

УДК 54. 54-32.54-38

Ветчинкина Татьяна Николаевна, вед. науч. сотр., к.т.н.

(ИМЕТ РАН, г. Москва)

Vetchinkina Tatiana Nikolaevna, leading researcher, candidate of technical sciences, (IMET RAS Moscow)

Тужилин Алексей Сергеевич, вед. науч. сотр., к.т.н.

(ИМЕТ РАН, г. Москва)

Tuzhilin Alexey Sergeevich, leading researcher, candidate of technical sciences (IMET RAS, Moscow)

Балмаев Борис Григорьевич, вед. науч. сотр., к.э.н.

(ИМЕТ РАН, Москва)

Balmaev Boris Grigorievich, leading researcher, PhD in Economics (IMET RAS, Moscow)

**ПЕРСПЕКТИВНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ
ВСКРЫШНОЙ УГЛИСТОЙ ПОРОДЫ И ОТХОДОВ
УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ**

**PROMISING APPLICATION OF CHLORINE TECHNOLOGY
FOR PROCESSING THE MINERAL PART OF OVERBURDEN
CARBONACEOUS ROCK AND COAL ENRICHMENT WASTE**

Аннотация

Выполнен термодинамический анализ взаимодействия оксидов породы с хлором в присутствии восстановителя. Изучены изменения фазового состава исследуемых оксидов, выделенных при кислотном обогащении углистой породы в процессе термообработки кристаллогидратов солей алюминия. По результатам выполненных исследований разработаны две технологические схемы.

Annotation

A thermodynamic analysis of the interaction of rock oxides with chlorine in the presence of a reducing agent was performed. Changes in the phase composition of the studied oxides isolated during acid enrichment of carbonaceous rock during heat treatment of aluminum salt crystallohydrates have been studied. Based on the results of the research, two technological schemes have been developed.

Мировое потребление алюминия возрастает из года в год. Производство первичного алюминия является довольно энергоемким процессом, цены на электроэнергию непрерывно растут, следовательно, стремительно растут цены на глинозем и на алюминий.

Обеспечение дальнейших темпов роста производства алюминия связано с решением двух основных проблем – расширением сырьевой базы и созданием инновационных энергосберегающих технологий. Одним из перспективных направлений, положительно решающим эти проблемы, является хлорный способ получения алюминия. Освоение этого способа по сравнению с традиционным электролизом криолито-глиноземных расплавов позволяет существенно снизить расход электроэнергии (примерно до 30%), исключить необходимость использования дефицитного фторсодержащего сырья и сократить расход высококачественных углеродсодержащих материалов, так как при электролизе хлорида алюминия используются графитовые нерасходуемые электроды. Успешное внедрение этого способа возможно на основе качественной перестройки технологии и аппаратуры. Создание крупномасштабной регенерации хлора и практически изолированной технологии позволяет обеспечить благоприятные условия для решения экологических проблем [1]. Сырьем для получения хлорида алюминия могут служить: нефелины, алюниты, низкокачественные бокситы, силлиманиты, каолиновые глины, отходы углеобогащения и угледобычи. Значительный интерес в этом отношении представляют минеральная часть вскрышной углистой породы и отходы углеобогащения Подмосковного и Канско-Ачинского месторождений в России, Экибастузского - в Казахстане, Ангренского - в Узбекистане. Наши исследования связаны с минеральной частью углей Подмосковного и Экибастузского месторождений, разработка которых ведется открытым способом [2]. Угольные пласты этих месторождений имеют сложное строение и содержат достаточное количество минеральных прослоев, составляющих примерно 20% от количества товарного угля, которые одновременно с добычей угля извлекаются, а затем направляются в отвал. Ежегодно теряется в отвалах только на этих двух месторождениях свыше 6 млн. т. глинозема.

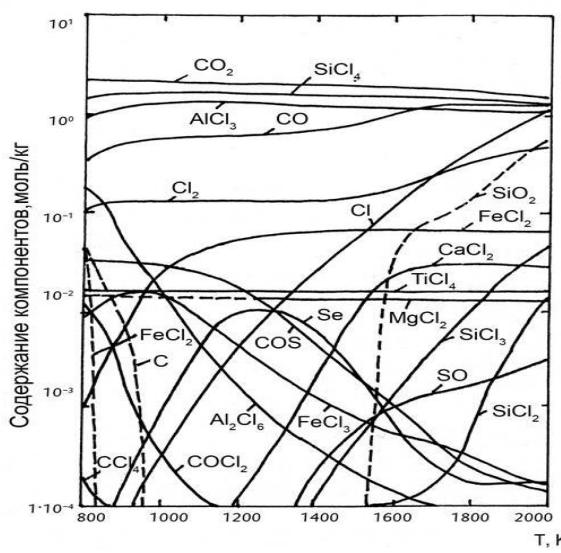
Задача проведенных исследований состояла в физико-химическом обосновании и разработке технологической схемы переработки минеральной части углистой породы этих месторождений хлорным способом.

Химический состав углистой породы, в %: 21-31 Al_2O_3 , 34-40 SiO_2 , 0,4-3,0 Fe_2O_3 , 0,5-1,0 MgO , 0,5-1,0 TiO_2 , 0,1-1,5 CaO , < 2,0 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, 12-28 С, 35-45 п.п.п. По данным кристаллооптического и рентгенофазового анализов минеральный состав породы представлен, в %: 83-85 каолинитом, 10-12 кварцем, 1,0-1,5 сидеритом, 0,2-2,0 пиритом, 1-3 альбитом и кальцитом.

С целью выявления основных закономерностей процесса получения безводного хлорида алюминия проведен термодинамический анализ взаимодействия оксидов породы с хлором в присутствии твердого восстановителя. Расчеты проводились в интервале температур 400-2000 К

в изобарно-изотермических условиях. Равновесные составы определены с использованием универсальной программы расчета многокомпонентных систем. На рис. 1 представлены равновесные составы продуктов хлорирования минеральной части углистой породы. При 1000-1200 К равновесное содержание хлоридов алюминия, кремния и железа достигает максимума, примерно к 980 К углерод используется полностью. Соотношение $\text{CO}_2:\text{CO}$ с ростом температуры приближается к единице. При недостатке восстановителя оксид кремния породы остается в системе до 2000 К. Различие в термодинамических характеристиках реакций хлорирования оксидов породы определяет принципиальную возможность селективного хлорирования сырья за счет ограничения количества восстановителя и хлора. Однако, как будет показано ниже, практические попытки достаточно полного разделения оксидов на основе их различной активности при взаимодействии с хлором остаются малоэффективными. Происходит накладка кинетического фактора за счет разных скоростей хлорирования оксидов породы.

На рис. 2 представлена равновесная система соответствующая процессу хлорирования глинозема, полученного после сернокислотного обогащения породы. Количество С и Cl_2 в данном случае взято в избытке. Максимальное содержание AlCl_3 , FeCl_3 в парогазовой смеси достигается при 1000-1200 К, дальнейшее увеличение температуры не оказывает влияние на количественный выход целевого продукта. До 950 К в системе преобладает CO_2 , выше – CO . Углерод в системе остается до 2000 К.



Выполнены исследования процесса хлорирования углистой породы в зависимости от температуры термообработки и хлорирования, количества и вида восстановителя и крупности материала. Перед хлорированием порода термообрабатывалась в среде аргона при 600 и 800 °С. Термообработка породы при 800 °С способствует увеличению степени хлорирования оксида алюминия породы на 40-45%. Это связано с разрушением структуры каолинита с переходом его в высокореакционную рентгеноаморфную форму - метакаолинит. Увеличение количества восстановителя от 80 до 160% от стехиометрии хлорирования всех оксидов породы приводит к возрастанию степени хлорирования оксида алюминия от 60 до 87%, оксида кремния – от 52 до 73%. Отмечено более эффективное действие нефтяного кокса при хлорировании по сравнению с пековым. Степень хлорирования глинозема при использовании нефтяного кокса на 10-15% выше, по сравнению с пековым. Повышение температуры процесса хлорирования до 1200 °С и снижение крупности материала до класса -0,14 мм приводит к возрастанию степени хлорирования оксидов породы: алюминия до 93, кремния – 91, железа – 98%. Оптимальные условия хлорирования углистой породы следующие: температура 900 °С, продолжительность процесса 90 мин., термообработка при 800 °С в течение двух часов. При этом достигнута степень хлорирования оксида алюминия 87%, оксида кремния – 69%.

При производстве хлорида алюминия практический интерес представляют условия преимущественного хлорирования оксида алюминия, т.е. режим проведения процесса должен быть таким, чтобы получать максимальный выход хлорида алюминия и минимальный – других, сопутствующих хлоридов. Поэтому проведены исследования по селективному хлорированию углистой породы. При сочетании температуры и длительности процесса хлорирования можно отогнать в газовую фазу оксиды железа на 70%. Добиться существенной селективности хлорирования оксидов алюминия и кремния, изменяя температуру и время, не удается. Введение четыреххлористого кремния в газовую фазу до 55,0 об. % позволило снизить хлорирование оксидов кремния породы практически до нуля, но при этом выход хлорида алюминия падает до 55%.

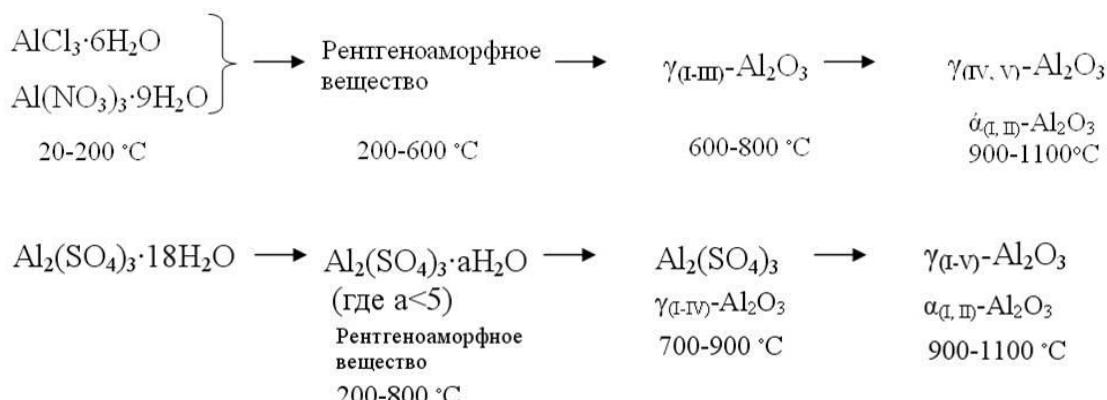
Другой путь освобождения углистой породы от кремнезема – это кислотное обогащение. Были определены оптимальные режимы кислотного обогащения углистой породы: прокалка при 500-600 °С, выщелачивание при соотношении Ж:Т = 3:1 серной, соляной и азотной кислотами (каждой в отдельности), концентрацией соответственно, в %: 26, 20 и 40. Преимущество этого способа состоит в том, что уже на первом этапе кремнезем породы полностью отделяется. После термического разложения кристаллогидратов сульфата, хлорида и нитрата алюминия получаем черновой глинозем, который содержит примесей железа 0,1-

3,0%, кремния – 0,06-0,88%, который потом направляется на хлорирование. Реакционная способность глинозема, полученного термическим разложением разных кристаллогидратов солей алюминия, определяется его фазовым составом, который обусловлен не только режимом термообработки, а также природой исходного вещества и наличием в нем примесей [3, 4].

По данным кристаллооптического и рентгенофазового анализов сульфат алюминия не образует в «чистом» виде область существования аморфной фазы. Кристаллогидраты хлорида и нитрата алюминия имеют три четких этапа разложения при нагревании до 1100 °C:

1. исходное кристаллическое вещество (до 200 °C)
2. аморфное вещество (200-600 °C)

3. кристаллические полиморфные модификации Al_2O_3 . Выше 600 °C начинает формироваться $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в которой можно выделить не менее пяти модификаций, отличающихся по оптическим данным и имеющих характерные рефлексы на рентгенограммах. При 900-1000 °C образуется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



В общем виде морфологию термического разложения кристаллогидратов солей алюминия можно представить как состоящую из следующих этапов: диспергации, интеграции и сегрегации.

1-й этап – диспергация. Крупные кристаллы исходной соли распадаются на мелкие тонкодисперсные структурные группы, образующие аморфное вещество. Процесс диспергации продолжается до 600-700 °C.

2-й этап – интеграция. Образование в пределах одной частицы разных модификаций оксида алюминия. Продолжается он до появления самой устойчивой модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом нет четких границ перехода – появление новых структур происходит в пределах «старых». Наблюдается образование зональных кристаллов, где имеется несколько концентрически расположенных зон, каждая из которых принадлежит разным структурным группам Al_2O_3 , возможно также мозаичное расположение разных структурных модификаций.

3-й этап – сегрегация. Это обособление отдельных структурных групп. Например, образование α - Al_2O_3 в виде мелких частиц с высокими показателями преломления.

Структурные перестройки оксида алюминия в процессе термообработки происходят в твердой фазе, что и определяет общую пористость каждого вида оксида. Методом БЭТ, низкотемпературной адсорбции азота была измерена удельная поверхность полученных оксидов. Возможность существование безводной соли и разложение ее при высокой температуре создает условия для формирования рыхлой (каркасной) структуры сульфатного оксида алюминия.

Степень хлорирования оксидов алюминия, полученных разложением солей, достаточно высокая и увеличивается в ряду нитрат – хлорид – сульфат. Реакционная способность черновых оксидов (т.е. с примесями железа), выделенных кислотным обогащением углистой породы, выше по сравнению с химически чистыми. Нами обнаружено, что влияние примесей железа в черновом глиноземе и нефтяного кокса оказывает ингибирующее действие на процесс образования высокотемпературных модификаций оксида алюминия.

ИМЕТ РАН совместно с ВАМИ была создана пилотная установка (рис. 3) для хлорирования в условиях кипящего слоя.

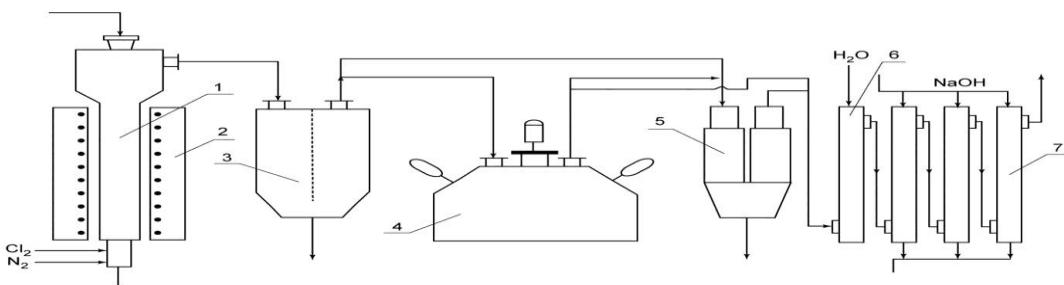


Рис. 3 Схема установки хлорирования алюминийсодержащего сырья в кипящем слое: 1 - хлоратор, 2 - печь хлоратора, 3 – пылевая камера, 4 - жидкостной конденсатор, 5 - поверхностный конденсатор, 6 - водяной скруббер, 7 - щелочной скруббер.

Исследования проводились как на порошкообразной шихте, так и с окатышами, состоящими из 70% масс. Al_2O_3 и 30% масс. нефтяного кокса. При высоте кипящего слоя 600-700 мм был достигнут устойчивый режим псевдоожижения. Процесс хлорирования проводился следующим образом: при появлении следов хлора в отходящих газах осуществлялась очередная загрузка шихты, что позволило вести хлорирование в непрерывном режиме в условиях полного использования хлора. Хлорировали оксид алюминия, получений прокалкой сульфата алюминия. Выход AlCl_3 при 900°C составил 93%. При этом производительность хлоратора составила 280-300 кг/м²·час AlCl_3 . Предложены две технологические схемы (рис. 4,

5) переработки минеральной части углистой породы, а именно, прямого хлорирования и кислотно-хлорного способов получения алюминия.

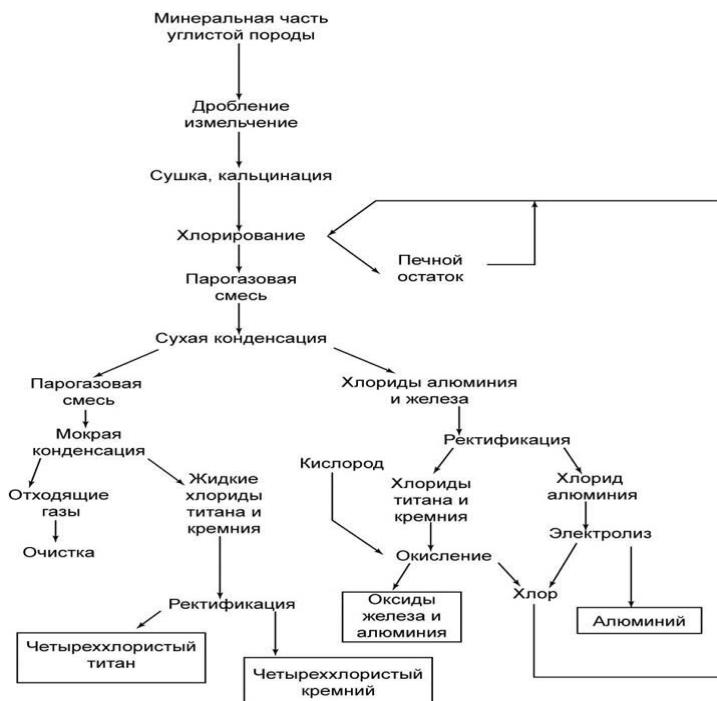


Рис. 4. Технологическая схема прямого хлорирования углистой породы

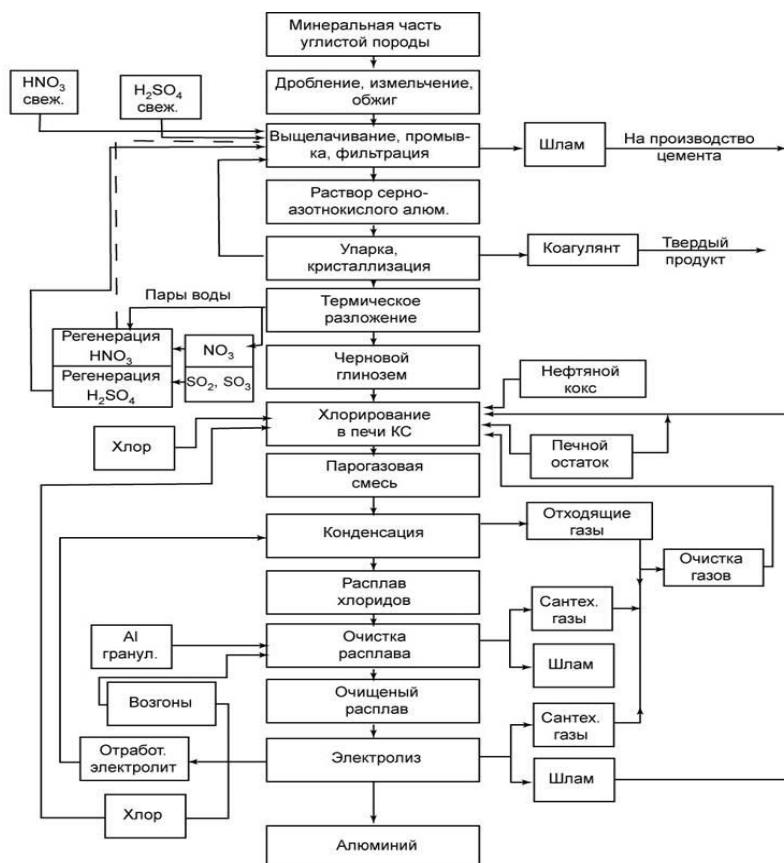


Рис. 5 Технологическая схема кислотно-хлорного способа получения алюминия из углистой породы

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: проведен термодинамический анализ взаимодействия оксидов породы с хлором в присутствии восстановителя, при 800-1200 К возможен максимальный выход хлорида алюминия. Выше указанных температур проводить процесс хлорирования не эффективно; показано, что реакционная способность углистой породы зависит от температуры термообработки; оптимальная температура хлорирования 900⁰С, количество восстановителя в углистой породе, направляемой на хлорирование должно составлять не менее 30%; установлено, что до 70% оксида железа породы возможно перевести в хлорид при сочетании температуры хлорирования 500-800 ⁰С и длительности процесса. При использовании в хлорирующей смеси до 55% (об.) $SiCl_4$ при температурах 900-1000 ⁰С возможно снизить переход оксида кремния в газовую фазу до 0%; выявлена высокая реакционная способность Al_2O_3 , полученного разложением его солей, образующихся при кислотном обогащении углистой породы, степень хлорирования которого при 900⁰С составила 95-98%. Изучены изменения фазового состава исследуемых оксидов, выделенных в процессе термообработки кристаллогидратов солей алюминия до 1100⁰С. Установлено, что наибольшей реакционной способностью обладает оксид алюминия, полученный при разложении кристаллогидрата сульфата алюминия; по результатам выполненных исследований разработаны две технологические схемы получения алюминия хлорным способом: первая – прямое хлорирование углистой породы, вторая – хлорирование чернового глинозема, полученного кислотным обогащением. Результаты лабораторных исследований опробованы на пилотной установке кипящего слоя.

Список литературы

1. Ветчинкина Т.Н. Теоретические и прикладные вопросы в решении проблем экологии при переработке алюминийсодержащего сырья хлорным способом / Т.Н. Ветчинкина, Ю.А. Лайнер, Б.Г. Балмаев // «Теоретические и прикладные вопросы образования и науки» Сб. науч. трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Ч.8 - Тамбов.-2014. С. 39-41.
2. Ветчинкина Т.Н. Использование минеральной части вскрышной углистой породы и отходов углеобогащения с применением хлорной технологии / Т.Н. Ветчинкина // Технология металлов. – 2009. - № 8. – С. 9-14.
3. Ветчинкина Т.Н. Фазовые превращения при термообработке гидроксидов и кристаллогидратов алюминия / Т.Н. Ветчинкина // Химическая технология. – 2009. - № 6. – С. 342-349.

4. Ветчинкина, Т.Н. Исследование физико-химических свойств
оксида алюминия, полученного щелочными и кислотными способами /
Т.Н. Ветчинкина // Металлы. – 2009 -№ 2 - С.30-40.

