

ПРИМЕНЕНИЕ ТОРФА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЯ И СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, Р. А. БЕСКРОВНАЯ

(Представлено проф. докт. техн. наук И. В. Геблером)

Хлорированию предшествуют операции измельчения компонентов, шихтования, брикетирования и коксования брикетов. Определенную роль должен играть также выбор углеродистого материала и связки.

Ориентация на хлорирование в неподвижном слое приводит к необходимости иметь кусковой материал, обладающий определенными физическими свойствами — достаточной механической прочностью, пористостью. С этой целью в смесь восстановителя —какого-либо углеродистого материала (сажи, древесного угля, нефтяного кокса и др.) добавляется специальный связующий материал, и шихта подвергается брикетированию. Последующее коксование брикетов имеет целью упрочнение, их увеличение пористости, а также удаление летучих.

Как во всяком гетерогенном процессе увеличение общей поверхности контакта увеличивает скорость взаимодействия реагирующих веществ. Поэтому обычно рудные компоненты измельчаются до 100 меш.

Без преувеличения можно было бы сказать, что все последующие операции подготовки сырья: шихтование, брикетирование и коксование брикетов определяются выбором восстановителя.

Согласно литературным данным в качестве восстановителя употребляют разнообразные материалы: сажу, древесный уголь, нефтяной кокс, антрацит.

Выбор восстановителя должен, по-видимому, определяться как технологическими задачами, так и экономической стороной вопроса.

С точки зрения химического процесса предпочтение следовало бы отдать реакционноспособному восстановителю. Таковыми в первую очередь являются сажа и древесный уголь. Вторым фактором с этой же точки зрения является содержание золы в восстановителе. Однако этот фактор может иметь определяющее значение, по-видимому, лишь тогда, когда хлорированию подвергаются чистые исходные вещества. По отношению к природным рудным концентратам, содержащим значительное количество примесей, содержание золы может ограничиваться значительно более высоким пределом. Наименее зольным восстановителем является сажа. Малозольным восстановителем является также древесный уголь. Содержание золы в древесном угле находится в пределах

1—2,5%; оно почти не зависит от породы дерева, а определяется главным образом содержанием коры.

Все указанные материалы брикетируют в смеси с рудой лишь со специальными связующими добавками, в качестве которых согласно литературным данным, используют сульфитно-целлюлозные щелока, каменноугольный пек, смолу, декстрины, суспензию коллоидной двуокиси титана (1).

Количество связки, обеспечивающее хорошее качество брикетов, находят опытным путем. Например, в практике хлорирования чистой окиси циркония применяют шихту, состоящую из 81% окиси циркония, 14,5% газовой сажи и 4,5% декстрина (2).

По ряду признаков наиболее подходящим материалом для указанной цели должен явиться торф. Преимуществами торфа могут являться:

1. Высокая реакционная способность торфяного кокса. По реакционной способности по отношению к углекислому газу и водяному пару торфяной кокс приближается к древесному углю. Из торфяного кокса вырабатывают отличный активированный уголь и карбюризатор. Таким образом, торфяной кокс является одним из лучших восстановителей.

2. Малая зольность. Верховые торфа имеют зольность 2—4%.

3. Доступность.

4. Низкая себестоимость добычи.

При современных высокомеханизированных способах добычи торф является одним из наиболее дешевых видов топлива. Особенно низкую себестоимость имеет фрезерный торф. Так, на передовых торфяных предприятиях Белоруссии себестоимость фрезерного торфа составляет 9—13 руб. за тонну; причем эта себестоимость — не предел [3]. Себестоимость кускового машиноформовочного торфа в два раза выше.

К 1965 г. себестоимость фрезерного торфа составит 10—13, а машиноформовочного — 40—45 рублей за тонну условного топлива [4].

5. Упрощение технологии брикетирования.

Работами кафедры химической технологии топлива Томского политехнического института [5, 6] показана возможность получения так называемых топливо-плавильных материалов путем добавки определенного количества руды и флюсов к сырому торфу в момент его формования. Этими же работами установлено влияние давления формования исходной и конечной влажности торфа и количества добавки руды и флюсов на механические свойства торфяных формовок и кокса из них. Этим способом топливо-плавильный материал, пригодный для использования в качестве доменного топлива в низкошахтных печах, получается путем формирования смеси железной руды, флюсов и сырого с рабочей влажностью не менее 80% переработанного торфа под небольшим давлением (2 кг/см^2) с последующей естественной сушкой торфяных формовок. Таким образом, исключаются операции брикетирования при повышенном (не менее 50 кг/см^2) давлении, исключается необходимость связующей добавки — связка рудных компонентов происходит за счет коллоидов торфа. При коксовании указанных торфо-рудных брикетов получается достаточно пористый и прочный кокс, пригодный для использования в шахтных печах небольшого объема.

Исходя из вышесказанного, нами исследована возможность получения брикетов из руды и восстановителя на основе торфа Таганского месторождения Томской области.

Экспериментальная часть

Торф Таганского месторождения характеризуется следующими данными:

$W^P - 85\%$, $A^C - 7,3\%$, $V^F - 70\%$.

Сырой торф с рабочей влажностью 85% перерабатывался один раз на мясорубке, тщательно смешивался с известным количеством концентрата естественной степени измельчения, и смесь еще три раза пропусклась через мясорубку. Из полученной смеси формовались брикеты весом по 150 г на рычажном прессе под давлением 2 кг/см^2 с минутной выдержкой под давлением. Брикеты сушились на открытом воздухе в лабораторных условиях при температуре 18—20° и относительной влажности воздуха 20—25% до конечной влажности 18—20%. По достижении заданной влажности брикеты подвергались коксованию в муфельной печи до температур 400 и 800°. Скорость подъема температуры 3—4° в минуту. Для предотвращения окисления брикеты при коксовании засыпались порошком древесного угля. По достижении заданной температуры брикеты выдерживались 20 минут, охлаждались на воздухе 15 минут и окончательно в эксикаторе с хлористым кальцием. После этого производились испытания на механическую прочность. Определению подлежали: сопротивление раздавливанию, индекс прочности, по К. И. Сыскову [7] (работа разрушения для увеличения единицы поверхности), и истираемость. Последнее определение проводилось в цилиндрическом барабане с металлическими шарами, сконструированном нами по типу барабана Всесоюзного института минерального сырья [8] (коэффициент истираемости — процент выхода класса меньше 3 мм). В методике определения индекса прочности нами учитывалась и фракция 0,5—0 мм, так как эта поправка делает, по нашему мнению, данный показатель более характерным.

Были изготовлены брикеты с теоретическим количеством восстановителя, с дву- и трехкратным его избытком.

Количество восстановителя вообще зависит от состава рудного концентрата и от условий хлорирования.

Согласно литературным данным, до температур 600° при хлорировании в присутствии углерода основная часть кислорода связывается в двуокись углерода; выше температуры 600° реакция протекает с образованием окиси углерода. В последнем случае количество восстановителя удваивается. Некоторые авторы считают [9], что избыток восстановителя вреден, так как последний накапливается в реакционном аппарате для хлорирования и засоряет его. Нам такая постановка вопроса кажется неверной. Наоборот, при теоретическом количестве восстановителя хлорирование в неподвижном слое неизбежно приведет к тому, что полностью прохлорированные брикеты рассыплются, чем нарушится гидравлический режим хлоратора. Засорения хлоратора при избытке восстановителя можно избежать конструктивными мерами, обеспечив непрерывную выгрузку остатка.

Теоретическое количество восстановителя рассчитывалось нами, исходя из образования окиси углерода. Пересчет с данного количества беззольного кокса на рабочий торф с влажностью 85% дал следующий состав брикетов: а) теоретическое количество восстановителя — сырого торфа 87%, рудного концентрата 13%; б) двукратный избыток восстановителя — сырого торфа 93%, концентрата 7% в) трехкратный избыток восстановителя — торфа 95,5%, концентрата 4,5%.

В табл. 1 приведены результаты испытаний воздушно-сухих торфо-рудных брикетов и термически обработанных брикетов. Как видно, разрушающее брикет давление велико для воздушно-сухих брикетов ($150\text{—}210 \text{ кг/см}^2$). С повышением конечной температуры нагрева оно падает до $30\text{—}60 \text{ кг/см}^2$ при 800°. В зависимости от количества добавки концентрата сопротивление раздавливанию воздушно-сухих брикетов

Испытание механической крепости торфо-рудных брикетов

№ п.п.	Содержание концентрата в %	Конечная температура нагрева, °С	Сопротивление раздавливанию, кг/см ²	Индекс прочности с учетом класса 0,5—0,9 мм, кг/см ²	Коэффициент истираемости, %
1	13	возд./сух.	208	1,13	0,9
2	13	"	196	1,03	1,3
3	13	400	37	0,31	15,1
4	13	400	43	0,38	16,2
5	13	800	26	0,33	100,0
6	13	800	24	0,33	100,0
7	7	возд./сух.	208	1,75	0,5
8	7	"	207	1,80	0,6
9	7	400	69	0,45	32,3
10	7	400	77	0,44	30,5
11	7	800	30	0,35	92,0
12	7	800	35	0,35	91,5
13	4,5	возд./сух.	130	3,88	0,5
14	4,5	"	152	3,63	0,5
15	4,5	400	40	0,48	32,0
16	4,5	400	55	0,46	34,6
17	4,5	800	61	0,41	52,0
18	4,5	800	49	0,40	47,4

до 7% добавки не изменяется, а затем резко снижается. При 400° сопротивление раздавливанию максимально при 8% добавки. При 800° с увеличением количества добавки — возрастает.

Истираемость брикетов растет с температурой до 100% при 800° для добавок 13 и 7% концентрата. Для брикетов с 4,5% добавки истираемость максимальна при 600—700°.

Истираемость воздушно-сухих брикетов очень мала и практически не зависит от количества добавки. При увеличении процента добавки выше 7%, при температурах 600—800°, истираемость сильно возрастает с увеличением добавки и достигает при 800° и добавке 13% концентрата 100%.

Индекс прочности брикетов с ростом конечной температуры прогрева быстро падает до температуры 400°, а затем почти не меняется. В зависимости от процента добавки концентрата индекс прочности падает при всех температурах.

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о полной возможности использования торфа как восстановителя с получением торфо-рудных брикетов путем формирования смеси концентрата и сырого торфа. Воздушно-сухие торфо-рудные брикеты чрезвычайно прочны при всех испытанных количествах добавок концентрата. Прочность их не ниже и даже превосходит прочность металлургического каменноугольного кокса. Следовательно, такие брикеты транспортабельны и легко выдержат транспортировки и перегрузки.

Прочность кокса, полученного из этих брикетов, в 3—5 раз ниже прочности воздушно-сухих брикетов. Однако прочность их вполне до-

статочна для использования в неподвижном слое в хлораторах с не очень большой высотой слоя. Особенно эффективно в данном случае может быть, по-видимому, совмещение процессов коксования и последующего хлорирования в одном аппарате.

Указанная прочность брикетов и кокса из них не является предельной. При рудном компоненте более мелкой степени измельчения прочность торфо-рудных брикетов сильно возрастает. Так, брикеты с добавкой 7% руды размером частиц меньше 200 меш. обладают сопротивлением раздавливанию 100—130 кг/см².

Что касается соотношения восстановитель: концентрат, то с точки зрения прочности возможно использовать все испытанные смеси и окончательное решение определится после исследования собственно процесса хлорирования.

Нами было проведено хлорирование при использовании в качестве восстановителя торфа и древесного угля. Опыты показали, что торф как восстановитель не уступает древесному углю.

Выводы

1. В качестве восстановителя и связующего для хлорирования природных минералов предложен торф.
2. Механическая прочность кокса из торфо-рудных брикетов позволяет применить их для хлорирования в неподвижном слое.
3. Торф как восстановитель при хлорировании не уступает другим ранее применявшимся углеродистым материалам, но выгодно отличается от последних дешевизной и простотой получения брикетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. Металлургиздат, 1956.
2. Zirconium and Zirconium alloys, Amer. Soc. for metals, 1953.
3. Михневич П. А. Торфяная промышленность и транспорт торфа в Белоруссии. Торфяная промышленность, № 7, стр. 24—28, 1959.
4. Цупров С. А. О состоянии техники и направлении ее развития на 1959—1965 гг. в торфяной промышленности СССР. Сб. Перспективы комплексного использования торфяных ресурсов Новосибирского экономического района. Изд. Новосибирского СНХ, 1959.
5. Геблер И. В., Смольянинов С. И., Мартынов А. Ф., Северин Б. М. Влияние давления и влажности на свойства торфа как металлургического топлива. Торфяная промышленность, № 8, стр. 16—20, 1959.
6. Геблер И. В., Смольянинов С. И., Потапенко В. Е., Косолапов В. Влияние добавок руды и флюсов на свойства торфа как металлургического топлива. Изв. ТПИ, т. 111.
7. Тайц Е. М., Летова В. К. Оценка прочности кокса по лабораторным образцам. Заводская лаборатория, № 10, стр. 10—15, 1947.
8. Койфман Б. К. Микрометод испытания механической стойкости углей. Заводская лаборатория, № 6, стр. 741—745, 1947.
9. Бардин И. П., Резниченко В. А. Исследования по металлургии титана. Сб. Металлургия СССР, 1917—1957, т. 1, Металлургиздат, стр. 583—623, 1958—1959.