

Грищенко С. Г. /д. т. н./  
Концерн «УКРЦВЕТМЕТ»  
Лупинос С. М. /к. т. н./  
ГП «ГНИП Институт титана»

Прутцков Д. В. /д. т. н./  
ООО «Технохим»

## О возможности реализации непрерывной технологии магнетермического производства титана

*Рассмотрены тенденции развития магнетермического способа производства титана за последние десятилетия. Проанализированы основные позитивные и негативные аспекты, связанные с ростом цикловой производительности аппаратов восстановления и вакуумной сепарации. На основе анализа кинетических закономерностей главных технологических стадий процесса показана возможность его интенсификации, сформулированы основные задачи на пути аппаратурного оформления непрерывного магнетермического способа производства титана. Ил. 3. Библиогр.: 10 назв.*

**Ключевые слова:** титан, тетрахлорид титана, магний, восстановление, вакуумная сепарация, аппарат восстановления и сепарации

*Consideration has been given to the tendencies of the of titanium production development by the method of magnesium recovery over the past decade. The main positive and negative aspects analyzed associated with the growth of cycle productivity of recovery and vacuum separation apparatus. The possibility of intensification and the main tasks in the way of hardware design method of continuous titanium production based on the analysis of kinetics of the main steps of the implementation process it was shown.*

**Keywords:** titanium tetrachloride, titanium, magnesium, recovery, vacuum separation, recovery and separation apparatus

Сегодня можно считать общепризнанным утверждение, что, если двадцатый век явился веком алюминия, то двадцать первый век имеет все основания стать веком титана. Нет необходимости также доказывать важность развития титановой отрасли для Украины, которая является одним из шести государств мира, где имеются все условия для развития полного цикла титанового производства, включая добычу ильменитовых и рутиловых руд. В недрах Украины наличествует около 20 % выявленных мировых запасов ильменита и рутила, более 40 месторождений, среди которых два уникальных, 12 крупных и 10 средних, обрабатываемых Вольногорским ГМК и Иршанским ГОКом. В Украине налажено производство губчатого титана и титановых слитков (Запорожский титано-магниевый комбинат), выпуск химического диоксида титана («Сумыхимпром»), существуют мощности по выпуску некоторых видов титанового проката (трубы, листовой прокат), имеются крупные потребители титановой продукции (авиационная и космическая отрасль в первую очередь), а также соответствующая научная база (Институт титана в г. Запорожье, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАНУ, Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАНУ и др.).

Известно, что в современном мире устойчивая тенденция роста потребления титановой

губки, проката и литейной титановой продукции с 2005 г. периодически нарушается спадами производства, обусловленными кризисами в мировой финансово-экономической сфере [1]. Тем не менее прошедшие три десятилетия знаменовались ростом общего объема производимой в мире титановой губки как на основе создания новых производственных мощностей, так и путем модернизации существующих производств. При этом основной тенденцией научно-промышленного прогресса в магнетермическом производстве титановой губки, на которую были направлены финансовые потоки и внимание производителей и исследователей, являлось увеличение единичной мощности аппаратов восстановления и сепарации [2, 3].

### Современное состояние технологии и поиск путей интенсификации

Технология магнетермического производства титана за последние годы принципиальных изменений не претерпела. Основное усовершенствование было направлено на аппаратурное оформление процесса и повышение цикловой производительности аппаратов. В процессе достижения этой задачи осуществлялись поиск оптимального соотношения диаметра к высоте реактора восстановления, разработка рациональной схемы охлаждения аппарата восстановления, усовершенствование конструкции

## ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

электropечи, усовершенствование конструкции крышки реактора, ложного дна и сливного устройства. Особое внимание уделялось разработке оптимальной схемы слива хлористого магния (верхний или нижний слив), технологической схемы процесса вакуумной сепарации (с верхним или боковым расположением конденсатора), внедрению в производство систем АСУТП. Попутно также решались вопросы повышения качества возвратного хлорида магния, поступающего на электролиз [2-5].

Реализация этих инноваций позволила не только наращивать объемы производства, но и улучшить технико-экономические показатели производства губчатого титана, качество получаемого металла по содержанию ряда примесей, повысить общий технический и технологический уровень производства.

На ЗТМК получили промышленное внедрение аппараты восстановления цикловой производительностью 4,2 т титана с боковым расположением конденсатора аппарата вакуумной сепарации. При этом достигнута скорость подачи тетрахлорида титана в аппарат восстановления 300-420 кг/ч и удельная производительность по титану при восстановлении 55-60 кг/ч, при вакуумной сепарации 45-50 кг/ч [4].

На Соликамском магниевом заводе, в результате внедрения аппаратов цикловой производительностью по титану 7,0 т и верхним расположением конденсатора при сепарации, достигнута максимальная скорость подачи  $TiCl_4$  460 кг/ч, часовая производительность по титану при восстановлении 71,3 кг/ч и при вакуумной сепарации 69,2-61,5 кг/ч [5].

Однако, увеличение диаметра реторты и, соответственно, ее рабочего объема, позволяющие нарастить производительность на стадии восстановления, в дальнейшем при переходе к вакуумной сепарации обуславливают существенное увеличение продолжительности процесса высокотемпературной отгонки летучих компонентов. Кроме того, рост цикловой производительности сопровождается повышением требований к материалу реторты и качеству ее изготовления, приводит к сокращению срока ее службы, требует использования более мощного оборудования для транспортировки аппаратов и резки блока титановой губки, что вызывает дополнительные расходы на инфраструктуру производства и не позволяет существенно понизить себестоимость производимой губки.

Полученные ранее расчетные зависимости показывают, что тенденция роста эффективности аппаратов восстановления периодического действия, по мере увеличения диаметра реторты, постепенно снижается и при диаметре 1,8-2,0 м практически прекращается (рис. 1) [2].

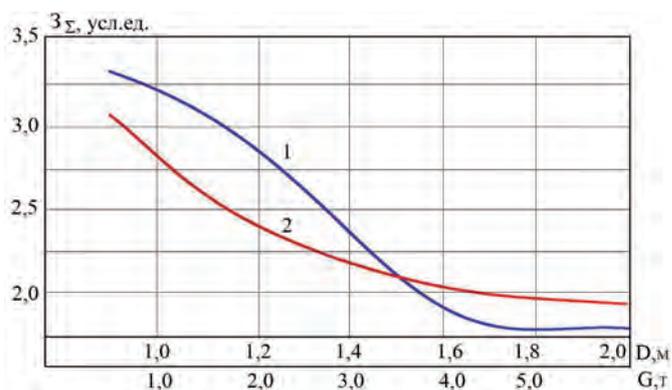


Рис. 1. Зависимость суммарных удельных затрат  $Z_c$  на производство губчатого титана от диаметра (1) и цикловой производительности реактора (2)

Рост цикловой производительности аппаратов не устраняет и другие существенные недостатки технологии, порождаемые периодичностью процесса:

- неполное использование магния в цикле восстановления, обусловленное теплофизическими особенностями получаемой реакционной массы и последующего процесса ее вакуумной сепарации;
- высокие энергетические и эксплуатационные затраты на резку получаемого блока титановой губки, ее дробление и классификацию;
- неоднородность качества получаемой губки, что требует дополнительных расходов и развития методов ее сортировки;
- необходимость разогрева и охлаждения реакторов в начале и при окончании технологического цикла, что обуславливает дополнительные энергетические затраты.

Исследования теплового баланса аппаратов вакуумной сепарации показали, что полезный расход тепла на нагрев и сублимацию магния и хлорида магния из блока реакционной массы составляет всего лишь около 26 % от его общего расхода [6]. Остальные энергозатраты идут на компенсацию теплопотерь с поверхности печей и аппаратов, на орошение аппарата и охлаждение фланцев реторты, что требует существенного расхода электроэнергии. И эти расходы возрастают пропорционально с увеличением длительности цикла.

При реконструкции и переходе с аппаратов диаметром 1,0 м к аппаратам диаметром 1,5 м на ЗТМК достигнутая цикловая производительность выросла в 4 раза. Расчеты соответствующей удельной скорости процесса получения титановой губки ( $кг/(м^3 \cdot ч)$ ) показывают, что при этом фактическая удельная объемная скорость протекающих процессов восстановления понижается на 5-15 %. Это обусловлено, очевидно, возрастанием диффузионного торможения

транспорта реагентов в ходе процесса с ростом размеров и производительности аппаратов.

Аналитическая оценка макрокинетических показателей технологических стадий современного промышленного способа магнетермии показывает, что технология включает в себя ряд этапов, имеющих высокую скорость процесса восстановления и отгонки летучих компонентов, которые присущи начальной стадии и первой половине процесса. Вторая половина процесса характеризуется замедлением кинетических показателей и является менее производительной. Так скорость процесса восстановления тетрахлорида титана на завершающей трети цикла, когда блок реакционной массы в основном сформирован и подвод магния в зону реакции затруднен, снижается в 1,5-2,0 раза по сравнению с наиболее производительным периодом (с 420 до 250 кг/ч в условиях ЗТМК).

Как следует из графических зависимостей изменения температуры и давления в аппарате вакуумной сепарации в ходе процесса (рис. 2), основная масса летучих компонентов удаляется из блока реакционной массы уже в первую четверть цикла. В оставшийся период происходит возгонка магния и его хлорида из мелких пор и капилляров внутренних сегментов блока.

Исходя из этого, интенсификация технологии возможна путем исключения низкопроизводительных стадий, на которых скорость процессов ввиду диффузионных затруднений существенно понижается (или вывода их за пределы реактора), и уходом от формирования массивного блока губчатого титана. Это позволит не только увеличить скорость процесса и его удельную производительность в 1,5-2,5 раза (в соответствии с кинетическими параметрами), но и существенно сократить длительность тех-

нологического цикла, а, следовательно, и оптимизировать энергопотребление.

Получение товарного титана не в виде массивного блока, а в виде более мелких дендритных, чешуйчатых или гранулированных структур фиксируемого размера, позитивно скажется и на сокращении производственных расходов на извлечение блока из реторты и его переработку. Очевидно, что такая модернизация технологии может создать определенную перспективу для более быстрого последовательного перехода в осуществлении технологических стадий и операций, аппаратного оформления непрерывного или полунепрерывного способа восстановления.

В этом состоит одно из главных противоречий современной технологии, по которой получают массивный блок реакционной массы, затем его подвергают в течение 100-150 часов вакуумтермической очистке, далее из реторты извлекают блок титановой губки массой 4-10 т и подвергают его механической очистке, резке на мощных прессах, дроблению (рис. 3). Ведь, если изначально поставить задачу формирования в аппарате восстановления гранулы титана массой 5-10 г, то последующие производственные затраты и себестоимость товарного металла возможно сократить в несколько раз!

#### Непрерывная технология магнетермического производства титана

Опираясь на анализ структуры себестоимости губчатого титана по переделам производства, акцентируя, что наибольшая доля затрат (до 60 %) приходится на магнетермический передел, в монографии [7] создание непрерывной технологии восстановления со стационарным режимом работы аппаратов рассматривалось в качестве главного направления усовершенство-



Рис. 2. Изменение температуры (1-6) и давления (7) в ходе процесса в промышленном аппарате вакуумной сепарации цикловой производительностью 4,5 т



Рис. 3. Обработка блока губчатого титана

вания технологии. Однако, этот прогноз не получил ожидаемой реализации.

Разработка непрерывного способа магнетермического восстановления тетрахлорида титана была объектом существенного внимания исследователей в 50-80 гг. прошлого века. При этом, однако, значительная часть идей и проектов не вышла за пределы проработки технологических схем и патентного обоснования основных параметров технологии [8].

Наиболее глубокое развитие и воплощение непрерывного способа в нашей стране достигнуто совместными работами Института титана и Ленинградского горного института, в которых установлена принципиальная возможность получения гранулированного и порошкообразного титана восстановлением его низших хлоридов в аппаратах с механическим перемешиванием [9].

Исследования на крупнолабораторной установке проводили в герметичном реакторе диаметром 0,16 м, оборудованном наклоннолопастной мешалкой. Процесс получения металлического титана осуществляли в две стадии. На первой получали многокомпонентный хлоридный расплав с массовой долей растворенного титана 15-20 % в виде ионов  $Ti^{2+}$  и  $Ti^{3+}$ . На второй стадии осуществляли восстановление низших хлоридов титана введением в расплав гранулированного магния крупностью 0,5-1,6 мм. Было установлено, что скорость образования металлического титана существенно возрастает после достижения в расплаве реактора равновесного соотношения ионов  $Ti^{2+}$  и  $Ti^{3+}$  и с повышением температуры расплава от 550 до 750 °С.

В опытно-промышленных условиях на Березниковском титано-магниевом комбинате наработку хлоридного расплава производили используя отработанный электролит магниевого производства. Гранулированный магний крупностью 0,5-1,6 мм подавали на поверхность расплава порциями по 21-22 кг. Расход  $TiCl_4$  достигал 150-160 кг/ч и ограничивался возможностями отвода тепла от реактора. Получаемый блок реакционной массы в нижней части содержал наработанный металл в виде гранулированного и порошкообразного титана. Максимальный выход титана в виде гранул (80-90 %) был достигнут при температуре процесса 650-700 °С [9].

Гранулы получаемого титана подвергались выщелачиванию или вакуумтермической очистке. Однако их качество по содержанию остаточного хлора уступало качеству традиционной магнетермической губки, что явилось одним из препятствий на пути промышленного внедрения способа.

Принципиально другим направлением создания непрерывной технологии, получившим

развитие и экспериментальное опробование, является работа [10]. Авторами на основании расчетов с использованием теории абсолютных скоростей реакций получена теоретическая оценка скорости взаимодействия парообразных молекул  $TiCl_4$  с чистой поверхностью расплавленного магния, сделаны выводы о возможности образования зародышей титана в начальный период процесса в различных фазах и без участия стенки реактора в качестве подложки.

Для предотвращения осаждения титана на стенках реакционной камеры в экспериментах реакция восстановления осуществлялась на поверхности жидкого магния, фонтанирующего в реакционной камере в виде вертикальной струи навстречу парам тетрахлорида титана. При этом процесс восстановления  $TiCl_4$  до низших хлоридов начинался в газовой фазе, а металлический титан формировался преимущественно при восстановлении низших хлоридов в пленке хлорида магния, образующейся на поверхности магния. Именно перевод реакции в пленку хлорида позволял повысить скорость процесса на несколько порядков и достичь образования устойчивых зародышей титана. Дальнейший рост гранул титана осуществлялся на поверхности частиц титана, циркулирующих вместе с расплавом. Крупные частицы титана в котле под влиянием гравитационных сил опускались, последовательно проходя через слой расплава магния и хлорида магния, что обеспечивало довосстановление низших хлоридов на поверхности гранул.

Технология была опробована на лабораторном реакторе с котлом вместимостью 4 дм<sup>3</sup> расплава и высотой реакционной камеры 0,6 м. В дальнейшем процесс был осуществлен на полупромышленной установке в реакционной камере диаметром 0,53 м и высотой 3,4 м. Загрузка магния составляла 1200-1300 кг. После его расплавления, при температуре магния 780-820 °С, включали центробежный насос, создавая высоту фонтана расплава 2,6-2,9 м. Парообразный тетрахлорид титана подавался через верхнюю крышку реактора с такой скоростью, что он расходовался в верхней части фонтанируемого магния. Выгрузку продуктов процесса – расплава хлорида магния с порошкообразным титаном, осуществляли через 3-4 часа работы.

Полученный продукт представлял собой порошкообразный титан с содержанием фракции -0,4 +0,1 мм 86,6-90,2 %. Исследования в полупромышленном масштабе позволили установить дополнительные закономерности практического осуществления процесса, однако, последующего промышленного внедрения разработанный способ не получил.

Таким образом, возобновление целенаправленного поиска технических решений в направлении создания непрерывной технологии магнетермического получения титана и его аппаратного оформления может стать оптимальным вектором модернизации современной технологии, позволяющим при позитивном решении кардинально понизить себестоимость получаемого титана и упростить аппаратное оформление технологии.

При методически верном подходе, задача разработки непрерывного процесса восстановления не выглядит такой уж неразрешимой. Новый прогресс в разработке, очевидно, может быть достигнут на основе структурирования технологии восстановления, разбивки процесса на отдельные технологические стадии, постановки более мелких технических задач и последовательного поиска решений для каждой из них. Ключевыми задачами разработки нам представляются:

1) предотвращение осаждения титана на стенках реакционной камеры аппарата восстановления;

2) обеспечение высокой скорости процессов путем постоянной подачи реагентов в зону реакции, минуя диффузионные транспортные ограничения;

3) локализация реакции восстановления в аппарате с получением гранулы титана массой 5-10 г.

Обретение оптимальных технических решений на этих стадиях открывает путь к последовательному решению всей проблемы в целом.

### Выводы

1. Рассмотрены основные тенденции развития магнетермического способа производства титана. Установлено, что, несмотря на достигнутый рост цикловой производительности аппаратов восстановления и вакуумной сепарации, удельная производительность периодического процесса (на единицу объема аппарата) при этом понижается.

2. Проанализированы кинетические особенности отдельных стадий магнетермического процесса. С целью повышения удельной скорости в 1,5-2,5 раза предложено исключить из технологии медленные стадии, обусловленные диффузионным торможением транспорта реагентов в зону реакции. При удачном аппаратном оформлении это позволит существенно повысить эффективность технологии, понизить себестоимость получаемого титана и, возможно, перейти к реализации полунепрерывного или непрерывного магнетермического процесса. Сформулированы ключевые задачи и этапы для разработки непрерывной технологии.

### Библиографический список

1. Ивасишин О. М., Александров А. В. Основные тенденции в развитии титановой промышленности и научных исследований в области титана в СНГ // Сб. трудов международной конференции «Титан-2011 в СНГ». – Киев, 2011. – С. 7-18.

2. Петрунько А. Н., Яценко А. П., Андреев А. Е. и др. Критерии выбора конструкции аппаратов магнетермического получения губчатого титана для нового или реконструкции действующего производства // Сб. трудов международной конференции «Титан-2009 в СНГ». – Киев, 2009. – С. 141-147.

3. Нечаев В. Н., Рымкевич Д. А., Танкеев А. Б. и др. Усовершенствование аппаратного оформления и получения губчатого титана в металлургическом цехе на АО «АВИСМА» // Сб. трудов международной конференции «Титан-2007 в СНГ». – Киев, 2007. – С. 56-59.

4. Давыдов С. И., Шварцман Л. Я., Мурашов В. П. и др. Результаты испытаний и промышленной эксплуатации аппарата для получения губчатого титана диаметром 1,5 м на КП «ЗТМК» // Сб. трудов международной конференции «Титан-2010 в СНГ». – Киев. – 2010. – С. 57-64.

5. Овчинников С. Е., Нечаев В. Н., Патраков А. В. Освоение технологии производства губчатого титана с использованием аппаратов повышенной цикловой производительности // Сб. трудов международной конференции «Титан-2010 в СНГ». – Киев, 2010. – С. 50-54.

6. Мальшин В. М., Кропачев В. К., Титаренко А. И. Изучение теплопотерь при получении губчатого титана в аппаратах периодического действия // Химия и технология титана. Труды института титана. – Запорожье, 1982. – С. 64-70.7. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Галицкий Н. В. и др. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения. – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.

8. Гармата В. А., Гуляницкий Б. С., Крамник В. Ю. и др. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1968. – 643 с.

9. Сандлер Р. А., Петрунько А. Н., Снисарь Г. П. Исследование магнетермического процесса получения титана в аппаратах с перемешиванием // Химия и технология титана. Труды института титана. – Запорожье, 1982. – С. 47-54.

10. Евдокимов В. И., Кренин В. А. Непрерывный магнетермический способ получения титана // Цветные металлы. – 2002. – № 9. – С. 69-72.

Поступила 23.07.2015