

УДК 669.295

С.М. Лупінос <sup>(1)</sup>, науковий співробітник, к.т.н.

В.П. Грицай <sup>(2)</sup>, професор, к.т.н.

С.Г. Грищенко <sup>(3)</sup>, голова ради директорів, професор, д.т.н.

Б.П. Серета <sup>(2)</sup>, професор, д.т.н.

В.Ю. Корольков <sup>(4)</sup>, головний інженер

Д.О. Листопад <sup>(5)</sup>, технічний директор, к.т.н.

## ПРО РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЇ МАГНІСТЕРМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ТИТАНУ

<sup>(1)</sup> ДП «Державний науково-дослідний і проектний інститут титану»,

м. Запоріжжя,

<sup>(2)</sup> Запорізька державна інженерна академія,

<sup>(3)</sup> Концерн «Укркольормет», м. Київ,

<sup>(4)</sup> ДП «Запорізький титано-магнієвий комбінат»,

<sup>(5)</sup> ТОВ «ОТТОМ», м. Харків

Рассмотрены тенденции развития магниетермического 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 магниетермического способа производства титана.

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

Розглянуто тенденції розвитку магнієтермічного способу виробництва титану за останні десятиліття. Проаналізовано головні позитивні та негативні аспекти, пов'язані із зростанням циклової продуктивності апаратів відновлення та вакуумної сепарації. На основі аналізу кінетичних залежностей головних технологічних стадій процесу показано можливість його інтенсифікації, сформульовано головні задачі на шляху апаратурного оформлення безперервного магнієтермічного способу виробництва титану.

Ключові слова: титан, тетрахлорид титану, магній, відновлення, вакуумна сепарація, апарат відновлення та сепарації

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: titan, tetrachloride of titan, magnesium, renewal, vacuum separation, apparatus of renewal and separation

*Вступ.* Стала тенденція зростання споживання титанової губки, прокату та ливарної титанової продукції з 2000 р. періодично порушується спадами виробництва, що обумовлено кризами у світовій фінансово-економічній сфері [1]. Проте, минулі три

десятиліття знаменувалися зростанням загального обсягу виробництва титанової губки у світі, як на основі створення нових виробничих потужностей, так і шляхом модернізації існуючих виробництв. При цьому, основною тенденцією науково-промислового прогресу в магнієтермічному виробництві титанової губки, на яку було спрямовані фінансові потоки й увага дослідників і виробників, являлося збільшення одиначної потужності апаратів відновлення та сепарації [2,3].

*Сучасний стан техніки і технології та пошук шляхів інтенсифікації.* Технологія магнієтермічного виробництва титану за останні роки принципово не змінилася. Головне удосконалення було спрямоване на апаратурне оформлення процесу, підвищення циклової продуктивності апаратів, що також дозволило дещо поліпшити техніко-економічні показники виробництва губчастого титану та якість одержаного металу за вмістом низки домішок. Попутно також вирішували питання підвищення якості зворотного хлориду магнію, що поступає на електроліз [4].

На ДП «Запорізький титаномагнієвий комбінат» впроваджено апарати відновлення цикловою продуктивністю 4,2 т титану з бічним розташуванням конденсатора апарату вакуумної сепарації. При цьому середня швидкість подавання тетрахлориду титану до апарату відновлення складає 300...420 кг/год., а питома продуктивність за титаном під час відновлення становить 55...60 кг/год. і під час вакуумної сепарації 45...50 кг/год. [5]. На ВАТ «Солікамський магнієвий завод» (Російська Федерація), за результатом впровадження апаратів цикловою продуктивністю за титаном 7,0 т з верхнім розташуванням конденсатора під час сепарації, максимальна швидкість подавання тетрахлориду титану сягає 460 кг/год., годинна продуктивність за титаном становить 71,3 кг/год. на стадії відновлення та 69,2...61,5 кг/год. на вакуумній сепарації [6].

Проте, збільшення діаметру реторти, а, отже, і її робочого об'єму, що дозволяє на стадії відновлення підвищити продуктивність, на стадії вакуумної сепарації призводить до суттєвого зростання тривалості процесу високотемпературного відгону легких компонентів. Окрім того, зростання циклової продуктивності супроводжується підвищенням вимог до матеріалу реторти та якості її виготовлення, обумовлює скорочення терміну її служби, потребує використання потужнішого обладнання для транспортування апаратів і різання блоку титанової губки, що спричинює додаткові витрати та не дозволяє суттєво понизити собівартість вироблюваної губки [2,3, 5-7].

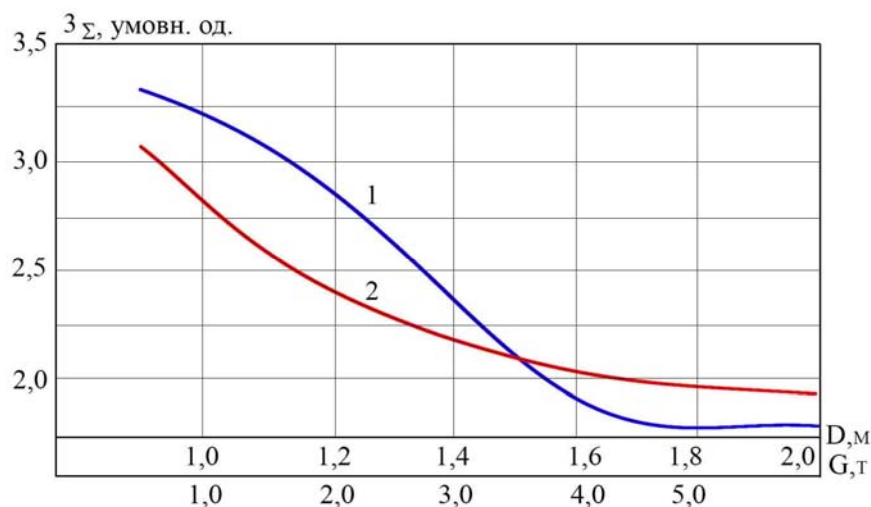
Отримані раніше розрахункові залежності [8] показують, що зростання ефективності апаратів за мірою збільшення діаметра реторти поступово знижується та за його величиною 1,8...2,0 м практично припиняється (рис. 1).

Зростання циклової продуктивності апаратів не усуває інші суттєві недоліки технології, які обумовлені періодичністю процесу:

- неповне використання магнію у циклі відновлення, що обумовлене теплофізичними особливостями реакційної маси, яку одержують, і наступного процесу її вакуумної сепарації;
- значні енергетичні витрати на різання одержаного блоку титанової губки, її дроблення та класифікацію;
- неоднорідність якості одержаної губки, що потребує додаткових витрат і розвитку методів її сортування;
- необхідність розігрівання й охолодження реакторів на початку та під час завершення технологічного циклу, що обумовлює додаткові енергетичні витрати.

Дослідження теплового балансу апаратів вакуумної сепарації дозволили встановити, що корисна витрата теплоти на нагрівання та сублімацію магнію та хлориду магнію з блоку реакційної маси складає близько 26 % від його загальної витрати. Отже, відведення теплоти від водоохолоджуваних фланців реторти шляхом зрошування

апарату, а також теплові втрати від поверхні печей і апаратів, потребує сутєвих витрат електроенергії на їх компенсацію [9].



**Рисунок 1** – Залежність сумарних питомих витрат ( $Z_{\Sigma}$ ) на виробництво губчастого титану від діаметра (1) та циклової продуктивності реактора (2) [8]

Під час реконструкції на ДП «Запорізький титано-магнієвий комбінат» і переходу від апаратів діаметром 1,0 м на апарати діаметром 1,5 м циклова продуктивність зросла у чотири рази. Виконані розрахунки питомої швидкості процесу одержання титану [ $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{год.})$ ] показують, що фактична питома швидкість процесів відновлення та сепарації при цьому знижується на 5...15 %. Це, очевидно, обумовлено зростанням дифузійного гальмування для транспорту реагентів у ході процесу із зростанням розмірів і продуктивності апаратів.

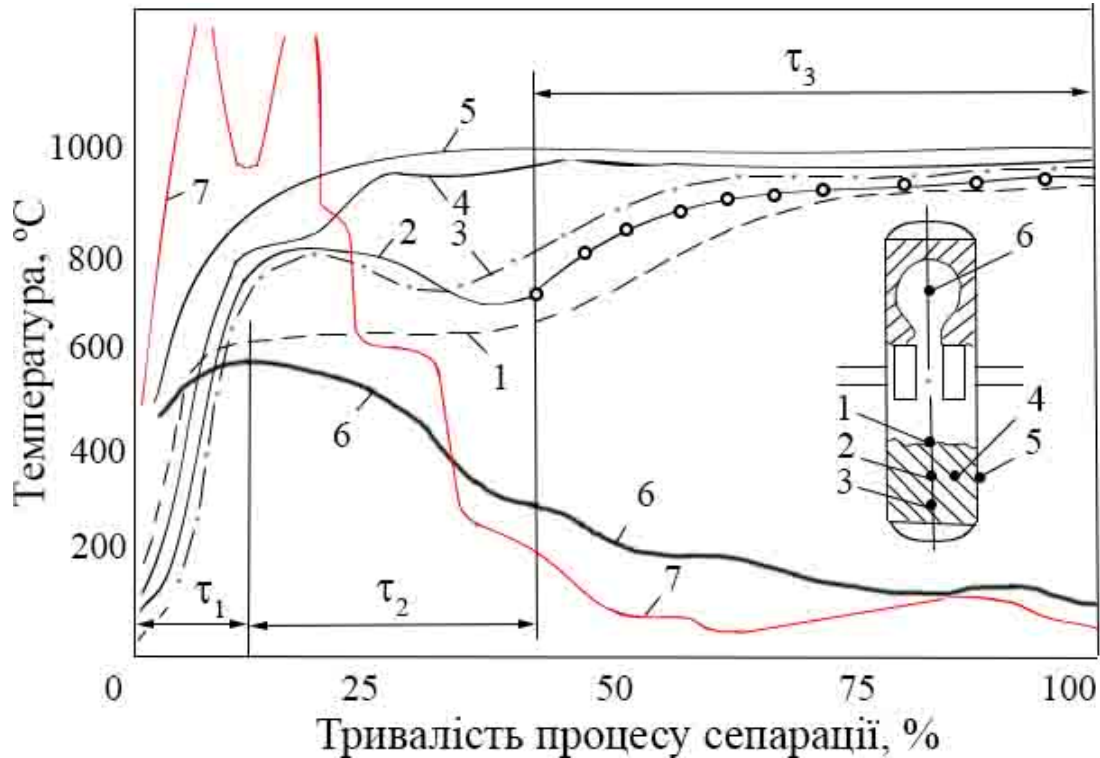
Аналітична оцінка макрокінетичних показників технологічних стадій сучасного промислового способу магнієтермічного виробництва титану показує, що технологія включає ряд стадій, які мають високу швидкість процесу відновлення тетраклориду титану та відгону летких компонентів, котрі є притаманними для початкової стадії та першої половини процесу. Друга половина процесу, яка має місце після формування блоку губчастого титану, характеризується уповільненням кінетичних показників і є менш продуктивною.

На рис. 2 наведено графічні залежності змінювання температури та тиску в апараті вакуумної сепарації під час процесу. Як впливає із залежностей, головна маса летких компонентів відділяється із блоку реакційної маси вже у першу третину процесу. Протягом двох третин процесу, що залишилися, відбувається сублімація магнію та його хлориду із дрібних пор і капілярів внутрішніх сегментів блоку.

Швидкість процесу відновлення тетраклориду титану на завершуючій стадії циклу, коли блок реакційної маси, в основному, є сформованим, і підведення магнію до зони реакції ускладнюється, також знижується у 1,5...2,0 разів порівняно з найбільш продуктивним періодом (з 420 до 250  $\text{кг}/\text{год.}$  за умов ДП «Запорізький титано-магнієвий комбінат»).

Виходячи з цього, інтенсифікація технології може бути досягнутою шляхом виключення низькопродуктивних стадій, на яких швидкість процесів, зважаючи на дифузійні утруднення, суттєво знижується, та відходом від формування блоку губчастого титану. Це дозволить не лише збільшити швидкість процесу та його питому про-

дуктивність у 1,5...2,5 разів (відповідно до кінетичних параметрів), але й істотно скоротити тривалість технологічних стадій, а, отже, оптимізувати енергоспоживання, яке зростає у періоди затухаючої течії процесу. Одержання титану не у вигляді масивного блоку, а у вигляді дрібніших структур позитивно позначиться і на скороченні виробничих витрат на процес витягання блоку з реторти та його переробки.



**Рисунок 2** – Змінювання температури (1-6) та тиску (7) в промисловому апараті вакуумної сепарації з цикловою продуктивністю 4,5 т під час процесу:  $\tau_1$  - нагрівання;  $\tau_2$  - період сталої швидкості відгону;  $\tau_3$  - період спадної швидкості відгону [6]

Очевидно, що така модернізація технології й одержання на стадії відновлення готового продукту у вигляді дендритних структур певного розміру, створюють перспективу для швидшого послідовного переходу в здійсненні технологічних стадій та апаратурного оформлення безперервного або напівбезперервного способу відновлення.

*Безперервні способи виробництва титану.* Розробка безперервного способу магністермічного відновлення тетрахлориду титану в 50-80 рр. минулого століття була об'єктом суттєвої уваги дослідників. При цьому значна частина ідей і проектів не вийшла за межі опрацювання технологічних схем і патентного обґрунтування параметрів технології. Основні ідеї та можливі технічні вирішення для здійснення безперервного способу, які запропоновані раніше зарубіжними розробниками, розглянуто у роботі [10].

На основі аналізу структури собівартості губчастого титану на переділах виробництва, з урахуванням того, що найбільша доля витрат (до 60 %) доводиться на магністермічний переділ, у монографії [11] розглядали створення безперервної технології із стаціонарним режимом роботи апаратів як головний напрям перспективного удосконалення технології. Проте, цей прогноз не отримав очікуваної реалізації.

Найбільш глибокий розвиток безперервного способу в колишньому СРСР досягнуто спільними роботами Інституту титану та Ленінградського гірничого інституту, де було встановлено принципову можливість одержання титану відновленням його нижчих хлоридів у апаратах з механічним перемішуванням [12-14].

Дослідження на лабораторній установці виконували в герметичному реакторі діаметром 0,16 м, що обладнано похило-лопатевою мішалкою. Процес одержання металевого титану здійснювали в дві стадії. На першій стадії одержували багатоконпонентний хлоридний розплав з масовою долею титану 15...20 % у вигляді іонів  $Ti^{2+}$  і  $Ti^{3+}$ , основу якого складали хлориди калію та натрію з молярним відношенням  $KCl : NaCl = 4:1$ . Для зниження температури процесу до розплаву додавали хлорид магнію (до 50 %  $MgCl_2$ ). На другій стадії здійснювали відновлення нижчих хлоридів титану введенням в розплав гранульованого магнію фракцією 0,5... 1,6 мм. Було встановлено, що швидкість утворення металевого титану суттєво зростає після досягнення у розплаві реактора рівноважного співвідношення іонів  $Ti^{2+}$  і  $Ti^{3+}$  під час зростання його температури від 550 до 750 °С. Шляхом зниження температури процесу досягали збільшення виходу дрібних фракцій титану, за температури 570 °С вихід фракції 0,1 мм, що характеризується підвищеною питомою поверхнею (9,0 м<sup>2</sup>/г), сягає 50 % [11].

Подальшу розробку та випробування елементів технології здійснювали на експериментальній установці (рис. 3) та за дослідно-промислових умов Березниківського титано-магнієвого комбінату [13,14].

У промислових умовах напрацювання хлоридного розплаву здійснювали на основі використання відпрацьованого електроліту магнієвого виробництва. Гранульований магній фракції 0,5...1,6 мм подавали на поверхню розплаву порціями 21... 22 кг. Витрата тетрахлориду титану досягала 150...160 кг/год. та обмежувалася можливостями відведення теплоти від реактора, розміщеного у стандартній печі відновлення. Блок реакційної маси, одержаний після охолодження був хлоридною масою, яка у нижній частині вміщувала напрацьований метал у вигляді гранульованого та порошкоподібного титану.

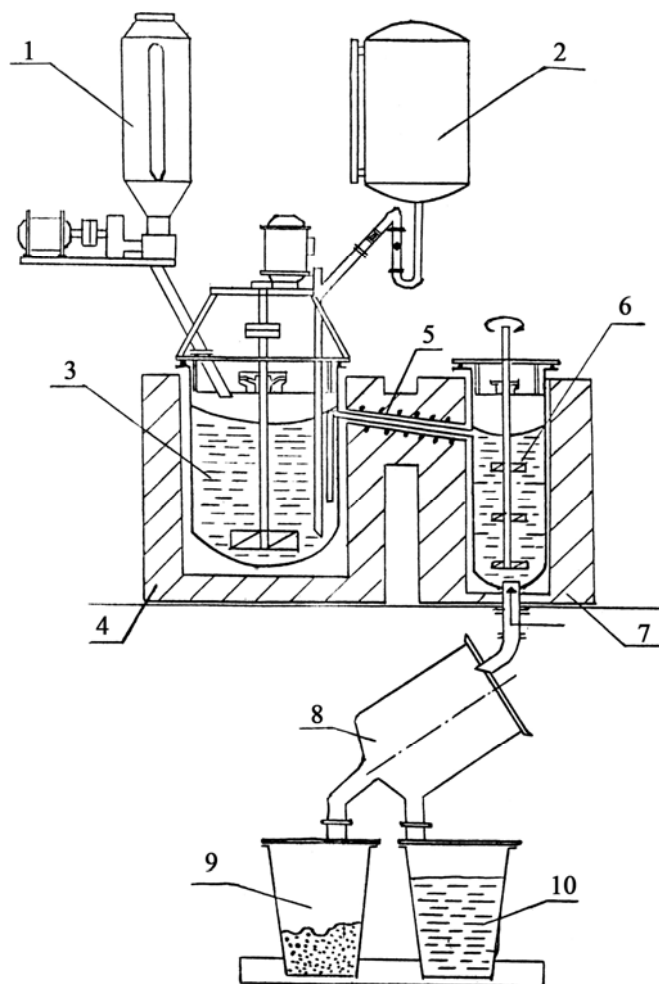
За підсумками досліджень температура розплаву (630 °С) була прийнята як гранична, що забезпечує розплавлення гранул магнію за рахунок теплоти екзотермічної реакції відновлення, а також здійснення процесу в оптимальному режимі. Максимального виходу титану у вигляді гранул (80...90 %) досягали за температури процесу 650...700 °С [13].

Гранули титану, що одержують за цією технологією, надалі піддавали вилугуванню або вакуумтермічному очищенню. Проте, якість готового металу за вмістом залишкового хлору поступалась якості традиційної магнієтермічної губки, що і стало однією з головних перешкод на шляху широкого впровадження способу.

Принципово іншим напрямом створення безперервної технології, що отримав розвиток та експериментальне випробування, стали роботи [15,16].

Авторами роботи [16] на підставі виконаних розрахунків, заснованих на використанні теорії абсолютних швидкостей реакцій, виконано теоретичну оцінку швидкості взаємодії пароподібних молекул тетрахлориду титану з чистою поверхнею розплавленого магнію, зроблено висновки про можливість створення зародків титану на початковий період процесу в різних фазах і без участі стінок реактора як підкладки. Для запобігання осадженню титану на стінках реакційної камери необхідно у ході процесу виключити контакт стінок з магнієм і хлоридами титану та магнію, що утворюються. Цього експериментально досягали шляхом здійснення реакції відновлення на поверхні рідкого магнію, що фонтанує в реакційній камері у вигляді вертикального струменя назустріч парам тетрахлориду титану. При цьому процес відновлення тет-

ра хлориду титану до нижчих хлоридів починається у газовій фазі, а металевий титан формується переважно під час відновлення нижчих хлоридів у плівці хлориду магнію, що утворюється на поверхні магнію. Саме переведення реакції у плівку хлориду дозволяє підвищити швидкість процесу на початку періоду на декілька порядків і досягати створення сталих зародків титану.



**Рисунок 3** – Апаратурно-технологічна схема експериментальної установки процесу магністермічного одержання титану з перемішуванням:

1 - дозатор гранульованого магнію; 2 - напірний бак тетрахлориду титану; 3 - апарат першої стадії відновлення; 4, 7 - печі; 5 - трубопровід, що обігрівають; 6 - апарат другої стадії відновлення; 8 - фільтр; 9 - приймач гранул; 10 - приймач сольового розплаву

Подальше зростання гранул титану здійснювали на поверхні його часток, циркулюючих разом із розплавом. Великі частки титану під впливом гравітаційних сил опускалися до нижньої частини, послідовно проходячи через шар розплаву магнію та хлориду магнію, що забезпечувало додаткове відновлення нижчих хлоридів на поверхні гранул.

Технологію було випробувано на лабораторному реакторі з котлом місткістю 4 дм<sup>3</sup> розплаву та висотою реакційної камери 0,6 м. Надалі процес було здійснено на напівпромисловій установці в реакційній камері діаметром 0,53 м і висотою 3,4 м. Завантаження магнію складало 1200...1300 кг. Після його розплавлення за температури 780...820 °С включали відцентрованого насоса, створюючи висоту фонтану розплаву 2,6...2,9 м. Пароподібний тетрахлорид титану подавали через верхню кришку реакто-

ра зі швидкістю, що забезпечує його повну витрату у верхній частині фонтануючого магнію. Вивантаження продуктів процесу – розплаву хлориду магнію з порошкоподібним титаном – здійснювали через 3...4 години роботи.

Було одержано порошкоподібний титан із вмістом фракції  $-0,4 +0,1$  мм, що складала 86,6...90,2 %. Дослідження за напівпромислових умов дозволили встановити додаткові закономірності практичного здійснення процесу, проте, наступного промислового впровадження розроблений спосіб не отримав.

Таким чином, основними технічними завданнями, що стоять на шляху створення технології безперервного одержання титану та його апаратного оформлення являються запобігання осадженню титану на стінках реакційної камери відновлення та забезпечення високої швидкості процесу шляхом постійного подавання реагентів до зони реакції, минаючи транспортні обмеження. Відновлення цілеспрямованого пошуку технічних вирішень у цих напрямках може стати оптимальним у здійсненні модернізації технології із суттєвим пониженням собівартості одержаного титану.

Безперечний інтерес для глибшого опрацювання та подальшого розвитку представляють патентні вирішення, які спрямовані на створення струминно-краплинного безперервного способу одержання титану, здійснення процесу відновлення у рухливому шарі або в апаратах із застосуванням форсунок [17-19]. Окрім того, під час поглиблення в електрохімічну природу фізико-хімічних перетворень, що є властивими для магнієтермії, також можливе одержання нових несподіваних технічних вирішень на шляху до створення економічнішого стаціонарного процесу.

#### *Висновки.*

1. Розглянуто основні тенденції розвитку магнієтермічного способу виробництва титану. Встановлено, що, незважаючи на досягнуте зростання циклової продуктивності апаратів відновлення та вакуумної сепарації, питома продуктивність процесу (на одиницю об'єму апарату) знижується.

2. Проаналізовано кінетичні особливості окремих стадій магнієтермічного процесу. З метою підвищення питомої швидкості процесу в 1,5...2,5 разів запропоновано виключити з технології повільні стадії, які обумовлені дифузійним гальмуванням транспорту реагентів до зони реакції. За вдалим апаратним оформленням це дозволить суттєво підвищити ефективність технології та, можливо, перейти до реалізації напівбезперервного магнієтермічного процесу.

### ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ивасишин, О. М.* Основные тенденции в развитии титановой промышленности и научных исследований в области титана в СНГ [Текст] / О. М. Ивасишин, А. В. Александров // Сб. трудов межд. конф. «Титан-2011 в СНГ» ; Львов, 25-28.04.2011 г. – Киев : НАНУ, 2011. – С. 7-18.
2. Критерии выбора конструкции аппаратов магниетермического получения губчатого титана для нового или реконструкции действующего производства [Текст] / *А. Н. Петрунько, А. П. Яценко, А. Е. Андреев* и др. // Сб. трудов межд. конф. «Титан-2009 в СНГ», Одесса, 17-20.05.2009 г. – Киев : НАНУ, 2009. – С.141-147.
3. Усовершенствование апаратного оформления и получения губчатого титана в металлургическом цехе на АО «АВИСМА» [Текст] / *В. Н. Нечаев, Д. А. Рымкевич, А. Б. Танкеев* и др. // Сб. трудов межд. конф. «Титан-2007 в СНГ» , Ялта, 2007, 15-18.05.2007 г. – Киев : НАНУ, 2007. – С. 56-59.
4. Влияние конструкции аппарата магниетермического восстановления титана на содержание примесей в сливаемом хлориде магния [Текст] / *О. А. Путина, А. А. Путин, А. П. Яценко* и др. // Совершенствование технологии производства титана : труды института титана. – Запорожье, 1990. – С. 52-56.
5. Результаты испытаний и промышленной эксплуатации аппарата для получения губчатого

- титана діаметром 1,5 м на КП «ЗТМК» [Текст] / С. И. Давыдов, Л. Я. Шварцман, В. П. Мурашов и др. // Сб. трудов межд. конф. «Титан-2010 в СНГ», Екатеринбург, 16-19.05.2010 г. – Киев : НАНУ, 2010. – С. 57-64.
6. Овчинников, С. Е. Освоение технологии производства губчатого титана с использованием аппаратов повышенной цикловой производительности [Текст] / С. Е. Овчинников, В. Н. Нечаев, А. В. Патраков // Сб. трудов межд. конф. «Титан-2010 в СНГ», Екатеринбург, 16-19.05.2010 г. – Киев : НАНУ, 2010. – С. 50-54.
  7. Нечаев, В. Н. Исследование характера деформации реторт аппаратов с цикловым съемом 7 т в производстве титана [Текст] / В. Н. Нечаев, С. Е. Овчинников, А. В. Патраков // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2014. – Вип. 1 (31). – С. 78-84.
  8. Яценко, А. П. Исследование и разработка технологии магнито-термического получения титана в аппаратах повышенной производительности [Текст] : автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.16.03 / А. П. Яценко [Ленинградский горный институт]. – Л., 1982. – 24 с.
  9. Мальшин, В. М. Изучение теплотерь при получении губчатого титана в аппаратах периодического действия [Текст] / В. М. Мальшин, В. К. Кропачев, А. И. Титаренко // *Химия и технология титана : труды института титана*. – Запорожье, 1982. – С. 64-70.
  10. *Металлургия титана* [Текст] / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др. – М. : *Металлургия*, 1968. – 643 с. – Библиография в конце каждого раздела.
  11. *Титан* [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др. – М. : *Металлургия*, 1983. – 559 с. – Библиография в конце каждого раздела.
  12. Двухстадийное магнито-термическое получение металлического титана в аппаратах с перемешиванием [Текст] / Г. П. Снисарь, А. Н. Петрунько, А. С. Кузьменко и др. // *Металлургия и химия титана : труды института титана*. – Запорожье, 1978. – С. 47-54.
  13. Сандлер, Р. А. Исследование магнито-термического процесса получения титана в аппаратах с перемешиванием [Текст] / Р. А. Сандлер, А. Н. Петрунько, Г. П. Снисарь // *Химия и технология титана : труды института титана*. – Запорожье, 1982. – С. 47-54.
  14. Исследование макрокинетики образования титана из гранул магния в перемешиваемом хлоридном расплаве [Текст] / Г. П. Снисарь, С. В. Пацелий, О. А. Константинова и др. // *Совершенствование технологии производства титана : труды института титана*. – Запорожье, 1990. – С. 76-81.
  15. Непрерывный магнито-термический способ получения титана [Текст] : пат. 2163936. Рос. Федерация: МПК С 22 В 34/12, С 22 В 5/04. Заявитель и патентообладатель *Евдокимов В. И.* – № 99110539/02 ; заявл. 13.08.2000 ; опубл. 10.03.2001.
  16. *Евдокимов, В. И.* Непрерывный магнито-термический способ получения титана [Текст] / В. И. Евдокимов, В. А. Кренев // *Цветные металлы*. – 2002. – № 9. – С. 69-72.
  17. Improvements in or relating to the production of pure titanium [Text] : pat. 711733 (A) GB. МПК С 22 В 34/12 / *Levy J. P., Pickard D. H., Pickard L.* – № GB 19510006814 19510321. – Publ. 07.07.1954.
  18. Improvements in relating to the extraction of titanium from its halides [Text] : pat. 717930 (A) GB. МПК С 22 В 1/08, С 22 В 1/10, С 22 В 34/12 / *Paterson Q. J.* (Imperial Chemical Industries Limited). – GB 19510025566 19511101. – Publ. 11.03.1954.
  19. Production of refractory metals [Text] : pat. US 2773759 (A). МПК С 22 В 34/12, С 22 В 34/14 / *Hood Ralph S* (Monsanto Chemical). – US 19520272378 19520219. – Publ. 12.11.1956.

Стаття надійшла до редакції 05.04.2014 р.  
Рецензент, проф. Г. О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>