



УКРАЇНА

(19) UA (11) 64171 (13) U
(51) МПК (2011.01)
B01J 8/00ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ І ШВИДКОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

1

2

(21) u201106090

(22) 16.05.2011

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл. № 20, 2011 р.

(72) ЛУПІНОС СЕРГІЙ МИХАЙЛОВИЧ, ПРУТЦЬ-
КОВ ДМИТРО ВОЛОДИМИРОВИЧ, ХАЗНАФЕРОВ
МИХАЙЛО ВАСИЛЬОВИЧ(73) ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ТА
ПРОЕКТНИЙ ІНСТИТУТ ТИТАНУ(57) 1. Спосіб дослідження механізму і швидкості
гетерогенних процесів, що складаються з взаємо-
дії двох або більше твердих, а також рідких чи га-
зоподібних реагентів, який включає завантаження
твердих реагентів в реактор, досягнення темпера-
тури початку процесу, подання рідких або газопо-
дібних реагентів в реактор, проведення гетероген-
ного процесу взаємодії реагентів впродовж фіксо-

фіксованого відрізка часу, визначення швидкості
утворення кінцевого продукту, який **відрізняється**
тим, що тверді реагенти в реакторі за допомогою
проникних перегородок розташовують пошарово,
а рідкі або газоподібні реагенти, які подають в реа-
ктор, по черзі взаємодіють з розділеними тверди-
ми реагентами, при цьому в кожному подальшому
процесі порядок розташування твердих реагентів
змінюють, що впливає на швидкість утворення
кінцевого продукту.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що по-
дання рідких або газоподібних реагентів здійсню-
ють одночасно при різних співвідношеннях, або по
черзі, у тому числі можливе введення проміжних
продуктів або інших реагентів, які не беруть участь
в початковому процесі.

Корисна модель належить до галузі чорної та
кольорової металургії, хімічної технології,
прикладної хімії та інших галузей, в яких досягнен-
ня оптимальної організації технологічних процесів
і максимальної економічної ефективності можливі
тільки на основі використання встановленого
механізму гетерогенних хімічних перетворень, що
протікають у середовищі реагентів.

При дослідженні складних гетерогенних
процесів, в яких в зоні реакції одночасно є
присутніми і взаємодіють 3-4 та більше реагентів
(твердих, рідких, газоподібних), для оптимальної
організації процесів необхідно встановити
механізм і послідовність фізико-хімічних перетво-
рень, що протікають в них. На підставі такого
знання можна визначити швидкість окремих стадій
взаємодії, вивчити їх кінетику, виділити найбільш
швидкі і повільні стадії, які лімітують процес, та
організувати їх протікання і апаратурне оформ-
лення таким чином, що будуть досягнуті макси-
мальна швидкість сумарного гетерогенного проце-
су і максимальна продуктивність технологічного
апарата. До таких гетерогенних процесів належать
доменне виробництво чавуну, конвертерне і
мартенівське виробництво сталі, процеси хлору-
вання мінеральної сировини і концентратів

рідкісних металів, процеси відновної плавки, окис-
ного випалу, вилуговування, гетерогенного
каталізу та інші.

Наприклад, якщо в реакційній зоні в шихті зна-
ходяться реагенти А, Б і В, то взаємодія між ними,
умовно, може відбуватися за такими схемами:

а) $A+B=AB$ і далі $AB+B=AB_2$ абоб) $A+B=AB$ і далі $AB+B=AB_2$.

Схема умовна, оскільки можливе утворення не
з'єднання AB_2 , а декількох речовин. У будь-якому
випадку мається на увазі отримання в
технологічному процесі кінцевого заданого про-
дукту, а швидкість його утворення буде різною при
проведенні процесу за схемами «а» і «б».

Відомий спосіб дослідження кінетики хімічних
реакцій «Метод послідовних реакцій» (Р. Шмид,
В.Н. Сапунов. Неформальная кинетика. М: Мир,
1985, с. 28-33), який застосовний для вивчення
перетворення реагенту А в продукт Р через
проміжний продукт В: $A \rightarrow B \rightarrow P$.

Недоліком відомого способу є те, що він може
бути використаний тільки для вивчення
послідовних перетворень і непридатний для
дослідження складних багатокомпонентних систем
(шихт), в яких можуть відбуватися одночасно
декілька процесів, у тому числі у різних напрямках.

(13) U
(11) 64171
(19) UA

Найбільш близьким по сукупності ознак до способу, що заявляється, є спосіб, використаний для вивчення кінетики процесу хлорування у розплаві (С.М. Лупинос, Д.В. Прутцков, А.Н. Петрунько. Разработка технологии получения хлормagneзиевых расплавов из природного карбоната магния / Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2010. - № 4. - стр. 98 - 102). Спосіб включає змішення твердих реагентів - подрібнених обпаленого магнезита і нафтового коксу, наплавлення в кварцовому реакторі хлоридного розплаву ($KCl+NaCl$) та досягнення температури початку процесу - $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, завантаження суміші твердих реагентів в розплав реактора, подання газоподібних реагентів (суміші хлору і повітря) в нижню зону реактора і здійснення гетерогенного процесу хлорування впродовж заданого відрізка часу. Після закінчення процесу відбирається проба розплаву, яка аналізується на вміст кінцевого заданого продукту ($MgCl_2$), і робиться розрахунок швидкості процесу хлорування. Шляхом зміни різних технологічних параметрів роблять багатократні визначення швидкості процесу хлорування і отримують залежності швидкості від цих параметрів.

Недолік відомого способу полягає в тому, що для визначення оптимальної технологічної швидкості процесу необхідно виконати досить велику кількість експериментів. Також відомий спосіб не дає інформації про механізм процесу, послідовність і швидкість стадій, що мають місце у сукупному процесі.

В основу корисної моделі, яка заявляється, поставлено задачу розробки способу, що дозволяє отримувати відомості про механізм і швидкість хімічних перетворень, які протікають у багатокомпонентних системах (шихтах), та дає можливість на цій основі організувати максимально ефективну технологію.

Для вирішення поставленої задачі в способі дослідження механізму і швидкості гетерогенних процесів, що складаються з взаємодії двох або більше твердих, а також рідких чи газоподібних реагентів, який включає завантаження твердих реагентів в реактор, досягнення температури початку процесу, подання рідких або газоподібних реагентів в реактор, проведення гетерогенного процесу взаємодії реагентів впродовж фіксованого відрізка часу, визначення швидкості утворення кінцевого продукту новим є те, що тверді реагенти в реакторі за допомогою проникних перегородок розташовують пошарово, а рідкі або газоподібні реагенти, які подають в реактор, по черзі взаємодіють з розділеними твердими реагентами, при цьому в кожному подальшому процесі порядок розташування твердих реагентів змінюють, що впливає на швидкість утворення кінцевого продукту.

Новим є також те, що подання рідких або газоподібних реагентів здійснюють одночасно при різних співвідношеннях, або по черзі, у тому числі можливе введення проміжних продуктів або інших реагентів, які не беруть участь в початковому процесі.

Спосіб, що заявляється, здійснюється таким чином.

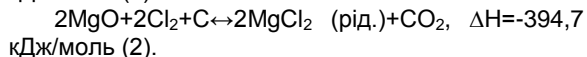
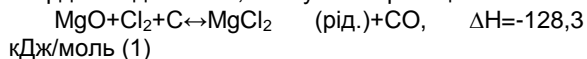
Перед початком дослідження тверді реагенти (два або більше) розташовують в одному реакторі окремо (пошарово) за допомогою проникних перегородок. Рідкі або газоподібні реагенти по черзі або в суміші подають в реактор, в якому вони, у міру просування, послідовно взаємодіють спочатку з одним твердим реагентом, потім з іншим і так далі. При цьому забезпечується контакт усіх реагентів і не виключається протікання зворотних реакцій. У кожному дослідженні після закінчення заданої тривалості відбирають пробу отриманого продукту і після її аналізу розраховують швидкість процесу взаємодії по виходу кінцевого продукту. Змінюючи в наступному експерименті послідовність розташування твердих реагентів, змінюється порядок протікання стадій процесу, і тим самим його сумарна швидкість. На підставі результатів ряду експериментів з різним порядком розташування твердих реагентів отримують висновки про механізм процесу, швидкість його окремих стадій і оптимальне технологічне оформлення процесу.

Конструкція реактора для реалізації способу повинна забезпечувати роздільне розміщення твердих реагентів, а також можливість подання через них рідких або газоподібних реагентів. У заявленому способі це досягається за рахунок використання проникних перегородок, які відділяють тверді реагенти один від одного, і дозволяють проходити через отвори рідким і газоподібним реагентам.

Спосіб реалізований на прикладі дослідження і удосконалення технології хлорування магнезиту в шахтних електропечах (ШЕП) таким чином.

Промисловий процес хлорування магнезиту в ШЕПах включав використання у складі шихти твердих реагентів - каустичного магнезиту (оксиду магнію) і відновника (пекового або нафтового коксу). Процес підготовки шихти містив стадії дроблення реагентів, їх помелу, змішення компонентів, брикетування, сушки і випалення брикетів, і лише потім здійснювався процес їх хлорування в ШЕПах газоподібними реагентами (сумішшю хлору і повітря).

Було прийнято вважати, що основу процесу хлорування брикетів складає гетерогенний процес взаємодії оксиду магнію з хлором у присутності твердого відновника, описуваний реакціями:



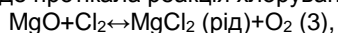
Наведені рівняння реакцій описують сумарний процес, який реально протікає через декілька послідовних стадій.

Для визначення механізму процесу були проведені дослідження за заявленим способом, який дозволяє здійснювати процес хлорування з розділенням протікаючих стадій. Схема дослідження наведена на Фіг. 1, 2.

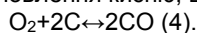
Дослідження проводили в кварцовому реакторі діаметром 45 мм, встановленому в шахтній електропечі, в нижню частину якого в ході

процесу по кварцовій трубці діаметром 5 мм подавали газові реагенти. Спочатку в реактор окремо завантажували обпалений магнезит і відновник (деревне вугілля) фракції 2÷7 мм, які в реакторі були розділені проникними перегородками з фторфлогопиту. Маса наважки магнезиту дорівнювала 20,0 г, наважки відновника - 11,6 г. Після наплавлення в реакторі хлоридного розплаву ($\text{KCl}:\text{NaCl}=5:1$) масою 120 г, температуру в реакторі піднімали до 800 °С і починали подання газоподібних реагентів. Витрата хлоруючого газу складала 30 дм³/г при співвідношенні $\text{Cl}_2:\text{O}_2=2:1$. Тривалість експерименту складала 30 хвилин. Потім відбирали пробу прохлорованого розплаву, аналізували на вміст MgCl_2 і розрахунковим шляхом визначали швидкість процесу хлорування.

Для визначення стадій процесу і швидкості їх протікання проведено два експерименти. У першому експерименті, зображеному на Фіг. 1, хлоруючий газ спочатку проходив через шар магнезиту, де протікала реакція хлорування MgO :

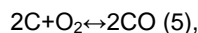


а потім через шар вугілля, де відбувалося відновлення кисню, що виділяється:

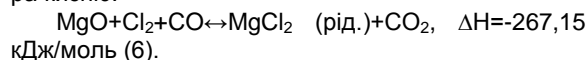


Швидкість хлорування при цьому складала 1,8±0,3 г $\text{MgO}/\text{г}$.

У другому експерименті (Фіг. 2) порядок розташування твердих реагентів змінювали. Тому хлоруючий газ спочатку проходив через шар вугілля, де відбувалася газифікація відновника: Де: 1 - магнезит, 2 - деревне вугілля.



а в шарі магнезиту здійснювалося хлорування MgO з використанням оксиду вуглецю як акцептора кисню:



Швидкість хлорування при цьому збільшилася до 4,8±0,5 г $\text{MgO}/\text{г}$.

Результати проведених досліджень показали, що максимальна швидкість процесу хлорування досягається при первинному здійсненні в реакторі стадії газифікації відновника. Тому для оптимальної організації процесу хлорування, враховуючи низьку змочуваність вуглецю хлоридними розплавами, газифікацію твердого відновника було виділено в окрему попередню технологічну стадію і здійснено в окремому апараті.

Таким чином, в результаті використання заявленого способу, лише двома експериментами отримані відомості про механізм процесу хлорування і швидкість його окремих стадій. На їх основі здійснена оптимальна організація процесу, збільшена питома швидкість хлорування в три рази, спрощена апаратно-технологічна схема підготовки твердих реагентів до хлорування. При переході до промислової реалізації процесу збільшиться в три рази продуктивність хлоратора (реактора) тих же розмірів, суттєво скоротяться капітальні витрати та знизиться собівартість одержуваного хлориду магнію і виробленого з нього магнію.

