

УДК 669.295: 662.2

Сивак В.В., Ульев Л.М., Сулима А.Н.

ЭКСТРАКЦІЯ ДАННИХ ДЛЯ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ІНТЕГРАЦІИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА МЕТОДОМ РЕКТИФІКАЦІЇ

Введение

Промышленные предприятия металлургии черных и цветных металлов являются крупнейшими потребителями энергетических ресурсов как в виде сырья, используемого для производства промежуточных и конечных продуктов, так и в виде энергии в разных ее формах, необходимой для осуществления производственных процессов. Вместе с этим многие производства металлургической промышленности располагают внутренним теплом экзотермических процессов и вторичных энергоресурсов.

Производство титана и его различных соединений является одним из энергоемких металлургических процессов. Снижение себестоимости производства титана возможно за счет уменьшения энергетических издержек. Это требует проведение теплоэнергетической интеграции процессов, происходящих на всех стадиях производства титана.

Титан в природе встречается преимущественно в виде кислородных соединений и входит в состав более 130 титансодержащих минералов [1, 2]. Основными потребителями титана являются: химическая промышленность, медицина, спортивные и различные потребительские товары, электроника, архитектура и искусство, автомобиле- и машиностроение, авиация и космические технологии, черная металлургия, где титан применяют в качестве легирующего элемента стали для уменьшения размера зерна и как раскислитель.

Наиболее распространенным методом получения титана является восстановление тетрахлорида титана магнием или натрием (натрийтермический и магнийтермический методы, мало отличаются друг от друга). В результате восстановления образуется титановая губка с примесями магния и дихлоридами магния. Титановая губка может быть очищена от магния и хлорида магния, а также низших хлоридов титана гидрометаллургическим способом или вакуумной сепарацией.

Процесс получения четыреххлористого титана имеет четыре стадии: подготовка сырья, хлорирование, конденсация, очистка технического продукта. Наиболее трудноудаляемой примесью данного соединения является окситрихлорид ванадия. VOCl_3 появляется в техническом продукте в результате хлорирующего обжига титансодержащего сырья.

Наибольшее распространение получила очистка технического четыреххлористого титана с помощью ректификации, хотя она значительно осложнена из-за близости температур кипения TiCl_4 и VOCl_3 – 127 и 136 °C соответственно.

Важным преимуществом метода ректификации является сохранение молекулярной формы VOCl_3 , которая является важным звеном в технологии получения ванадия и его соединений.

Основной потребитель ванадия – черная металлургия, где его используют как легирующий элемент при плавке специальных сортов сталей. Металлический ванадий и его сплавы представляют интерес для развития таких отраслей, как ракетостроение, атомная промышленность [3]. VOCl_3 в индивидуальном состоянии представляет большую ценность в производстве твердотельных лазеров, люминофоров и легированных сталей. Кроме того, он используется для изготовления катализаторов сернокислотного производства.

Главным образом, четыреххлористый титан применяется для получения металлического титана, а также его сплавов. Помимо этого, тетрахлорид титана применяется в производстве титаносодержащей керамики [4], пигментного диоксида титана, как дымообразователь и др.

Производство титановой губки является материалоемким и энергоёмким. Качество проведения данного процесса и получения необходимых продуктов зависит от чистоты используемого тетрахлорида титана. Таким образом, одной из основных задач в производстве титана является повышение эффективности очистки исходного сырья (TiCl_4) от примесей.

Технологическая схема и экстракция данных

Технический тетрахлорид титана TiCl_4 (TTT) (поток 1) (рис. 1) после подогрева в электрическом кotle K-0 подается в ректификационную колонну РК-1. TTT на этой стадии освобождается от растворенных газов и легкокипящих примесей, выводящихся с верха колонны (поток 4) (аппарат воздушного охлаждения) АВО-1. Жидкость после охлаждения из него поступает в рефлюксную емкость (поток 7), откуда одна часть (поток 5) в виде флегмы подается на орошение верха колонны РК-1, а другая часть, содержащая, в основном, TiCl_4 и легкокипящие примеси, выводится на переработку. Твердые примеси, содержащиеся в TTT, поступают в куб колонны РК-1 и выводятся на утилизацию (поток 3). Обогрев колонны РК-1 происходит с помощью электрического куба-кипятильника.

Очищенный от легкокипящих примесей и твердых взвесей тетрахлорид титана в виде паров (поток 13) из куба-кипятильника поступает на дальнейшую очистку от VOCl_3 в ректификационную колонну. Эта колонна, для уменьшения общей высоты аппарата, выполнена из двух отдельных частей: исчерпывающей РК-2И и укрепляющей РК-2У. Пары из верхней части РК-2И (поток 11) по трубе поступают в кубовую часть РК-2У. Сюда же поступают и пары из куба К-1. Жидкость из кубовой части РК-2У подается на орошение верха РК-2И (поток 12).

Пары, уходящие из верха РК-2У (поток 10) поступают в дефлегматор АВО-2. Жидкость из дефлегматора АВО-2 (поток 16) стекает в рефюксную емкость РЕ-2, откуда одна часть в виде флегмы (поток 14) подается на орошение верха колонны РК-2У, а другая часть (поток 15) отбирается как ванадиевый дистиллят и направляется на дальнейшее концентрирование и получение товарного VOCl_3 . Обогрев колонны РК-2И происходит с помощью куба-кипятильника К-2 электричеством.

Нижний продукт колонны РК-2И (поток 17) подается на окончательную очистку в куб-кипятильник К-5 дистилляционной колонны ДК. Очистка от остаточного VOCl_3 тетрахлорида титана осуществляется подачей в К-5 химического реагента (поток 18). В дистилляционной колонне происходит отделение от TiCl_4 , твердых продуктов реакции и окончательная очистка от тяжелокипящих примесей.

Верхний продукт дистилляционной колонны (поток 19) поступает на конденсацию и охлаждение в дефлегматор АВО-5 и стекает в рефюксную емкость РЕ-5 (поток 21), откуда одна часть в виде флегмы (поток 20) подается на орошение верха колонны ДК, а другая часть отбирается как очищенный тетрахлорид титана (ОТГ) (поток 22) в сборник готового продукта С-1. Обогрев колонны ДК происходит с помощью электрического куба-кипятильника К-5. Из куба К-5 вместе с TiCl_4 выводятся твердые продукты реакции в куб-кипятильник К-1 для повторной переработки.

Первичный ванадиевый дистиллят из емкости РЕ-2 (поток 15) подается в ректификационную колонну РК-3. В колонне происходит концентрирование оксотрихлорида ванадия до заданной концентрации. Пары, выходящие из колонны (поток 30), конденсируются и охлаждаются в дефлегматоре АВО-3, жидкость (поток 33) поступает в рефлюксную емкость РЕ-3. Из нее часть жидкости (поток 31), в качестве флегмы, подается на орошение колонны РК-3, а другая часть (поток 32) – вторичный ванадиевый дистиллят отбирается в емкость Е-2. Нижний продукт колонны РК-3 (поток 35), содержащий преимущественно TiCl_4 и VOCl_3 , поступает в куб-испаритель К-3, откуда, в заданном количестве, отбирается в колонну РК-2 (поток 9). Обогрев колонны РК-3 осуществляется с помощью куба-испарителя К-3 электричеством.

Состав примесей в техническом тетрахлориде титана не является постоянным. Поэтому, для получения VOCl_3 требуемого качества, предусмотрена ректификационная колонна РК-4 периодического действия. В этой колонне происходит окончательная очистка VOCl_3 . Пары, выходящие из колонны РК-4 (поток 36) конденсируются и охлаждаются в дефлегматоре АВО-4, а жидкость (поток 40) поступает в рефлюксную емкость РЕ-4. Из нее часть жидкости, в качестве флегмы (поток 37), подается на орошение колонны РК-4, а другая часть (поток 38), в зависимости от анализа: при высоком содержании легколетучих примесей – направляется на повторную переработку к ректификационную колонну РК-1, а при низком, очищенный VOCl_3 – в емкость Е-3, где накапливается и периодически передается на склад готовой продукции. Обогрев колонны РК-4 осуществляется с помощью куба-испарителя К-4 электричеством.

Изучение предлагаемой технологической схемы процесса очистки четыреххлористого титана с одновременным получением оксотрихлорида ванадия позволило определить технологические потоки, пригодные для теплоэнергетической интеграции:

1. Конденсат легколетучих паров (КЛП) (4, 7) (рис. 1). Пары колонны РК-1, конденсируются в АВО-1 и конденсат направляется в емкость РЕ-1. $t_{\text{нач}}=136^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=126^{\circ}\text{C}$, $G=6600 \text{ кг/ч}$.
2. TiCl_4 и легкокипящие примеси с установки (6). Раствор TiCl_4 и содержащиеся в нем легкокипящие примеси выводятся из емкости РЕ-1. $t_{\text{нач}}=126^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=25^{\circ}\text{C}$, $G=600 \text{ кг/ч}$.
3. Ванадиевый дистиллят-1 (10,16). Пары колонны РК-2У конденсируются в рекуперативном теплообменнике П, конденсат отводится в емкость РЕ-2, а несконденсированные пары и газы направляются АВО-2 для окончательной конденсации. $t_{\text{нач}}=140^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=130^{\circ}\text{C}$, $G=65759 \text{ кг/ч}$.
4. Очищенный тетрахлорид титана (19, 21). Пары колонны ДК конденсируются в АВО-5 и направляются в емкость РЕ-5. $t_{\text{нач}}=136^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=130^{\circ}\text{C}$, $G=17000 \text{ кг/ч}$.
5. Ванадиевый дистиллят-2 (30, 33). Пары колонны РК-3 направляются в емкость РЕ-3.
6. Очищенный тетрахлорид титана (22, 29). Готовый продукт подается из емкости РЕ-5 в сборник С-1. $t_{\text{нач}}=128^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=25^{\circ}\text{C}$, $G=11322 \text{ кг/ч}$.
7. Очищенный VOCl_3 (36, 40). Пары колонны РК-4 направляются в емкость РЕ-4. $t_{\text{нач}}=127^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=120^{\circ}\text{C}$, $G=362 \text{ кг/ч}$.
8. Очищенный VOCl_3 (44). Готовый продукт отводится из емкости РЕ-4 в сборник С-2. $t_{\text{нач}}=125^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=25^{\circ}\text{C}$, $G=24 \text{ кг/ч}$.

9. Технический тетрахлорид титана (ТТТ) (1). Исходный раствор нагревается электрокотле К-0 и подается в колонну РК-1. $t_{\text{нач}}=10^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=120^{\circ}\text{C}$, $G = 12000 \text{ кг/ч}$.

10. Очищенный ванадиевый дистиллят (32). Жидкость подается из емкости РЕ-3 в кубовый подогреватель К-4 колонны РК-4. $t_{\text{нач}}=10^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=120^{\circ}\text{C}$, $G = 24 \text{ кг/ч}$.

11. Кубовый остаток РК-1 (24). Подогрев куба колонны РК-1. $t_{\text{нач}}=140^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=140^{\circ}\text{C}$, $G = 17973 \text{ кг/ч}$.

12. Кубовый остаток РК-2 (26). Подогрев куба колонны РК-2. $t_{\text{нач}}=140^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=140^{\circ}\text{C}$, $G = 83013 \text{ кг/ч}$.

13. Кубовый остаток РК-3 (35). Подогрев куба колонны РК-3. $t_{\text{нач}}=140^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=140^{\circ}\text{C}$, $G = 377 \text{ кг/ч}$.

14. Кубовый остаток РК-4 (42). Подогрев куба колонны РК-4. $t_{\text{нач}}=140^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=140^{\circ}\text{C}$, $G = 377 \text{ кг/ч}$.

15. Кубовый остаток ДК (28). Подогрев куба колонны ДК. $t_{\text{нач}}=140^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кон}}=140^{\circ}\text{C}$, $G = 16944 \text{ кг/ч}$.

Анализ технологической схемы и литературы [1–4] позволил определить теплофизические и потоковые данные технологических потоков рассматриваемого процесса и представить их в виде потоковой таблицы [5] (табл. 1), которая является цифровым отображением энергетических требований технологических потоков процесса.

Таблица 1 – Потоковые данные технологических потоков, включенных в интеграцию для существующего в настоящее время процесса очистки тетрахлорида титана

№	Название потока	Тип	T_S , $^{\circ}\text{C}$	T_T , $^{\circ}\text{C}$	G , кг/ч	C , кДж/ (кг \cdot $^{\circ}\text{C}$)	CP , кВт/ $^{\circ}\text{C}$	r , кДж/кг	ΔH , кВт
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,1	КЛП, охлаждение пара (4)	гор	136	134	6600	0,528	0,968		1,94
1,2	КЛП, конденсация пара в АВО-1	гор	134	134	6600			190,97	350,12
1,3	КЛП, жидкость (7)	гор	134	126	6600	0,804	1,475		11,80
2	TiCl ₄ и легкокипящие примеси с установки (6)	гор	126	25	600	0,804	0,134		13,54
3,1	Ванадиевый дистиллят-1, охлаждение пара (10)	гор	140	138	65759	0,553	10,103		20,21
3,2	Ванадиевый дистиллят-1, конденсация пара в АВО-2	гор	138	138	65759			190,97	3488,42
3,3	Ванадиевый дистиллят-1, жидкость в РЕ-2 (16)	гор	138	136	5921	0,804	1,323		2,65
3,4	Ванадиевый дистиллят-1, жидкость из АВО-2 (16)	гор	138	130	59838	0,804	13,372		106,98
4,1	Очищенный тетрахлорид титана, охлаждение пара (19)	гор	136	134	17000	0,532	2,513		5,03
4,2	Очищенный тетрахлорид титана, конденсация пара в АВО-5	гор	134	134	17000			190,97	901,82
4,3	Очищенный тетрахлорид титана, жидкость (21)	гор	134	130	17000	0,804	3,799		15,20
5,1	Ванадиевый дистиллят-2, охлаждение пара (30)	гор	127	125	362	0,553	0,056		0,11
5,2	Ванадиевый дистиллят-2, конденсация пара в АВО-3	гор	125	125	362			190,97	19,19
5,3	Ванадиевый дистиллят-2, жидкость (33)	гор	125	120	362	0,804	0,081		0,40
6,1	Очищенный тетрахлорид титана, гор. продукция, охлаждение пара (22)	гор	130	128	11322	0,532	1,674		3,35
6,2	Очищенный тетрахлорид титана, гор. продукция, конденсация пара в АВО-6	гор	128	128	11322			190,97	600,60
6,3	Очищенный тетрахлорид титана, гор. продукция, жидкость (29)	гор	128	25	11322	0,804	2,530		260,59
7,1	Очищенный VOCl ₃ , охлаждение пара (36)	гор	127	125	362	0,553	0,056		0,11
7,2	Очищенный VOCl ₃ , конденсация пара в АВО-4	гор	125	125	362			190,97	19,19
7,3	Очищенный VOCl ₃ , жидкость в РЕ-4 (40)	гор	125	120	362	0,804	0,081		0,40

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
8	Очищенный VOCl_3 , жидкость, гот. продукция (44)	гор	120	25	24	0,804	0,005		0,51
9	ТТТ, жидкость (1)	хол	10	120	12000	0,796	2,654		291,90
10	Очищенный ванадиевый дистиллят, жидкость, подогрев (33)	хол	120	140	24	0,804	0,005		0,11
11	Кубовый остаток РК-1 (24)	хол	140	140	17973			190,974	953,41
12	Кубовый остаток РК-2 (26)	хол	140	140	83013			190,974	4403,71
13	Кубовый остаток РК-3 (35)	хол	140	140	377			190,974	20,02
14	Кубовый остаток РК-4 (42)	хол	140	140	377			190,974	20,02
15	Кубовый остаток ДК (28)	хол	140	140	16944			190,974	898,87

В столбцах таблицы представлены по порядку: тип потока; температура снабжения (начальная); целевая температура потока; массовый расход; удельная теплоемкость; потоковая теплоемкость, которая определяется как,

$$CP = C \times G, \quad (1)$$

скрытая теплота фазового перехода; и наконец, последний столбец таблицы представляет изменение теплосодержания потока

$$\Delta H = CP \times (T_T - T_S). \quad (2)$$

Заметим, что потоки с фазовыми изменениями (1, 3–7) в таблице сегментированы [5–7].

Данные, приведенные в потоковой таблице, дают возможность провести теплоэнергетический и экономический анализ системы технологических потоков, процессов очистки четыреххлористого титана с одновременным получением оксотрихлорида ванадия.

Выводы

На основании детального анализа технологической схемы процесса очистки четыреххлористого титана методом ректификации с одновременным получением оксотрихлорида ванадия заданной чистоты определены технологические потоки, которые могут участвовать в теплоэнергетической интеграции процесса, и определены их технологические параметры. Построена потоковая таблица данных, которая является цифровым образом системы рекуперации тепловой энергии и основой для интеграции процесса.

Литература

1. Войтович Б.А. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титансодержащих материалов / Б.А. Войтович, А.С. Барабанова. – К.: Наукова думка, 1969. – 608 с.
2. Крамник В.Ю. Металлургия титана / В.Ю. Крамник. – М.: Металлургия, 1968. – 480 с.
3. Музгин В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, 1981. – 870 с.
4. Гармата В.А. Титан: Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий. – М.: Металлургия, 1983. – 558 с.
5. Основы интеграции тепловых процессов / [Смит Р., Товажнянский Л.Л, Клемеш Й. Капустенко П.А., Ульев Л.М.]. – Х.: ХГПУ. 2000. – 457 с.

6. Smith R. Chemical Process Design and Integration / R. Smith – Chichester: John Wiley & Sons Ltd. – 2005. – 688 p.
7. Kemp I.C. Pinch Analysis and Process Integration / I.C. Kemp – Oxford. Elsevier. – 396 p.

УДК 669.295: 662.2

Сивак В.В., Ульєв Л.М., Суліма А.М.

ЕКСТРАКЦІЯ ДАНИХ ДЛЯ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНОЇ ІНТЕГРАЦІЇ ПРОЦЕСУ ОЧИСТКИ ЧЛТИРИХЛОРИСТОГО ТИТАНУ МЕТОДОМ РЕКТИФІКАЦІЇ

На підставі детального аналізу технологічної схеми процесу очищення чотирихлористого титану методом ректифікації із одночасним отриманням оксotрихлориду ванадію заданої чистоти визначені технологічні потоки, які можуть брати участь в теплоенергетичній інтеграції процесу, і визначені їх технологічні параметри. Побудована потокова таблиця даних, яка є цифровим чином системи рекуперації теплової енергії і основою для інтеграції процесу.

Sivak V.V., Ulyev L.M., Sulima A.N.

DATA EXTRACTION FOR HEAT ENERGY INTEGRATION OF TITANIUM TETRACHLORIDE CLEANING PROCESS WITH RECTIFICATION METHOD

The flowsheet for new titanium tetrachloride cleaning process with rectification method with simultaneous vanadium oxitrichloride production is presented in this paper. Flowsheet studding and literature analysis allow to define the technological streams for process heat energy integration. The thermal physic and technological parameters were defined for streams. This allows us to create the streams table which is the numerical image of recuperation system and the base for process integration.