтній електропечі	Хлорування у сольовому хлораторі	Хлорування у шахтному хлораторі
Міра використання хлору, %	70...85	95...99	97...99
Втрати хлору з газами, що відходять, кг/т	110...225	7,5...37,5	7,5...22,5
Міра вилучення магнезиту у готовий продукт, %	75...90	82...90	94...96
Питомий вихід шлаку (шламу), кг/т	30...50	30...40	10...14
Питомий вихід пилу та перегонів, кг/т	50...70	50...60	28...32
Коефіцієнт утворення твердих відходів виробництва, т/т	0,16...0,22	0,09...0,12	0,06...0,10

Отримані показники підтверджують висновки, що розроблені технології дозволяють не лише підвищити техніко-економічні показники процесу хлорування, але і суттєво скоротити кількість токсичних газоподібних і твердих відходів виробництва на одиницю розплаву хлориду магнезиту, що виробляють.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лупинос С. М. Разработка технологии получения хлормagneзиевых расплавов из природного карбоната магния / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, А. Н. Петрунько // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2010. – № 4 (262). – С. 98-102.
2. Прутцков Д. В. Закономерности механизма взаимодействия магнезита со смесью хлора и оксида углерода и массоперенос в рассматриваемой системе / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Ю. М. Рябухин // *Теория и практика металлургии*. – 2010. – № 3-4 (76-77). – С. 110-116.
3. Прутцков Д. В. Исследование процесса хлорирования магнезита смесью хлора и оксида углерода на пилотной установке / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Н. П. Криворучко // *Металургія: наукові праці ЗДІА*. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 33-43.
4. Prutskov D. V. Intensification of The Process for Magnesite Chlorination in Shaft Furnaces Using a Gaseous Reductant / D. V. Prutskov, S. M. Lupinos, A. N. Petrun'ko // *Non-Ferrous Metals-2010. Proceedings of the Second International Congress*. – Krasnoyarsk, 2010. – P. 164-170.
5. Лупинос С. М. Математическая модель процесса хлорирования магнезита в солевом расплаве / С. М. Лупинос, В. А. Скачков, Д. В. Прутцков, М. В. Хазнаферов // *Металургія: наукові праці ЗДІА*. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 23. – С. 75-79.
6. Патент України на корисну модель № 57373. Хлоратор для отримання розплаву хлормagneзиевої сировини з магнезиту / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, О. Д. Сушинський [та інші] // *Опубл.* 25.02.2011. *Бюл.* № 4.
7. Язев В. Д. Совершенствование конструкции карналлитового хлоратора / В. Д. Язев. – Соликамск.: Типограф, 2006. – 250 с.
8. Лысенко В. Г. Алгоритм процесса хлорирования магнезита в среде хлора и оксида углерода с полным выбросом или частичным возвратом в цикл отходящих газов / В. Г. Лы-

сенко, С. М. Лупинос // Новые интенсифицированные процессы производства магния: труды Института титана. – Запорожье. 1986. – С. 17-28.

9. Патент України на корисну модель № 21459. Спосіб термокаталітичної очистки газів / *В. В. Майков*, В. М. Рубчевський, Ю. О. Чернишов [та інші] // Опубл. 15.03.2007. Бюл. № 3.
10. Технология термокаталитического обезвреживания токсичных органических соединений / *В. М. Волох*, Г. М. Ткалич, Н. И. Звонова, В. В. Майков // Кокс и химия. – 2009. – № 4. – С. 44-45.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2011 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай