

АНАЛИЗ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАРНАЛЛИТА*

При получении магния электролизом из карналлита ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) образуется большое количество солевых отходов в виде отработанного магниевых электролита (ОМЭ). Переработка ОМЭ на синтетический карналлит и возврат его в цикл производства магния является важной технологической задачей.

В отличие от схемы производства синтетического карналлита на ПО «Хлорвинил» [1], в разрабатываемой технологии образование маточного раствора не предусмотрено, и карналлит получают практически сухим, что не требует дополнительных операций для отделения жидкой фазы. Исключаются также стадии и оборудование для растворения ОМЭ, осветления раствора от шлама, сгущения карналлита и упаривания раствора, что серьезно упрощает и удешевляет технологию.

Опробование данной технологии в лабораторных условиях было проведено ранее на кафедре МЛМ УрФУ. Для исследований использовали отработанный магниевый электролит (69,8 % мас. KCl) и хлормagneиный раствор (24–31 % мас. MgCl_2). Исходные материалы нагревали до температуры не менее 100 °С и смешивали в соотношении $\text{KCl}/\text{MgCl}_2 = 1,05$. В ходе опыта происходит интенсивное испарение воды, и реакционная масса загустевает. После исчезновения жидкой фазы опыт заканчивали.

Фазовый состав полученного в лабораторных условиях продукта был следующим, % мас.: 78–86 $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 7–12 NaCl , 1–7 KCl , 0–5 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

По результатам лабораторных исследований отмечено, что синтез карналлита путем растворения ОМЭ в хлормagneином растворе происходит лучше при использовании раствора с меньшей начальной концентрацией хлорида магния порядка 25 % мас. и при более высоких температурах. Использование на начальном этапе синтеза хлормagneиных растворов с высокой концентрацией MgCl_2 приводит к неполной конверсии ОМЭ и

* Выполнен анализ результатов опытно-промышленных испытаний по получению синтетического карналлита, проведенных в экспериментально-исследовательском центре ОАО «Русский магний» (г. Асбест) под руководством Р.Х. Абзалова

хлорида магния в синтетический карналлит. Чем меньше крупность частиц отработанного электролита, тем быстрее и полнее проходит процесс синтеза карналлита. Температура реакционной среды и содержание в ней свободной влаги являются основными параметрами для контроля над процессом синтеза карналлита. В процессе опытов проводили измерения температуры реакционной смеси (рис. 1).

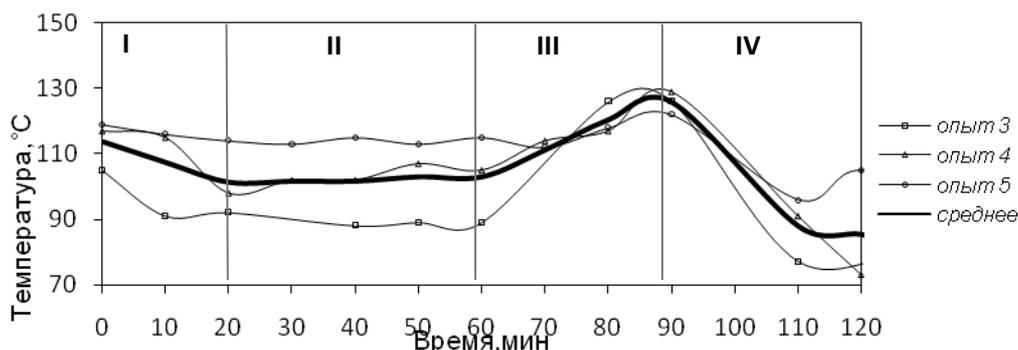


Рис. 1. Изменение температуры смеси со временем в опытах 3, 4, 5: I – растворение ОМЭ; II – зарождение кристаллов; III – синтез карналлита; IV – охлаждение смеси

График зависимости средней температуры смеси от времени имеет несколько характерных областей, соответствующих определенным процессам, происходящим в реакционной смеси. Так, на первом (нисходящем) участке кривой температура смеси снижается за счет растворения ОМЭ; на втором участке заканчивается растворение частиц электролита и начинается синтез карналлита. Третий участок кривой (восходящий) свидетельствует о преобладании процесса синтеза карналлита, сопровождающегося выделением тепла.

В рамках опытно-промышленных испытаний (ОПИ) по получению синтетического карналлита проведена серия опытов с различными начальными концентрациями хлористого магния в растворе, температурными режимами. Исследования проводили в смесителе с двумя Z-образными лопастями (роторами), снабженного рубашкой для нагрева реакционной смеси; рабочий объем реактора – 400 л.

Раствор необходимой концентрации загружали в смеситель и при перемешивании нагревали до 80 °С. Затем начинали загрузку отработанного электролита (63–65 % масс. KCl) в количестве, обеспечивающем стехиометрический избыток хлористого калия в реакционной смеси 5 %. Крупность частиц ОМЭ составляла менее 1 мм. В некоторых опытах для снижения продолжительности процесса в реактор загружали смесь отработанного электролита и бишофита со стехиометрическим отношением $KCl/MgCl_2 = 1,05$. Температуру пульпы поддерживали в пределах 80–100 °С. По ходу процесса отбирали пробы жидкой фазы и отправляли на химический анализ для определения содержания основных компонентов. За-

грузку бишофит-электролитной смеси (БЭС) вели до образования густой пульпы, после чего загрузку прекращали и проводили выпарку избыточной воды, контроль над которой производился визуально до перехода пульпы из пастообразного состояния в рассыпчатое, что соответствует содержанию свободной воды не более 3–5 %. По окончании процесса отбирали пробу продукта и направляли на химический анализ. В опыте №6 загрузка бишофит-электролитной смеси по ходу процесса не производилась.

Для опыта № 2-ОПИ основные характеристики представлены в виде графиков изменения содержания компонентов и температуры со временем процесса приведены на рис. 2.

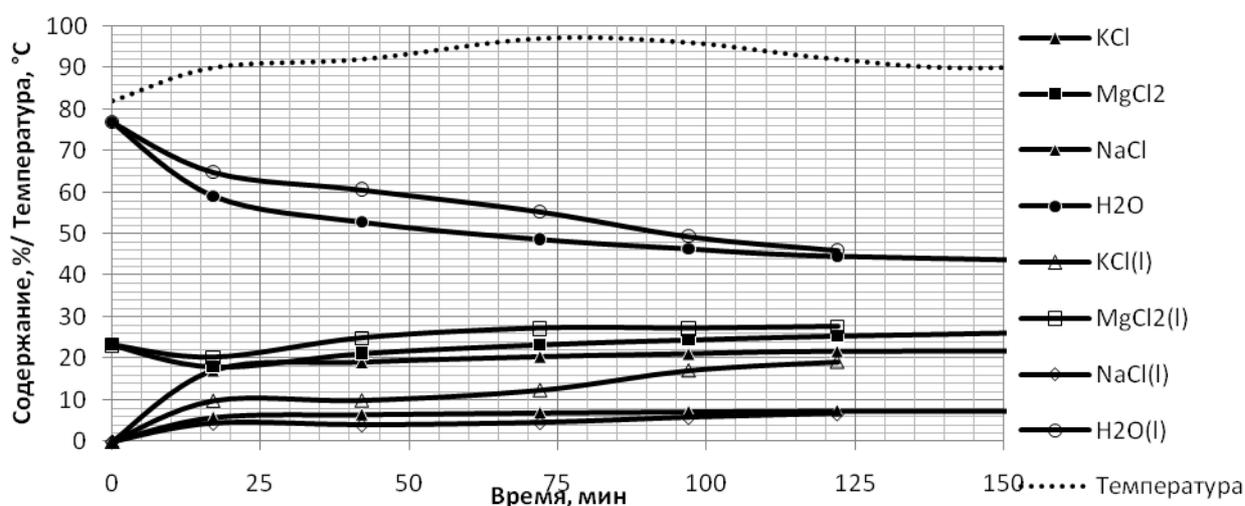


Рис. 2. Изменение параметров процесса в опыте №2-ОПИ: *l* – компонент в жидкой фазе; *без значка* – содержание компонента во всей системе

Температурный режим изучаемого процесса имеет сложный характер. Растворение твердой фазы (ОМЭ или БЭС) проходит, как правило, с поглощением тепла, синтез карналлита – экзотермический процесс, области с постоянной температурой соответствуют индукционному периоду либо параллельному протеканию нескольких процессов, тепловые эффекты которых уравнивают друг друга.

Общая длительность процесса определяется содержанием свободной воды в реакционной смеси на стадии выпарки. Процесс можно считать завершенным при визуальном отсутствии жидкой фазы в продукте, имеющего к окончанию процесса «крупнообразную» консистенцию. Содержание общей воды в этом случае составляет в среднем 40 % масс.

Для интенсификации процесса часть сырья подавали в виде смеси бишофита и электролита, что позволило снизить длительность процесса за счет снижения содержания свободной воды в системе. В промышленных масштабах использование бишофита в смеси с отработанным электролитом влечет за собой дополнительные затраты и, согласно результатам исследования, снижает качество получаемого продукта, поскольку синтети-

ческий карналлит, полученный в опытах с загрузкой БЭС, имеет в своем составе большое количество примесей в виде нерастворенных частиц ОМЭ. Химические составы полученных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав полученных продуктов

№ опыта	Химический состав, % масс.							Фазы карналлита в продукте, % масс.	Мольное отношение KCl/MgCl ₂ в продукте
	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	MgO	H ₂ O своб.	H ₂ O общ.		
2	21,87	7,45	29,9	0,61	0,28	3,07	42,96	81,5	0,93
3	27,1	8,13	29,2	0,5	0,21	3,07	37,93	85,2	1,19
4	29,02	9,41	29,9	0,29	0,53	0,02	30,87	87,3	1,24
5	26,78	8,2	29,4	0,27	н/о	1,29	36,64	85,8	1,16
6	22,6	7,4	30,78	0,54	0,3	2,32	40,7	84,2	0,94
7	25,71	8,89	27,5	0,24	0,12	5,14	42,68	80,3	1,19
8	28,3	8,52	28,72	0,27	н/о	1,94	36,13	83,8	1,26

Без загрузки бишофит-электролитной смеси в реактор по ходу процесса качество получаемого синтетического карналлита выше ввиду более полного растворения отработанного электролита и последующего образования карналлита из раствора. Однако в этом случае длительность процесса значительно увеличивается. Для ее снижения можно рекомендовать использование более концентрированного хлормagneиевого раствора и проведение процесса в аппарате, имеющем высокую тепловую эффективность.

Расчетное количество фазы карналлита в продукте составляет в среднем 85,7 масс. %, что является неплохим показателем для синтетического карналлита исходя из того, что продукт Калушского комбината, поступающий на печи КС, имеет в своем составе в среднем 86,4 % масс. карналлитовой фазы [2].

Таким образом, лабораторными и опытно-промышленными испытаниями показано, что принципиально возможно получение синтетического карналлита в одном аппарате, в котором последовательно происходят операции растворения компонентов отработанного электролита в растворе хлорида магния, синтез карналлита испарение из аппарата избытка воды и сушка образующегося карналлита.

Список использованных источников

1. *Эйдензон М.А.* Магний. М.: Металлургия, 1969. 352 с.
2. *Язев В.Д., Малиновская Е.А.* Создание технологии и аппаратуры для обезвоживания карналлита в кипящем слое. Березники: «Графикс», 2008. 310 с.