

пенообразователи содержат, как правило, от 5 до 12 атомов углерода в цепи, а их растворимость составляет обычно 0,2 —5,0 г/л.

Адсорбция пенообразователей на границе раздела жидкость — газ позволяет изменять коалесцентную способность (слияние) воздушных пузырьков и степень их дисперсности в пульпе, скорость подъема пузырьков, структурно-механические свойства оболочек воздушных пузырьков и прочность пены.

*Уменьшение коалесцентной способности и средней крупности пузырьков.* В присутствии пенообразователя процесс коалесценции резко замедляется, так как в результате адсорбции на поверхности раздела жидкость — газ пенообразователь образует ориентированный слой молекул, полярные концы которых гидратируются диполями воды (рис. 10.9, б). Этот гидратированный слой приводит к повышению механической стойкости оболочек пузырьков и препятствует их слиянию при столкновении друг с другом, что позволяет сохранить в пульпе более мелкие пузырьки. Зависимость средней крупности пузырьков воздуха от концентрации пенообразователя в пульпе изображена на рис. 10.9, в.

*Уменьшение скорости подъема пузырьков.* При отсутствии пенообразователя в пульпе пузырьки не имеют на своей поверхности структурно-устойчивой гидратной оболочки (рис. 10.9, а), поэтому при всплытии в пульпе они легко деформируются и принимают форму, выгодную в гидродинамическом отношении. В результате этого скорость их подъема возрастает. Иначе обстоит дело с пузырьками воздуха, которые заключены в довольно «жесткую» гидратную оболочку (см. рис. 10.9, б) и имеют вследствие этого форму, близкую к сферической. При подъеме такие пузырьки меньше деформируются, у них меньше возможностей принять выгодную в гидродинамическом отношении форму и поэтому скорость их подъема гораздо меньше скорости подъема пузырьков такого же размера в чистой воде. Снижение скорости подъема пузырьков под действием пенообразователей увеличивает содержание воздуха в пульпе и тем самым повышает вероятность их столкновения с минеральными частицами и флотации.

*Повышение прочности пены.* Пеной называется концентрированная эмульсия газа в жидкости. Если она не содержит твердых частичек, то ее называют двухфазной, если содержит

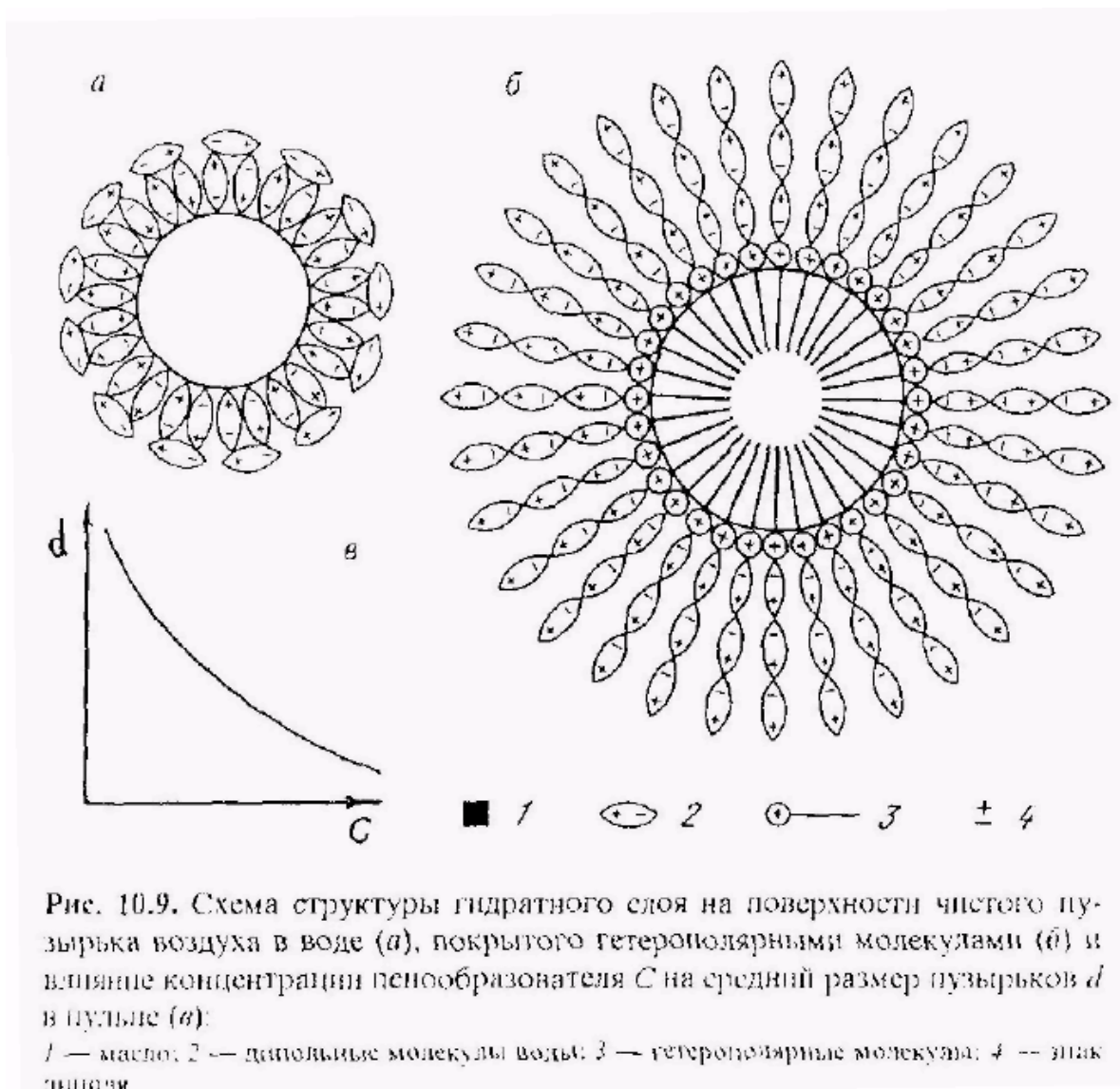


Рис. 10.9. Схема структуры гидратного слоя на поверхности чистого пузырька воздуха в воде (а), покрытого гетерополярными молекулами (б) и влияние концентрации пенообразователя  $C$  на средний размер пузырьков  $d$  в пене (в).

1 — масло; 2 — дипольные молекулы воды; 3 — гетерополярные молекулы; 4 — знак диполя

трехфазной. В обоих случаях пенообразователь увеличивает прочность пены по следующим причинам:

- довольно прочная ассоциация молекул воды около полярных групп пенообразователя препятствует стеканию воды из прослоя при выходе пузырьков в пенный слой (рис. 10.10). Чем больше гидратированы полярные группы пенообразователя, тем медленнее стекает вода с поверхности пузырька между адсорбированными слоями пенообразователя и тем прочнее и устойчивее пена;
- ассоциация молекул воды полярными группами пенообразователя затрудняет испарение жидкости из тонкой прослойки между пузырьком и атмосферой, тем самым затрудняя дальнейшее ее утоньшение и разрушение пузырька;
- адсорбированный слой пенообразователя увеличивает эластичность пузырька и его сопротивляемость разрушению при случайных механических воздействиях.

Последняя причина обусловлена тем, что при внезапном растяжении пузырька концентрация молекул пенообразователя в зоне растяжения (см. рис. 10.10) уменьшится и вызовет увеличение поверхностного натяжения и, следовательно, появление сил, препятствующих дальнейшему растяжению поверхности в данном месте. Прочность пузырька автоматически возрастает как раз в том месте, где возникла опасность разрыва пленки и разрушения пузырька.

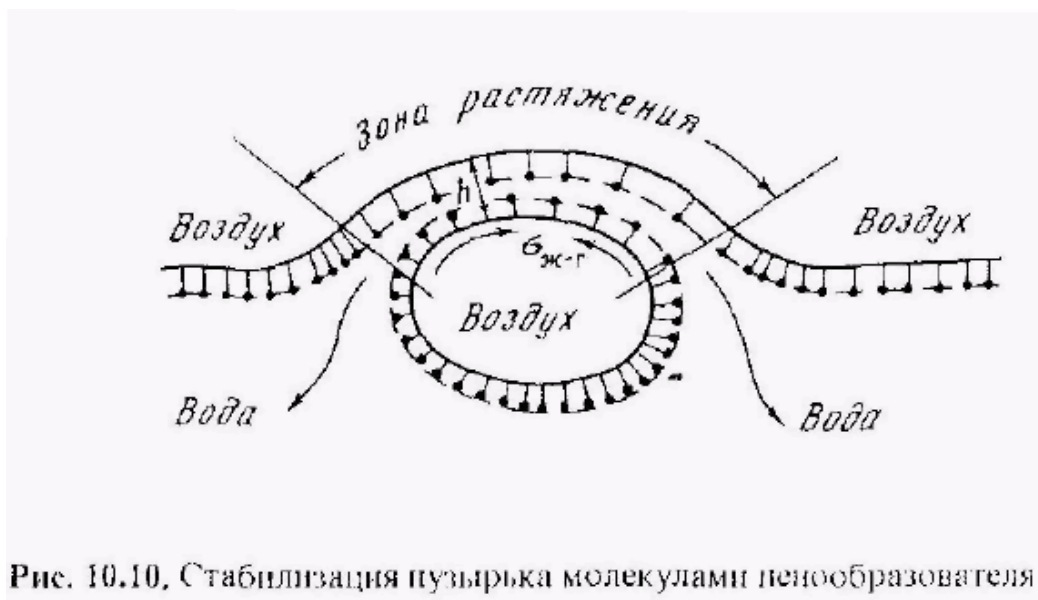


Рис. 10.10, Стабилизация пузырька молекулами пенообразователя

**Флотация минералов титана и циркония из руд и россыпей.** Основными титановыми минералами являются ильменит

$\text{FeTiO}_3$ , рутил  $\text{TiO}_2$ , ильменорутит (Ti, Nb) перовскит  $\text{CaTiO}_3$  и сфен  $\text{CaTiSi}_2\text{O}_5$ . Из минералов циркония промышленное значение имеют циркон  $\text{ZrSiO}_4$  и бадделейт  $\text{ZrO}_2$ .

Титановые и циркониевые минералы флотируют жирно-кислотными собирателями предельного и непредельного рядов, их смесями, техническими продуктами (мылонафт, окисленный петролатум) часто с добавками аполярных масел. Оптимальные значения pH флотации всех минералов находятся в области, близкой к нейтральной. Они могут быть нефлотированы и алкилсульфатами, но только в кислой среде. Для повышения селективности процесса при флотации рутила используют сочетание жирных кислот с аминами. Для разделения наиболее часто встречающейся ассоциации рутил — циркон — ильменит разработаны следующие методы:

- депрессия рутила и ильменита в содовой среде жидким стеклом до (0,5 кг/т) или крахмалом (до 0,1 кг/т) и флотация циркона жирнокислотным собирателем (до 5 кг/т). После нейтрализации щелочности серной кислотой (до рН 7) флотируются рутил и ильменит;
- флотация циркона жирнокислотным собирателем при рН 8—9 после обработки коллективного концентрата газообразным азотом, глубоко депрессирующим ильменит и рутил;
- флотация циркона мылом при рН 11,4—11,5 после предварительной промывки коллективного концентрата кислотой;
- флотация циркона при рН 1,5—2,0 после предварительной обработки коллективного концентрата раствором мыла (0,2—1,0 кг/т) и последующей промывки кислотой (10—15 кг/т);
- флотация рутила и ильменита при рН 5,5—6,0 оксигидрильным собирателем (0,5—1,0 кг/т) или при рН 2 катионным собирателем при депрессии циркона кремнефтористым натрием (2—3 кг/т). Последующее разделение рутила и ильменита может быть достигнуто путем депрессии ильменита щавелевой кислотой (0,2 кг/т) и флотации рутила при рН 3,5—4,0.

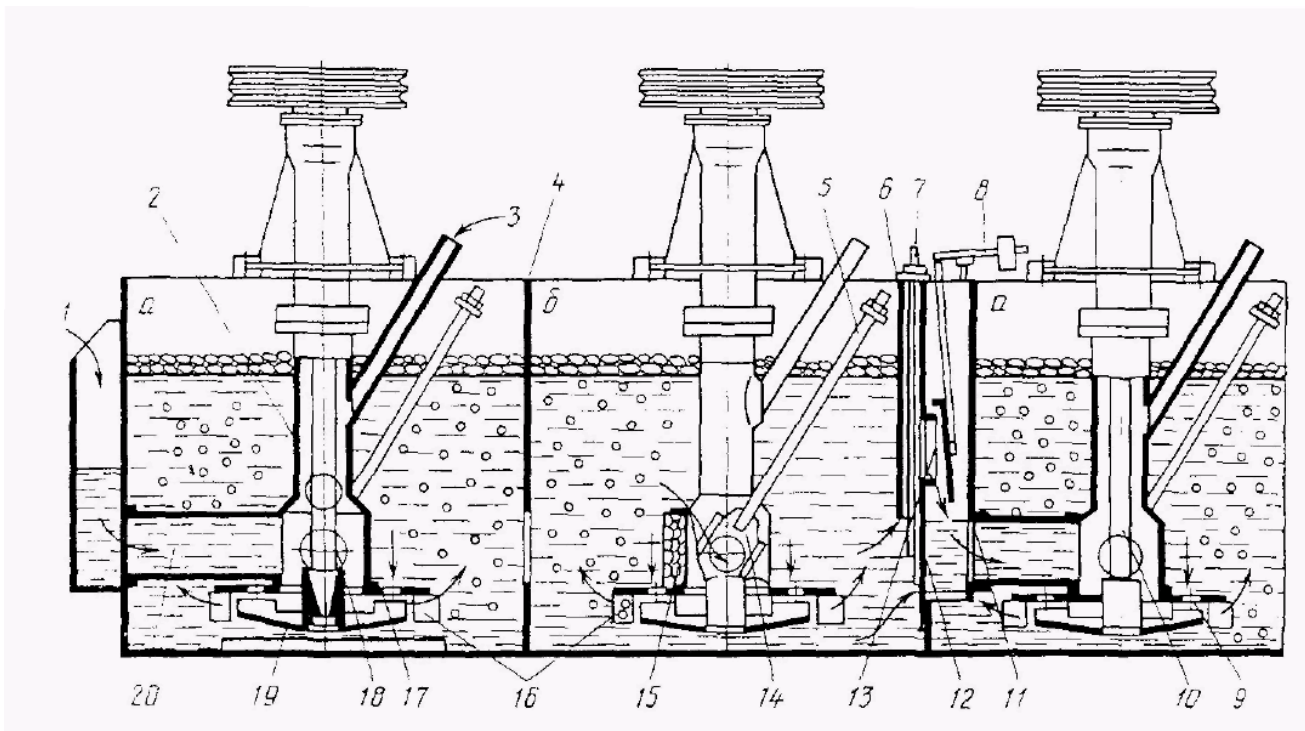


Рис. 10.14. Схема продольного разреза флотационной машины ФМР с всасывающими (а) и прямоточной (б) камерами

Для разгрузки крупных частиц (песков), находящихся в нижнем слое пульпы, внизу межкамерной перегородки 12 имеется небольшое отверстие, которое может перекрываться шибером при опускании его тягой 7.

Для создания спокойной зоны пенообразования предусмотрен успокоитель, состоящий из радикальных Г-образных пластин, расположенных вокруг статора и прикрепленных ко дну камеры. Для устранения застаивания пены в задней части камеры и ускорения пеноотсева задняя стенка выполнена изогнутой в сторону пенного порога, лопасти пеноотсева имеют шарнирную подвеску.

Преимуществами механических флотационных машин по сравнению с другими типами машин являются их хорошие гидродинамические параметры, универсальность применения и пригодность для использования в любых технологических схемах, отсутствие потребности в дополнительных источниках воздуха.

К недостаткам механических машин относятся: непостоянная аэрационная характеристика, зависящая от степени износа импеллера и статора, отсутствие регулирования количества воздуха в зависимости от потребностей технологического процесса, сложность конструкции, относительно высокая энергоемкость и металлоемкость, довольно быстрый износ статора и импеллера.

### **Пневмомеханические Флотационные машины**

Из пневмомеханических машин с *пальцевым аэратором* наибольшее распространение получили флотационные машины типа «Аджитейр». Машины являются прямоточными и имеют принципиально одинаковый аэрирующий узел (рис. К). 15, а).

На полый вал 4 насажен конический или плоский импеллер 2, по окружности которого на расстоянии 20—30 мм друг от друга вертикально расположены стержни (пальцы) небольшой длины. Импеллер в камере / окружен статорной решеткой (успокоителем) с радиальными лопастями 3. Сжатый воздух по воздухопроводу через полый вал 4 подается под крышку импеллера от воздухоподготовки низкого давления (0,10–0,15 атм).

Эффективная диспергация воздуха и аэрация пульпы осуществляются при прохождении их между стержнями вращающегося импеллера и при ударе о

радиальные лопатки 3 статорной решетки, обеспечивающей также гашение турбулентных потоков, выбрасываемых импеллером, вращающимся с окружной скоростью 6,0—8,5 м/с.

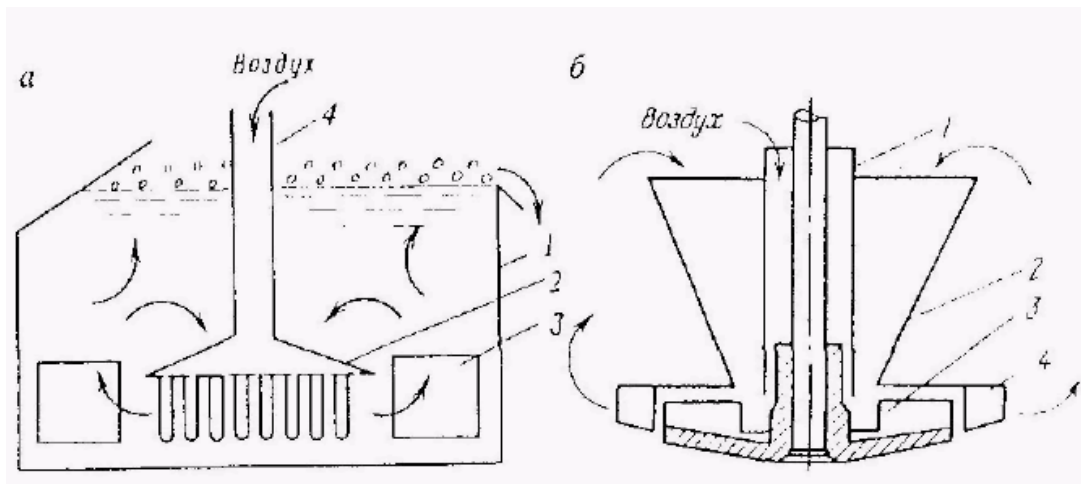


Рис. 10.15. Схема поперечного разреза флотационной машины с пальцевым аэратором (а) и аэратора флотационных машин ФПМ и «Денвер ДР» (б).  
 Машины ФПМ (Россия) и «Денвер ДР» (США) с большим объемом камеры (до 36,1 м<sup>3</sup>) имеют принципиально одинаковый центробежный аэратор (рис. 10.15, б). Нижняя часть воздушной трубы 1, в которой вращается вал импеллера 3 помещена внутри открытого конуса 2, к нижней части которого присоединяется статор 4. Труба и конус соединены между собой вертикальными ребрами. Такая конструкция обеспечивает создание кольцевого пространства между трубой и цилиндром. При работе машины пульпа засасывается через кольцевое пространство между трубой и цилиндром, а воздух нагнетается по трубе 1, пульповоздушная смесь, насыщенная хорошо диспергированными пузырьками воздуха, выбрасывается через ста гор по всей поверхности днища камеры, преобразуясь затем в равномерные потоки, направленные вверх и способствующие подъему пузырьков к поверхности.

Аэратор прямооточных флотационных машин типа ОК (Финляндия) с объемом камеры до 100 м<sup>3</sup> состоит (рис. 10.16) из лопастного ротора У и радиального статора 2. Ротор представляет собой диск, к которому снизу по кругу крепятся 10 элементов. Каждый элемент состоит из двух радиальных лопастей сложного профиля и имеет V-образную форму. Лопасты соседних элементов параллельны и между ними имеются щели, из которых воздух, подаваемый через полый вал 3, выходит в камеру.

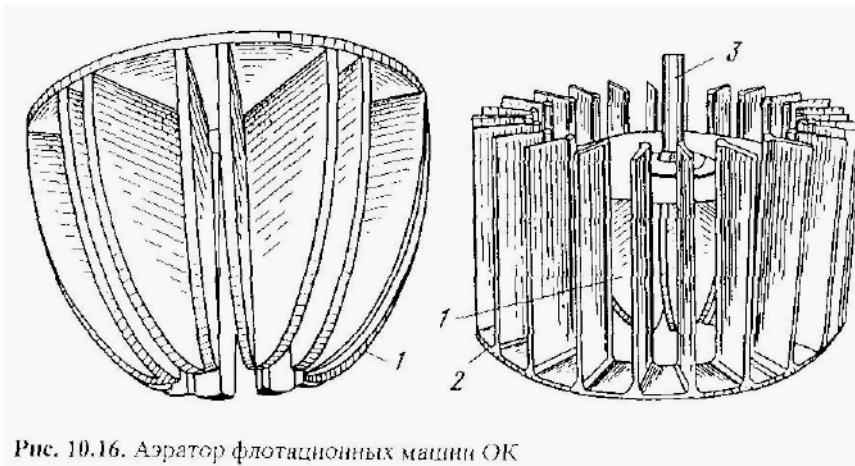


Рис. 10.16. Аэратор флотационных машин ОК

При вращении ротора пульпа со дна камеры засасывается вверх в полость между радиальными лопастями и выходит в верхней части ротора. Точки выхода пульпы и воздуха из полости ротора чередуются попеременно по кругу, но на выходе из него смешиваются. Образованная пульповоздушная смесь выбрасывается между лопатками статора 2 в камеру. Аэратор обладает хорошими аэрационными характеристиками и машина ОК нашла широкое применение.

Достоинства пневмомеханических машин: достаточная простота их конструкции; постоянство аэрационной характеристики, не зависящей от износа рабочих органов; возможность регулирования количества воздуха в широком диапазоне; небольшая металлоемкость; меньший расход электроэнергии; большой срок службы аэратора; простота эксплуатации.

К недостаткам пневмомеханических машин относятся: невозможность организации покамерной регулировки уровня пульпы; необходимость использования всасывающего механического блока для перекачки промпродуктов, а также применения воздуходувок для нагнетания воздуха.

### Пневматические Флотационные машины

В пневматических флотационных машинах пульпа аэрируется и перемешивается сжатым воздухом.

В *аэролифтных машинах* (рис. 10.17, а) подаваемый из ресивера и под давлением 0,12—0,3 атм воздух, выходя из трубок 6, поднимается между продольными слепками аэролифта 5, установленными в ванне 4, и смешивается с пульпой, понижая ее плотность в этой зоне. Вследствие возникающей разности гидростатического давления пульпа выбрасывается из аэролифта 5 и падает между его стенками и перегородками 2. В аэролифте и зоне падения происходит

интенсивное перемешивание воздуха с пульпой и его диспергирование. Аэрированная пульпа вытекает из зоны падения через отверстия в перегородках 2. Толщина слоя пены, образующейся между перегородками и стенками машины, регулируется хвостовым порогом или накладками на пенных порогах 3. Пульпа циркулирует в ванне машины под действием аэролифта и теча вдоль машины под напором поступающего в машину потока.

В последние годы в России и за рубежом испытываются и используются в качестве флотационных аппаратов *пневматические флотационные колонны* (рис, 10.17, *и*). Высота их меняется от 2 до 10 м, а сечение может быть круглым, эллиптическим или прямоугольным. Исходная пульпа по пульпопроводу 5 подается в среднюю часть колонны 4, а воздух из ресивера 1 под необходимым давлением вводится в аэратор б, имеющий сменную поверхность из пористого материала с отверстиями от 5 мкм до 2,5 мм.



## Лекция 12

### ПРОЦЕССЫ ХЛОРИРОВАНИЯ

#### Хлорирование титановых шлаков в «КИПЯЩЕМ СЛОЕ»

Высокая удельная производительность процессов в «кипящем слое», простое конструктивное оформление реакторов ооеспечили им довольно быстрое внедрение в различные отрасли промышленности. В металлургии цветных металлов широкое распространение получил обжиг в «кипящем слое» цинковых и никелевых концентратов, ртутно-сурьмяных руд, кальцинация глинозема и т. д. [115 — 117].

Хлораторы с «кипящим слоем» еще не нашли применения в металлургии титана, хотя интенсивные научно-исследовательские работы ведутся в этом направлении во многих странах.



Процессы и аппараты «кипящего слоя» применительно к получению тетрахлорида титана запатентованы в США, Великобритании, Франции и др. [118 — 121]. Все хлораторы данного типа представляют собой вертикальную шахту с газораспределительной решеткой или без нее, средний размер частиц хлорируемого материала берется  $\sim 150$  ц, температурный режим процесса колеблется в широких пределах — от  $700$  до  $1500^\circ$  в зависимости от состава исходного сырья.

Следует указать, что применение этого процесса к хлорированию титановых шлаков встречает ряд затруднений.

1. В реакторе КС довольно сложно поддерживать заданную температуру вследствие высокого экзотермического эффекта реакции хлорирования окислов

титана; возникает необходимость съема больших количеств тепла, что усложняет конструкцию печи [92].

2. Общим недостатком всех печей КС является большой пылеунос. Титан со держащие концентраты для хлорирования необходимо измельчать до крупности порядка 150 ц и для устранения большого пылеуноса усложнять конфигурацию реактора, производить тщательный фракционный подбор концентратов и восстановителя, устанавливать соответствующую аппаратуру для пылеулавливания. Все это существенно отражается на экономике процесса [122].

3. Образование высококипящих хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к спеканию шихты, что влечет за собой нарушение режима работы печи КС.

Несмотря на вышеназванные трудности, преимущества способа хлорирования титанового сырья в КС очевидны: В. А. Резниченко и В. П. Соломаха [36] установили, что увеличение скорости потока хлора приводит к созданию условий хлорирования, близких к кинетическим. Многолетние исследования, выполненные под руководством В. А. Ильичева [123, 124] и другими исследователями [125 — 127], показали возможность успешного осуществления хлорирования в «кипящем слое» титанового сырья, содержащего небольшие количества окислов щелочных и щелочноземельных металлов.

Наличие больших количеств титанового сырья с примесями, затрудняющими прямое хлорирование его в «кипящем слое», побуждает исследователей искать способы предотвращения спекания шихты в реакторе.

Одним из приемов подготовки сырья, содержащего большое количество окислов кальция и магния, к хлорированию в печах «кипящего слоя» является предварительная обработка его с целью перевода этих окислов в неплавкие фосфаты [12в].

Во Франции и США запатентован процесс непосредственного хлорирования кальций-магниесодержащих шлаков в присутствии фосфата титана, который дает возможность связать кальций и магний в неплавкий фосфат [129, 130].

Предлагается спекание шихты в реакторе предотвращать повышением температуры хлорирования до 1200—1300° и более [131, 132]. Такая температура дает возможность выводить высококипящие хлориды из реактора в виде паров. Однако этот способ связан с определенными трудностями: большая нагрузка реактора по шихте, увеличивающая пылеунос; образование плавких возгонов,

затрудняющих эксплуатацию системы конденсации; повышенные требования к стойкости футеровки реактора и т. д.

Наиболее простой прием — хлорировать шихту при температуре 600°, т. е. ниже точки плавления легкоплавких эвтектик хлоридов кальция и магния [122] -

Недостатком этого способа является значительное снижение производительности реакторов, так как хлорирование при такой температуре идет с пониженной скоростью.

Для поддержания температуры в реакторе на уровне 600° необходимо отводить значительное количество тепла, что связано с большими трудностями: монтаж теплоотводящих устройств в реакторе «кипящего слоя», высокие требования, предъявляемые к конструкционным материалам холодильников, и т. д.

В литературе встречается описание способа снижения температуры хлорирования в реакторе «кипящего слоя» разбавлением загружаемой шихты каким-либо инертным материалом, например мелкими фарфоровыми шариками известного гранулометрического состава [133]. Помимо снижения температуры инертная постель уменьшает пылеунос. Производительность реактора и в этом случае значительно снижается вследствие уменьшения степени использования его пространства.

Можно отметить еще один способ предотвращения спекания шихты, содержащей значительные количества кальция и магния, где необходимый эффект достигается заметным увеличением соотношения шлак-кокс в шихте, подаваемой на хлорирование в реактор «кипящего слоя» [134, 135]. По всей вероятности, вследствие хорошего смачивания хлоридами кальция и магния частичек углерода последние разубоживают расплав, не давая оплавленным частицам образовывать крупные спеки. Недостатки такого метода предотвращения спекания шихты в реакторе обуславливаются снижением степени использования полезного объема реактора за счет разубоживания шихты углеродом, повышением расхода кокса, значительным увеличением количества CO в отходящих газах.

Наиболее просто организовать хлорирование богатых по двуокиси титана концентратов. Благодаря легкой обогатимости россыпных рутил-ильменит-цирконовых руд можно получать богатые по двуокиси титана концентраты. Так, на фабрике фирмы «Циркон Рутайл Лимитед» выпускается ру-тилоевый концентрат, содержащий 97,75%  $TiO_2$  [86]. Процесс хлорирования рутила в «кипящем слое» достаточно полно исследован в США и Японии [127, 136]. Хлорирование осуществляется в интервале температур 600 — 1000°, скорость газового потока 20

сяе/сек и более, концентрат измельчается до 150 ц. Достаточно высокие скорости отходящих газов обусловили значительный пылеунос и высокие температуры в газоходах, поэтому в схемах аппаратов предусмотрено пылеулавливание с помощью циклонов. Снижение температуры отходящих газов в некоторых случаях достигается вводом тетрахлорида титана в верхнюю часть печи с помощью форсунки со скоростью 100 кг/час и более. Температура отходящих газов при этом понижается до 400°.

Интересен способ хлорирования в «кипящем слое» титано-кремниевых концентратов, полученных путем флотационного обогащения песчаников месторождения в Коми которые по могут перерабатываться в существующих типах аппаратов — шахтных печах и хлораторах с расплавом хлористых солей из-т накопления в реакционной зоне окиси кремния [123, 124].

В. А. Ильичевым, Н. А. Зотиковой, В. И. Дрожжевским во Всесоюзном алюминево-магниево-институте разрабатывается технология хлорирования в «кипящем слое» бедных и обогащенных титано-кремниевых концентратов в присутствии твердого углеродистого материала. В процессе лабораторных исследований установлено, что можно селективно хлорировать двуокись титана при температуре 900°. При данной температуре, скорости анодного хлоргаза 0,3 М:сек, среднем содержании двуокиси титана в шихте 6—8% достигается степень извлечения титана более 92%. Хлорирование идет без проскока хлора, количественное распределение углерода по фракциям оказалось относительно равномерным. Отмечено, что содержание двуокиси титана в печном остатке в крупных фракциях в 3 — 5 раз выше, чем в мелких, т. е. увеличение частиц концентрата ведет к увеличению потерь титана с остатком от хлорирования. Предлагаемый метод хлорирования титано-кремниевых концентратов может позволить вовлечь в промышленное освоение новый дешевый концентрат [123] с высокими экономическими показателями.

Полупромышленные испытания хлорирования в «кипящем слое» механической смеси шлака и кокса пока не дали удовлетворительных результатов ввиду накопления в реакторе хлоридов щелочноземельных металлов, расслоения материала в реакторе и др. Кроме того, шихтой одготовка также усложняется ввиду необходимости подбора определенных фракций титанового сырья и восстановителя.

В Институте металлургии и обогащения АН Казахской ССР на протяжении ряда лет проводилась работа по созданию технологии хлорирования гранулированного титанового сырья.

Совместное гранулирование материалов, входящих в состав шихты, обеспечивает тесный контакт между зернами пылевидных составляющих шихты, что благоприятно сказывается на продолжительности реакции, происходящей между отдельными ее

компонентами. Кроме того, при гранулировании титанового шлака совместно с восстановителем предотвращается спекание шихты из-за легкоплавкости хлоридов кальция и магния, а несколько увеличенное содержание углерода в гранулах создает условия для повышения извлечения титана в парогазовую смесь.

Вышеуказанные обстоятельства способствуют повышению производительности процесса по сравнению с существующими процессами хлорирования в шахтных печах и реакторах с расплавом хлористых солей. Необходимо отметить, что при этом не требуется специальная фракционная подборка размеров частиц шлака и восстановителя перед гранулированием.

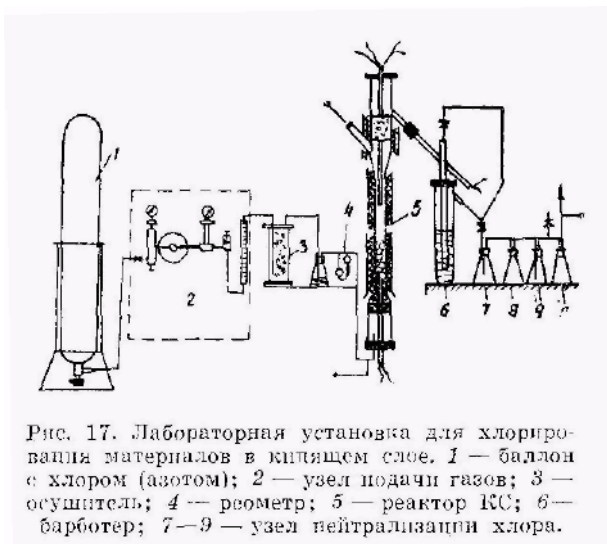
Более высокая пористость гранул и меньшие размеры, чем у брикетов, обуславливают более высокую скорость хлорирования и более высокое извлечение титана в тетрахлорид.

### **Хлорирование гранулированных титановых шлаков**

Для хлорирования использовался шлак с относительно невысоким суммарным содержанием окислов Щелочных и щелочноземельных металлов (до 6%) состава (вес.%) .  $TiO_2$ -71,7;  $SiO_2$ -5,2;  $Al_2O_3$ -8,22;  $Fe_2O_3$ -9,18,  $MgO$ -5,19;  $CaO$ —0,61;  $Na_2O$ —0,052.

Состав шихты, направляемой на гранулирование. 67 % шлака и 33% нефтяного кокса. Состав нефтяного кокса (%) : углерод — 88; влага — 3,0; летучие — 7,0; зола — 0,5. Количество нефтяного кокса в шихту задавалось с избытком в 50 % против теоретически необходимого. Шлак и кокс предварительно сушились при 400 и 200° соответственно в течение двух часов.

Шихта подвергалась гранулированию, сушке и коксованию по описанной методике; полученные гранулы хлорировались на лабораторной установке «кипящего слоя» (рис. 17).



Методика экспериментов описана в соответствующих публикациях [1137, 149, 150].

Исследованиями установлено, что с увеличением размера частиц титанового шлака степень извлечения титана из гранул падает. При хлорировании гранул на шлаке размером 0,063 мм. степень извлечения титана составила 74%, на шлаке размером —2-[1 мм — всего 1,5 ..

Разрушение гранул (на шлаке — 0,063 мм) до размера менее 1 лиг происходит наиболее полно.

Влияние количества восстановителя на степень хлорирования гранулированного титанового шлака. При исследованиях соблюдались следующие условия: навеска 150 г, температура в реакторе 700°e, продолжительность 30 мин, расход хлора 3,2 нл/мин (избыток против необходимого 40%), общий расход газреагента 4,8 нл/мин (смесь хлора и воздуха), размер гранул—2 + 1 мм, количество восстановителя в шихте с избытком против теоретически необходимого до 234%.

Результаты опытов сведены к таблицу 11. Судя по ним, количество восстановителя в шихте больше 35%, не оказывает влияния на степень извлечения компонентов в парогазовую смесь. При содержании углерода 35% и менее замечены признаки слипания отдельных гранул. Это указывает

Таблица 11

Данные по хлорированию гранулированного титанового шлака в зависимости от количества восстановителя в шихте

Количество восстановителя (нефтяного кокса С=88,5 %)		Навеска гранул, г	Остаток из реактора, г	Выход в парогазовую смесь, %				Максимальная температура в реакторе, °С
от веса шлака, %	избыток против теоретически необходимого, %			Ti	Si	Al	Fe	
0	0	150	91	1,4	12,8	24,4	24,0	700
35	Теоретически необходимое	150	45	73,6	24,3	—	84,5	980
46	31	150	50	68,0	—	23,5	81,6	980
50	43	150	40	79,0	—	39,0	90,0	820
64	83	150	41	77,4	27,4	49,2	85,7	820
117	234	112	44	71,0	41,0	64,5	84,3	860

на существенную роль углерода в процессе хлорирования гранулированной шихты. Видимо, углерод предотвращает сплавление хлоридов кальция и магнии. Дальнейшее исследование процесса хлорирования производилось при установленных оптимальных параметрах, т. е. перед гранулированием шлак измельчался до фракции — 0,063 мм, восстановитель — нефтяной кокс — до — 0,25 мм.. Количество восстановителя, подаваемого на гранулирование на 40% превышало теоретически необходимое. При окатывании в качестве связующего использовался сульфитный щелок в количестве 5% от веса шихты.

Состав гранул после сушки при +250\* в течение часа приведен в таблице 12.

Исключая потери при прокаливании интервал колебания химического состава гранул по компонентам следующий, %:  $TiO_2$ —69,30—71,70;  $SiO_2$ —3,66—5,33;  $Al_2O_3$ —5,94— 9,37;  $Fe_2O_3$ —9,47—10,83;  $CaO$ —0,71 —1,22;  $MgO$ —5,35 — 5,93;  $Na_2O$ —0,052—0,124. Распределение исходных компо-

Таблица 12

Химический состав гранул шлака после сушки, %

Размер гранул, мм	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	C	Прочее
- 0,25	51,70	3,79	7,00	7,26	0,68	4,27	0,661	24,21	1,08
0,5-0,25	51,70	4,05	5,80	6,92	0,76	3,91	0,056	26,03	0,83
-1-0,5	47,00	3,45	4,20	7,09	0,67	3,34	0,036	32,39	1,19
-2-1,0	45,50	2,02	4,00	7,09	0,75	3,52	0,050	34,95	1,12
-3-2,0	45,50	3,10	3,80	6,54	0,70	3,82	0,060	34,37	2,11
-5-3,0	45,80	2,90	3,80	6,90	0,78	3,60	0,079	33,60	2,54
-7-5,0	47,00	3,20	3,70	7,09	0,70	3,67	0,059	32,00	2,53
-10-7,0	57,50	2,96	7,00	8,26	0,57	4,60	0,042	16,15	2,92
-20+10	57,00	3,27	6,60	8,17	0,63	4,30	0,046	17,62	2,36

*Примечание.* Допущено, что данные по п. п. п. соответствуют в основном содержанию углерода в гранулах.

нентов между гранулами различных размеров вполне удовлетворительное (табл. 12).

Из таблицы 13 следует, что с увеличением размера гранул величина удельной разрушающей нагрузки уменьшается: она несколько снижается после коксования. Зависимость степени и скорости хлорирования от продолжительности процесса, состава и расхода газреагента. В таблице 14 и на рисунке 18 приведены результаты по извлечению титана в парогазовую смесь в зависимости от продолжительности процесса и степени разрушения гранул до размера менее 1 мм. Наиболее быстро и полно хлорируются окислы железа, затем титана, в меньшей степени — окись алюминия, незначительно — окись кремния. Интенсивное протекание

Таблица 13

**Прочность гранул  
титанового шлака  
в зависимости от их размера**

Размер гранул, мм	Средняя удельная разрушающая нагрузка, г/мм <sup>2</sup>	
	после сушки при 250° в течение часа	после коксования при 800° в течение часа
1	632	442
2	382	159
3	312	127
5	173	82
7	130	60
10	83	40



процесса хлорирования наблюдается в первые 20 — 30 мин, практически извлечение титана в тетрахлорид заканчивается за 45 мин. В условиях опыта максимальный выход в парогазовую смесь, в среднем составляет (%): титан — 83; железо — 91; алюминий — 39; кремний — 17. Разрушение гранул происходит также в первые 30 мин хлорирования.

Как видно из рисунка 18, количество частиц размером менее 1 мм в последующие 150 мин хлорирования не изменяется и находится на уровне 86%. Во всех опытах остаток из реактора представляет собой смесь порошка с небольшим количеством полуразрушенных гранул.



На рисунке 19 показано изменение скорости хлорирования в зависимости от продолжительности процесса. Наибольшая скорость хлорирования наблюдается через 4—6 мин после начала процесса и сохраняется 5—7 мин. На это же время приходится и резкое повышение температуры в слое шихты до 960 — 1000°e. При изучении зависимости степени хлорирования от разбавления хлора воздухом и аргоном и изменения расхода указанных газов установлено, что с увеличением содержания воздуха в хлоровоздушной смеси от 0 до 60<sup>1</sup>;;,



Рис. 19. Изменение скорости хлорирования гранулированного шлака в зависимости от продолжительности процесса по объему тетрахлорида титана.

Таблица 14

Зависимость степени хлорируемости от продолжительности

Продолжительность, мин	Навеска гранула, г	Остаток из реактора, %		Выход хлоридов, %			
		сумма	фракция —1 мм	Ti	Si	Al	Fe
5	150	98,0	56	39,2	0,0	0,0	44,1
15	150	65,0	74	69,5	0,0	12,1	91,8
30	150	54,5	87	82,0	8,3	32,4	91,0
45	150	55,2	87	80,1	0,0	25,8	93,5
60	150	55,0	84	79,1	0,0	49,3	91,6
90	150	51,0	88	86,7	25,0	—	—
120	150	52,0	87	80,7	8,9	37,9	93,2
150	150	49,0	92	84,2	13,0	40,8	94,6
180	150	55,0	82	80,0	23,3	37,9	90,9

При повышении расхода хлора больше теоретически необходимого увеличение степени хлорирования двуокиси титана происходит сравнительно медленно и в основном за счет перехода слоя шихты в псевдооживленное состояние (кривая 1 рис. 20). Этот вывод подтверждается изменениями скорости хлорирования при варьировании подачи аргона (кривая 3). При малых скоростях газреагента и разбавлении его аргоном степень хлорирования несколько падает и значительно возрастает



При переходе шихты в псевдосжиженное состояние. При скорости газреагента от 0,8 до 0,914 м/сек (по хлору) слой шихты переходит в состояние устойчивого кипения; в этот период степень хлорирования двуокиси титана практически не зависит от расхода хлора и аргона.

Результаты по хлорированию гранулированной шихты в зависимости от расхода воздуха в газреагенте приведены на рисунке 20 (кривая 2). С увеличением содержания воздуха в газреагенте более 50% степень хлорирования снижается по сравнению с хлораргонной смесью, хотя максимальная температура в реакторе достигает 1300°; видимо, реакция хлорирования несколько тормозится реакцией горения углерода. Состав газреагента мало сказывается на хлорируемости железа и кремния; поведение алюминия аналогично поведению титана.

Влияние размера гранул на степень хлорирования титанового шлака.

Экспериментально показано, что степень хлорируемости окатанной шихты зависит от ее гранулометрического состава, степени спекаемости и разрушения гранул в

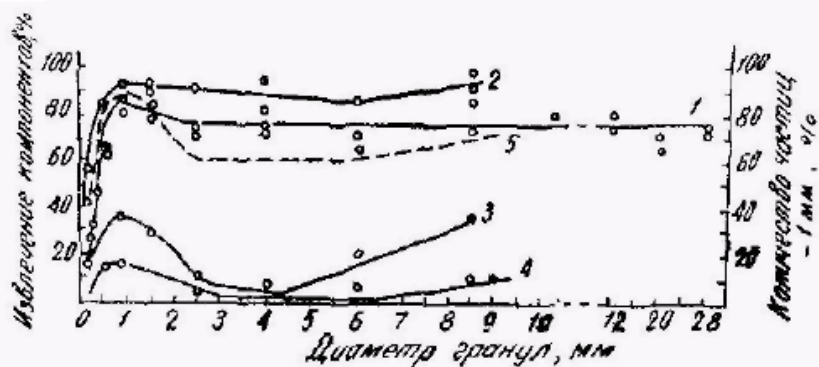


Рис. 21. Зависимость извлечения титана (1), железа (2), алюминия (3) и кремния (4) от размера гранул. Кривая 5 — количество частиц — 1 мм в печном остатке.

процессе хлорирования (рис. 21). Слой из наиболее мелких фракций гранулированного материала (0,074 мм) спекается больше. В этом случае получено наименьшее извлечение титана в тетрахлорид (25 — 33%). При увеличении размера гранул до 1 мм степень спекаемости падает и резко возрастает выход титана в парогазовую смесь (85—87%). При дальнейшем увеличении размера частиц шихты последняя практически не спекается, а степень хлорирования титана находится на уровне 80%,

Зависимость степени хлорируемости других компонентов шлака от размера гранул аналогична зависимости для титана.

Зависимость скорости хлорирования от концентрации двуокиси титана в объеме «кипящего слоя» и скорости газреагента. На рисунке 22 приводятся данные по зависимости скорости хлорирования  $V$

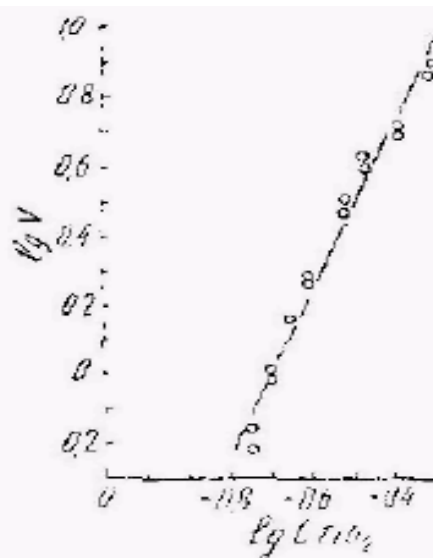


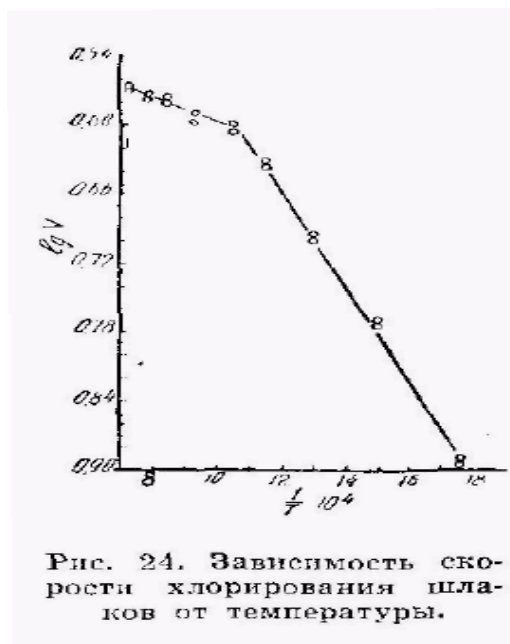
Рис. 22. Зависимость скорости хлорирования от концентрации двуокиси титана в объеме псевдооживленного слоя.

от концентрации  $TiCl_4$  в объеме «кипящего слоя». Скорость хлорирования возрастает с увеличением концентрации двуокиси титана в объеме слоя. Графически зависимость выражается прямой линией в логарифмических координатах и отвечает уравнению

$$V = K \cdot C_{TiO_2}^n,$$

где  $V$  — скорость хлорирования (по объему  $TiCl_4$ );  $C$  — концентрация  $TiO_2$  в объеме слоя;  $K$  — постоянная уравнения, равная 50;  $n$  — показатель степени, равный 2,42.

Значение отклонений расчетных скоростей реакции от экспериментальных находится в допустимых пределах.



На рисунке 23 приведены данные по зависимости скорости хлорирования  $V$  от линейной скорости  $W$  газреагента в реакторе. Она изучалась в интервале условных линейных скоростей газреагента от 7,5 до 91,4 см/сек. Температура в реакторе  $700^\circ$ , гранулы фракции—5 + 1 мм, время хлорирования 30 мин, газреагент — хлор 100%. Скорость хлорирования возрастает с увеличением линейной скорости хлора до 0,8 м/сек. Эта величина соответствует критической скорости псевдооживления для гранул диаметром — 3 мм. Дальнейшее увеличение линейной скорости газреагента не сказывается на скорости процесса хлорирования. На рисунке 23 б представлена в виде прямой графическая зависимость  $\lg W$  от  $V$ , которая в полулогарифмических координатах может быть описана уравнением вида  $W = a \cdot l^{K \cdot V}$ , где  $K$  — угловой коэффициент прямой, равный 1,04,  $a$  — постоянная уравнения, равная 0,018. Это уравнение удовлетворительно описывает зависимость скорости хлорирования от линейной скорости газреагента.

Зависимость степени хлорирования от начальной температуры в реакторе. В таблице 15 и на рисунке 24 показана зависимость степени и скорости хлорирования гранулированных титановых шлаков от температуры.

Таблица 15

## Зависимость степени хлорируемости от температуры

Температура, °К	Навеска, г	Остаток из реактора	Извлечение, %				Максимальная температура в реакторе, °С	Кол-во частиц < 1 мм, %
			Ti	Si	Al	Fe		
573	150	76,0	54,1	3,7	9,1	78,5	1223	60
673	150	72,0	62,4	4,1	15,6	—	1223	62
773	150	72,0	67,2	—	22,4	88,0	1223	72
873	150	62,2	76,8	—	—	90,1	1223	78
973	150	54,5	82,0	8,3	32,4	91,0	1233	87
1073	150	50,4	84,2	—	60,1	95,2	1253	90
1173	150	38,0	87,4	8,7	62,4	95,2	1343	93
1273	150	35,0	88,0	—	60,7	94,0	1363	100
1373	150	30,5	82,8	7,6	48,8	90,2	1423	100

В процессе исследований отмечено резкое повышение температуры в реакторе через 4—6 мин после начала хлорирования. Степень хлорирования титана повышается в интервале температур 300—900°, а в дальнейшем не изменяется. Зависимость степени хлорирования от температуры для других компонентов шлака аналогична. Во время хлорирования происходит разрушение гранул; степень разрушения гранул тем больше, чем выше начальная температура процесса. При температурах 1000—1100° К гранулы разрушаются нацело. При всех исследованных температурах спекания гранул не происходит.

Для определения зависимости скорости хлорирования гранулированного шлака от температуры применен известный прием — определение зависимости скорости реакции от величины обратной абсолютной температуре процесса. Значения скорости реакции хлорирования хорошо описываются прямыми линиями (см. рис. 24), из которых видно, что скорость реакции хлорирования возрастает в довольно значительных пределах при повышении температуры от 300 до 700°. В дальнейшем повышение температуры не оказывает значительного влияния на скорость процесса. На графике наблюдается перелом в точке, отвечающей значению — 973° К т. е. при температуре в реакторе 700°.

Расчеты показывают, что для реакции хлорирования в интервале температур 700—1100° «кажущаяся» энергия активации  $E_2 = 2120 \text{ кал/моль}$ ;

в интервале температур 300 — 700°  $E_1 = 8600 \text{ кал/моль}$ . Величина постоянной  $C$  для

температур 300—700° составляет 3,12, в интервале 800 — 1100° — 1Д6.

Величины энергии активации и температурных коэффициентов указывают на малую зависимость процесса хлорирования от температуры в целом. В интервале температур 300—700° процесс хлорирования лимитируется скоростью химической реакции, т. е. протекает в кинетической области, в интервале температур 700—1100° — в диффузионной области, что видно по малому наклону кривой и невысокому значению энергии активации.

Зависимость степени хлорирования гранулированного титанового ишака от содержания окислов кальция и магния. Суммарное количество окислов кальция и магния в шлаках от флюсовой плавки титановых концентратов может достигать 10—12%. Такое большое количество окислов, безусловно, будет оказывать отрицательное влияние на режим кипения слоя; кроме того, не исключена возможность заплавления гранул и прекращения доступа хлора к окислам титана. С другой стороны, выполненные некоторыми исследователями работы [36, 38] показывают, что окислы кальция и магния ускоряюще действуют на процесс хлорирования двуокиси титана, причем механизм такого воздействия практически не изучен.

Для хлорирования использовались синтетические шлаки с различным суммарным содержанием окислов кальция и магния (табл. 16). Состав гранул после коксования приведен в таблице 17. Подготовленные гранулы хлорировались при температуре в реакторе 700°, продолжительности 30 мин; газреагент — хлоровоздушная смесь (67% хлора и 33% воздуха), её расход составлял 4,8 нл/мин.

На рисунках 25 и 26 приведены результаты хлорирования гранулированных шлаков с различным количеством окислов кальция и магния в зависимости от продолжительности процесса.

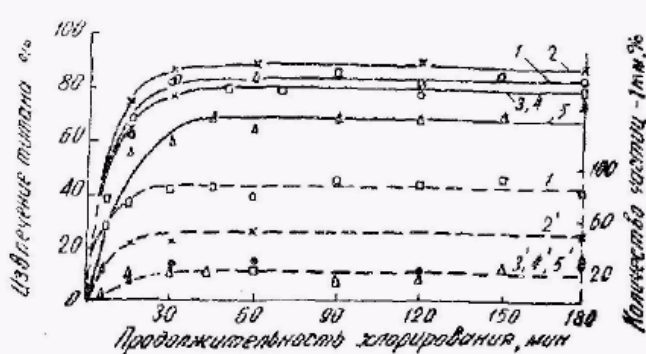


Рис. 25. Зависимость извлечения титана (1—5) и количества частиц — 1 мм в печном остатке (1'—5') от продолжительности хлорирования. 1, 1' — 5, 5' — соответственно номера шлаков 1—5.



Наибольший выход титана в парогазовую смесь отмечен у шлаков 1 и 2 (табл. 16). При содержании суммы окислов кальция и магния выше 10% и содержании углерода в шихте

Таблица 16

Химический состав синтетических шлаков, %

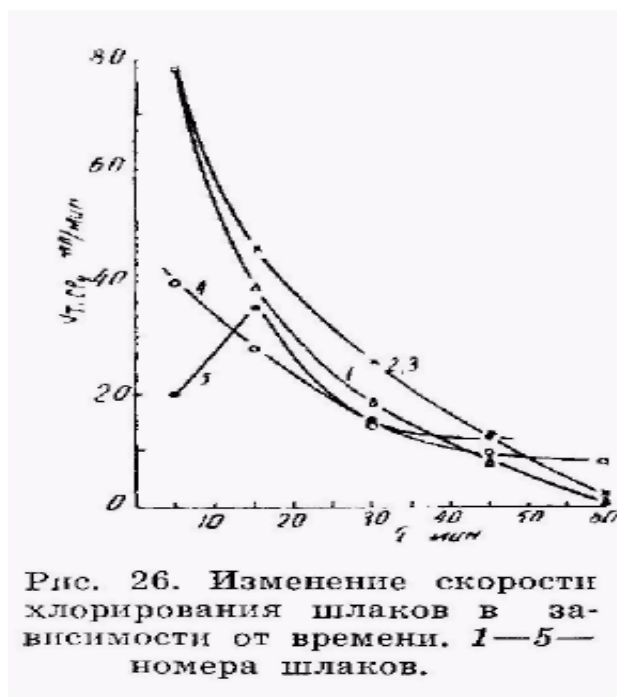
№ шлака	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O
1	71,17	5,20	8,22	9,18	5,19	0,40	0,61	0,025
2	68,80	5,03	7,90	8,81	4,98	0,38	4,08	0,024
3	66,80	4,84	7,65	8,79	4,83	0,37	7,00	0,023
4	64,50	4,67	7,40	8,27	4,67	0,36	10,01	0,022
5	62,34	4,87	4,44	9,35	4,94	0,80	14,18	0,080

Таблица 17

Химический состав гранул после коксования, %

№ шлака	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	C
1	47,50	3,20	4,30	7,00	3,52	0,28	0,70	0,06	33,40
2	46,10	3,37	5,30	5,90	3,34	0,25	2,74	0,02	32,98
3	44,80	3,24	5,12	5,89	3,24	0,25	4,70	0,02	32,74
4	43,20	3,13	4,96	5,54	3,13	0,24	6,70	0,02	33,08
5	36,57	3,38	2,53	7,79	3,12	0,50	9,39	0,20	36,52

на уровне 30 % степень хлорирования снижается, что объясняется, видимо, спеканием гранул. Степень хлорируемости железа увеличивается незначительно. Хлорируемость алюминия уменьшается с повышением содержания окислов кальция и магния. Поведение окиси кремния аналогично поведению окиси алюминия, У всех шлаков интенсивное хлорирование отмечается в первые 15 — 20 мин после начала процесса. Наибольшая степень разрушения гранул при хлорировании у шлаков 1 и 2 (табл. 16) и притом в первые 30 мин, т. е. в период наиболее интенсивного хлорирования. Дальнейшее повышение количества указанных окислов мало сказывается на степени разрушения гранул. Чтобы установить влияние окислов кальция и магния на степень хлорирования в «кипящем слое» гранул различных размеров и определить оптимальный гранулометрический состав шихты,



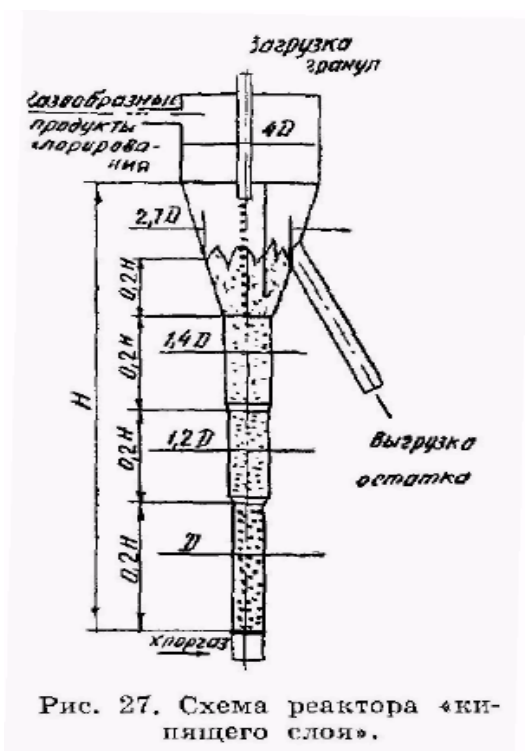
хлорировались следующие фракции гранулированного материала: —10 + 7; —7 + 5; —5 + 3; —3+2; —2+1; — 1 мм.

Гранулометрический анализ остатков после хлорирования показывает, что с увеличением количества окислов кальция и магния в шлаке до 12% в настоящих условиях не спекаются гранулы диаметром порядка 7 мм, при содержании же суммы этих окислов 14—18% практически спекаются гранулы всех фракций. Частицы шихты размером менее 1 мм спекаются при содержании окислов кальция и магния более 40 % ; от 1 до 5 мм — более 9 % ; от 5 до 7 мм — более 12%. Разрушение гранул происходит тем больше, чем больше их размер и меньше содержание легкоплавких хлоридов. Так, при содержании в шлаке 9% суммы окислов кальция и магния не спекаются гранулы более 22 мм в диаметре, а при содержании их до 15% —более 7 мм в диаметре.

Исследования показали возможность успешного осуществления процесса хлорирования гранулированных титановых шлаков в «кипящем слое». Даже повышенное содержание окислов кальция и магния в шлаке (до 6%) не вызывает спекания шихты в реакторе, гранулы при хлорировании легко разрушаются до размера меньше 1 мм, причем содержание двуокиси титана в различных фракциях шихты падает с уменьшением размера частиц.

Реактор с переменным сечением (рис. 27) позволяет поддерживать в псевдооживленном состоянии гранулы всех фракций. Коническая форма реактора обеспечивает получение «кипящего слоя» повышенной пористости, способствует

уменьшению пылеуноса и увеличению производительности сепарации по высоте реактора гранулированной шихты и образующихся продуктов хлорирования. Представляется целесообразной загрузка шихты в верхнюю зону псевдооживленного слоя. Гранулы перемещаются через слой шихты в зону реактора, разогреваются, по мере хлорирования измельчаются; остаток от хлорирования выносится в верхнюю зону реактора, откуда выгружается в приемник печного остатка. Циркуляция шихты по высоте реактора обеспечивает необходимое время пребывания шихты в реакторе, полное использование хлора



и удаление из реактора высококипящих хлоридов, тем более что удельные веса хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов меньше удельных весов окислов этих же металлов. Удаление из реактора хлоридов кальция, магния и других обеспечивает полное использование рабочего объема реактора и устойчивость режима его работы.

Полупромышленные испытания процесса хлорирования проводились на Усть-Каменогорском титано-магниево-комбинате на установке производительностью 1 т/сутки гранулированной шихты (рис. 28).

Испытания проводились в два этапа. На первом этапе испытывалась работоспособность печи КС, проверка схемы работы реактора, системы загрузки

гранул и выгрузки печного остатка, проверялся тепловой режим печи КС, оценивалась производительность печи при работе без проскока

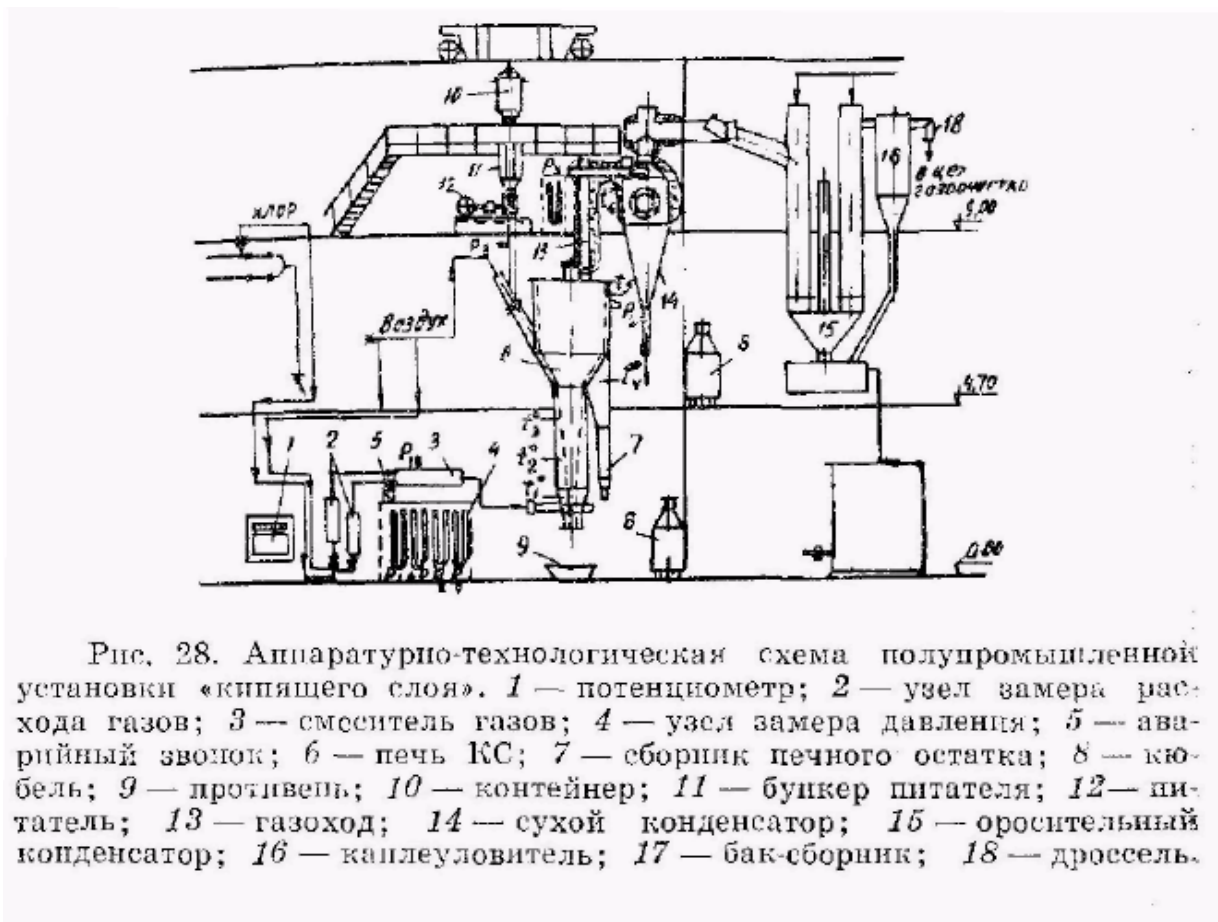
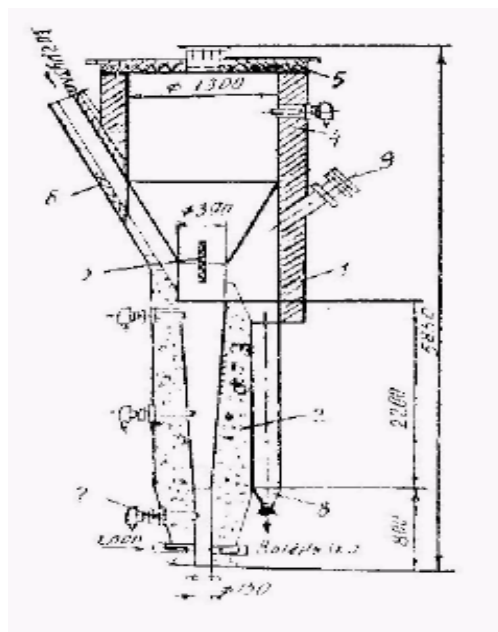


Рис. 28. Аппаратурно-технологическая схема полупромышленной установки «кипящего слоя». 1 — потенциометр; 2 — узел замера расхода газов; 3 — смеситель газов; 4 — узел замера давления; 5 — аварийный звонок; 6 — печь КС; 7 — сборник печного остатка; 8 — юбелль; 9 — противень; 10 — контейнер; 11 — бункер питателя; 12 — питатель; 13 — газоход; 14 — сухой конденсатор; 15 — оросительный конденсатор; 16 — каплеуловитель; 17 — бак-сборник; 18 — дроссель.

хлора, малом пылеуносе и удовлетворительной степени хлорирования. На втором этапе проводились балансовые опыты с оценкой основных технологических показателей процесса хлорирования. Основным аппаратом установки является печь КС (6), схематический разрез которой представлен на рисунке 29.

Перед началом процесса хлорирования печь разогревалась до 600°. После достижения заданной температуры устанавливалась подина печи, загружались гранулы и подавалась хлоро-воздушная смесь.

Рис. 29. Полупромышленная печь «кипящего слоя». 1 — кожух печи (сталь); 2 — футеровка (бетон); 3 — перегородка (бетон); 4 — футеровка (шамотный кирпич); 5 — крышка (сталь, бетон); 6 — труба (графит); 7 — термopа ХА; 8 — сборник печного остатка, 9 — смотровой патрубок.



Гранулы подавались в реактор со скоростью 35 кг./час. Всего за первый опыт было прохлорировано 543 кг гранулированной шихты, за второй опыт — 337 кг гранул.

В период наиболее интенсивного процесса хлорирования температура в зоне реакции держалась на уровне 600°. Реакция хлорирования практически проходила на глубине приблизительно от 0,4 до 2,2 м от уровня «кипящего слоя». Следовательно, полезная высота псевдоожиженного слоя составила 2,2 м против 2,5 л по расчету.

Состав отходящих газов приведен в таблице 18. Перепад давления в «кипящем слое» не более 140 мм рт. ст.

Таблица 18

## Состав отходящих газов из печи КС

Время отбора проб	Содержание, %			
	Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Начальный период процесса хлорирования	6,5	11,0	8,0	10,0
	0,6	3,0	6,4	14,0
Период скачков температуры	0,5	23,0	6,0	6,0
	Следы	19,0	11,0	3,0
Процесс в оптимальном режиме	»	19,0	6,0	8,4
	0,5	8,0	3,0	18,0
В конце процесса хлорирования	1,03	9,0	9,0	14,0
	2,00	2,8	9,0	5,6

В процессе хлорирования установлено, что загрузка гранул и выгрузка печного остатка проходили нормально. Химический состав выгружаемого огарка следующий (%):  $TiO_2$  — 22,84;  $Al_2O_3$  — 4,77;  $Fe.Os$  — 6,5;  $CaCl$  — 2,36;  $MgCl_2$  — 5,91;  $SiO_2$  — 22,84;  $V_2O_5$  — нет;  $Cl$  — 14,46; а. п. п. — 36,65.

Несмотря на высокий расход хлоровоздушной смеси, пылеунос был незначительным, так как скорость газов в верхней камере была малой. Процент пыли от общего количества загруженных гранул составил 4—5%.

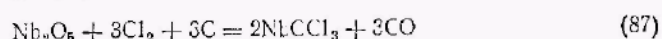
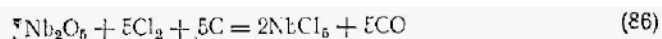
Извлечение компонентов в парогазовую смесь составило (%):  $TiO_2$ ~90;  $SiO_2$  — 25;  $Fe_2O_3$  —88;  $Al_2O_3$  — 46. Химический состав тетрахлорида титана следующий (%):  $V$  — 0,045;  $Cl_2$  —0,41;  $Fe$  — 0,005;  $Al$  — 0,004;  $SiO_2$  — 0,12

## Процессы хлорирования лопарита

Хлорирование титано-тантало-ниобиевого сырья — один из наиболее перспективных методов его переработки. Образующиеся хлоропроизводные элементов, содержащихся в концентратах, обладают различной температурой кипения. Это дает возможность фракционно их разделить при возгонке и конденсации. Технология переработки и лопаритового, пирохлорового и ильмсно-рутилового концентрата разработана в основном еще в 1936—1940 гг. Г. Г. Уразовым, И. С. Морозовым [21], сотрудниками ряда отечественных исследовательских организаций (Гиредмет и др.).

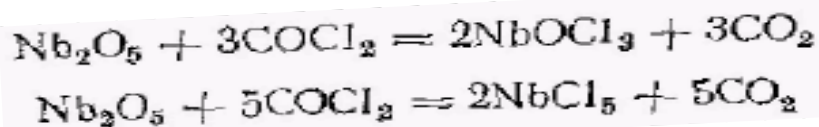
Если процесс проводят в шахтной электропечи, то концентрат и углесодержащий восстановитель (древесный уголь, нефтяной кокс и др.) брикетируют. В качестве связующего применяют сульфит целлюлозный щелок (отход бумажного производства), пек, кормовую патоку и др. Углерод берут с избытком 7—10%, так как меньшее содержание углерода снижает извлечение Nb, Ta и Ti. Повышенное содержание в шихте углерода не увеличивает извлечение ценных составляющих, но снижает загрузку по концентрату. Брикетки сушат, а затем нагревают без доступа воздуха при 800—900°. При этом полностью удаляются влага и летучие компоненты шихты. На брикетки действуют газообразным хлором при 600—800°. Хлор должен содержать минимальное количество влаги, чтобы не было гидролиза продуктов хлорирования.

Смесь концентрата и восстановителя можно хлорировать и без предварительного брикетирования. Для этой цели реакционную смесь предварительно сушат и вместе с хлором вводят в расплав малолетучих хлоридов (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, LnCl<sub>3</sub>) [43]. Окислы в составе концентратов реагируют с хлором и углеродом:



Аналогично протекают реакции хлорирования других окислов в составе концентратов. В зависимости от температуры те же реакции сопровождаются образованием CO<sub>2</sub>. Соотношение между CO и CO<sub>2</sub> в присутствии углерода определяется температурой процесса и скоростью газового потока, проходящего

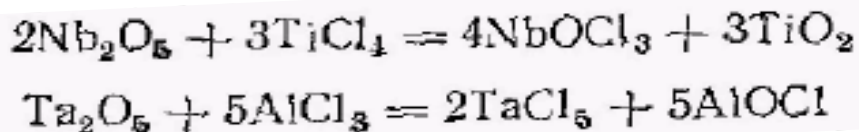
через слой шихты. Повышение температуры и уменьшение скорости потока увеличивает содержание СО в отходящих газах. Указанные реакции могут идти с образования фосгена, который в свою очередь хлорирует окислы:



(89)

Аналогичные уравнения реакций могут быть написаны и для других окислов. Процессы, протекающие при хлорировании, сводятся не только к взаимодействию окислов с хлором (или фосгеном), но и к обменному разложению хлоридов и окислов металлов, например:

(90)



(91)

Продолжительность хлорирования конкретного вида сырья устанавливают экспериментально в зависимости от скорости подачи хлора от избытка хлора, температуры, величины брикетов и от других факторов. Поданным [лопаритовый концентрат, содержащий 36,2-ч 36,5%  $\text{TiO}_2$ , 8,45-8,55%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0,55—0,57%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 28,6—31,2%]  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , 1,6-3,0%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,8-4,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,5-5,9%  $\text{SiO}_2$ , 9,9%; ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ), 5,9—7,9%  $\text{CaO}$ , 0,15%  $\text{P}$ , хлорировали при 900—1000°, что позволяло получать хлориды РЗЭ в виде плава. В качестве хлоратора была использована шахтная электропечь, обогреваемая за счет прохождения электрического тока через графитовую насадку, занимавшую нижнюю часть печного объема. Возгонявшиеся продукты хлорирования пил конденсировали в ряде последовательно установленных конденсаторов (рис. 18). В качестве углеродсодержащего восстановителя брали нефтяной кокс. Связующим при брикетировании шихты служил раствор сульфит-целлюлозного щелока. Измельчали лопаритовый концентрат] и нефтяной кокс, а также готовили



сухую шихту в шаровой мельнице. Шихту со связующим смешивали в лопастном смесителе. Тестообразную массу из смесителя брикетировали на шнековом брикет-прессе. Брикететы диаметром 20 мм и длиной 20—30 мм после сушки и коксования направляли на хлорирование. Содержание углерода в брикетах \ 12—13%. Хлорировали 100%-ным хлором. По мере хлорирования брикетов и периодического слива расплава хлоридов РЗЭ в хлоратор загружали новые порции брикетов. Кампания печи заканчивалась, когда вследствие накопления большого количества огарка (нехлорируемого остатка) резко снижалась производительность печи и увеличивалось содержание хлора в отходящих газах. Основное количество хлоридов Nb, Ta, Fe, Al (твердые хлориды), улавливалось в обогреваемых конденсаторах. В первом конденсаторе, (140—160°) улавливалось 40—70% общего количества твердых хлоридов, во втором (120—160°) — 20—40% и в рукавном фильтре (110—140°) — 3—15%. В трубчатые конденсаторы (температура газов 10—20°) увлекалось не более 1—2% твердых хлоридов.  $TiCl_4$  и  $SiCl_4$  конденсировались в основном в трубчатом конденсаторе. Содержание нерастворимого остатка в техническом  $TiCl_4$  0,33%.

Твердое содержимое

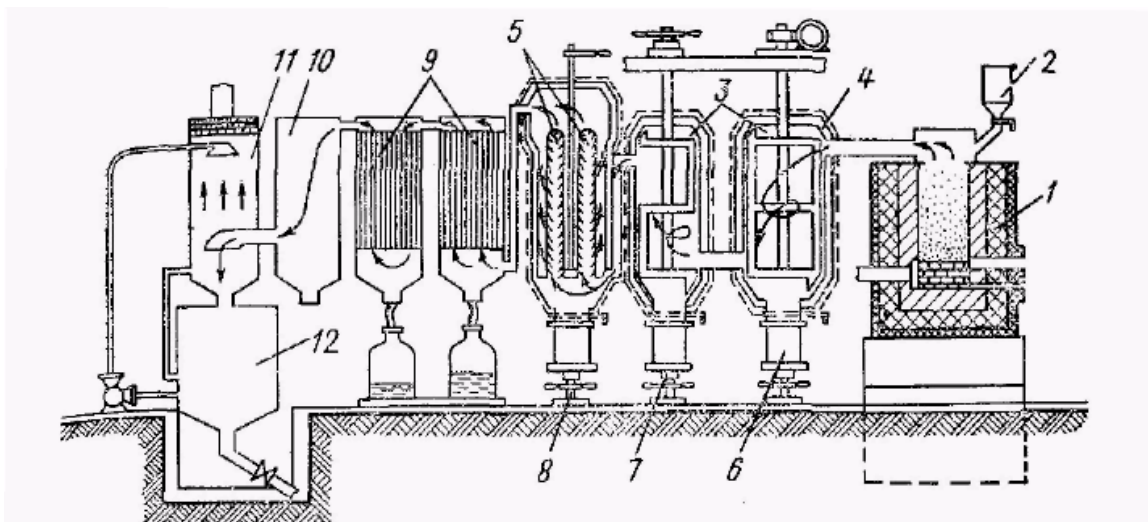


Рис. 18. Схема установки для переработки лопаритового концентрата хлорированием:

1 — шахтная электропечь; 2 — бункер; 3 — конденсаторы; 4 — теплоизолирующая рубашка;  
 5 — рукавный фильтр; 6 — контейнер; 7 — электрообогреватель; 8 — прижимное устройство;  
 9 — трубчатые конденсаторы; 10 — ловушка; 11 — скруббер; 12 — емкость со щелочью

от жидкого отделяли фильтрованием или декантацией с последующей отгонкой  $TiCl_4$ . Отходящие газы нейтрализовали раствором щелочи в скруббере. Степень

хлорирования окислов ниобия (тантала), титана и РЗЭ 99,2—99,9%. В табл. 15 приведен

Таблица 15

**Химический состав основных продуктов хлорирования лопаритового концентрата (% в пересчете на окислы)**

Содержание	Технические хлориды ниобия (из конденсаторов)	Технический $TiCl_4$ (из трубчатого конденсатора)	Плав хлоридов РЗЭ (из хлоратора)
$Nb_2O_5$	27—55	0,01—0,2	Следы
$Ta_2O_5$	0,5—6	0,007—0,03	Не определено
$TiO_2$	0,3—1,3	Не определено	Следы
РЗЭ	1,0	То же	37—45
$Fe_2O_3$	0,4—5	0,001	0,1—0,5
$Al_2O_3$	1,6	0,01	Не определено
$SiO_2$	0,01—3	0,2—0,8	То же
P	0,14	0,01	»
V	Не определено	0,005	»
CaO	То же	Не определено	7,7—9,2
MgO	»	То же	0,9—1
$Na_2O$	»	»	7,5—9,2
$K_2O$	»	»	0,14—0,24
Ni	0,005	»	Не определено
C	0,1	0,1	1—3
Не растворившийся остаток	Не определено	Не определено	3

химический состав основных продуктов хлорирования лопаритового концентрата. Технические хлориды ниобия с целью дальнейшей переработки гидролизовали при  $t \sim 100^\circ$ . Выделявшийся  $MS_1$  улавливали разбавленной соляной кислотой. Для лучшей отмывки осадка земельными кислотами от железа и для лучшей коагуляции рекомендуется промывать осадок 2%-ным раствором  $HCl$  с добавкой  $NH_4Cl$ . Гидролиз осуществлял] при отношении  $T : Ж = 1 : 3$ . Технический  $TiCl_4$  содержит растворимые в нем примеси других хлоридов — ниобия, тантала, железа, алюминия, кремния, а также продукты частичного гидролиза  $TiCl_4$ . Растворимость этих примесей в  $TiCl_4$  приведена в табл. 16. Тетрахлорид титана, очищенный двойной ректификацией от примесей, представлял продукт, пригодный для получения металлического титана и  $TiO_2$ .

Т а б л и ц а

**Растворимость хлоридов некоторых элементов в тетрахлориде титана**

Температура, °С	Растворимость, вес. %			
	NbCl <sub>5</sub>	TaCl <sub>5</sub>	FeCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>
25	1,5	1,6	0,0008	0,07
50	3	2,9	0,0010	0,13
75	6	5,8	0,0013	0,35
100	14	14,0	0,0032	1,2
125	—	—	0,0153	4,8

Из сплава хлоридов РЗЭ выделяли сами элементы. С этой целью хлориды РЗЭ выщелачивали водой (Т:Ж=1 : 10). Раствор хлоридов] обрабатывали газообразным хлором, в результате FeCl<sub>2</sub> пре-і вращалось в FeCl<sub>3</sub>. После отделения железа водным раствором аммиака осаждали гидроксиды РЗЭ. Их направляли на дальнейшую переработку и разделение.

\*

### 2.2.1. Хлорирование пирохлоровых концентратов.

Технология переработки пирохлоровых концентратов методом хлорирования в принципе « не отличается от технологии переработки лопаритовых концентратов [21, 39]. Но получение чистых земельных кислот бывает часто связано с необходимостью очистки их от примеси циркония. Цирконий в форме минерала циркона часто сопутствует пирохлору. По данным I [21], пирохлоровый концентрат, содержащий 44,50% (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > 7,30% TiO<sub>2</sub>, 5,30% ZrO<sub>2</sub>, 13,40% SiO<sub>2</sub>, 1,70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,30% CaO, , 0,04% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,24% окислов РЗЭ и древесный уголь, , смешивали с раствором кормовой патоки; из смеси готовили брикеты. Углерода в брикетах было 14 вес. %. Расход хлора 1,05 вес. ч. на ■? 1 вес. ч. концентрата. При 550° степень хлорирования Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>99,5%« ■ Остаток от хлорирования (13 вес. %) содержит большую часть Zr; , может быть использован для извлечения циркония,

### 2.2.2. Очистка технического хлорида ниобия.

Технический хлорид ниобия получающийся при хлорировании концентратов пирохлора, состоящих в основном из окситрихлорида ниобия NbOCl<sub>3</sub> и загрязнен

примесями хлоридов Fe, Al, Zr, Ti, Si. От основной массы хлоридов хлориды ниобия очищают при их фракционной компенсации вследствие различающихся температур кипения и давления паров. Очистка  $\text{NbOCl}_3$  и  $\text{NbCl}_5$  от примеси  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{ZrCl}_4$  затруднительна вследствие близости температур кипения. Очистка от  $\text{FeCl}_3$  достигается за счет восстановления его до  $\text{FeCl}_2$  (т. кип.  $1023^\circ$ ) при перегонке смеси хлоридов через фильтр из угольной крупки [39]. другой эффективный способ очистки от хлоридов Zr, Fe, Al — перегонка в присутствии хлоридов щелочных металлов.  $\text{NaCl}$  связывает  $2\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$   $\text{BNa}_2\text{ZrCl}_6$ ,  $\text{NaFeCl}_4$ ,  $\text{NaAlCl}_4$ , обладающие незначительным давлением паров при температуре процесса ( $300\text{—}500^\circ$ ) [221].

В табл. 17 приведено давление паров  $\text{NbCl}_5$  над смесями пентахлорида ниобия с  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ . Давление пара  $\text{NbCl}_5$  значительно превышает давление пара  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{AlCl}_3$  если

Таблица 17

Давление пара  $\text{NbCl}_5$  над его смесями с  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  в присутствии  $\text{NaCl}$  [22]

Состав смеси, %			$t, ^\circ\text{C}$	Давление пара, мм рт. ст.	
$\text{NbCl}_5$	$\text{ZrCl}_4$	$\text{NaCl}$		$\text{NbCl}_5$	$\text{ZrCl}_4$
30	20	50	151	1,5	0,0
30	20	50	194	15,6	0,0
30	20	50	219	47,6	0,0
30	20	50	283	351	0,0
$\text{NbCl}_5$	$\text{FeCl}_3$	$\text{NaCl}$		$\text{NbCl}_5$	$\text{Fe}_2\text{Cl}_6$
45,4	6,5	48,1	161	3,1	0,0
45,4	6,5	48,1	198	25,8	0,0
45,4	6,5	48,1	249	31,7	0,0
45,4	6,5	48,1	289	527,3	0,0
$\text{NbCl}_5$	$\text{AlCl}_3$	$\text{NaCl}$		$\text{NbCl}_5$	$\text{Al}_2\text{Cl}_6$
56,0	24,0	20,0	140	8,5	0,0
56,0	24,0	20,0	160	22,6	0,0
56,0	24,0	20,0	170	43,8	0,0
56,0	24,0	20,0	180	63,0	0,0

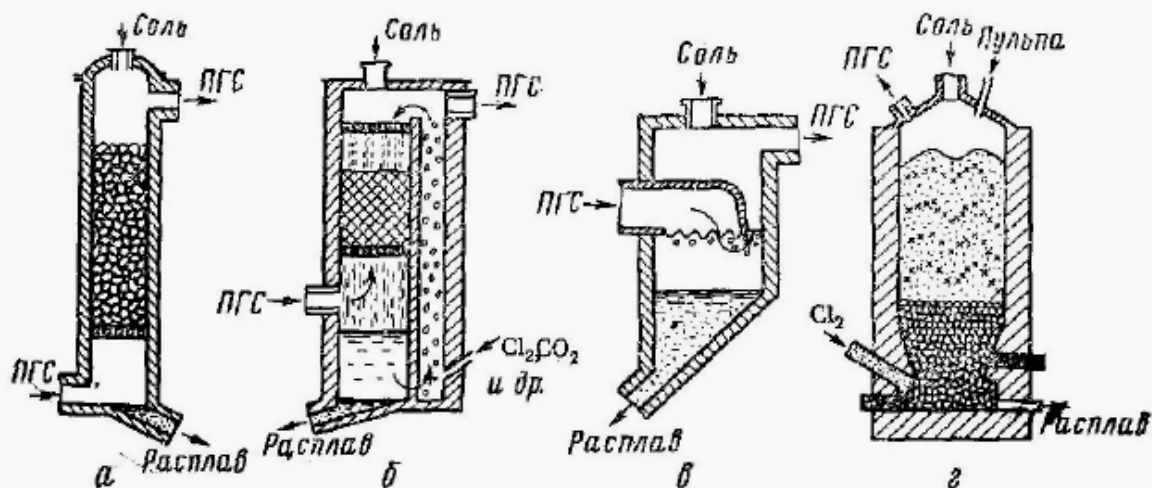


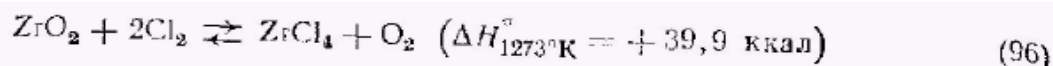
Рис. 19. Основные типы аппаратов для солевой очистки хлоридов (ПГС — паро-газовая смесь):

*а* — аппарат для фильтрационной очистки через кусковой хлорид щелочного металла; *б* — аппарат для очистки паро-газовой смеси орошением расплавом; *в* — аппарат для очистки барботированием через расплав; *г* — ЦЭП для очистки погрузкой хлоридов на зеркало расплава

### Процессы хлорирования цирконийсодержащих материалов

В технологии циркония метод хлорирования сначала применяли для получения  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  из двуокисей после разделения Zr и Hf с целью дальнейшей переработки их на металлы. В настоящее время хлорирование — основной способ разложения концентратов.

Хлорирование двуокиси циркония. Взаимодействие  $ZrO_2$  с  $Cl_2$  становится заметным выше  $900^\circ$ . Стандартная свободная энергия реакции (96) в широком интервале температур остается положительной (рис. 96), а константа равновесия очень мала:



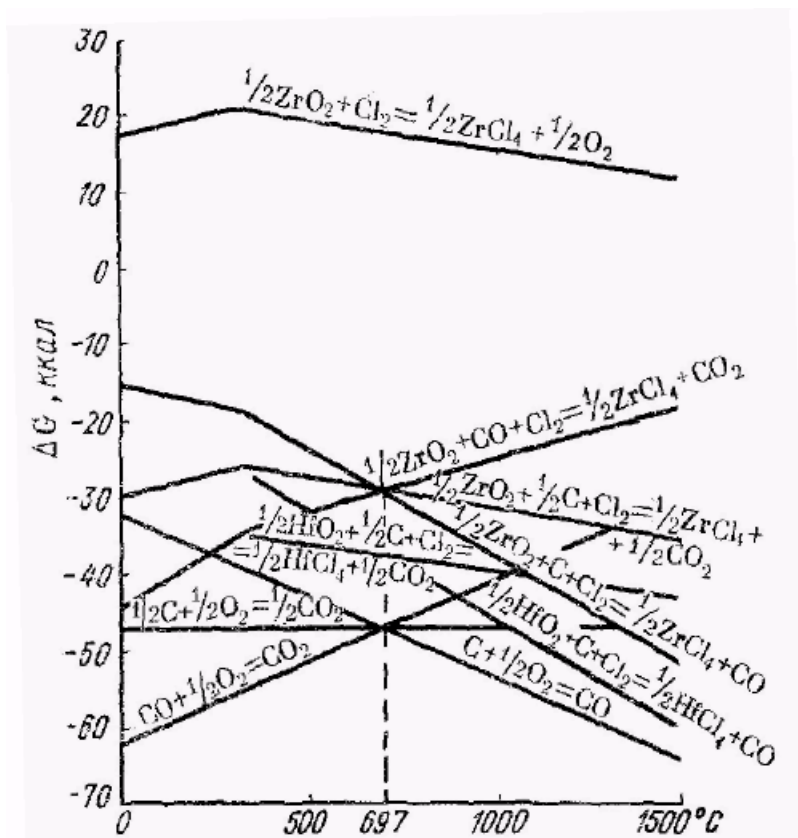


Рис. 96. Зависимость изменения свободной энергии реакций хлорирования  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  от температуры

При  $1000^{\circ}$  константа равновесия  $K_p = 2,41 \cdot 10^{-6}$ ; в равновесной газовой фазе содержится, 0,28 объемы. %  $\text{ZrCl}_4$ . В присутствии углерода хлорирование  $\text{ZrCl}_4$  начинается при  $450^{\circ}$ :

Клерода

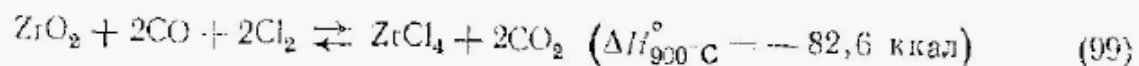
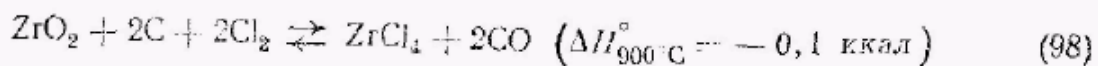
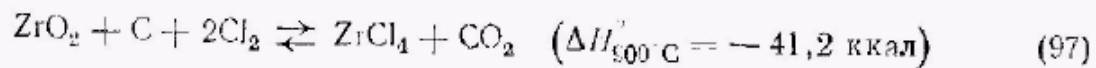


Таблица 82

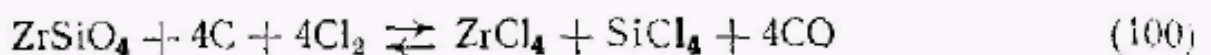
Равновесный состав газовой фазы при хлорировании  $ZrO_2$  хлором в присутствии углерода (в объемных долях)

Температура, С	$p_{CO}$	$p_{CO_2}$	$p_{ZrCl_4}$	$p_{SiCl_4}$	$p_{Cl_2}$
500	0,023	0,483	0,494	$2,54 \cdot 10^{-12}$	$4,75 \cdot 10^{-10}$
600	0,192	0,357	0,457	$12,2 \cdot 10^{-10}$	$2,87 \cdot 10^{-8}$
800	0,598	0,051	0,351	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$8,10 \cdot 10^{-8}$
1000	0,665	0,002	0,333	$0,84 \cdot 10^{-10}$	$9,86 \cdot 10^{-8}$

$HfO_2$  ведет себя аналогично  $ZrO_2$ . Однако для реакций хлорирования  $HfO_2$  в присутствии углерода  $\Delta G^\circ$  имеют более отрицательные значения, чем для соответствующих реакции  $ZrO_2$ . Поэтому в первую очередь хлорируется  $HfO_2$  (см. рис. 96). Изменение энтальпии также значительно больше. Так, для реакций хлорирования  $HfO_2$ , аналогичных реакциям (97) и (98), значения  $\Delta H^\circ_{1000^\circ C}$  соответственно - -59,2 и —18,4 ккал.

$ZrO_2$  хлорируют в шахтных электропечах, конструкция которых аналогична конструкции печей для хлорирования титаносодержащих материалов. Шихту, содержащую 81%  $ZrO_2$ , 14,5% газовой сажи и 4,5% связующего (патоки или декстрина), брикетируют и высушивают при  $140^\circ$ . При хлорировании тепла реакции недостаточно для ее поддержания, поэтому необходим непрерывный подвод тепла. При высокой температуре брикеты из  $ZrO_2$  и сажи становятся электропроводящими и могут служить электросопротивлением. Температуру в нижней зоне печи, где расположены электроды, поддерживают в интервале  $500$ — $900^\circ$ , верхней зоне  $350$ — $500^\circ$ . Степень превращения  $ZrO_2$  в  $ZrCl_4$  близка к 100% [13, 14, 16, 30, 53, 90].

Хлорирование циркона (рис. 97).  $Cl_2$  на циркон не действует. В присутствии углерода хлорирование с достаточной скоростью протекает выше  $800^\circ$ . Механизм хлорирования циркона изучен недостаточно, суммарно же процесс можно выразить уравнением



Реакция эндотермична, поэтому необходим непрерывный подвод тепла от какого-либо внешнего источника либо путем проведения хлорирования хлоро-воздушной смесью шихты с повышенным содержанием углерода.

В промышленности хлорируют брикеты при 900—1000°, содержащие после коксования (750—800°) до 30—35% углерода в ШЭП непрерывного действия (рис. 98). Создание аппарата с непрерывной загрузкой шихты и выгрузкой непрохлорированного остатка через низ печи обусловлено, во-первых, тем, что в цирконовом концентрате отсутствуют элементы, образующие легкоплавкие хлориды, и, во-вторых, электропроводностью шихты, что исключает необходимость в специальной насадке, служащей электросопротивлением. Степень хлорирования циркона 90—92%.

Хлорирование циркона в смеси с углем имеет ряд недостатков, обусловленных физико-химическими свойствами циркона и термодинамическими характеристиками реакции. К ним относятся: высокая температура хлорирования, необходимость подвода тепла и связанные с этим трудности создания необходимых температурных режимов в различных зонах печи. Хлорирование хлоро-воздушной смесью связано с нежелательным образованием  $ZrO_2$ , которая теряется вместе с непрохлорированным остатком



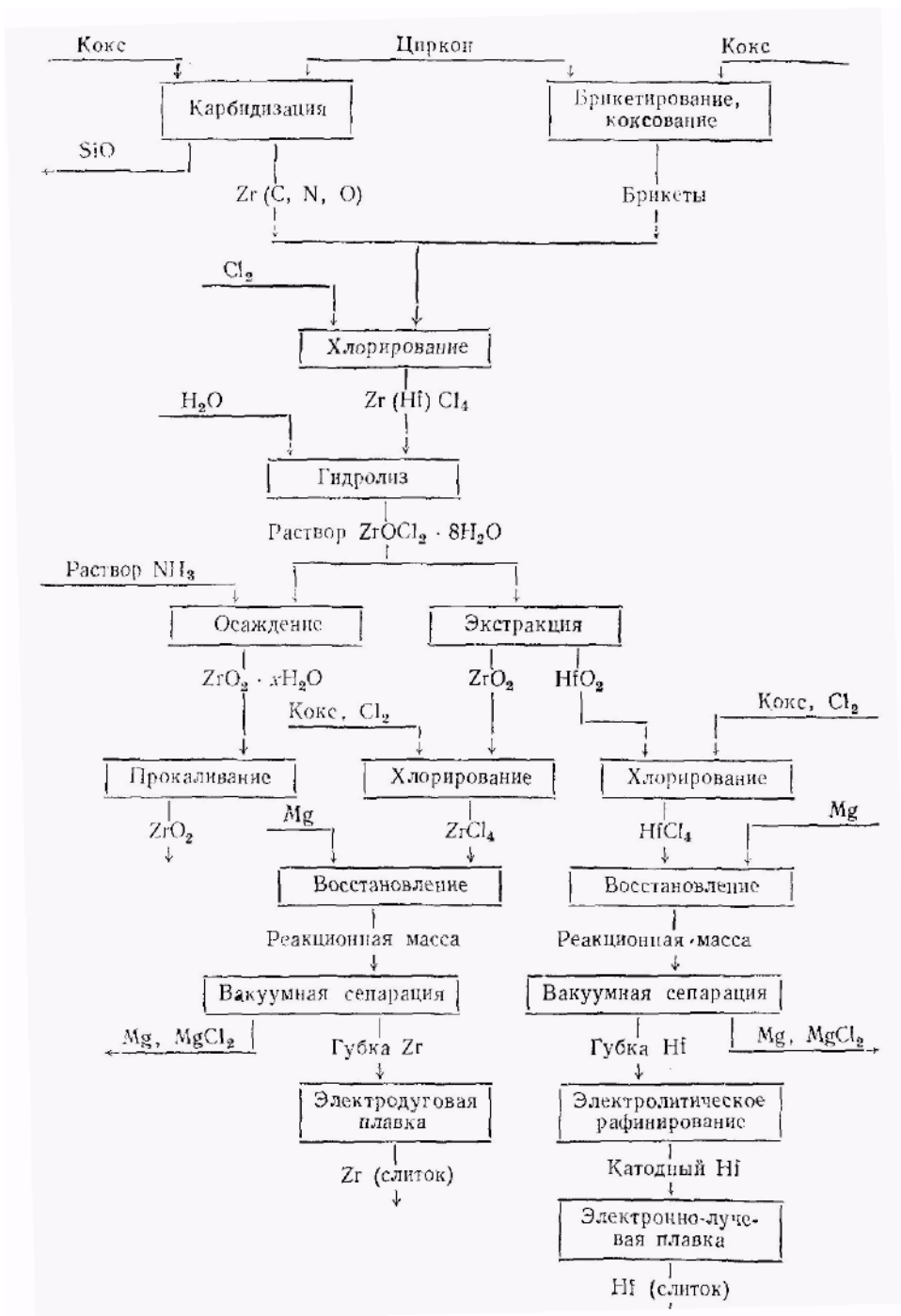


Рис 97, Принципиальная схема переработки цирконового концентрата хлорированием

Предложено хлорировать циркон в виде коксованных гранул с углем в аппаратах кипящего слоя хлоро-воздушной смесью, содержащей до 65%  $Cl_2$ . Сведений о промышленном применении способа не имеется. Заслуживает внимания метод хлорирования измельченной шихты из циркона и кокса в расплаве хлоридов ( $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ). Отмечается каталитическое действие расплавленных хлоридов, в

особенности  $(K, Na)_2ZrCl_6$ , который накапливается в процессе хлорирования. Это позволяет снизить температуру ( $< 900^\circ$ ). Реакция идет в основном с образованием  $CO_2$ , а это уменьшает расход углеродистого восстановления [13, 16, 53, 90].

Хлорирование карбида и карбонитрида циркония. Процесс широко применяется в США. Карбид или карбонитрид циркония получают взаимодействием циркона с графитом или коксом (18—22%) при  $2000—2500^\circ$  в электродуговых печах, футерованных графитовыми плитами. В зависимости от содержания углерода между исходными компонентами и образующимися соединениями

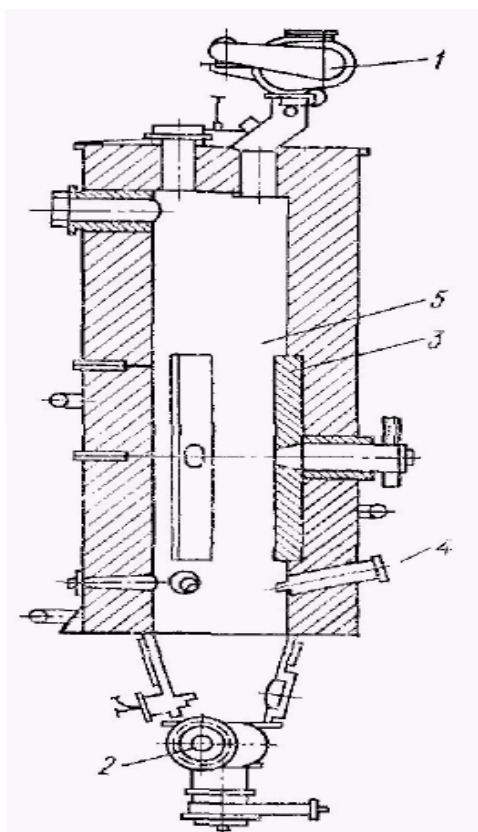
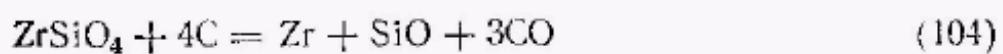
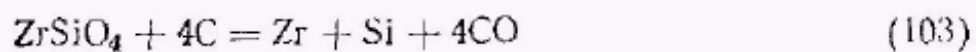
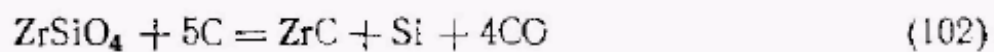
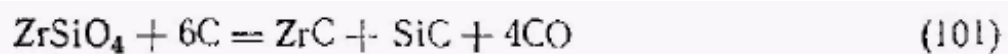


Рис. 98. Шахтная электропечь для хлорирования циркония с непрерывной выгрузкой огарка:  
 1 — зirconиевый питатель; 2 — разгрузочный шнек; 3 — графитовые блоки; 4 — футра; 5 — термопары

возможны многочисленные реакции. Схемы важнейших из них:



Карбидизируют без строгой изоляции от воздуха, поэтому конечный продукт представляет собой оксикарбонитрид  $\text{ZrC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ . Кремний удаляется в виде монооксида SiO, которая легко сублимируется: при 1880° давление ее пара 760 мм рт. ст.

## Лекция 13

### ОБОРУДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

На современном этапе для большинства промышленных предприятий очистка вентиляционных выбросов от вредных веществ является одним из основных мероприятий по защите воздушного бассейна.

Обезвреживание выбросов предполагает либо удаление вредных примесей из инертного газа-носителя, либо превращение их в безвредные вещества. Оба принципа могут быть реализованы через различные физические и химические процессы, для осуществления которых требуются определенные условия. Расчеты процессов и аппаратов газоочистки при их проектировании должны быть направлены на создание условий, обеспечивающих максимально полное обезвреживание выбросов.

В настоящее время используются различные методы улавливания и обезвреживания паро- и газообразных веществ из воздуха. На практике применяют следующие способы очистки газа: абсорбционный, адсорбционный, каталитический, термический и др.

Методики расчета аппаратов для физико-химической очистки газов базируются на закономерностях массо- и теплообмена. При этом используются элементы теории подобия диффузионных процессов.

Цель настоящего учебного пособия - систематизировать сведения по массообменным, физико-химическим и термическим процессам, методические подходы к расчету оборудования по абсорбции и адсорбции, каталитическому и термическому обезвреживанию вредных примесей из промышленных, вентиляционных и транспортных выбросов. Приводятся необходимые сведения по устройству, работе и расчету типового оборудования, а также справочные материалы. Изложение материала сопровождается примерами расчета, которые облегчают усвоение теоретических вопросов. ем и с кипящим слоем адсорбента.

### 3.1. Классификация процессов и аппаратов очистки газовых выбросов

Очистка выбросов в атмосферу складывается из двух принципиально различных процессов:

- очистка от аэрозолей - извлечение содержащихся в выбросах взвешенных твердых и жидких примесей (пыли, дыма, капелек тумана или брызг);
- физико-химическая очистка - извлечение или обезвреживание тех или иных газо- и парообразующих примесей.

Классификация средств обезвреживания газообразных загрязнителей заключается в разделении по применяемым процессам. В основном для газоочистки используются средства химической технологии. Поэтому классификация

средств обезвреживания выбросов практически совпадает с классификацией процессов и аппаратов химической промышленности, вырабатывающих вредные выбросы как отходы основного производства.

Известно четыре основных метода очистки воздуха от газообразных примесей:

- метод абсорбции;
- метод хемосорбции;
- метод адсорбции;
- метод термической нейтрализации.

Удаление из технологических и дымовых выбросов содержащихся в них газообразных компонентов (сернистого ангидрида, сероводорода, хлора, хлористого водорода и др.) проводится химической очисткой газов методами абсорбции, адсорбции и хемосорбции.

Метод абсорбции заключается в поглощении отдельных компонентов газовой смеси абсорбентом (поглотителем), в качестве которого выступает

жидкость. Абсорбент выбирают из условия растворимости в нем газа, подлежащего удалению из газовой смеси. Например, для очистки газов от аммиака, хлористого и фтористого водорода в качестве абсорбента применяют воду, для улавливания водяных паров — серную кислоту, для улавливания ароматических углеводородов — масла.

При абсорбции происходит конвективная диффузия паро- и газообразных компонентов очищаемого газа в жидкие поглотители. Для высокоэффективного изъятия загрязняющего вещества необходимо хорошее перемешивание очищаемого газа с абсорбентом. Это реализуется при очистке вентиляционного воздуха, отсасываемого из травильных и гальванических ванн, в колоннах с насадками, в форсуночных и барботажно-пенных аппаратах.

Регенерацию (восстановление) растворителя осуществляют снижением общего (или парциального) давления примеси, повышением температуры либо тем и другим одновременно.

Метод хемосорбции основан на поглощении газов и паров твердыми или жидкими поглотителями, в результате чего образуются малолетучие и малорастворимые соединения. Хемосорбцию рационально применять при низких концентрациях загрязнителей, содержащихся в очищаемых газовых смесях. Хемосорбция заключается в промывке очищаемого газа растворами, вступающими в химические реакции с содержащимися в газе отдельными газообразными компонентами, что позволяет извлечь их или обезвредить. Например, очистка газов от оксидов азота проводится с помощью известкового раствора. Для очистки газов от сероводорода применяют мышьяково-щелочной раствор. Очистку высокосернистых газообразных продуктов сгорания энергетического топлива проводят путем пропуска дыма через морскую воду. Степень очистки газа достигает при этом 95%.

Метод адсорбции основан на улавливании вредных газовых примесей поверхностью твердых тел. Адсорбция применяется при незначительном содержании паро- и газообразных загрязняющих компонентов в очищаемом газе (пары растворителей, эфира, ацетона, различных углеводородов).

Наиболее широко известен и распространен в качестве адсорбента активированный уголь. Его применяют для очистки газов от органических паров и некоторых других примесей. Применяют также активированный глинозем, силикагель, активированный оксид алюминия и др. Очистку газов осуществляют через неподвижные слои адсорбента и движущиеся слои.

Для превращения загрязнителей в безвредные вещества необходимо сочетание химических и физических процессов. С этой целью чаще всего используются процессы термического окисления и термической деструкции. При способности горючих газов и паров, входящих в состав вентиляционных и технологических выбросов, сгорать с образованием менее токсичных веществ используется термическая нейтрализация. Она проводится по трем схемам – каталитическое дожигание, термическое окисление, прямое сжигание.

Каталитическое дожигание (термокатализ) используется для превращения токсичных компонентов, содержащихся в отходящих газах в нетоксичные или менее токсичные путем их контакта с катализатором. Действие катализаторов проявляется в промежуточном химическом взаимодействии катализатора с реагирующими веществами, в результате чего образуются промежуточные соединения. В качестве катализаторов используют металлы или их соединения Pt, Pd, Cu и др. Катализаторы имеют вид шаров, колец или другую форму. Для каталитического дожигания необходима достаточная температура и скорость движения газов. Например, оксид углерода дожигается при температуре 316...343 оС, пропан – 293...332 оС, толуол – 200...250 оС, ацетилен – 207...241 оС, альдегиды – 173...234 оС и т.д.

Каталитические нейтрализаторы применяются для обезвреживания СО, летучих углеводородов, растворителей, отработавших автомобильных газов. Эти способы применимы для загрязнителей всех агрегатных состояний, но ограничены составом обрабатываемого вещества. Термической обработке с целью обезвреживания могут быть подвергнуты лишь вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода. В противном случае установки термообезвреживания переходят в разряд источников загрязнения атмосферы, и нередко - крайне опасных.

Термическое окисление используется в случае, когда сжигаемые газы имеют высокую температуру, но не содержат достаточно кислорода или когда концентрация горючих веществ незначительна и недостаточна для поддержания пламени. В первом случае процесс термического окисления проводят в камере с подачей свежего воздуха (дожигание СО, С<sub>m</sub>H<sub>n</sub>), а во втором – при подаче дополнительного природного газа. При этом происходит доокисление соединений при высокой температуре и достаточном

количестве кислорода (например, доокисление оксида углерода в диоксид углерода, оксида серы в диоксид серы и т. д.).

Прямое сжигание используется в тех случаях, когда очищаемые газы обладают энергией горения, факельного сжигания горючих отходов. Так нейтрализуются HCN в факелах нефтехимических заводов.

Соответствующие аппараты для обезвреживания газовых выбросов называются абсорберами, адсорберами, установками (печами) термодеструкции (пиролиза, крекинга, риформинга), термоокисления (дожигания), термодеструктивными установками (печами, реакторами), химическими реакторами. В пределах групп аппараты различают по конструкциям, типоразмерам и частным отличительным признакам.

Методы очистки выбирают в зависимости от физико-химических свойств загрязняющего вещества, его агрегатного состояния, концентрации в очищаемой среде и др.

### **3.2. ИОНООБМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**

В настоящее время в ионообменной технологии широко не-пользуют колонны с неподвижным слоем смолы. В основании колонны предусматривается какое-либо опорное устройство для смолы, например в виде решетки, на которую насыпан слой гравия и затем слой песка. На опорный слой загружают влажную смолу. Плотная набивка колонн не допускается, так как при набухании смолы давление набухания может разорвать аппарат. В верхней части колонн (особенно большого диаметра) предусматривается распределитель, который дает возможность вводить жидкость в колонну при сравнительно высоких скоростях потоков, не повредив слоя смолы. Обычно распределитель— это коллектор с несколькими радиальными патрубками и направляющими струй. При использовании одного патрубка жидкость может начать двигаться по пути наименьшего сопротивления, что приводит к образованию каналов в слое смолы. При конструировании колонн необходимо предусматривать трубопроводы для подачи рабочего, элюирующего и промывного растворов, соответствующие коллекторы. Предусматриваются приспособления для «обратной промывки» смолы снизу, которую производят периодически для удаления мелких частиц истертого ионообменника и предупреждения слеживаемости смолы {рис. 49}.



Высоту неподвижного слоя смолы для проявительного метода разделения можно определить с помощью тарелочной теории, а для случая извлечения — по времени защитного действия. Однако на практике чаще экспериментально подбирают условия разделения на колонках малых размеров с последующим перенесением полученных результатов на технологические колонные



аппараты с соблюдением правил масштабного перехода (сохранение относительной загрузки, скорости протекания раствора, размера зерен попити и т. л.). Разделение вытеснительным методом часто осуществляют в двух колонках: первая служит коллектором разделяемых ионов и рассчитывается на пропуск наименее сорбируемого иона, вторая - разделительная, высота ее определяется временем (пор миров а пня отдельных зон разделяемых элементов.

Сеч с [I кс колонных аппаратов определяется производительностью по раствору  $Q_{раств}$  и скоростью подачи раствора  $i$ :<sup>1</sup>:

$$Q_{раств} = Fw,$$

где  $F$  — сечение колонны.

Действительная скорость протекания раствора в слое смолы  $\omega_{действ}$  отличается от скорости подачи раствора (фактически от скорости движения раствора над слоем смолы), так как

$$\omega_{действ} = \frac{\omega}{w},$$

где  $w$  — пористость слоя сорбента. Можно принять  $w$  равным 0,4 (для обычно употребляемых зерен смолы). При этом

$$\omega_{действ} = 2,5 \frac{Q_{раств}}{F}.$$

Если  $\omega_{действ} = 5—10$  м/ч, то система работает в оптимальном режиме. Если  $\omega_{действ} > 10$  м/ч, то для данной производительности нужно использовать несколько колонных аппаратов,

Для ориентировочной прикидки можно воспользоваться эмпирическим уравнением

$$H = 2,6 \sqrt[4]{d},$$

где  $H$  — высота слоя смолы,  $d$  — диаметр колонны, м.

Для осуществления практически непрерывного процесса извлечения ценного компонента используют несколько колонных аппаратов в сорбционно-десорбционном цикле. Так, для схемы, изображенной на рис. 50, загрузка колонн смолой выбирается следующим образом: в момент проскока на колонне 3 колонна / полностью насыщена (полностью использована динамическая обменная емкость). К этому же моменту в системе регенерации в колонне 6 закончен процесс десорбции. После этого колонна 6 подключается к циклу сорбции после колонны о (становится хвостовой в цикле сорбции), а в цикл десорбции в качестве хвостовой подключается колонна 1, Кроме колонных аппаратов с неподвижным слоем можно использовать аппараты со взвешенным слоем

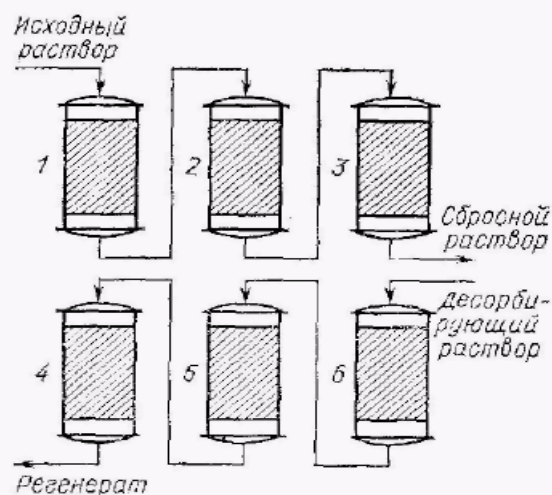


Рис. 50. Схема работы сорбционно-десорбционного цикла (Судариков Б. П., Раков Э. Г., 1969, с. 84, рис. 26):

1-й цикл — сорбция в колоннах 1-2-3; десорбция в колоннах 6-5-4; 2-й цикл — сорбция в колоннах 2-3-4; десорбция в колоннах 5-4-3; 3-й цикл — сорбция в колоннах 3-4-5; десорбция в колоннах 4-3-2; 4-й цикл — сорбция в колоннах 4-5-6; десорбция в колоннах 1-2-3.

сорбента. Чаще их применяют для сорбции из пульпы. Сорбция из пульпы обеспечивает более полное извлечение компонента (при данном составе вскрывающего раствора), так как происходит непрерывный отвод его из зоны реакции вскрытия.

При подаче пульпы снизу в колонну через специальное дренажное устройство по достижении определенной скорости подачи смола переходит во взвешенное состояние. Критическая скорость подачи пульпы (или раствора), при которой начинается разрыхление слоя

$$\omega_{кр} = \frac{0,005d^3 (\rho_{ТВ} - \rho_{ж}) \omega_0^3 g}{\eta (1 - \omega_0)} \text{ м/сек}, \quad (39)$$

165

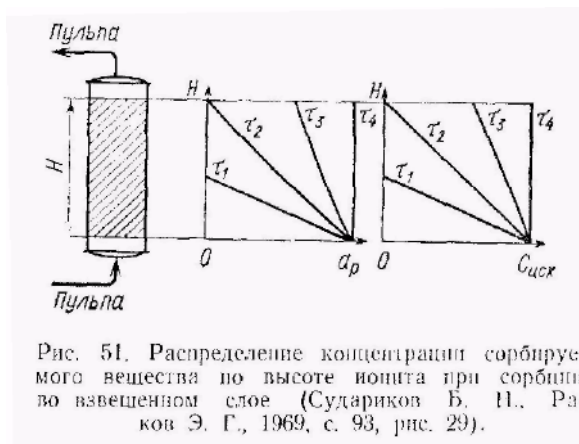
где  $d$  — диаметр частиц смолы, м;  $\rho_{ТВ}$  и  $\rho_{ж}$  — плотность пульпы и жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости,

н·сек/м<sup>2</sup> (1 нз = 0,1 н·сек/м<sup>2</sup>);  $\omega_0$  — пористость неподвижного

слоя смолы ( $\omega_0 \approx 0,4$ ). Обычно действительная скорость подачи

пульпы  $\omega = (2 \div 3) \omega_{кр}$ .

Распределение концентрации сорбируемого вещества по высоте поппита представлено на рис. 51.



К моменту времени  $t$  концентрация извлекаемого компонента в растворе меняется от  $C_{1г}^*$  до 0, а в фазе смолы — от  $a_v$  (концентрация в смоле, равновесная с  $C_{пт-х}$ ) до 0, т. е.  $T$  — время формирования фронта. После  $T_9$  происходит проскок, время  $X_1$  — время полного насыщения колонны ( $t_3$  — промежуточное состояние). Переключение колонн в сорбционно-десорбционном цикле может осуществляться по схеме, описанной выше.

Для предотвращения уноса сорбента необходимо применять как можно более тяжелый ионит. Не допускается также применять пульпу с содержанием твердого больше 15—20% (из-за сильного увеличения плотности и вязкости). Для переработки плотных и вязких пульп можно использовать систему пачуков. Схема пачука представлена на рис. 52. В колонне осуществляется интенсивная циркуляция пульпы с помощью сжатого воздуха, подаваемого в центральную трубу 2, которая работает по принципу аэролифта.

Аэролифтное устройство 5 осуществляет транспортировку ионита от ступени к ступени. Непременным условием осуществления процесса в подобных аппаратах является определенный размер частиц выщелачиваемой пульпы: они должны быть меньше зерен ионита. Пульпа и смола интенсивно перемешиваются аэролифтом 2, при этом более тяжелые частицы смолы в зоне, прилегающей к стенкам аппарата (и менее интенсивно промешиваемой), опускаются вниз, где засасываются аэролифтом 5 для передачи в соседний аппарат. Смесь зерен смолы и пульпы в верхней части аппарата с помощью аэролифта 3 выбрасывается на сетку разделяющего элемента. Размеры отверстий сетки

выбираются таким образом, чтобы предотвращать унос зерен попита, а частицы пульпы пропускать свободно. Диаметр зерен ионита обычно 2—5 мм. Каждый из аппаратов при этом работает в режиме, близком к идеальному смешиванию. В принципе такой режим неблагоприятен для полного использования емкости смолы в каждой из колонн, однако установка достаточного числа аппаратов позволяет достичь высокой степени насыщения ионита.

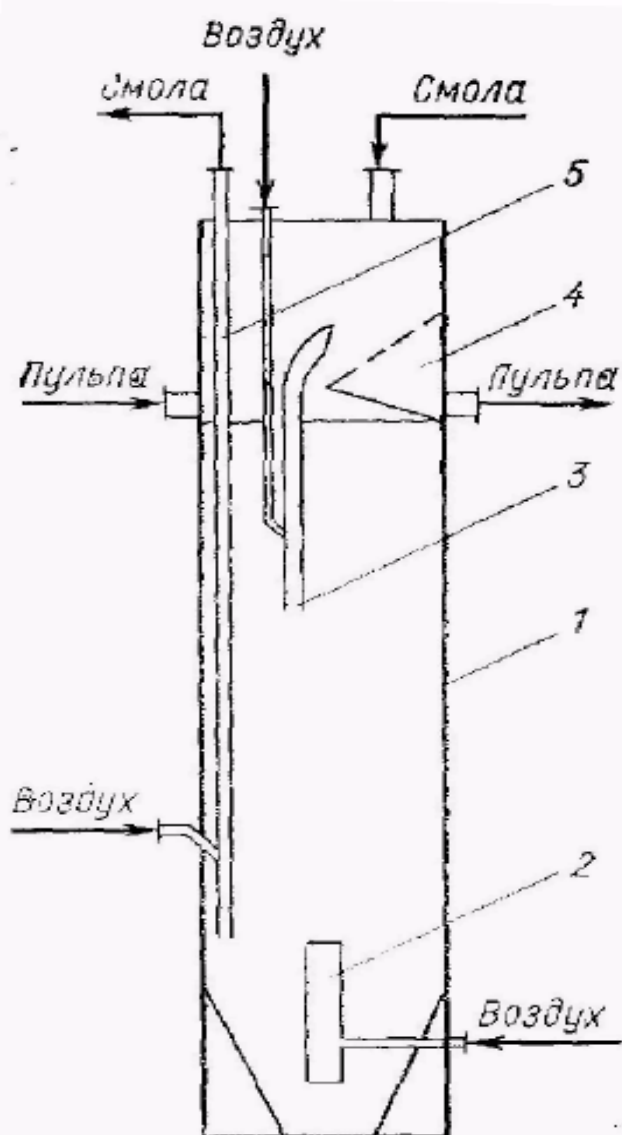
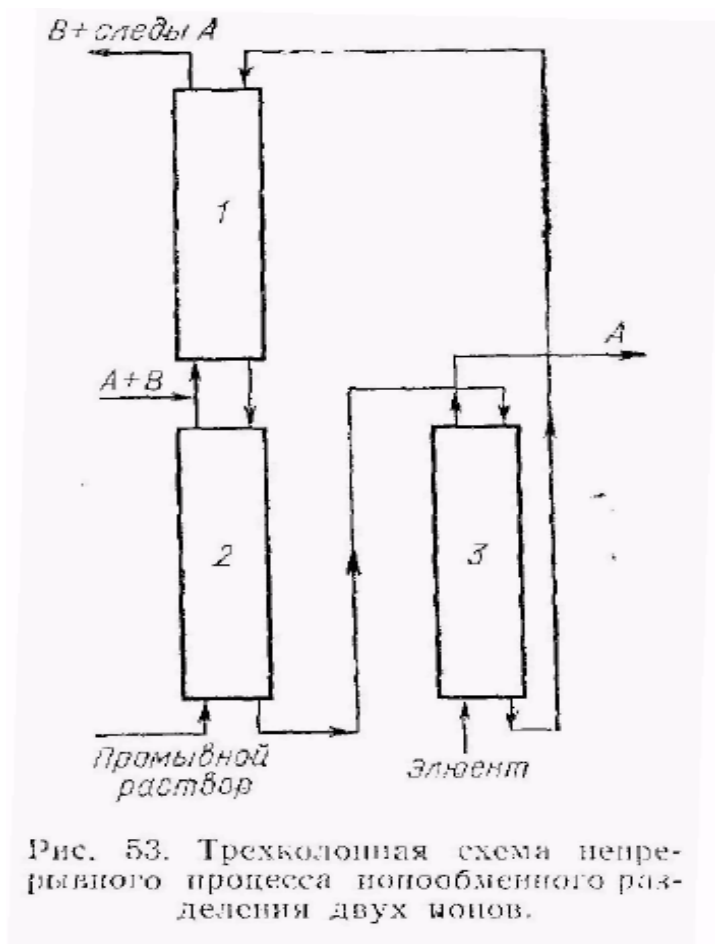


Рис. 52. Схема паука для непрерывного процесса сорбции из плотных пыли (Судариков Б. И., Раков Э. Г., 1969, с. 78, рис. 22):

1 — корпус; 2 — аэролифт для перемешивания; 3 — аэролифт для транспортировки пыли; 4 — разделительный элемент; 5 — аэролифт для транспортировки смолы.



Существуют и другие способы сорбции из пульп, среди которых можно отметить контактирование разжиженных пульп с движущимся в специальных корзинах ионообменником, а также механическое перемешивание пульпы с ионитом с последующим разделением смеси с помощью грохотов на каждой ступени контактирования. Однако применение системы пачуков можно считать наилучшим вариантом решения проблемы.

В последнее время предложено много схем непрерывного осуществления процесса сорбции. Непрерывность процесса позволяет преодолеть его основной недостаток — относительно невысокую скорость, которая чаще всего лимитируется диффузией ионов.

Для примера можно принести трехколонную схему для разделения двух компонентов А и В (рис. 53). Смола движется вниз по колонке 1 и затем вниз по

колонке 2 противотоком по отношению к водному раствору. Исходный раствор (Л и В) подастся снизу в колонку 1, смешиваясь с промывным раствором, который поднимается навстречу смоле по колонке 2 (и вымывает остатки иона В из смолы). Состав двух растворов подбирается так, что коэффициенты извлечения

$$E_A > 1 \text{ и } E_B < 1:$$

$$E_A = \frac{j_c D_{\alpha, A}}{j_p}; \quad E_B = \frac{j_c D_{\alpha, B}}{j_p},$$

где  $D_{\alpha A}$  и  $D_{\alpha B}$  — коэффициенты распределения ионов А и В;  $j$ ;

и  $j_v$  — потоки смолы и растворов. Смола, содержащая только ионы А, выходит из колонки 2 и направляется в колонку 3, где регенерируется и снова направляется в колонку 1.

### 3.3. Устройство и принцип действия адсорберов

Для очистки газов используют адсорберы периодического и непрерывного действия. Существуют различные конструкции адсорберов: периодического и непрерывного действия, горизонтальные и вертикальные и т.д.

#### 3.3.1. Адсорберы периодического действия

К аппаратам периодического действия относятся вертикальные, горизонтальные, кольцевые адсорберы, а также выполненные в виде трубчатого теплообменника. Единичная производительность вертикальных однослойных адсорберов обычно не превышает 10000 м<sup>3</sup>/ч.

Адсорберы периодического действия могут быть с неподвижным слоем и с кипящим слоем адсорбента.



Основным положительным фактором адсорбционных установок периодического действия с неподвижным слоем адсорбента является отсутствие в них истирания частиц сорбента в результате трения одна о другую и о стенки аппарата, трубопровода и т.п. В адсорберах периодического действия достигается достаточно высокая степень очистки и осушки газов, подаваемых в аппарат.

Основными недостатками адсорберов периодического действия являются небольшие скорости газового потока в шихте и относительно малая доля сорбента, активно участвующего в процессе (зона массопередачи, как правило, значительно меньше общей толщины слоя). Кроме того, большое сечение горизонтальных адсорберов не обеспечивает равномерности распределения парогазовых потоков по сечению и, следовательно, и полноты использования адсорбционной емкости сорбента. Поэтому вертикальные адсорберы по сравнению с горизонтальными более рациональны в использовании. Адсорберы горизонтальной конструкции целесообразно применять при очистке больших количеств газа от хорошо сорбирующихся примесей.

В адсорбционных установках периодического действия предусматривают несколько адсорберов для различных технологических стадий – адсорбции, десорбции, сушки или охлаждения.

Адсорберы с неподвижным слоем представляют собой цилиндрические вертикальные или горизонтальные емкости, заполненные слоем адсорбента. В таких аппаратах адсорбцию проводят по стадиям: 1) адсорбция; 2) десорбция; 3) сушка адсорбента и 4) охлаждение адсорбента. Новые конструкции адсорберов периодического действия позволяют более эффективно провести процесс. К ним относят адсорбер полочного многосекционного типа (рис. 4.1).

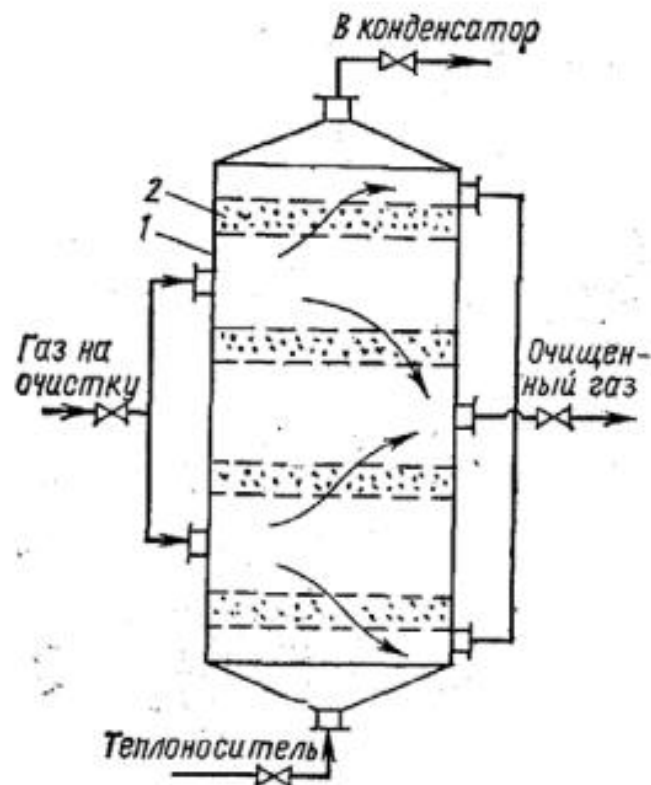


Рис. 4.1. Адсорбер полочного типа с неподвижными слоями адсорбента.

Размещая адсорбент в аппарате горизонтально высоким слоем, можно практически устранить влияние неравномерности слоя на степень очистки газов, но при этом возрастает аэродинамическое сопротивление адсорбера. Кроме того частицы адсорбента в высоком слое интенсивно прогреваются из-за слабого теплоотвода из зоны конденсации, что уменьшает сорбционную емкость адсорбента и нежелательно вследствие возможности возгорания. Если концентрация загрязнителя высока, то может стать необходимым и искусственное охлаждение слоя адсорбента. Однократное использование адсорбентов в аппаратах периодического действия может предусматриваться при необходимости эпизодической обработки или очистки малых количеств загрязненных газов; при низких концентрациях загрязнителей; при очистке газов, содержащих бактериологические, радиоактивные загрязнения или высокие дозы

сильнодействующих ядовитых веществ. В таких случаях удобнее всего упаковывать адсорбент в кассеты совместно с фильтрами или помещать в контейнеры с присоединительными элементами.

Продолжительность работы периодических адсорберов на стадии адсорбции определяется полнотой поглощения загрязняющего компонента. Для нестационарного адсорбера с закрепленным слоем необходимо определить момент проскока. Проскок происходит, когда изменяющаяся концентрация загрязнителя в выходящем газовом потоке достигает определенного заданного значения, которое может быть, например, равно величине, допускаемой стандартами для данного выброса. Время, необходимое для достижения проскока, определяется из уравнений массопереноса и условий равновесия; оно, в свою очередь, позволяет определить необходимое количество адсорбента. Диаметр адсорбционного слоя рассчитывают, как и в случае абсорбции, исходя из допустимой величины гидравлического сопротивления.

В адсорберах с неподвижным слоем газ непрерывно проходит через адсорбент, который в начальный момент времени не содержит адсорбата (рис. 4.2).

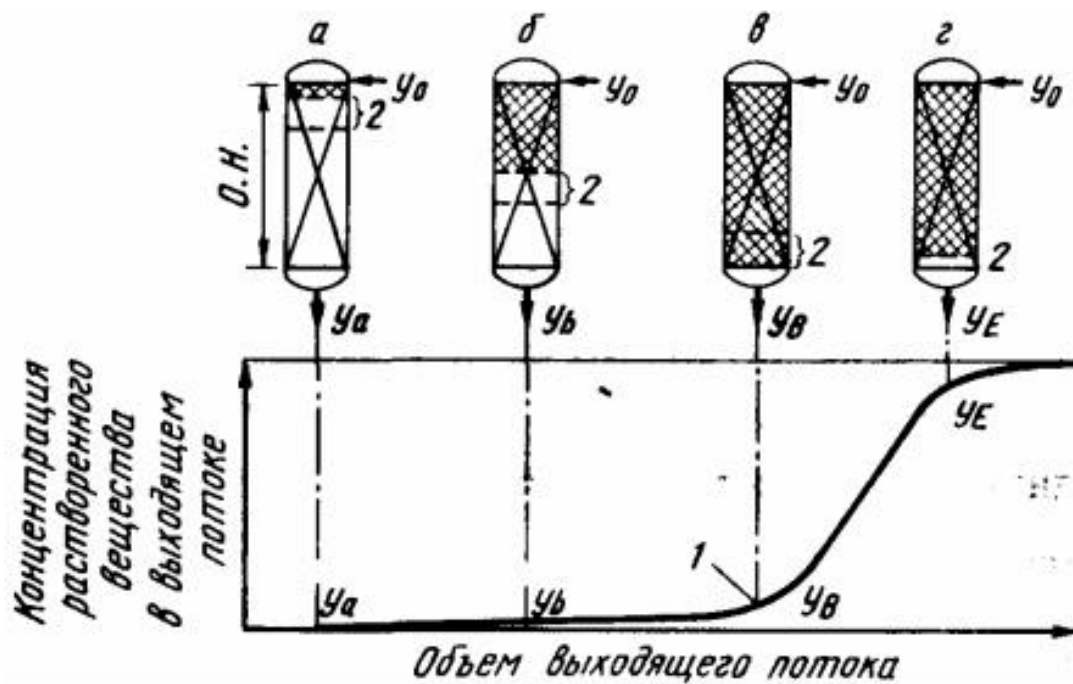


Рис. 4.2. Нестационарная адсорбция в закрепленном слое сорбента:  
 1 - точка прорыва; 2 - адсорбционная зона; О. Н. - объем, заполненный  
 Насадкой

Сначала адсорбент контактирует с поступающим концентрированным раствором. В результате прохождения через весь слой адсорбента почти все растворенное вещество удаляется из раствора. Рис. (рис. 4.2) иллюстрирует процесс при подаче потока сверху вниз; рис. (рис. 4.2,а) соответствует случаю, когда выходящий поток практически не содержит растворенного вещества.

Самая верхняя часть слоя насыщается, и основная адсорбция происходит в сравнительно узкой части слоя сорбента, где концентрация быстро изменяется. Эта узкая адсорбционная зона смещается вниз по слою, образуя концентрационную волну; скорость смещения намного меньше, чем линейная скорость газа, проходящего через слой сорбента. С течением времени концентрация растворенного вещества в выходящем потоке возрастает. Когда она достигает заранее заданного предельного значения, ко-

торое, например, может определяться требованиями законодательства по охране окружающей среды, считают, что произошел проскок. После этого концентрация растворенного вещества быстро возрастает, так как адсорбционная зона выходит за пределы слоя сорбента; в конечном итоге концентрация растворенного вещества на выходе становится такой же, как и в исходном растворе. Зависимость концентрации от объема выходящего потока в этой области носит название кривой проскока.

Если пары вещества адиабатически адсорбируются из газовой смеси, то тепловыделение в процессе адсорбции описывается температурной кривой, которая проходит по слою сорбента аналогично кривой адсорбции.

Повышение температуры выходящего потока может служить указанием на приближение проскока.

Время, через которое происходит проскок, и форма кривой проскока оказывают значительное влияние на режим работы адсорберов с неподвижным слоем. Форма кривой определяется фактической скоростью и механизмом адсорбционных процессов, природой адсорбционного равновесия, скоростью подачи жидкости, концентрацией растворенного вещества и высотой слоя сорбента. В некоторых случаях точка проскока выражена очень резко, а иногда ее весьма трудно обнаружить.

Как правило, время до наступления проскока уменьшается с уменьшением высоты слоя и увеличением размера частиц адсорбента, скорости подачи сырья и концентрации растворенного вещества в нем. При проектировании процесса требуется определять время до наступления проскока, для чего необходимо построение кривой проскока.

В схеме, приведенной на рис. 4.3, адсорбер может работать по трем технологическим циклам: четырехфазному, трехфазному и двухфазному.

При четырехфазном цикле последовательно проводятся адсорбция, деорбция, сушка и охлаждение адсорбента. Три последние стадии представляют собой процесс регенерации адсорбента, т. е. восстановления его способности поглощать целевые компоненты из исходной смеси. В трехфазном цикле адсорбент после регенерации охлаждается исходной смесью в начале фазы адсорбции. При двухфазном цикле часть исходной смеси подается в адсорбер сначала с подогревом, а потом без него, или же в течение всей стадии адсорбции смесь подается при одной температуре. Этим достигается совмещение сушки и охлаждения со стадией адсорбции.

Непрерывность процесса по газовой фазе обеспечивается соединением нескольких одинаковых адсорберов в батарею.

Несомненным достоинством таких установок является их простота и надежность, что при современных возможностях автоматизации компенсирует недостатки, связанные с периодичностью действия отдельных аппаратов.

Для обеспечения непрерывной работы установки необходимо иметь в схеме не менее двух адсорберов. Обычно, учитывая разное время протекания стадий, в одной установке монтируют от трех до шести адсорберов.

Приведенная на рис. 4.3 схема адсорбционной установки рекуперации летучих растворителей работает по четырехфазному циклу.

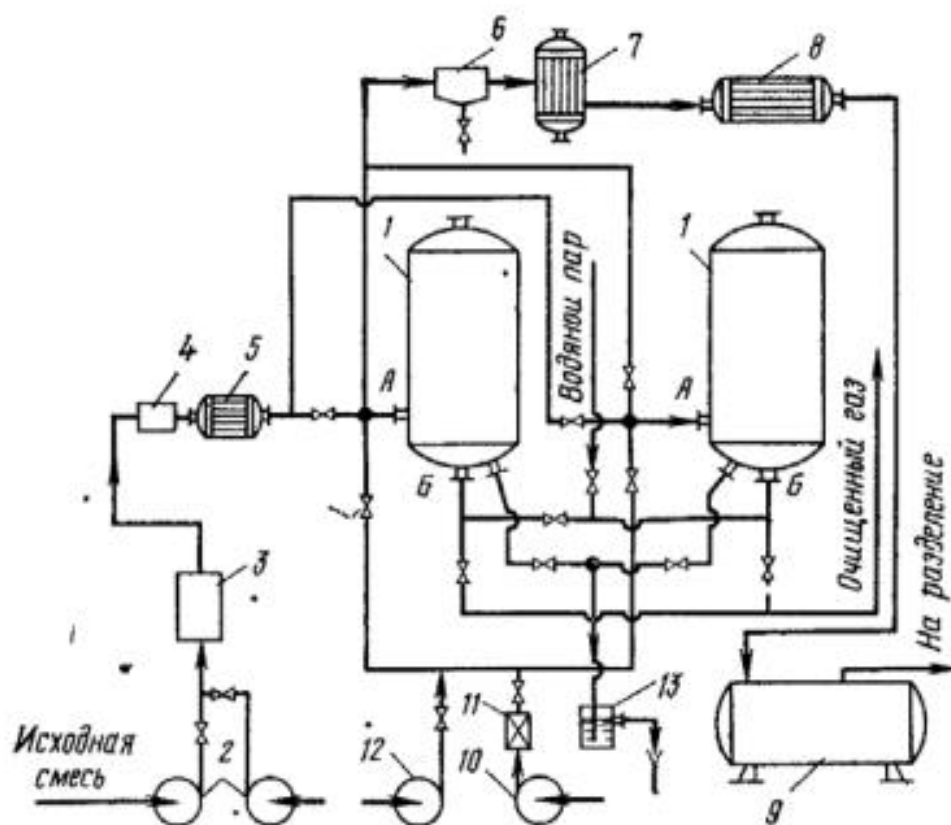


Рис. 4.3. Схема адсорбционной установки периодического действия с неподвижным слоем адсорбента:

- 1 – адсорбер, 2, 10, 12 – вентиляторы, 3 – фильтры, 4 – огнепреградитель,
- 5, 8 – холодильник, 6 – разделитель, 7 – конденсатор, 9 – сборник,
- 11 – калорифер, 13 – гидрозатор

Исходная смесь подается в адсорбер 1 вентиляторами 2 через рукавные фильтры 3, огнепреградитель 4 с разрывными мембранами и холодильник 5. Число адсорберов определяется в соответствии с графиком работы установки, составляемым в зависимости от производительности одного аппарата и продолжительности отдельных фаз цикла.

Очищенный в результате адсорбции газ удаляется из адсорбера. По окончании фазы адсорбции линия подачи исходной смеси (вентилятор, фильтр, огнепреградитель, холодильник) переключаются на следующий адсорбер, в котором уже прошли стадии регенерации адсорбента (десорбция, сушка, охлаждение), а в первом аппарате начинается десорбция.

Острый пар давлением 0,3...0,5 МПа подается на десорбцию в адсорбер 1 (давление в адсорбере до 0,05 МПа) через штуцер Б. Смесь извлекаемого компонента с так называемым динамическим паром (пар, который не конденсируется в слое адсорбента) выходит из адсорбера через штуцер А и поступает через разделитель 6 в конденсатор 7, холодильник 8 и сборник 9. Из сборника 9 смесь идет на разделение (отстаивание, ректификация и т. д.).

Образовавшийся в адсорбере конденсат греющего пара (часть пара, идущего на нагрев системы до температуры процесса, на десорбцию извлекаемого компонента, на компенсацию отрицательной теплоты смачивания адсорбента водой и на компенсацию потерь тепла) удаляется через гидрозатвор 13.

Воздух для сушки вентилятором 10 нагревается в калорифере 11 до 80...100 °С, подается в адсорбер через штуцер А и удаляется из адсорбера через штуцер Б. Вентилятор 12 через штуцер А подает на охлаждение адсорбента атмосферный воздух, который удаляется из адсорбера через штуцер Б (при наличии в схеме только двух адсорберов для этой цели может быть использован вентилятор 10). На этом цикл заканчивается, и адсорбер переключается на стадию адсорбции.

Продолжительность фаз процесса принято изображать в виде графиков или таблиц, называемых циклограммами.

Ниже приводится циклограмма работы рекуперационной установки, состоящей из двух адсорберов и работающей по четырехфазному циклу (а — адсорбция, д — десорбция, с — сушка, о — охлаждение).

Выбор цикла (четырёх-, трёх- или двухфазный) определяется техникоэкономическим расчетом, проводимым в каждом конкретном случае в зависимости от назначения процесса (рекуперация, обезвреживание отходов производства, создание безопасных условий труда и т. п.).

В практике адсорбционной очистки газов наиболее распространены цилиндрические вертикальные и горизонтальные адсорберы.

Вертикальные адсорберы изготовляют нескольких модификаций.

Адсорберы с верхним вводом исходной смеси (рис. 4.4) выполняют из стального листа толщиной 8...10 мм. Цилиндрическая обечайка при высоте до 2,2 м может иметь диаметр 2; 2,5 и 3 м в зависимости от требуемой производительности. Днище и крышка — конические. Высота слоя сорбента выбирается в интервале от 0,5 до 1,2 м. Адсорбент в этих аппаратах помещается на разборных колосниковых решетках, которые располагаются на балках. Последние устанавливают на опоры, приваренные к стенке корпуса адсорбера.

Для предотвращения попадания сорбента под решетку на нее помещают два слоя сетки из нержавеющей стали или слой кускового гравия толщиной 100...200 мм. Сетку используют с ячейками следующих размеров: нижний слой — от 3,2×3,2 до 4×4 мм при диаметре проволоки 0,9...1,0 мм; верхний слой - от 1,4×1,4 до 1,8×1,8 мм при диаметре проволоки 0,65...0,7 мм. При использовании гравия прямо на решетку кладут куски размером 25...30 мм, на них — размером 15...20 мм, затем — 7...15 мм, а на них — 5...7 мм. Для регенерации активного чаще всего применяют насыщенный водяной пар, который поступает в угольную шихту снизу под решетку. При использовании в качестве подложки слоя гравия для его нагрева требуется значительное дополнительное тепло, поэтому выгоднее применять подложку из сеток. Для предотвращения уноса угля слой сорбента покрывают сверху сеткой с ячейками размером от 2,2×2,2 до 2,5×2,5 мм при диаметре проволоки 0,7...0,8 мм. Сетка фиксируется сверху грузами, представляющими собой чугунные отливки поперечным сечением 25×25 мм, длиной 600...900 мм.



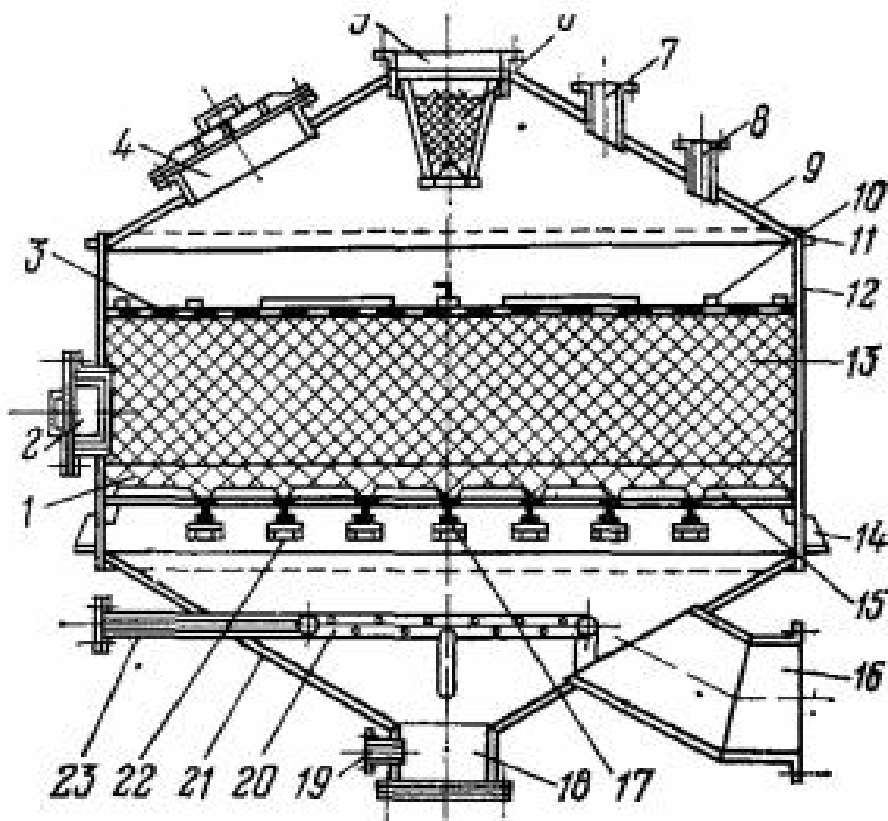


Рис. 4.4. Адсорберы периодического действия с неподвижным слоем поглотителя:

1 – гравий; 2 – разгрузочный люк; 3, 6 - сетка; 4 – загрузочный люк; 5 – штуцер для подачи исходной смеси; 7 – штуцер для отвода паров при десорбции; 8 - штуцер для предохранительного клапана; 9 – крышка; 10 – грузы; 11 – кольцо жесткости; 12 – корпус; 13 – адсорбент; 14 – опорное кольцо; 15 – колосниковая решетка; 16 – штуцер для отвода очищенного газа; 17 – балки; 18 – смотровой люк; 19 – штуцер для отвода конденсата и подачи воды; 20 – барботер; 21 – днище; 22 – опоры балок; 23 – штуцер для подачи водяного пара через барботер

Во входных патрубках помещают на каркасах распределительные проволочные сетки из меди или нержавеющей стали с ячейкой 2,2×2,2 мм при диаметре проволоки 0,8 мм. Острый водяной пар для ведения десорбции подают через кольцевой барботер, расположенный под решеткой, с отверстиями диаметром 4...6 мм. На верхней крышке адсорбера имеется штуцер для установки предохранительного клапана.

Горизонтальные адсорберы (рис. 4.5) изготавливают диаметром 1,8 и 2 м при длине цилиндрической части корпуса 3...9 м; днища эллиптические;

высота слоя адсорбента 0,5...1,0 м. Корпус выполняют из листовой нержавеющей или углеродистой стали толщиной 8...10 мм. В адсорбер, изображенный на рис. 4.5, исходная смесь, сушильный и охлаждающий газы поступают в верхнюю часть, в пространство над слоем адсорбента. Входные патрубки внутри оборудованы распределительными сетками из меди или нержавеющей стали с ячейками размером 2,2×2,2 мм при диаметре проволоки 0,8 мм. Очищенный газовый поток отводится из нижней части адсорбера, из пространства под слоем адсорбента. Острый пар на десорбцию подается через барботер с отверстиями диаметром 4...6 мм. При десорбции смесь паров растворителей с парами воды отводится из адсорбера сверху.

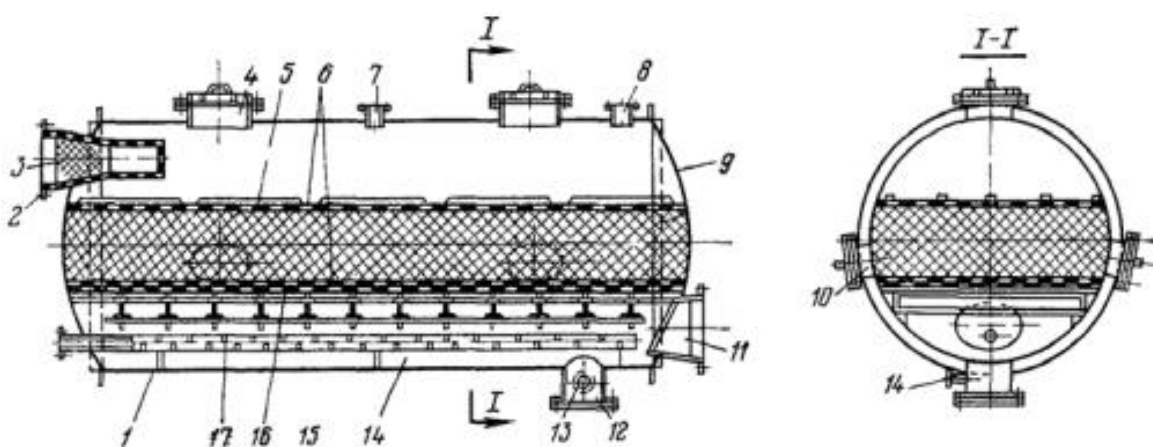


Рис. 4.5. Горизонтальный адсорбер:

1 – корпус; 2 – штуцер для подачи паровоздушной смеси при адсорбции и воздуха при сушке и охлаждении; 3 – распределительная сетка; 4 – загрузочный люк с предохранительной мембраной; 5 – грузы; 6 – сетки; 7 – штуцер для предохранительного клапана; 8 – штуцер для отвода паров на стадии десорбции; 9 – слой адсорбента; 10 – люк для выгрузки адсорбента; 11 – штуцер для отвода очищенного газа на стадии адсорбции и отработанного воздуха при сушке и охлаждении; 12 – смотровой люк; 13 – штуцер для отвода конденсата и подачи воды; 14 – опоры для балок; 15 – балки; 16 – разборная колосниковая решетка; 17 – барботер

Основной недостаток горизонтальных адсорберов — неравномерное распределение потоков по сечению адсорбента и образование застойных

зон. Несмотря на простоту конструкции и малое гидравлическое сопротивление, эти адсорберы не нашли широкого применения в промышленности.

Адсорберы кольцевого типа. Для очистки газов от примесей, присутствующих в небольших концентрациях, можно применять кольцевые адсорберы. Вертикальные адсорберы, показанные на рис. 4.6 представляют собой полый цилиндр, в который помещается адсорбент. Они конструктивно сложнее рассмотренных выше адсорберов с плоским слоем, но благодаря большому поперечному сечению шихты более компактны и имеют большую производительность при относительно невысоком гидравлическом сопротивлении.

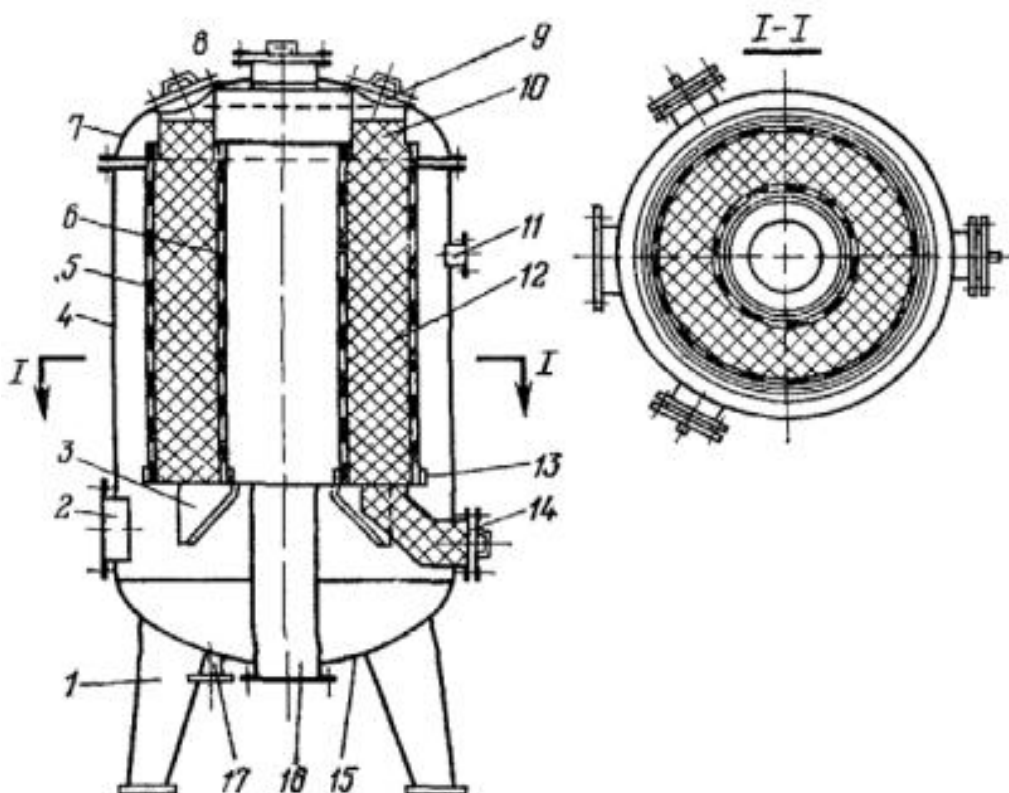


Рис. 4.6. Кольцевой адсорбер:

1 – установочная лапа; 2 – штуцер для подачи паровоздушной смеси, сушильного и охлаждающего воздуха; 3 – опора для базы под цилиндры; 4 – корпус; 5, 6 – внешний и внутренний перфорированные цилиндры; 7 – крышка; 8 – смотровой люк; 9 – загрузочный люк; 10 – бункер-компенсатор; 11 – штуцер для предохранительного клапана; 12 – слой активного угля; 13 – база для цилиндров; 14 – разгрузочный люк; 15 – днище; 16 – штуцер для отвода очищенного и отработанного воздуха и для подачи водяного пара; 17 – штуцер для отвода паров и конденсата при десорбции и для подачи воды

Аппараты выполняются диаметром до 3,2 м, высотой до 8 м. Загрузочные люки расположены на верхней крышке, а разгрузочный — внизу цилиндрической обечайки. Исходная смесь движется от периферии к центру, что способствует лучшему использованию адсорбента, так как по мере снижения концентрации целевого компонента в смеси уменьшается и площадь сечения слоя. Тип адсорбера выбирают с учетом конкретных условий процесса, причем вертикальные адсорберы применяют на установках малой и средней мощности, производительностью до 30 000 м<sup>3</sup>/ч исходной смеси. Горизонтальные и кольцевые адсорберы работают на установках средней и большой мощности.

Предложены конструкции, в которых стадии адсорбции и десорбции совмещены в одном корпусе. Однако более интенсивны аппараты непрерывного действия с движущимся слоем адсорбента и псевдооживленным слоем адсорбента. Предложено несколько конструкций аппаратов непрерывного действия.

### 3.3.2. Адсорберы непрерывного действия

Одним из путей интенсификации адсорбционного процесса является применение непрерывной адсорбции. Преимущества непрерывных адсорбционных процессов с движущимся плотным слоем сорбента следующие:

- высокая скорость парогазового потока в шихте (по сравнению со скоростями в стационарном слое);
- высокий коэффициент использования сорбента;
- отсутствие энергозатрат на периодическое нагревание и охлаждение в одном и том же аппарате;
- возможность полной автоматизации и простота обслуживания.

Недостатки непрерывных процессов:

- высокие требования к прочности зернистого сорбента (необходимо использовать высокопрочные адсорбенты сферической формы);
- необходимость применения дорогостоящего теплоносителя;
- эрозия аппаратуры;
- низкий коэффициент теплопередачи, что требует большие площади

теплообменных поверхностей в колонне (холодильник, десорбер)

Непрерывность процесса может быть достигнута циркуляцией адсорбента в замкнутой системе и распределением в адсорбционной колонне локальных зон, в каждой из которых в оптимальных рабочих условиях осуществляется одна из основных стадий процесса: адсорбция, нагрев и десорбция, охлаждение и т.д.

Адсорбционные установки с движущимся слоем поглотителя относятся к установкам непрерывного действия. Адсорбент перемещается в аппарате плотным слоем под действием силы тяжести, что позволяет организовать непрерывную работу. Эти установки целесообразно применять для выделения целевого компонента из газа-носителя с использованием адсорбционной и десорбционной секций.

Схема адсорбера с движущимся слоем зернистого адсорбента показана на рис. 4.7, с псевдоожиженным слоем — на рис. 4.8.

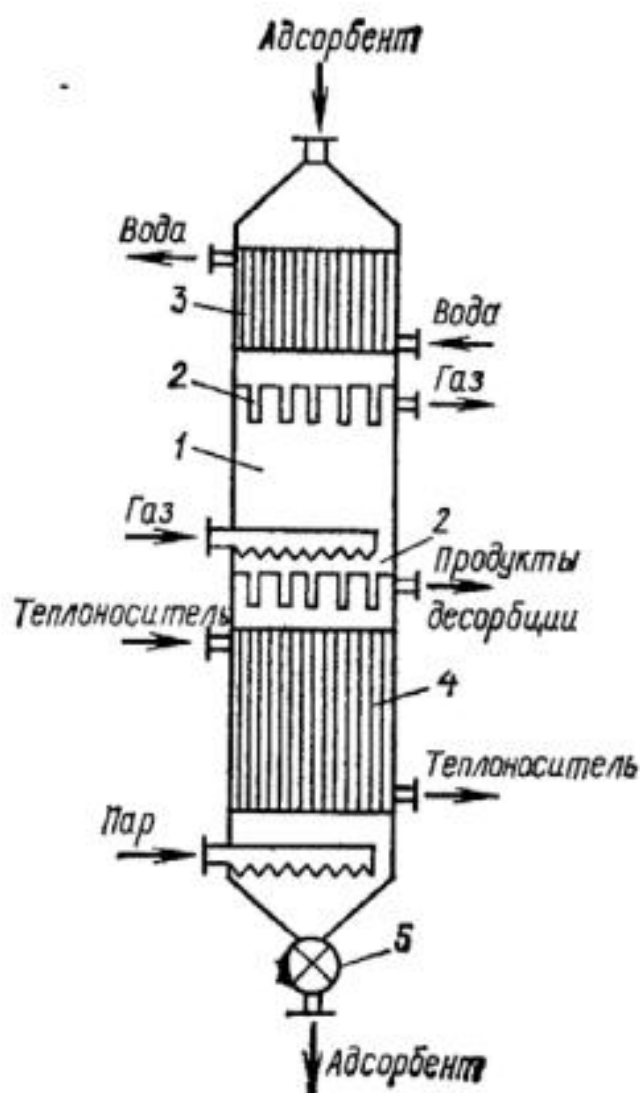


Рис. 4.7. Адсорбер с движущимся слоем адсорбента: 1 – зона адсорбции; 2 – распределительные тарелки; 3 – холодильник; 4 – подогреватель; 5 – затвор

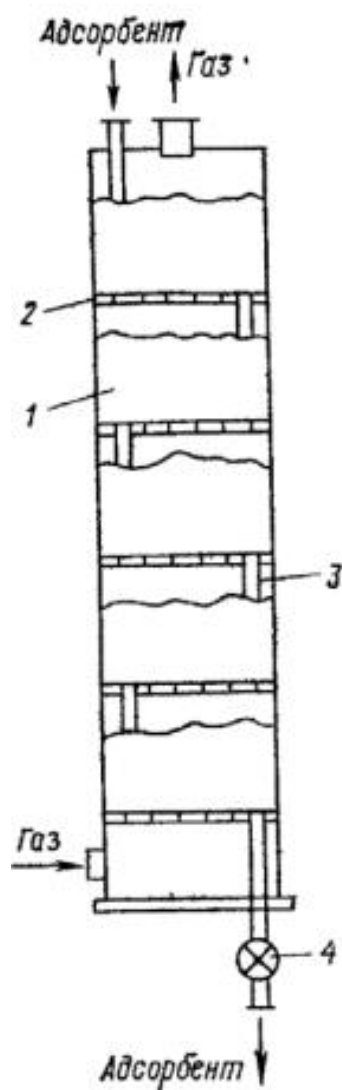


Рис. 4.8. Схема многоступенчатого адсорбера с псевдооживленным слоем: 1 – псевдооживленный слой; 2 – решетка; 3 – переток; 4 – затвор

Для перетока адсорбента с тарелки на тарелку используют различные переточные устройства (рис. 4.9). Переточное устройство с дополнительным псевдооживленным слоем адсорбента показано на рис. 4.10; с коническим запорным устройством — на рис. 4.11 и с автономным подводом газа — на рис. 4.12.

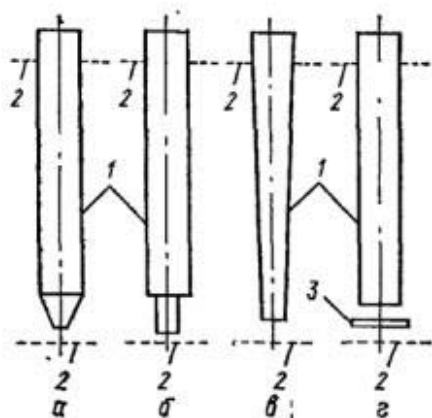


Рис. 4.9. Типы перегородочных трубок адсорбера:

*a* – цилиндрическая с коническим сужением; *б* – цилиндрическая с цилиндрическим сужением; *в* – коническая; *г* – цилиндрическая с подпорным диском; 1 – перегородочная трубка; 2 – тарелка; 3 – диск

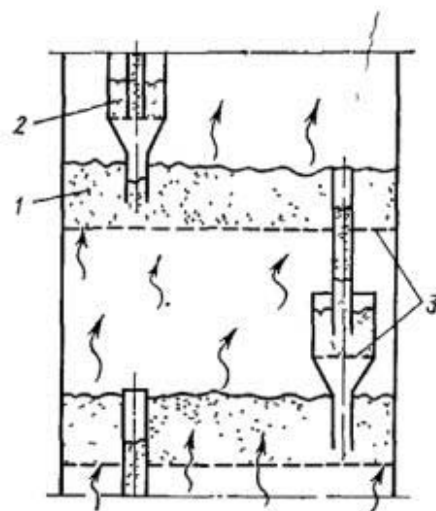


Рис. 4.10. Перегородочное устройство с дополнительным псевдооживленным слоем адсорбента:

1 – основной псевдооживленный слой; 2 – дополнительный слой; 3 – решетки

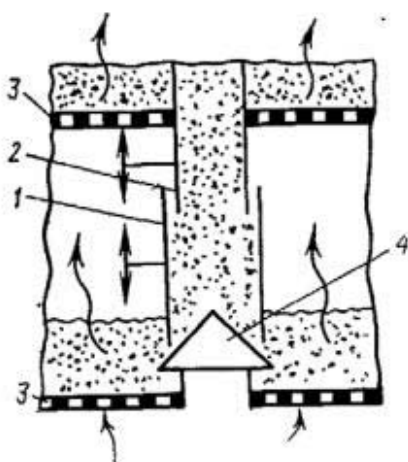


Рис. 4.11. Перегородочное устройство с коническим запорным устройством: 1, 2 – патрубки; 3 – решетки; 4 – конус

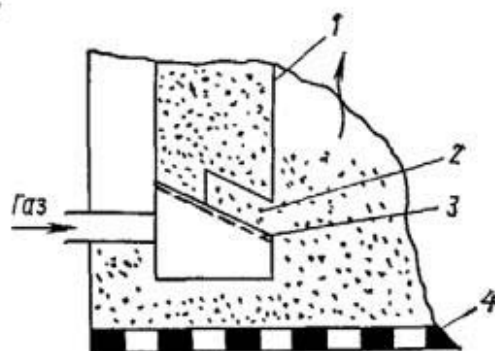


Рис. 4.12. Перегородочное устройство с автономным подводом газа: 1 – корпус перегородка; 2 – щель; 3 – наклонная решетка; 4 – решетка

Разработаны конструкции адсорберов с провальными тарелками и регулируемым свободным сечением (рис. 4.13). Предложены также конструкции тарелок со спиралевидной щелью.

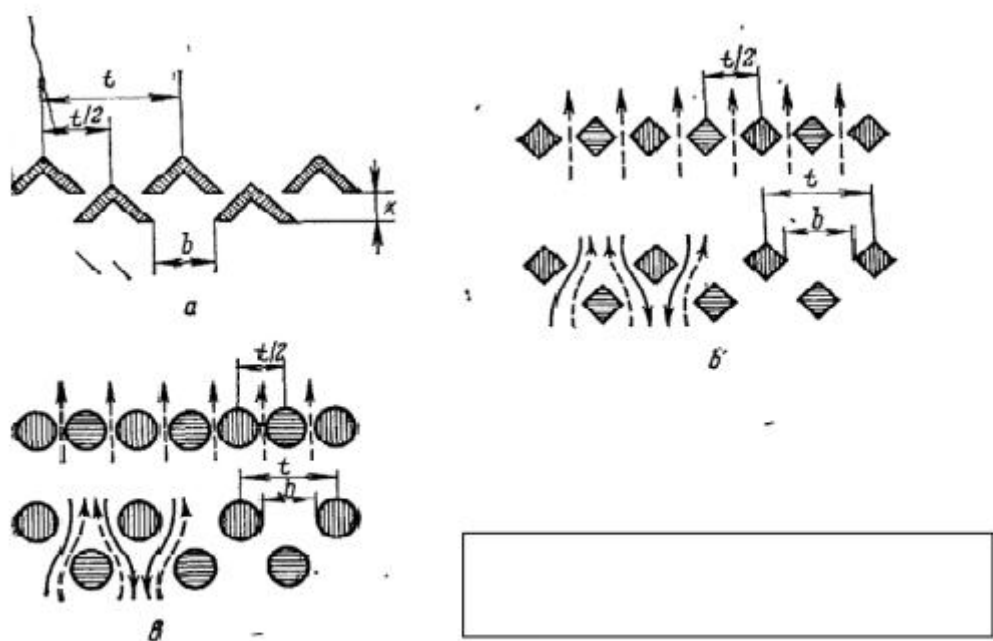


Рис. 4.13. Элементы двухслойных провальных тарелок:  
*a* – угольные; *б* – квадратные; *в* – круглые.

Для непрерывной подачи в аппарат адсорбента применяют различные питатели (рис. 4.14). Расход адсорбента регулируется перемещением шибера или изменением числа оборотов звездочки или диска.



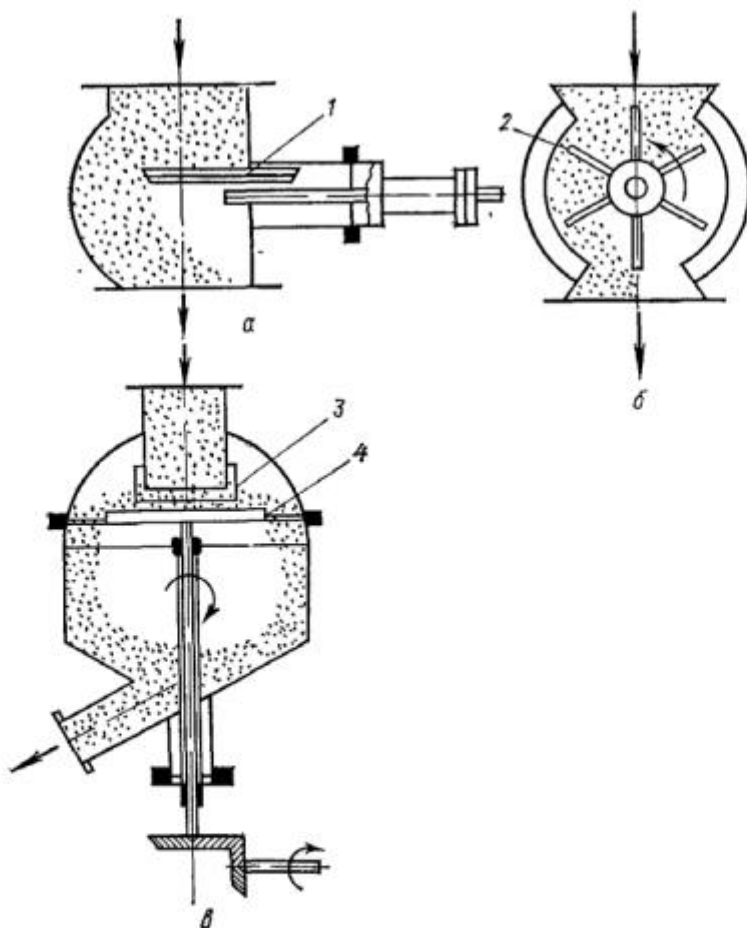


Рис. 4.14. Схемы типовых питателей:  
*a* – шибберный; *б* – секторный; *в* – тарельчатый; 1 – шиббер; 2 – звездочка; 3 – регулирующий патрубок; 4 – диск.

Преимуществом оживленного слоя является высокая скорость теплопередачи при использовании охлаждающих трубок для отвода тепла адсорбции.

Данный вариант также эффективен в тех случаях, когда требуется частая регенерация сорбента. Он может быть использован для адсорбции органических соединений из газов, имеющих очень высокую влажность, что требует частой регенерации используемого угля, при которой удаляется адсорбированная вода.

Одно из основных преимуществ, благодаря которому адсорберы с псевдооживленным слоем находят применение – это возможность интенсивного теплоотвода из сорбционной зоны. Однако из-за быстрого насыщения адсорбента наиболее эффективной областью их использования является обработка газов с невысокой концентрацией загрязнителя.

Важной технологической проблемой, следствием которой является

снижение экономической эффективности, нужно считать истирание сорбента, приводящее к его потерям. Желательно использовать очень твердые гранулы, устойчивые к истиранию.

Все преимущества и недостатки псевдооживленного слоя характерны для фонтанирующего режима. Фонтанирование адсорбента особенно эффективно для осуществления процессов хемосорбции. Скорость процесса хемосорбции растет с увеличением дисперсности частиц, а тонкодисперсные частицы плохо поддаются псевдооживлению. Интенсифицировать процесс хемосорбции удобнее всего посредством организации фонтанирующего режима такого адсорбента.

## Лекция 14

### АВТОКЛАВЫ

#### Автоклавы, работающие на остром и глухом паре

Физико-химические процессы твердения силикатных материалов и бетонов на основе извести и кварцевого песка, золы и других кремнеземистых компонентов происходят при повышенных температурах. Строительные изделия из таких материалов подвергаются тепловой обработке в специальном оборудовании (автоклавах, герметических формах), дающих возможность сохранить влагу в изделиях и нагреть их до температуры свыше 174°C.

На предприятиях строительной индустрии и промышленности строительных материалов для тепловой обработки строительных изделий чаще всего применяют автоклавы. Изделия в автоклавах, как правило, нагреваются насыщенным паром до температуры, регламентируемой технологическими картами на обработку изделий.

В зависимости от способа обогрева автоклавы разделены на следующие группы: автоклавы с обогревом паром от центральной котельной; автоклавы с автономными котлами; автоклавы с непосредственным обогревом газом или электрическим током.

Автоклавы первой группы обеспечиваются паром повышенного давления (8-16 кгс/см<sup>2</sup>) от централизованной котельной. Технико-экономический анализ показывает, что чем больше агрегат, тем выше его производительность, меньше себестоимость пара и ниже трудовые затраты. Стоимость пара из котельной значительно ниже, чем получаемого от автономного котла при автоклаве или в самом автоклаве. При снабжении паром от централизованной котельной значительно упрощается конструкция автоклава, снижается его металлоемкость, повышается коэффициент полезного действия котельного оборудования.

Автоклавы с автономными паровыми котлами и обогревом газом или электрическим током в основном выпускают только для экспериментальных работ.

По конструктивным признакам автоклавы разделяют на следующие виды:

по расположению - на горизонтальные и вертикальные;

по форме сечения внутренней поверхности - на круглые и прямоугольные;

по способу изготовления - на сварные стальные и литые железобетонные.

В настоящее время машиностроительная промышленность выпускает автоклавы в горизонтальном исполнении, так как это позволяет усовершенствовать технологический процесс, механизировать и автоматизировать загрузку и выгрузку, автоклавов. Вертикальные автоклавы для загрузки, открывания и закрывания крышки требуют кранов большой грузоподъемности и не отвечают условиям, необходимым для экономичной и безопасной их эксплуатации. Для тепловой обработки строительных изделий на отечественных заводах применяют преимущественно горизонтальные стальные цилиндрические автоклавы с обогревом паром от централизованной котельной.

На стальные автоклавы, работающие под давлением свыше 0,7 кгс/см<sup>2</sup>, распространяются требования ' Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. Эти автоклавы подлежат ; регистрации в органах Госгортехнадзора.

Горизонтальные стальные цилиндрические автоклавы, применяемые для тепловой обработки строительных изделий, по своим конструктивным особенностям можно подразделить на следующие типы:

по числу крышек - автоклавы проходные (АП) двумя съемными крышками, закрепленными на передней и задней частях корпуса автоклава;

автоклавы тупиковые (АТ) с одной крышкой, закрепленной с передней части автоклава;

по конструкции затворов крышек - автоклавы с болтовыми креплениями крышек; автоклавы с байонетными затворами крышек;

автоклавы с поворотными байонетными кольцами для закрытия крышек;

по внутреннему диаметру - автоклавы с внутренним диаметром 2, 2,6 и 3,6 м.

#### **Аппараты, работающие при давлении более 0,07 МПа (0,7 кгс/см<sup>2</sup>)**

##### **Горизонтальные цельносварные аппараты с эллиптическими днищами**

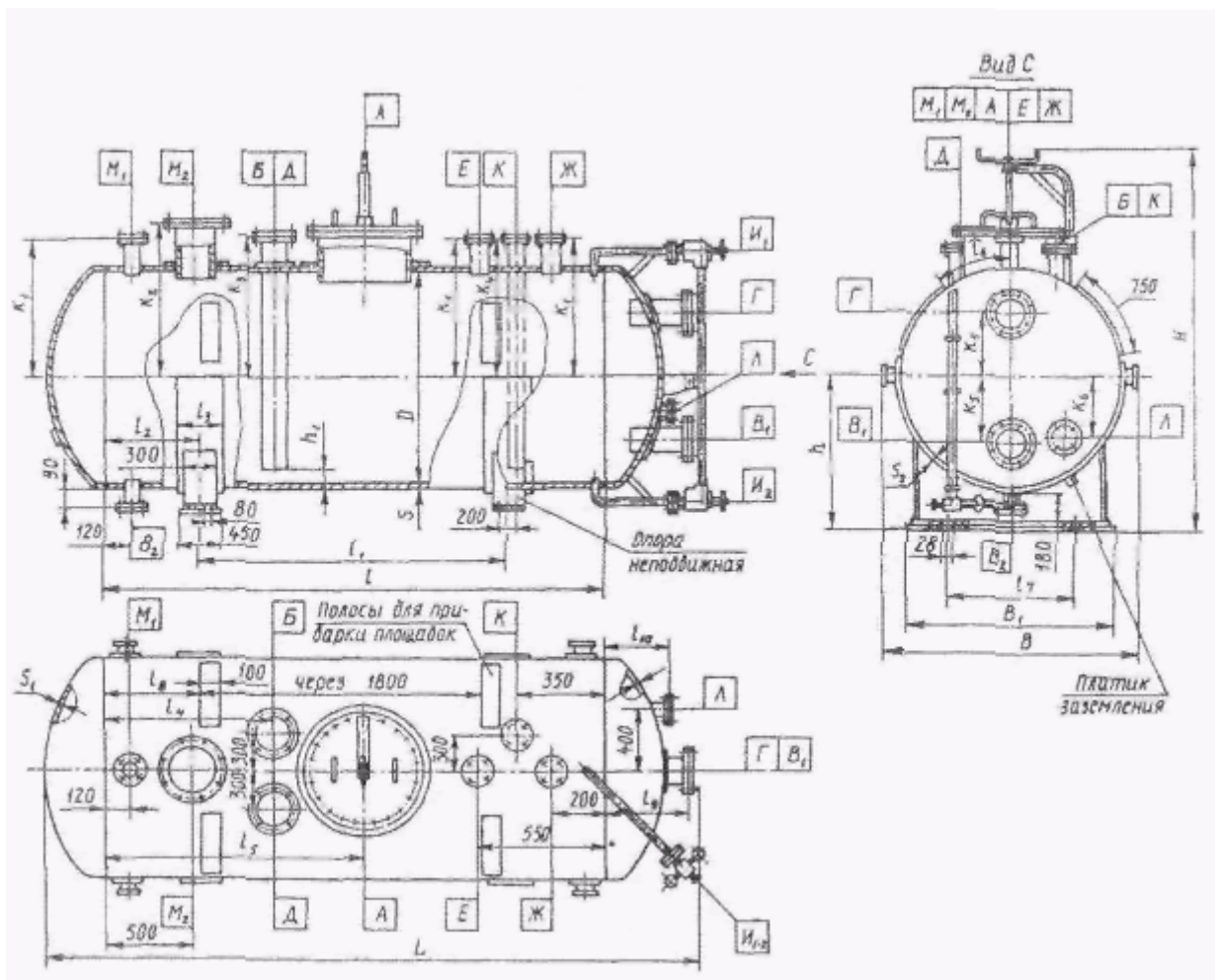
Предназначены для приема, хранения и выдачи жидких и газообразных сред при условном давлении в аппарате 0.6, 1 и 1.6 МПа (6, 10 и 16 кгс/см<sup>2</sup>).

Выдача жидких сред может осуществляться как самотеком, так и передавленным сжатым воздухом, технологическим и инертным газом.

Основные размеры аппаратов, не зависящие от их материального исполнения, и условные обозначения приведены в таблице.

Основные размеры аппаратов, зависящие от их материального исполнения, максимальная рабочая температура, допустимая плотность рабочей среды и масса приведены в таблице (28.6, Тимонин А.С.)

Допускаемое давление снаружи на аппарат, возникающее в результате образования в аппарате вакуума. при расчетной плотности рабочей среды  $1600 \text{ кг/м}^3$  и допустимое рабочее давление внутри аппарата приведены в табл.28.7



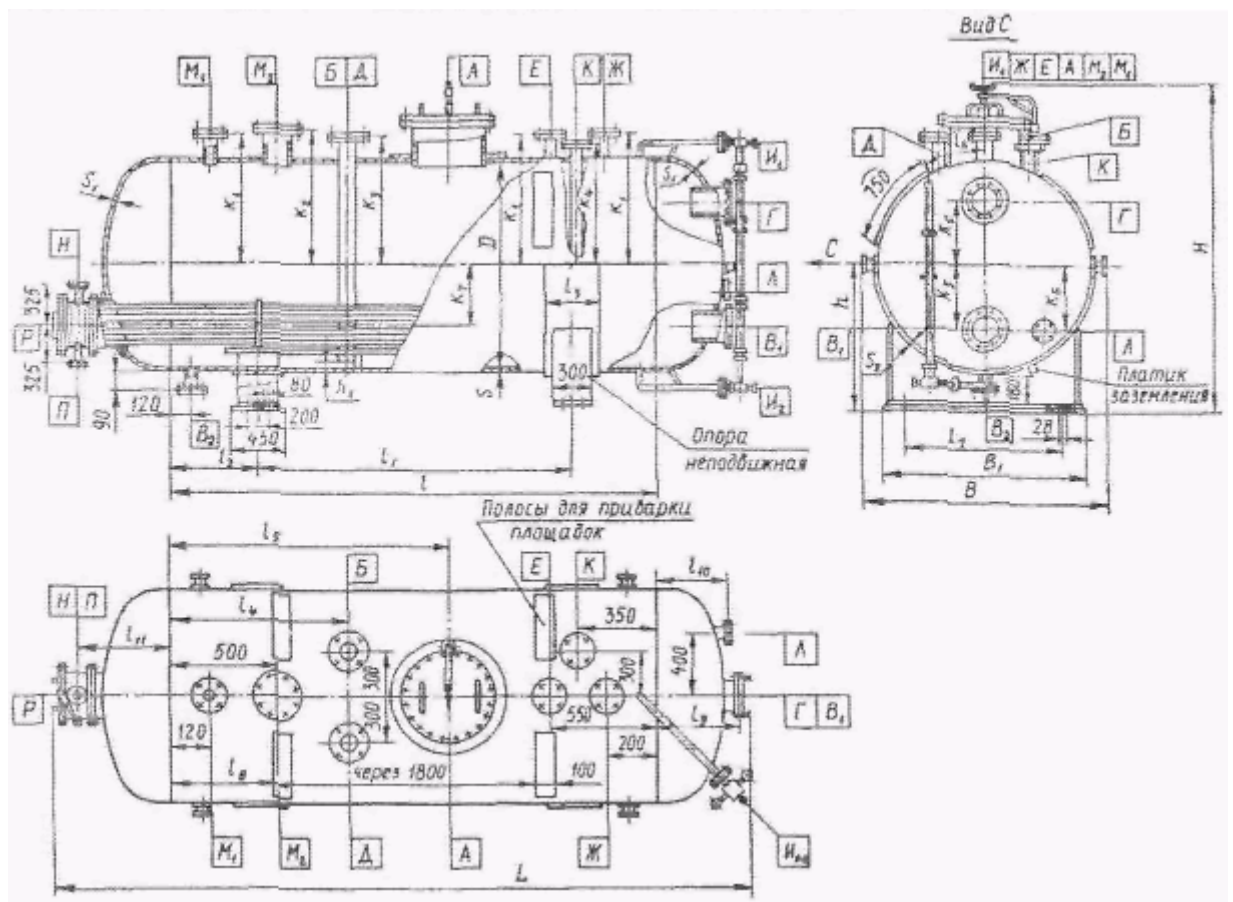
## Горизонтальные цельносварные аппараты, с эллиптическими днищами и трубным пачуком

Предназначены для приема, хранения и выдачи жидких и газообразных сред при условном давлении в аппарате 0.6 МПа ( $6 \text{ кгс/см}^2$ ) с постоянным или периодическим подогревом (или охлаждением).

Выдача жидких сред может осуществляться как самотеком, так и перекачиваемым сжатым воздухом, технологическим и инертным газом.

Давление теплоносителя не более 0.6 МПа ( $6 \text{ кгс/см}^2$ ).

Допускаемое давление снаружи на аппарат, возникающее в результате образования в аппарате вакуума, при расчетной плотности рабочей среды  $1600 \text{ кг/м}^3$ .

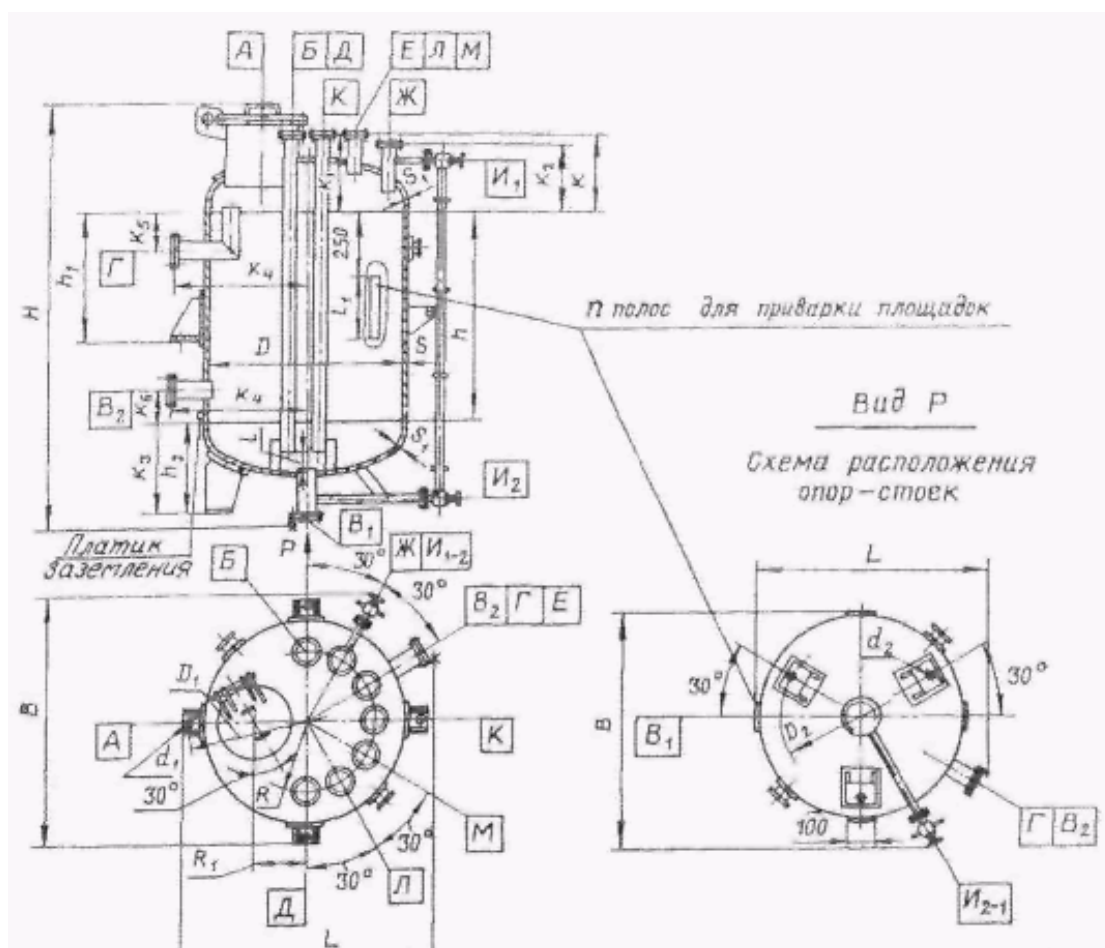


### Вертикальные цельносварные аппараты с эллиптическими днищами

Предназначены для приема, хранения и выдачи жидких и газообразных сред при условном давлении в аппарате 0.6, 1 и 1.6 МПа (6, 10 и 16 кгс/см<sup>2</sup>).

Выдача жидких сред может осуществляться как самотеком, так и переданным сжатым воздухом, технологическим и инертным газом.

Аппараты могут быть использованы в качестве отстойников.



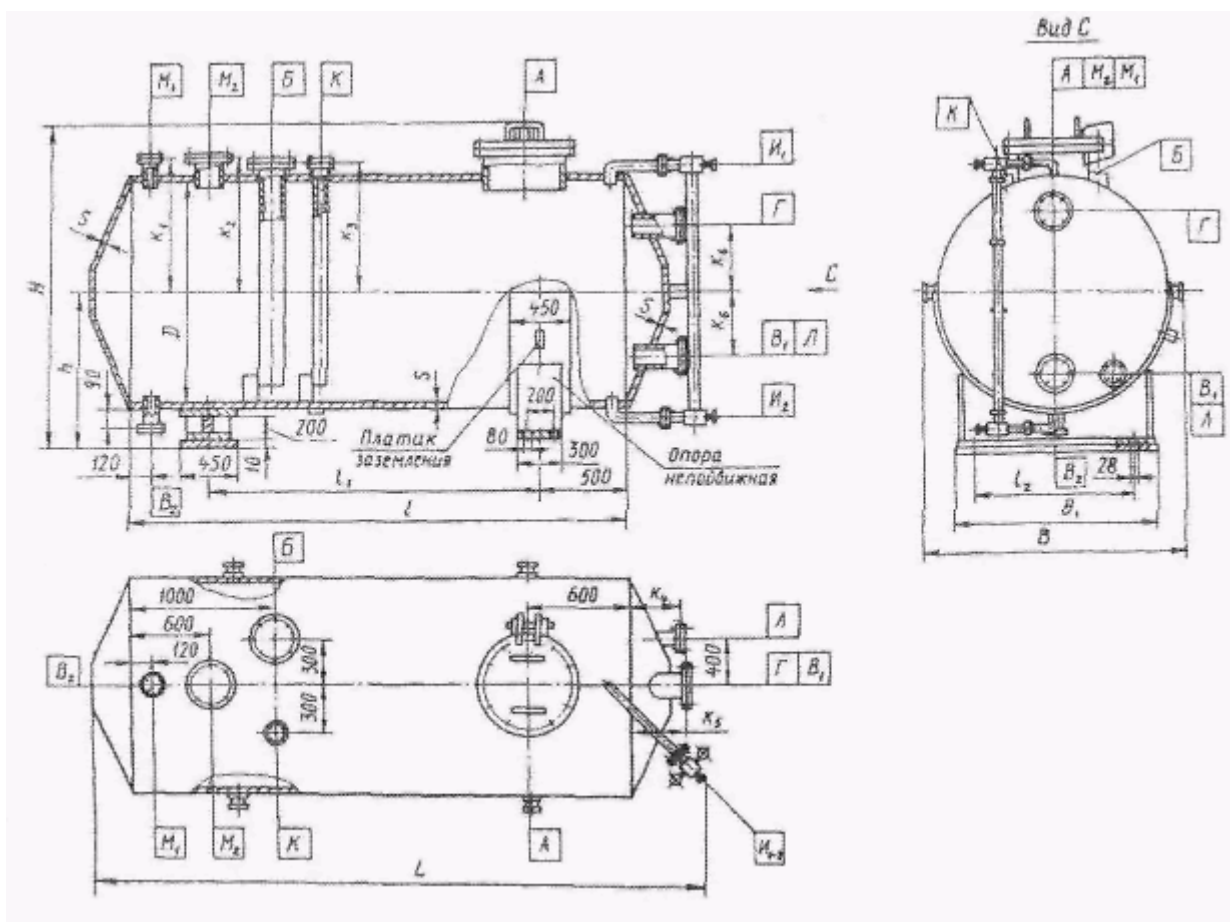
Аппараты, работающие при атмосферном давлении и давлении не более 0.07 МПа (0.7 кгс/см<sup>2</sup>)

### Горизонтальные цельносварные аппараты с коническими неотбортованными днищами

Предназначены для приема, хранения и выдачи жидких и газообразных сред при рабочем давлении в аппарате 0.07 МПа (0.7 кгс/см<sup>2</sup>) и не более допускаемого давления.

Выдача жидких сред осуществляется самотеком.

Допускаемое давление снаружи на аппарат, возникающее в результате образования в аппарате вакуума, при расчетной плотности рабочей среды 1600 кг/м<sup>3</sup>.



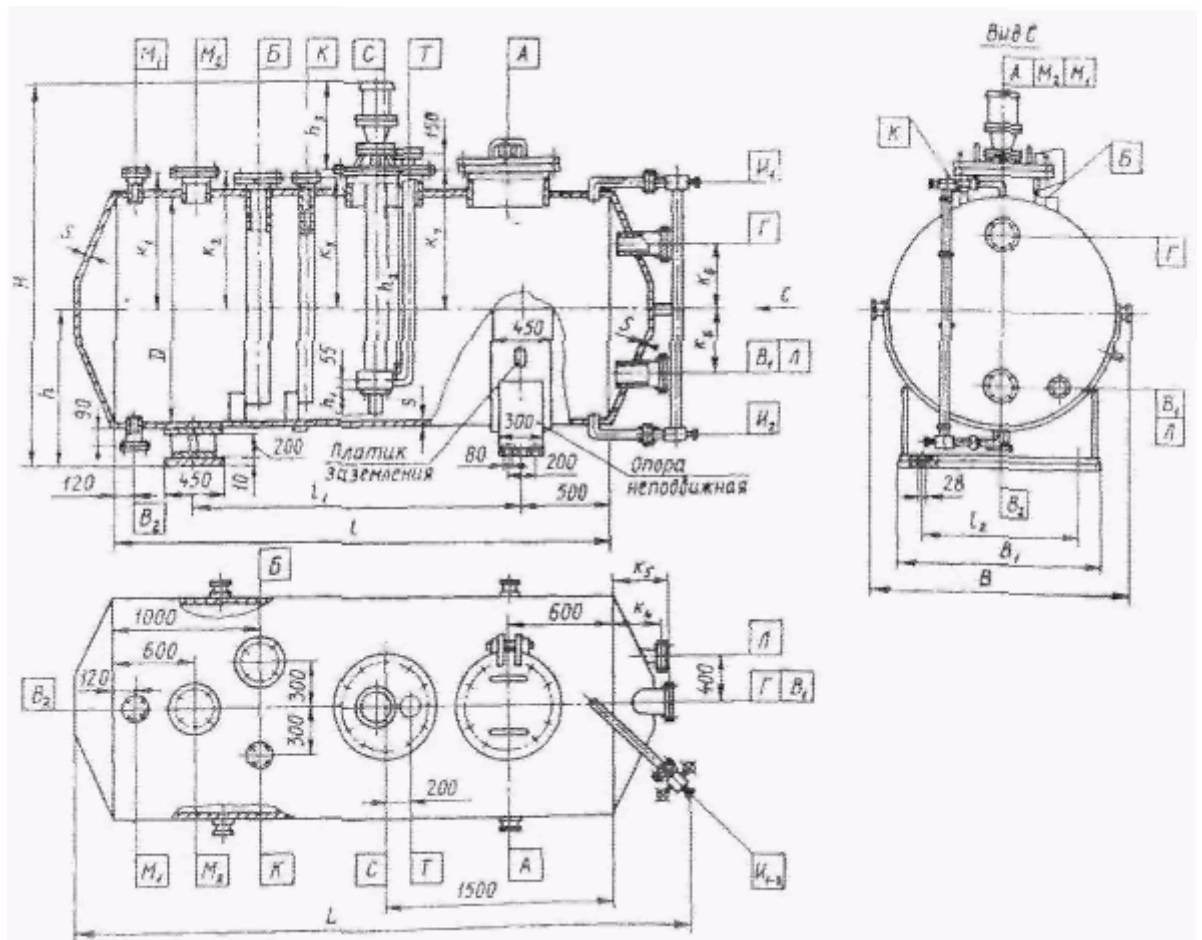


**Горизонтальные цельносварные аппараты с коническими неотбортованными днищами и погружным насосом.**

Предназначены для приема, хранения и выдачи жидких и газообразных сред при рабочем давлении в аппарате 0.07 МПа ( $0.7 \text{ кгс/см}^2$ ) и не более допускаемого давления.

Выдача среды может осуществляться как самотеком, так и перекачиванием погружным насосом, при температуре рабочей среды в пределах от  $-40$  до  $+90^\circ \text{C}$ , плотности рабочей среды не более  $1850 \text{ кг/м}^3$  и вязкости не более 10 сП.

Допускаемое давление снаружи на аппарат, возникающее в результате образования в аппарате вакуума, при расчетной плотности рабочей среды  $1600 \text{ кг/м}^3$ .



## Лекция 15

### АППАРАТЫ ДЛЯ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ $TiCl_4$ И СЕПАРАЦИИ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

#### Технология процесса восстановления

Восстановление  $TiCl_4$  магнием сопровождается выделением большого количества тепла, которое необходимо отвести от реакционной зоны. Отсюда возникает необходимость направленной принудительной системы охлаждения реактора. Вместе с тем, нереакционные зоны должны быть нагреты: нижняя часть реактора до температуры, обеспечивающей поддержание хлорида магния в жидком состоянии, т. е. выше  $720\text{ }^\circ\text{C}$ , а верхняя часть (крышка) — до температуры, предотвращающей конденсацию магния и низших хлоридов титана. Для этой цели используют электропечь.

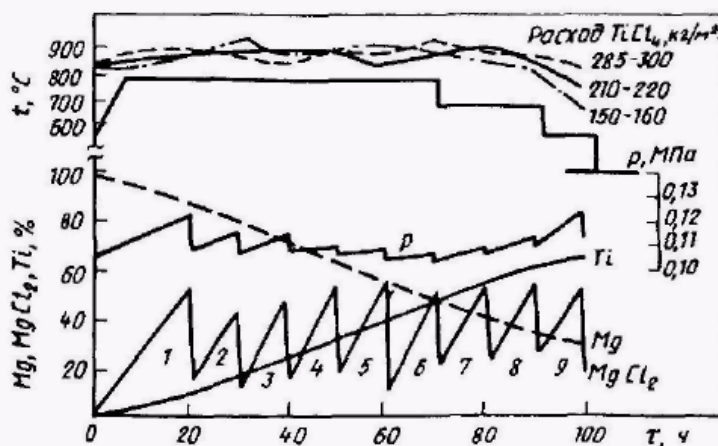
Немаловажное значение имеют объемные соотношения титана, магния и хлорида магния: на каждую единицу объема, занимаемого титаном, приходится 2,8 единицы объема магния и 10,4 единицы объема  $MgCl_2$ . Для более полного использования рабочего объема реактора необходимо сливать хлорид магния по мере его накопления. Порции сливаемого  $MgCl_2$  могут быть различными. Если они малы, то в реакторе постепенно накапливается хлорид магния. Но можно его и не накапливать, а оставлять минимальное количество после каждого слива, однако это приводит к чрезмерному перемещению реакционной зоны в нижнюю часть реактора.

Физико-химические свойства  $TiCl_4$  таковы, что его сравнительно легко подавать непрерывно в реактор по трубопроводам при обычной температуре, тогда как магний технически наиболее просто загружать крупными порциями в жидком виде перед началом реакции. Высокая химическая активность титана, магния и  $TiCl_4$ , особенно, при повышенных температурах, вынуждает создавать для них инертную атмосферу и герметические сосуды, проводить все загрузочно-разгрузочные операции в реакторе с предосторожностями, предотвращающими загрязнение этих веществ. Герметичность самого реактора обеспечивается минимальным количеством вакуум-плотных сварных швов на корпусе и надежным фланцевым резиновым уплотнением крышки. В связи с применением резины, фланцы имеют водяное охлаждение.

Технологически!! процесс восстановления заключается в прерывистой или непрерывной подаче  $TiCl_4$  с постоянной или переменной скоростью на зеркало

расплавленного магния. В соответствии с различными точками зрения на механизм процесса предложены и осуществлены различные виды программ подачи  $TiCl_4$ . Основой одного вида программы служит попытка следовать так называемой абсолютной реакционной способности реактора (данного типа). Другие виды программ основаны на стремлении стабилизировать тепловой режим реактора, поэтому предполагают подачу  $TiCl_4$  с одинаковой скоростью от начала до конца процесса. Третьи предназначены для более полного использования магния (65—85%), для чего во второй стадии процесса, фильтрационном периоде, подача  $TiCl_4$  снижается плавно или ступенчато. Режим скорости подачи тетрахлорида титана в процессе восстановления и коэффициент использования магния существенно влияют на продолжительность процесса сепарации, В настоящее время в промышленности применяют аппараты производительность 3—5 т и более титана за цикл. Конструктивно аппараты несколько различаются, но все они должны состоять из одних и тех же основных частей и узлов: печи, реактора (или реторты), узла ввода тетрахлорида титана, узла ввода магния, узла слива хлорида магния, приборов контроля и регулирования процесса. Параметры для определения оптимальных размеров реакторов и их цикловой производительности изучены недостаточно. В общем размеры реактора определяют, исходя их технических возможностей применяемых материалов, с учетом требующихся масштабов производства титана и экономики производства. Производственный процесс состоит из отдельных операций, периодически повторяющихся для каждого цикла. Закрытую крышкой и проверенную на герметичность реторту устанавливают в разогретую печь, откачивают и заполняют аргоном. К реторте подсоединяют узел питания тетрахлоридом титана и узел управления сливом хлорида магния. После заливки магния и разогрева его до 800-850 °С в реторту подают тетрахлорид титана. По окончании процесса восстановления реторту охлаждают, извлекают из печи и передают на следующий передел, где полученный губчатый титан отделяют от остатков магния и хлорида магния методом вакуумной сепарации. На рис. 7.1 приведены примерные кривые изменения температуры и давления, а также количества магния, хлорида магния и титана в реакторе в течение процесса восстановления. Температура показана в трех точках наружной стенки реактора, расположенных в зоне реакции на одном горизонтальном сечении под углом 120°. Как видно, различие температур в этих точках достигает 60-80 °С, а давление в реакторе резко падает после каждого слива хлорида магния, а затем снова

повышается. Это происходит в результате изменения газового объема в реакторе, а также вследствие различия скоростей реакции в



**Рис. 7.1.** Изменение температуры, давления, расхода  $TiCl_4$ , продуктов в процессе восстановления  $TiCl_4$  в промышленном реакторе:  
1–9 – сливы  $MgCl_2$

этих местах до и после слива, что отражается на температуре в газовом пространстве и непосредственно на парциальном давлении реагентов. Взаимодействие тетрахлорида титана с магнием начинается при  $300\text{ }^{\circ}C$ , но при этой температуре реакция протекает с небольшой скоростью. Приемлемой для промышленных условий является такая скорость начала процесса, которая развивается при температурах  $>800\text{ }^{\circ}C$ . При таких температурах магний и образующийся хлорид магния в течение всего процесса находятся в жидком состоянии, в этом случае возможно разделение этих веществ и нормальное проведение процесса. Если магний залит в реактор при температуре  $<800\text{ }^{\circ}C$ , то перед началом процесса восстановления необходимо вводить в реактор тепло. В течение процесса на 1 кг получаемого титана выделяется  $-687\text{ МДж}$  тепла. Тепло необходимо отводить, иначе температура в реакторе будет быстро возрастать. Для повышения скорости процесса желательно, чтобы температура в зоне реакции было по возможности высокой. В центральных зонах реактора можно допустить развитие высоких температур, но в тех местах, где титан, магний и тетрахлорид титана контактируют со сталью, увеличение температуры выше определенных пределов недопустимо. Если сталь находится в контакте с магнием и тетрахлоридом титана при температуре  $>900\text{ }^{\circ}C$ , получаемый титан загрязняется железом. Самым опасным является взаимодействие стали с титаном при высоких температурах. Железо с титаном образует сплав с температурой плавления  $1085\text{ }^{\circ}C$  (температура плавления сплава титана с

Thank you for evaluating AnyBizSoft PDF Splitter.

A watermark is added at the end of each output PDF file.

To remove the watermark, you need to purchase the software from

<http://www.anypdftools.com/buy/buy-pdf-splitter.html>