

Ю. Л. САВИН (ПГАСА)

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЕ ТИТАНХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

У статті приведені дослідження теоретичних основ процесу конденсації продуктів хлорування і формування титанхлорутримуючих відходів із застосуванням в будівництві. Проведені дослідження дозволили створити технології виробництва силікатних будівельних матеріалів.

В статье приведены исследования теоретических основ процесса конденсации продуктов хлорирования и формирования титанхлорсодержащих отходов с применением в строительстве. Проведенные исследования позволили создать технологии производства силикатных строительных материалов.

The studies of theoretical bases of condensation process of the products of the chlorination and formation of titanium-chlorine containing wastes with using them in construction industry are presented in the paper. The studies conducted have allowed creating the production technologies of silicate construction materials.

Известно [1, 2], что образующаяся в процессе хлорирования парогазовая смесь направляется на отделение и конденсацию четыреххлористого титана. В данном переделе парогазовая смесь в основном состоит из хлоридов металлических элементов и газов. В парогазовой смеси содержится также двуокись титана и углерода в виде частичек шихты, уносимой потоком из хлоратора. Ниже приводится примерный химический состав парогазовой смеси солевого хлоратора, %:

28.5...68.8	TiO <sub>2</sub> ;
0.5...1.0	SiCl <sub>4</sub> ;
1.3...1.9	AlCl <sub>3</sub> ;
0.3...0.5	FeCl <sub>3</sub> ;
0.3	FeCl <sub>2</sub> ;
9.4...28.2	N <sub>2</sub> ;
21.0...40.7	CO <sub>2</sub> ;
0.37...0.8	прочие газообразные вещества;
1.73	твердые вещества.

Известно [2], что газы и хлориды имеют температуру кипения ниже температуры парогазовой смеси. Это свойство используется хлорной технологией, поэтому на выходе из хлоратора они своим потоком двигают часть хлоридов магния, калия, марганца, двуххлористого железа, кальция, хрома и других соединений, температура кипения которых значительно выше температуры парогазовой смеси.

Для пояснения этого явления приводим температуры плавления и кипения (в скобках) при 760 мм. рт. ст. компонентов парогазовой смеси, °С:

SiCl <sub>4</sub>	– 70.4 (56.5)
-------------------	---------------

MgCl <sub>2</sub>	– 712.0 (1410.0)
VOCl <sub>3</sub>	– 77.0 (126.8)
NaCl	– 800.0 (1440.0)
TiCl <sub>4</sub>	– 23.0 (137.0)
KCl	– 768.09 (1415.0)
AlCl <sub>3</sub>	– 23.0 (180.2)*
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	– 227.0 (309.0)
FeCl <sub>3</sub>	– 302.20 (318)*
HCl	– 114
CoCl <sub>2</sub>	– 126.0 (8.2)
FeCl <sub>2</sub>	– 674.0 (1023.0)
MnCl <sub>2</sub>	– 650.0 (1190.0)

\*Сублимирует.

Учитывая температуры плавления и кипения, ингредиенты парогазовой смеси условно подразделяются на несколько подгрупп:

– высококипящие «твердые» хлориды (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl, твердые частицы TiO<sub>2</sub> и C);

– низкокипящие «твердые» хлориды (AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> и комплексные соединения типа KFeCl<sub>4</sub>, KCl<sub>4</sub>, NaFeCl<sub>4</sub>, NaAlCl<sub>4</sub>);

– низкокипящие «жидкие» хлориды (TiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub> и др.);

– неконденсируемые в условиях производства газы (CO, CO<sub>2</sub>, HCl, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и др.)

В условиях промышленного производства четыреххлористого титана, когда состав и давление парогазовой смеси имеют значительные колебания, определить точно температуру конденсации хлоридов практически невозможно. Это приводит, в конечном итоге, при выборе аппаратно-технологической схемы к образованию техногенных отходов, не находящихся до

настоящего времени квалифицированного применения.

Конденсация – это переход парообразных компонентов в жидкое или твердое состояние. Процесс конденсации сопровождается выделением тепла. Количество выделенного тепла равно теплу, затраченному на испарение или сублимацию. Эта теплота парообразования для  $TiCl_4$  составляет 45.09 ккал/кг. Поэтому конденсация должна обеспечить отвод тепла, улавливание жидкой или твердой фаз и их последующее разделение. Отсюда следует, что конденсационная система должна состоять из различных теплообменных аппаратов [1]. Улавливаемая пыль является источником техногенных хлортитаножелезосодержащих отходов.

В связи со значительной склонностью к гидролизу четыреххлористого титана и некоторых других примесей-хлоридов, к технологиям, конструкциям аппаратов передела конденсации предъявляются определенные требования. Рассмотрим несколько схем аппаратурно-технологического оформления передела конденсации.

### 1. Раздельная конденсация продуктов хлорирования

Раздельную – «сухую» конденсацию применяют при хлорировании титансодержащего сырья в расплаве, в шахтных электропечах, в шахтных хлораторах с подвижным слоем брикетов и др. При этом парогазовую смесь при температуре 500...800 °С направляют в пылевые камеры (кулеры), где она охлаждается до 130...110 °С и поступает в рукавные фильтры. В пылевых камерах и рукавных фильтрах улавливается до 98 % твердых хлоридов и других частиц (возгоны), из них около 50 % – в пылевых камерах. Возгоны идут в отвал, общее количество получаемых возгонов составляет 138 кг на 1 т четыреххлористого титана. Ниже приводим содержание примесей, %, в возгонах при раздельной системе конденсации.

	$TiO_2$	Fe	Al	C
Возгоны из кулера	20...30	4.5	4.6	1.9
Возгоны из фильтра	15...25	4.9	6.5	0.4

В оросительных конденсаторах конденсируется технический четыреххлористый титан. При раздельной системе конденсации не требуется операции отстаивания и переработки суспензий. Однако полного отделения твердых частиц парогазовой смеси от  $TiCl_4$  в рукавных фильтрах не происходит. Содержа-

ние твердых частиц в техническом четыреххлористом титане составляет 2-7 г/л. В производстве титановой губки, например, на Запорожском титано-магниево-комбинате за год формируются сотни тонн твердых отходов. Аналогичная картина наблюдается на Вольногорском горно-металлургическом комбинате и Симферопольском ПО «Титан» и др. Кроме того, при раздельной системе конденсации с большим разряжением после рукавного фильтра увеличивается количество твердых взвесей. Одновременно происходит налипание твердых частиц на внутренних стенках аппаратов и газоходов; появляются «плавкие возгоны», которые образуют настыли в газоходах и бункерах-сборниках вплоть до полного их заплывания. Химизм образования плавких возгонов сложен, и не подобран экономически приемлемый технологический режим их утилизации. И это при том, что раздельная система конденсации  $TiCl_4$  формирует относительно большое содержание  $TiO_2$  в возгонах. Отсюда проблема утилизации техногенных хлортитансодержащих отходов представляет важную научную и народнохозяйственную проблему.

### 2. Комбинированная конденсация продуктов хлорирования

Комбинированную систему конденсации используют при хлорировании титансодержащего сырья в расплаве, в шахтных электропечах, в шахтных хлораторах с подвижным слоем брикетов и др. В зависимости от вида применяемого сырья и типа хлоратора аппаратурное оформление и технология комбинированной системы конденсации может несколько изменяться, но в принципе остается комбинированной. Называется она так потому, что большая часть высококипящих и низкокипящих твердых хлоридов улавливается в виде сухих и твердых возгонов, другая часть конденсируется совместно с жидкими хлоридами, образуя пульпу  $TiCl_4$ , которую затем разделяют на технический четыреххлористый титан и твердый остаток.

Назначение, конструкция и технологический процесс работы пылевых камер (кулеров) такое же, как и при разделенной системе конденсации, только температуру на выходе желательно держать значительно выше – до 200 °С. Содержание примесей в возгонах пылевых камер, %, при комбинированной системе конденсации и хлорировании шлаков в расплаве таково:

16.0	$TiO_2$ ;
12.5	Fe;

37.5 Cl<sub>2</sub>;  
 3.7 Al;  
 9.27 Mg;  
 2.67 Mn;  
 1.02 SiO<sub>2</sub>;  
 6.1 C.

После пылевых камер парогазовая смесь с оставшейся частью несконденсированных и неупорядоченных твердых хлоридов поступают в оросительные конденсаторы с замкнутым циклом орошения, а сгущенная пульпа твердых взвесей и TiCl<sub>4</sub> – на установку по переработке таких пульп для дальнейшего отделения TiCl<sub>4</sub>. Ниже приведен химический состав технического четыреххлористого титана и твердых взвесей, %:

	Ti	Fe	Al	Cl <sub>раств</sub>	C
Технический TiCl <sub>4</sub>	-	0.007	0.001	0.11	-
Твердые взвеси	8.11	7.73	5.48	-	1.95

Основные требования, предъявленные к технологическому процессу комбинированной системы конденсации, сводятся к недопущению конденсации TiCl<sub>4</sub> в пылевых камерах и к максимальному охлаждению циркулирующей пульпы в последнем оросительном конденсаторе. Комбинированный метод хлорирования требует значительного количества объема пылевых камер; при этом способе формируется большое количество сухих возгонов и значительные потери TiO<sub>2</sub>, сопутствующее налипание и наплавление возгонов, а также необходимость переработки пульпы. Эти отрицательные моменты вызывают значительные количества хлортитанжелезосодержащих отходов, которые скапливаются в отвалах и хвостохранилищах.

### 3. Совместная конденсация продуктов хлорирования

При совместной системе конденсации парогазовые смеси при температуре 500-800 °С сразу после выхода из хлоратора направляются в жидкостные оросительные конденсаторы, в которых компоненты 1, 2, 3-й групп парогазовой смеси конденсируются и улавливаются совместно. Получаемая при этом пульпа может содержать значительное количество твердых примесей (до 250г/л), и ее переработка связана с большими конструкторскими и технологическими трудностями. Пульпа TiCl<sub>4</sub>, полученная после предварительного орошения парогазовой смеси, значительно лучше отстаивается и имеет меньшее содержание титана в твердых взвесах. Орошение возвратной пульпой не сосредоточено над расплавом хлоратора и практически по-

зволяет выводить все твердые хлориды и другие частицы, уносимые парогазовой смесью, непосредственно с отработанным расплавом хлоратора [2].

При этом хлориды железа и алюминия связываются в комплексные соединения с KCl и NaCl, находящиеся в избытке в расплаве хлоратора. При такой системе конденсации образуется только технический четыреххлористый титан, а все отходы выводятся с отработанным расплавом хлоратора и направляются в отвал и служат источником химического загрязнения окружающей среды [3].

### 4. «Солевая» система конденсации продуктов хлорирования

«Солевая» система имеет такую аппаратурно-технологическую схему конденсации. Парогазовую смесь из хлоратора пропускают через насадку NaCl или со смесью NaCl и KCl. При этом хлориды железа и алюминия образуют легкоплавкие малолетучие соединения NaAlCl<sub>4</sub> и NaFeCl<sub>4</sub>, которые в жидком виде вытекают из насадки. Очищенная от хлоридов железа и алюминия парогазовая смесь конденсируется в оросительных конденсаторах. Вместо насадки допустимо применение орошения парогазовой смеси расплавленным NaCl или барботаж через расплав соли. Для повышения экономической эффективности и надежности эксплуатации солевого фильтра парогазовую смесь желательнее предварительно охладить до 300...400 °С и снизить в ней содержание уносимой шихты (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> и C). Для этого перед солевой фильтрацией устанавливают обычную пылевую камеру. При использовании твердой солевой насадки температуру в реакционной зоне насадки поддерживают в пределах 450...550 °С. Повышение температуры приводит к оплавлению соли и ее перерасходу, при понижении температуры забивается насадка за счет кальматации порового пространства. В случае расплавленной солевой ванны или при орошении расплавом соли температуру его поддерживают в пределах 200...300 °С, что обеспечивает решение проблемы энергосбережения. «Солевая» система конденсации продуктов хлорирования обеспечивает принципиальную технико-экономическую эффективность химической очистки парогазовой смеси. Полученный технический четыреххлористый титан содержит 2...5 г/л твердых взвесей. При этом образуется значительное количество отходов [1, 2].

Таким образом, в данной работе теоретически и практически изучены системы конденсации TiCl<sub>4</sub> и получены [9-12] новые силикатные

строительные материалы в системе «R<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» за счет направленного синтеза новообразований различных структур и композиций с последующим применением в строительстве. Установлены [3-8, 13-15] основные закономерности изменения структуры композиций, шликеров, флюсов в зависимости от оптимального соотношения оксидов и их количественного содержания на основе природного сырья и техногенных хлорититанжелезоалюминийкальцийсодержащих отходов.

В результате теоретико-экспериментальных исследований вскрыты физико-химические основы, которые позволили создать технологии производства силикатных строительных материалов. Вновь синтезированные материалы обеспечивают:

– по критериям качества – полноту и комплексность использования природного сырья и техногенных отходов с возможностью совершенствования социально-экологоэкономической инфраструктуры с последующей диверсификацией и экономической конъюнктурой;

– по рыночным критериям – соответствие требованиям рынка силикатных строительных материалов, достигнута конкурентоспособность в области качества и долговечности продукции.

Разработанные инновационные технологии производства новых силикатных строительных материалов ориентированы на реализацию приоритетного для Украины научно-технического и производственного направления при освоении энергоресурсосберегающих, природоохранных материалов и изделий, предназначенных для строительства, ремонта и восстановления искусственных инженерных сооружений.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сергеев В. В. Металлургия титана / В. В. Сергеев, Н. В. Галицкий, В. П. Киселев, В. И. Козлов. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
2. Лучинский Г. П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 471 с.
3. Савин Л. С. Галогенсодержащие фритты и поверхностно-активные вещества в технологии эмалирования стали. – Автореф. дисс. д-ра техн. наук. – К., 1987.
4. Савин Ю. Л. Физико-химические основы разработки эффективных теплоизоляционных материалов // Ресурсосберегающие технологии бетонов в транспортном и гидротехническом строительстве: Межвуз. сб. науч. тр., Вып. 3. – Д.: АОЗТ ПКФ «Арт-Пресс», 1997. – С. 22-25.
5. Савин Л. С. Аксиоматические основы технологии бетона / Л. С. Савин, Ю. Л. Савин,

- А. Н. Пшинько и др. // «Ресурсосберегающие технологии в транспортном и гидротехническом строительстве». Строительство: Сб. науч. тр. ДИИТА, Вып. 5. – Д.: Арт-Пресс, 1998. – С. 15-20.
6. Пшинько А. Н. Бетонная смесь как биохимтехносистема / А. Н. Пшинько, Л. С. Савин, Е. О. Подгорная, Ю. Л. Савин, В. П. Лисняк // «Ресурсосберегающие технологии в транспортном и гидротехническом строительстве». Строительство: Сб. науч. тр. ДИИТА, Вып. 5. – Д.: Арт-Пресс, 1998. – С. 20-24.
  7. Савин Ю. Л. Научно-методический подход к синтезу теплоизоляционных композитов на обжиговой основе / Ю. Л. Савин, Н. В. Шпирько // Ресурсосберегающие технологии бетонов в транспортном и гидротехническом строительстве: Межвуз. сб. науч. тр., Вып. 1. – Д., 1995. – С. 34-36.
  8. Большаков В. И. Элементы синергетики в бетоведении / В. И. Большаков, Ю. Л. Заяц, Л. С. Савин, Ю. Л. Савин // Строительство: Сб. науч. тр. ДИИТА, Вып. 6. – Д., 1999. – С. 12-18.
  9. Савин Л. С. Сировинна суміш для виготовлення газобетону / Л. С. Савин, О. М. Пшінько, Ю. Л. Савин. – Деклараційний патент на винахід № 36701А, Бюл. № 3, 2001.
  10. Савин Л. С. Бетонна суміш / Л. С. Савин, О. М. Пшінько, Ю. Л. Савин, інш. – Деклараційний патент на винахід № 36692А, Бюл. № 3, 2001.
  11. Савин Л. С. Сировинна суміш для одержання портландцементу / Л. С. Савин, О. М. Пшінько, Ю. Л. Савин та інш. – Деклараційний патент на винахід № 36765А, Бюл. № 3, 2001.
  12. Савин Л. С. Шихта для виготовлення вогнетривів / Л. С. Савин, О. М. Пшінько, Ю. Л. Савин та інш. – Деклараційний патент на винахід № 36828А, Бюл. № 3, 2001.
  13. Чесанов Л. Г. Физико-химические аспекты взаимодействия техногенного сырья в производстве строительных изделий / Л. Г. Чесанов, Л. С. Савин, В. И. Мосьпан, Ю. Л. Савин // Сб. науч. тр. науч.-практ. конф. «Охрана труда и экология в строительстве». – Д., 2001. – С. 147-153.
  14. Савин Ю. Л. О привлечении донорно-акцепторных представлений при создании теплоизоляционных строительных изделий // Материалы II науч.-практ. семинара «Структура, свойства и состав бетона». – Ровно, 2002. – С. 122-126.
  15. Савин Ю. Л. Технично-економічні інтереси і охорона оточуючої середовища / Ю. Л. Савин, А. П. Приходько, Л. С. Савин, Е. Ю. Савин, С. І. Федоркин // Сб. науч. тр.: Строительство, материаловедение, машиностроение. «Инновационные технологии жизненного цикла объектов жилищно-гражданского, промышленного и транспортного назначения», № 43. – Д.: ПГАСА, 2007. – С. 443-445.

Поступила в редколлегию 07.11.2007.