

ЗАПОРІЗЬКА ДЕРЖАВНА
ІНЖЕНЕРНА АКАДЕМІЯ

На правах рукопису

СИНЕНКО ОЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ

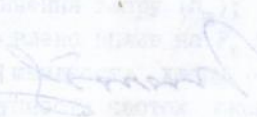
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ВИСОКОПРОДУКТИВНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ОДЕРЖАННЯ ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ

Спеціальність 05.16.03 – металургія кольорових
та рідких металів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобування наукового ступеня
кандидата технічних наук



Запоріжжя.1995 р.

71B 33.000
Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Державному науково - дослідному та проектному інституті титану.

Науковий керівник: д.х.н., професор
Галицький Микола Володимирович

Офіційні опоненти: д.т.н., с.н.с.
Михайлін Вадим Миколайович

к.т.н., с.н.с.
Свядоц Ігор Юр'євич

Провідне підприємство - Запорізький титано-магнієвий комбінат

Захист дисертації відбудеться 28 грудня 1995 р. у 12 год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.08.03.01 при Запорізькій Державній інженерній академії за адресою: 330006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ЗДІА.

Автореферат розісланий "28" 11 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради  Колобов Г.О.

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00779453 (Z)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Металевий титан з унікальними механічними та антикорозійними властивостями є перспективним конструкційним матеріалом. Значна поширеність (4-е місце серед металів) рудних родовищ надає можливість здобувати його у кількостях, прирівнених до обсягу виробництва нержавіючих сталей. Однак, поки складна технологія виробництва титану, яка потребує багато енергії, не дозволяє налагодити його масовий випуск. Головний напрямок вирішення цієї проблеми – інтенсифікація технологічних процесів із значним зменшенням витрат.

Однією з найскладніших стадій металургії титану є виготовлення чотирихлористого титану ($TiCl_4$), початкового продукту для отримання якісного металевого титану. $TiCl_4$ також потрібен у великих кількостях для виробництва пігментного діоксиду титану хлорним методом.

Ціль роботи. Ціллю роботи є розробка високопродуктивної технології виробництва тетрахлориду титану з оксидної сировини, а також методів кількісної оцінки різних способів хлорування.

Наукова новизна. В дисертаційній роботі вперше:

– розроблено інтенсивну технологію хлорування оксидних матеріалів, які містять в собі титан, та обладнання для її реалізації;

– розроблено метод кількісної оцінки процесу хлорування брикетованої (окомкованої) оксидної шихти з використанням у якості критерію оцінки мінімальної геометричної поверхні повного поглинення Cl_2 шихтою (F_{III}) та її відношення до поперечного перерізу реактору (φ) з контролем по мінімальній висоті слою повного поглинення хлору (h_{III});

– встановлено вплив на F_{III} температури процесу хлорування (T), лінійної швидкості хлору (ω_{Cl_2}), розміру хлоруючих шматків шихти (d), крупності часток оксиду та відновлювача, розведення хлоруючого агенту, складу початкової речовини, яка містить в собі титан;

- виконано технологічні випробування титанзістовних матеріалів ряду нових родовищ та розроблено метод розрахунку очікуваних технологічних показників у залежності від складу початкової сировини;

- розроблено математичну модель процесу хлорування оксидів титану у псевдоорідненому шарі, дозволяючу розраховувати відносну проїдуктивність процесу (q_p);

- показано можливість хлорування з великими відносними продуктивностями рутилу, ільменіту, циркону, глинозему; визначено технологічні параметри для інтенсифікації процесу хлорування циркону.

Особливий вклад дисертанта. Досліджено технологічні властивості гранульованої титанзістовної шихти у її порівнянні з брикетованою у процесах її сушки, прокалки та хлорування. Сформульовано та експериментально перевірено метод порівняння макрокінетиці різних способів хлорування. Виконано розрахунки "максимальної відносної продуктивності" процесів хлорування гранульованої та порошкоподібної шихти. Розроблено технологію одержання $TiCl_4$ з використанням гранульованої шихти.

Практична цінність. Розроблено спосіб швидкісного хлорування штучних титанатів (шлаків), штучного та природного рутилів, циркону, глинозему, дозволяючий інтенсифікувати процес одержання $TiCl_4$ та інших хлоридів. Результати роботи можна використовувати при проектуванні металургічних та хімічних підприємств, виготовляючих $TiCl_4$ та хлориди інших металів.

Реалізація роботи. Результати досліджень використані при інтенсифікації промислового способу хлорування гранульованої шихти у шахтних хлораторах ЗТМК. У підсумку інтенсифікації процесу відносна продуктивність шахтних хлораторів збільшилась до 30 т/м³доб проти 8 т/м³доб, а витягнення Ti збільшилось на 1.6 %. Від втілення результатів роботи одержано економічний ефект \approx 270 тис.крб./рік (за цінами 1984р.).

Розроблено конструкцію високошвидкісного шахтного хлоратору продуктивністю \approx 120 т $TiCl_4$ на добу при ω_{Cl_2} у зоні ре-

акції до 0.8 м/с, призначеного для хлорування окомкованої шихти.

Апробація роботи. Робота та окремі її етапи докладались на науково-технічних радах Всесоюзного науково-дослідного та проектного інституту титану у 1971-1995 рр. Основні результати роботи було докладано на I-й та II-й Всесоюзних конференціях "Биробництво титану та його застосування у народному господарстві" (Запоріжжя, 1972 та 1976 рр.), на Всесоюзній конференції по металургії титану (Москва, 1979р.), на III-й науково-технічній конференції НВО "Союзкольторметавтоматика" (Запоріжжя, 1980р.), на науково-технічній конференції, присвяченій 50-річчю СКДМІ (Орджонікідзе, 1981 р.), на II-й науково-технічній конференції по хлорній металургії (Москва, 1989 р.), Всесоюзній науково-технічній раді "Проблеми комплексного освоєння Ярегського нафтотитанового родовища" (Сиктивкар, 1991 р.).

Метод лабораторного технологічного випробування матеріалів, які містять у собі титан, було експоновано на ВДНГ (м. Москва) та удостоєний Бронзової нагороди.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 9 робіт.

Обсяг роботи та структура. Робота складається із вступу, 6 частин, висновку та додатків, викладена на 128 сторінках машинодрукованого тексту та включає 44 рисунки і 41 таблицю. Список літератури має 162 найменування.

II. ЗМІСТ РОБОТИ

Огляд питання по хлоруванню брикетованих оксидних матеріалів, які містять у собі титан, у шахтному хлораторі та порошкоподібної шихти у розплаві хлористих солей та псевдоорідненому шарі дозволило поставити завдання дослідженням для підвищення техніко-економічних показників процесу отримання титла.

Розробка технології стримання оксидів.

Хлорування оксидних титанових матеріалів - процес гетеро-

тінний та відбувається з достатньою швидкістю тільки в присутності відновлювача (нафтового або пекового коксу). З метою підвищення контакту між реагуючими фазами роздріблені титановий компонент та відновлювач брикетують або гранулюють (підготовлена шихта), використовуючи у якості зв'язуючого кам'яно-вугільний пек, сульфідно-спиртову барду (ССБ), висушують та прокалюють для позбавлення водороду.

В лабораторних та промислових умовах були визначені оптимальні режими виробництва окатишів, котрі готували в металевому барабані, подаючи в нього через розпилювач ССБ щільністю 1.17 г/см^3 на попередньо роздріблені до крупності -0.1 мм та змішані у ваговому співвідношенні 5:2 титановий шлак та відновлювач. Перед прокалкою окатиші висушували для уміцнення та виведення H_2 та H_2O . Прокалкою окатишів у інтервалі температур $470\text{--}1100 \text{ К}$ встановлено, що процес супроводжується виділенням з окатишів H_2 , CO , CO_2 , смол та H_2O . Починаючи з 660 К вихід газів та доля H_2 у них підвищується пропорційно температурі. Об'єм виділившихся газів практично не залежить від швидкості підігріву та при температурі 1100 К був для брикетів $62\text{--}69 \text{ м}^3/\text{т}$, а для окатишів $\sim 106 \text{ м}^3/\text{т}$.

Дослідження процесу хлорування у шхті шихти.

Хлорування підготовленої шихти у шахтних хлораторах (рис. 1) відбувається по порівнянню:

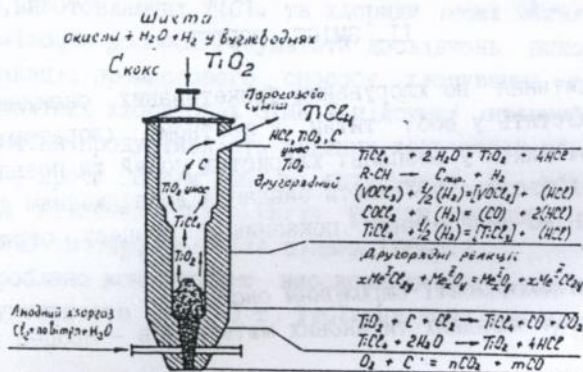


Рис. 1. Промисловий шахтний хлоратор

Для рішення поставленої проблеми як об'єкт досліджень було прийнято шар шихти, як найбільш точно моделюючий умови процесу у промисловому хлораторі. Хлорування проводилося стандартним випаренням хлором з балонів. Отримання надійних кількісних даних забезпечувалося розробленими точними методами вимірювання видатку Cl_2 та його змісту у відходячих газах хлоратору.

Дослідження у інтервалі температур 323–1223 К, швидкостей ω_{Cl_2} від 0.4 до 3.7 см/с та висотах шару 5–40 см на брикетах масою ~ 21 г. показали, що процес хлорування на початку експерименту відбувається з постійною швидкістю, пропорційною ω_{Cl_2} , а потім швидкість хлорування зменшується та співвідношення $CO:CO_2$ змінюється. З підвищенням початкової висоти шару "проскок" Cl_2 природно зменшується (Рис.2).

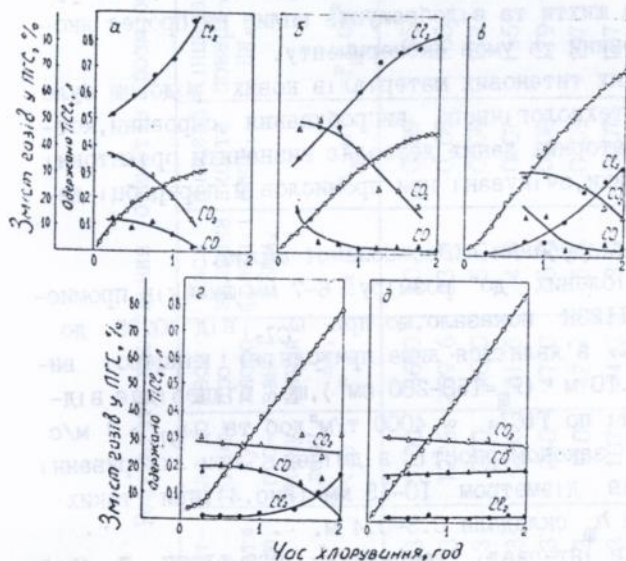


Рис.2. Розвиток процесу хлорування у шарі висотою 5, 10, 20 та 40 см при $\omega_{Cl_2} = 1.3$ см/с

У початковий період зона реакції у шарі розтягується, що відповідає збільшенню поверхні реакуючої шихти (F) до досягнення єю постійного значення (F_{III}), котрому відповідає повне хлорування нижнього ряду брикетів у шарі (Рис.3). Значення величини F_{III} визначається у момент появи "проскоку" Cl_2 за умовами повного хлорування нижнього ряду брикетів. Висоту

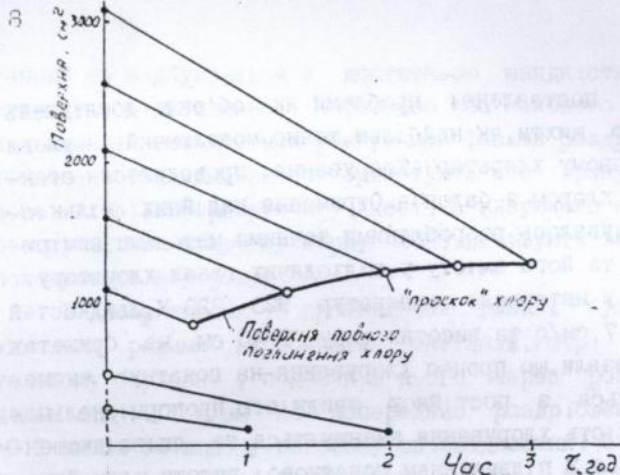


Рис. 3. Змінення площі зовнішньої поверхні шихти (F) від часу хлорування (τ)

шару, відповідаючи F_{III} , позначили висотою шару повного поглиблення Cl_2 шихтою (h_{III}). Ці величини є кількісною мірою процесу хлорування підготовленої шихти та відображують вплив на процес якостей хлоруючої сировини та умов експерименту.

На ряду оксидних титанових матеріалів нових родовищ було розроблено метод технологічного випробування сировини, котрий на основі лабораторних даних дозволяє визначити орієнтовні технологічні показники, очікувані при промисловій переробці даного виду сировини.

Макрокінетика хлорування підготовленої шихти.

Хлорування дріблених до розміру 6-7 мм шматків промислових брикетів при 1123K показало, що при ω_{Cl_2} від 0.05 до 1.0 м/с "проскок" Cl_2 з'являється лише при одній кінцевій висоті шару $h_{III} = 0.06 - 0.10$ м ($F_{III} = 150 - 200 \text{ см}^2$), що відповідає відносно продуктивності по $\text{TiCl}_4 \sim 4000 \text{ т/м}^3 \text{ доб}$ та $\omega_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ м/с}$ (Табл. I). Аналогічні закономірності відмічені при хлоруванні промислових окатишів діаметром 10-15 мм (Рис. 4); при таких самих ω_{Cl_2} величина h_{III} складала 0.3-0.4 м.

Встановлено, що в інтервалі температур 923-1123K F_{III} (h_{III}) не змінюється. Треба відмітити, що зниження температури від 1123K до 823K приводе до зростання загублення Ti з непрохлоро-

Таблиця 1

Результати хлорувания брикетів розміром $d = 5-7$ мм

Лінійна швидкість хлору, ω_{Cl_2} , м/с	Маса завантажки, m , г	Початкова висота слою, $h_{ш}$, м	Час до початку проскоку хлору, τ , с	Маса прохлорованої шихти, ΔM , г	Маса залишка фракції < -2 мм, m_z , г	Кінцева висота слою, $h_{ш}$, м	Кінцева поверхня, $F_{ш}$, cm^2	Вихід непрохлорованого залишку, %	Відносна об'ємна продуктивність, $T/m^3 \text{ доб}$		Відношення $F_{ш}$ до площі поперечного перерізу реактору, φ , m^2/m^2
									q	q'	
0.05	61	0.3	5700	56.0	10.5	0.09	95	18.30	117	54	54
0.50	225	1.3	1226	209.6	23.9	0.08	165	11.42	1901	1002	94
0.50	55	0.3	270	46.0	5.0	0.08	172	10.86	1901	1534	97
0.50	69	0.3	260	51.5	4.9	0.07	155	9.51	2028	1904	88
0.50	69	0.3	240	47.0	6.0	0.08	179	12.76	1901	1764	101
0.75	67	0.3	110	42.4	5.6	0.09	197	13.20	2535	2927	106
0.75	59	0.3	107	44.3	3.9	0.07	137	8.80	3260	4229	78
1.00	62	0.3	87	44.1	5.1	0.09	183	11.56	3381	3930	104
1.00	63	0.3	90	48.7	4.8	0.08	151	9.86	3804	4875	86

ваним залишком з 1.42 до 27.91% ; при цьому h_{III} зростає приблизно на 30 %. Різні способи підготовки шихти (брикетування та гранулювання) на повноту усвоєння хлору шихтою значно не впливають.

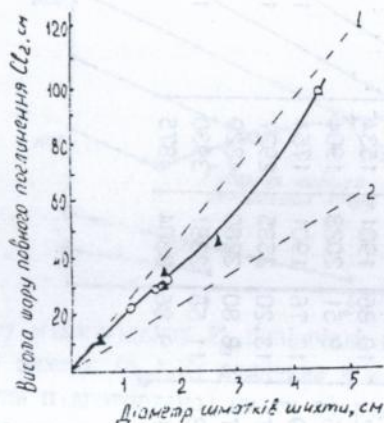


Рис.4. Відносна продуктивність при хлорванні окатишів

Відносну об'ємну продуктивність q_V розраховували за формулами:

$$q_V = \frac{\omega_{Cl_2} \rho_{Cl_2}}{\eta h_{III}} \quad (2) \quad \text{та} \quad q'_V = \frac{\Delta M C_{TiO_2} M_{TiCl_4}}{M_{TiO_2} V_{III} \tau} \quad (3)$$

де ω_{Cl_2} - лінійна швидкість хлору;

ρ_{Cl_2} - щільність хлору;

η - перевідний коефіцієнт хлору на I т $TiCl_4$;

h_{III} - висота шару повного поглинення хлору шихтою;

ΔM - змінення маси шихти у реакторі;

τ - час експерименту;

C_{TiO_2} - концентрація TiO_2 у шихті;

M_{TiO_2}, M_{TiCl_4} - відповідно молекулярна вага речовин.

При $\omega_{Cl_2} > 0.7$ м/с спостерігався винос шихти з реактору. Початок виносу відповідає розрахованому значенню першої критичної швидкості псевдооріднення для окатишів діаметром 10-12 мм, при котрому відбувається їх підвишене зтирання. Розраховану ви-

соту шару шихти, забезпечуючу повне поглинення хлору, отримали за допомогою вирішення порівнянь (2) та (3) відносно ($h_{ш}$):

$$h_{ш} = \frac{\omega_{Cl_2} \rho_{Cl_2} d M_{TiCl_4} C_{Cl_2}}{6\eta \delta \rho_{ш} (1-\varepsilon) M_{TiO_2} C_{TiO_2}} \quad [м] \quad (4)$$

де d - розмір окатишів, м;

δ - товщина шару, прореагувавшего у одиницю часу, м;

$\rho_{ш}$ - щільність шихти, кг/м³;

ε - порозність шару,

або з врахуванням $\delta = \xi(\omega_{Cl_2})$:

$$h_{ш} = \frac{\rho_{Cl_2} d M_{TiO_2}}{6\eta \xi(1-\varepsilon) M_{TiCl_4} C_{TiO_2}} \quad [м] \quad (5)$$

Повному поглиненню хлору відповідало відношення геометричної поверхні шихти до перерізу реактору (φ) у межах 60-90.

Величина (φ) безрозмірна та дорівнює:

$$\varphi = \frac{F}{f} = \frac{h_{ш} \pi}{d} \quad (6), \quad \text{звідки} \quad h_{ш} = \frac{\varphi d}{\pi} \quad (7),$$

де F - зовнішня поверхня гранул шихти ($F = \pi d n$, де n - кількість гранул);

f - переріз реактору.

Для найвільнішої упаковки число рядів:

$$n_p = \frac{h_{ш}}{d} = \frac{\varphi}{\pi} \quad (\text{при } \varphi = 60 \dots 90; n_p = 19 \dots 29). \quad (8)$$

У загальному вигляді:

$$n_p = \frac{K_2}{K_1} * \frac{\varphi}{\pi} = K \varphi \quad (9); \quad \text{при } K = \frac{K_2}{K_1 \pi} \quad (10)$$

де K_1 - коефіцієнт, враховуючий змінення щільності упаковки;

K_2 - коефіцієнт, враховуючий змінення розміру окатишів.

При найщільнішій упаковці $h_{ш} = 12,5 d$. Упаковка реально-го шару (рис.5) ближче до найвільнішої. При хлоруванні гранульованої шихти q_p є функцією ω_{Cl_2} и d :

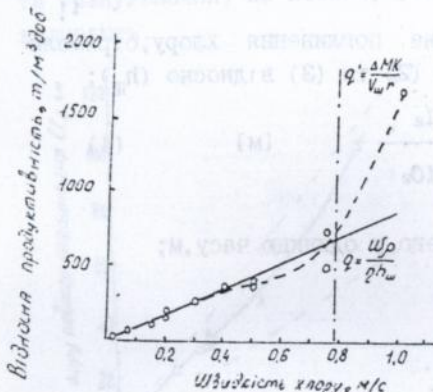


Рис.5. Залежність η_{III} від діаметру шматків шихти d

- 1-найвільніша упаковка;
- 2-найщільніша упаковка;
- 3-окатиші;
- 4-шматки брикетів;
- 5-промислові брикети.

$$q_{II} = \frac{(15.2 - 11.9) \omega_{Cl_2}}{\eta d} \quad [т/м^3 \text{ доб}] \quad (11)$$

Дослідження хлорування хлороповітряною сумішшю окатишів, змістом 62 % TiO_2 та 26 % C (промислова шихта), показали, що отримані закономірності для чистого Cl_2 дійсні також при концентрації Cl_2 більш ніж 50 %.

Дані, отримані при хлоруванні титанових шлаків, були перевірені та підтверджені на інших оксидних матеріалах: ільменитовому концентраті (64 % TiO_2), рутилі (95 % TiO_2), титановому пігменті (TiO_2), цирконі ВГМК (96 % $ZrSiO_4$) та глиноземі (99 % Al_2O_3). Результати досліджень наведені у табл.2.

Визначення максимальної відносної продуктивності процесів хлорування. Для кількісної оцінки процесу хлорування у псевдоорідненому шарі було запропоновано гіпотезу, згідно з якою процес хлорування оксидів у присутності вуглецю відбувається, головним чином, у момент зіткнення часток або при їх наближенні на відстань, подібну до довжини вільного пробігу радикалів ($Cl\cdot$; $O\cdot$; $COCl\cdot$; $TiOCl\cdot$; $CO\cdot$ та ін.). Для математичної перевірки цієї гіпотези було використано ЕОМ ЕС-1022. На підставі отриманих експериментальних даних було визначено довжину вільного

Таблиця 2

Результати хлорування окатишів

Хлору- емий матеріал	Ліній- на швид- кість хлору, ω_{Cl_2} , м/с	Заван- таж- ка, ш, г	Почат- кова висота шару, h, м	Трива- лість експе- римен- ту, τ , с	Про- хлоро- вано шихти, Δm , г	Вихід фрак- ції $-2mm$, %	Кінце- ва висота шару, $h_{ш}$, см	Кінце- ва по- верх- ня, F, см ²	Продук- тивність по $TiCl_4$, Q_U , т/м ³ доб	Відно- шення F до пере- різу ре- актору, φ , м ² /м ²	Темпе- рату- ра, T, К	Продук- тивність по Cl_2 , Q_U , т/м ³ доб
Шлак	0.50	117.0	0.58	282	52.0	7.60	34.0	158.4	447.48	89.4	1073	702.73
Рутил	0.50	93.0	0.55	235	50.0	10.70	26.0	136.9	585.17	77.4	1073	526.65
	0.50	94.0	0.59	240	43.0	15.80	31.0	154.8	490.79	87.3	1073	441.71
Ільменит	0.50	82.0	0.60	240	35.0	25.70	31.0	160.4	490.79	93.2	1073	441.71
Титано- бий пиг- мент	0.50	87.0	0.60	151	21.0	14.30	50.0	249.5	304.29	141.3	1073	173.86
	0.50	86.0	0.60	177	25.0	16.00	48.0	215.3	316.97	122.2	1073	285.27
Глинозем	0.10	125.4	0.57	930	89.5	25.69	21.0	379.8	-	120.9	1373	130.40
	0.10	124.0	0.57	800	90.0	54.40	23.0	327.8	-	104.4	1373	119.00
Циркон	0.02	241.4	0.62	7200	118.9	36.16	35.0	584.9	-	186.3	1373	19.60
	0.05	187.5	0.50	1260	72.0	13.19	47.0	799.1	-	254.5	1373	29.10
	0.10	185.3	0.50	650	30.3	8.25	48.5	870.7	-	277.3	1373	56.50
	0.20	228.8	0.60	300	36.8	5.43	59.0	999.2	-	318.2	1373	92.80

пробігу радикалів $-l$, котра дорівнювала ≈ 9 мкм. Коефіцієнт поглинання хлору псевдоорідним шаром (α) та h_{III} знаходяться з виразів:

$$\alpha = -\frac{1}{h_{III}} \ln C_{Cl_2} \quad (12) \quad h_{III} = -\frac{1}{\alpha} \ln \Delta C_{Cl_2} \quad (13)$$

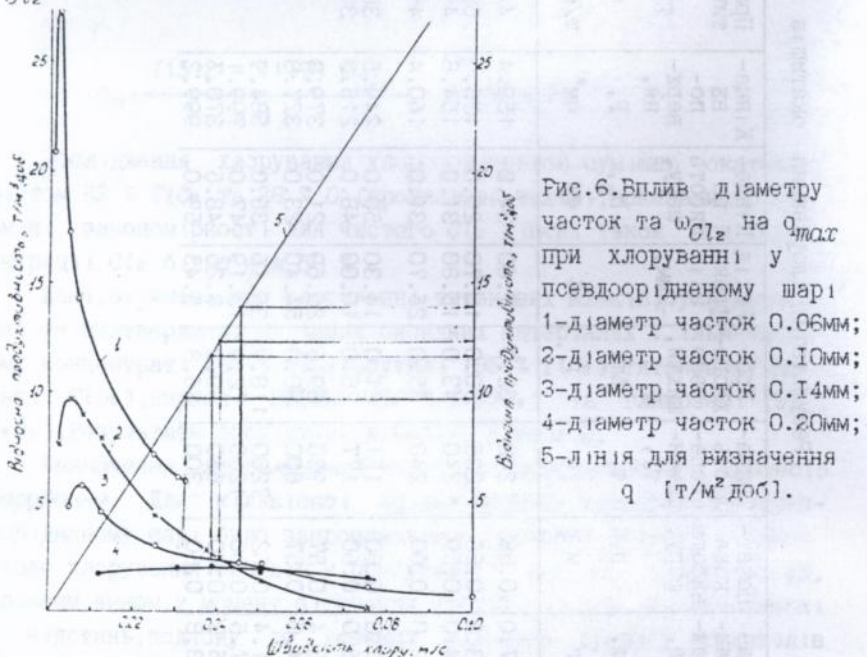
де C_{Cl_2} - концентрація Cl_2 на виході з шару;

ΔC_{Cl_2} - припустима величина "проскоку" Cl_2 .

Для псевдоорідненого шару q дорівнює:

$$q_U = 304.32 \frac{\omega_{Cl_2}}{h_{III}} \quad [т/м^2 \text{ доб}] \quad (14)$$

Залежність q_U та q на одиницю перерізу реактору (q_B) від ω_{Cl_2} наведено на Рис.6.



Для забезпечення високого (>90 %) здобування Ti на рис.7 доведено, що розмір початкових часток оксиду має бути не менш 0.15 мм, а ω_{Cl_2} не більш 0.03-0.04 м/с.

Статичний шар окатишів при підвищенні ω_{Cl_2} надходить у псевдооріднений, що інтенсифікує викидання з шару дрібних

фракції шихти, та відповідно зменшує вихід TiO_2 підсумку, це й визначає q_{TiO_2} процесу (Рис.8).

При хлорванні у розплаві та псевдоорідненому шарі q_{TiO_2} мають практично близькі значення, що засвідчує про ідентичність взаємодії часток оксиду та відновлювача у цих процесах; це підтверджується рядом техніко-економічних показників (табл.3).

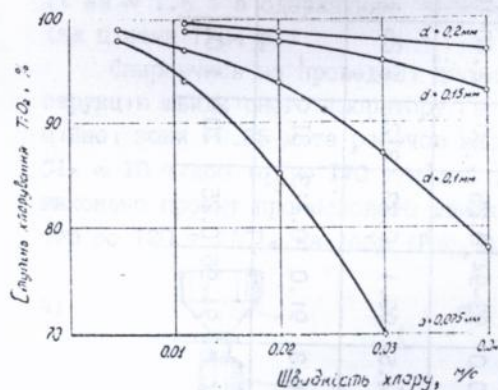


Рис.7. Вплив ω_{Cl_2} на ступінь хлорування TiO_2 у псевдоорідненому шарі.

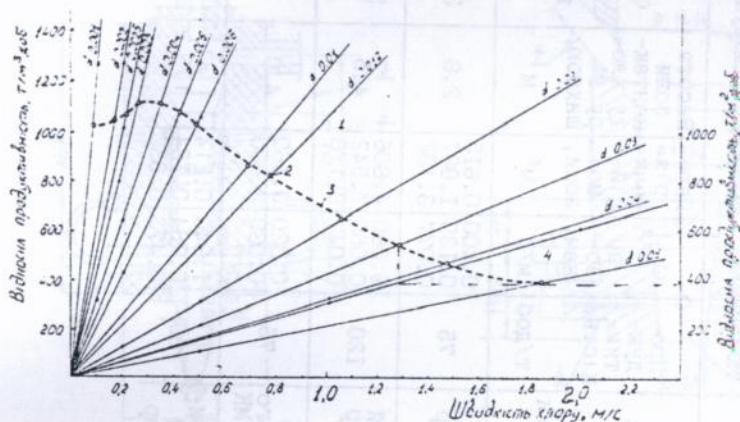


Рис.8. Відносна продуктивність шару гранульованої шихти
 1—лінія змінення відносно продуктивності q_v від ω_{Cl_2} ;
 2—крапки початку псевдооріднення для окатишів різного діаметру;
 3—максимальна q_v для даної ω_{Cl_2} ;
 4—лінія для визначення відносно продуктивності з одиниць перерізу реактору.

Таблиця 3

Показники процесу хлорування

Спосіб хлорування	Апарат, місце установки	Продуктивність, т/доб	ω_{Cl_2} по зонам, м/с	Переріз реакційної зони, м ²	Висота зони контакту хлору з шихтою, м	Q_V , т/м ³ доб	Витягнення титану у хлорид, %	Вихід відходів, т/т $TiCl_4$	Маса хлоратору, т	Витрата вогнетривів, кг/т $TiCl_4$	Висота апарату, м	Площа, займаєма апаратом, м ²
Хлорування брикетованої шихти	Шахтний хлоратор ЗТМК	75	0.400 0.130 0.077	0.615 1.887 3.182	2.8	30.0	93-94	0.25	50	2.40	10.3	7.0
Хлорування у розплаві солей	Солевий хлоратор БТМК	120	0.080 0.050 0.047	4.806 7.542 8.170	4.5	4.5	95.4	0.33	312	4.26	11.4	20.0
Хлорування у псевдоорідненому шарі	Хлоратор "киплячого шару" ЗТМК	75	0.320 0.039	0.460 3.800	4.0	5.3	91.0	0.213	81	-	12.6	10.0
Хлорування у високошвидкісному хлораторі (очікуване)	Високошвидкісний хлоратор	120	1.840 0.784 0.473	0.214 0.784 0.832	1.5	150.0	94-96	0.25	20	1.00	5.3	6.0

Промислова перевірка. Результати лабораторних досліджень по хлоруванню гранульованої шихти випробувані на шахтних хлораторах ЗТМК. Для підвищення ϕCl_2 діаметр реакційної зони промислового хлоратору було зменшено з 2.0 до 1.5 м, що дозволило підвищити відносну продуктивність у 1.76 рази та витягнення Tl на $\approx 1.6\%$ з одержанням економічного ефекту ≈ 135 тис.крб. (за цінами 1984 р.).

Спиранийсь на проведені дослідження, було розроблено конструкцію швидкісного хлоратору з внутрішнім діаметром реакційної зони 0.25 м та робочою висотою 1.2 м, продуктивністю по $Cl_2 \approx 10$ т/доб ($q_v \approx 170$ т/м³доб). Розроблено конструкцію та виконано проєкт промислового швидкісного хлоратору продуктивністю до 120 т $TlCl_4$ на добу (Рис.9).

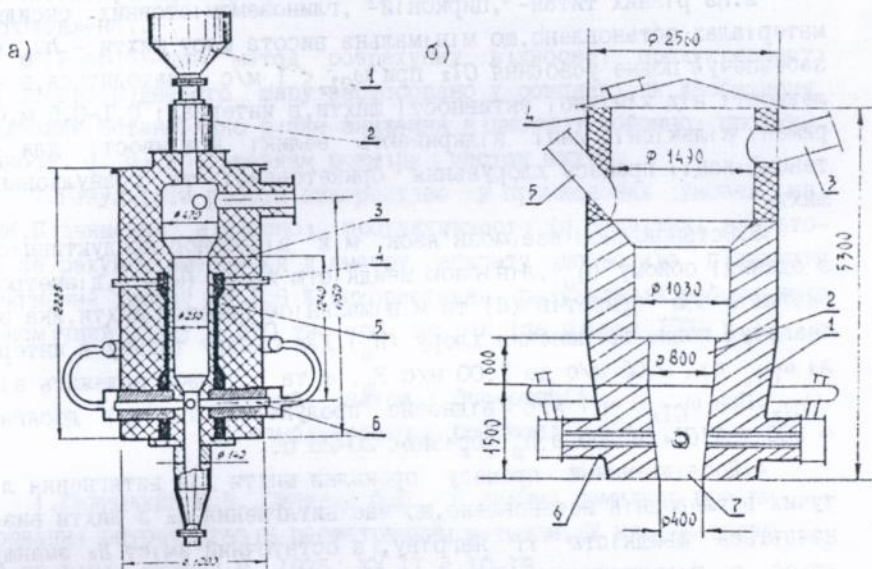


Рис.9. Швидкісний хлоратор

а) Хлоратор продуктивністю до 10 т/доб по Cl_2 з підігріваною зоною:
1-бункер; 2-живильник; 3-корпус; 4-токоподвод; 5-нагрівач; 6-фурма.

б) Хлоратор продуктивністю до 120 т/доб по $TlCl_4$:
1-корпус; 2-реакційна зона; 3-вихід газової суміші; 4-лік; 5-загрузка шихти; 6-фурма; 7-вигрузка залишку.

1. Розроблений та використаний у дослідженнях новий метод вивчення процесу хлорування оксидних матеріалів дозволив уперше отримати нові дані о макрокінетиці гетерогенного процесу хлорування оксидів газоподібним хлором у присутності відновлювача. У даному методі використовуються наступні основні параметри: геометрична поверхня шихти - F_{III} , відносна поверхня шихти на одиницю перерізу реактору - ϕ , та відповідна висота шару шихти - h_{III} , забезпечуюча повне поглинення Cl_2 при заданих умовах експерименту.

2. На різних титан-, цирконій-, глиноземістовних оксидних матеріалах встановлено, що мінімальна висота шару шихти - h_{III} , яка забезпечує повне усвоєння Cl_2 при $\omega_{Cl_2} < 1$ м/с, знаходиться, в залежності від хімічної активності шихти, в інтервалі 0.1-0.5 м. Отримані кількісні дані відкривають великі можливості для інтенсифікації процесу хлорування брикетованої та гранульованої шихти.

3. Встановлено взаємозв'язок між відносною продуктивністю з одиниці об'єму (q_{Cl_2}), лінійною швидкістю хлору (ω_{Cl_2}), діаметром окатишів або брикетів (d) та мінімальною висотою шихти, яка забезпечує повне поглинення хлору (h_{III}). Для оксиду титану в інтервалі ω_{Cl_2} від 0.05 м/с до 1.00 м/с F_{III} , ϕ та h_{III} слабо залежать від ω_{Cl_2} . При $\omega_{Cl_2} \approx 1$ м/с відносна продуктивність (q_{Cl_2}) досягає ≈ 900 т $TiCl_4$ /м³доб, а h_{III} дорівнює 20-25 д.

4. Дослідженнями процесу прокалки шихти для витягнення літучих вуглеводнів встановлено, що час витягнення H_2 з шихти визначається швидкістю її нагріву, а остаточний зміст H_2 зменшується з підвищенням кінцевої температури. Гази, витягнені при прокалці, складаються, головним чином, з H_2 , CH_4 , також містять у собі CO , CO_2 та ін.; їх кількість визначається кінцевою температурою прокалки та дорівнює $\approx 50-120$ м³/т. Для отримання гранульованої шихти необхідної міцності окатиші повинні бути висушені при температурі 370-470 К при швидкості нагріву 2-3 град/хв та

загальної тривалості процесу 3-4 год.

5. Создано математичну модель процесу хлорування титанзістовних матеріалів у псевдоорідненому шарі, враховуючу кількість актів взаємодії та віддалення між частками TiO_2 та Cl_2 (менш 9 мкм), при якому відбувається їх хімічна взаємодія. Встановлено, що при середньому розмірі часток шихти $\infty 0.1$ мм максимальна продуктивність q_p буде дорівнювати менш 13 т/м³доб по $TiCl_4$, що значно менше, ніж при хлоруванні гранул або брикетів, виготовлених з цієї шихти. Відносна продуктивність збільшується пропорційно σ_{Cl_2} та обернено пропорційно початковому розміру часток, а витягнення – навпаки, що засвідчує о менших можливостях інтенсифікації процесу хлорування порошкоподібної шихти, ніж підготовленої.

6. Розроблений метод розрахунку відносної продуктивності для псевдоорідненого шару застосовано у розплаві, як двофазному орідненню. Встановлено різке зниження відносної об'ємної продуктивності q_p зі збільшенням розміру часток шихти.

7. Результати роботи використано у промислових умовах на ЗТМК. Підвищення відносної продуктивності (q_p) шахтних хлораторів за рахунок зменшення діаметру апарату дозволило підвищити витягнення титану на 1.6 %. Використання результатів роботи дало економічний ефект $\infty 270$ тис. крб. на рік (за цінами 1984 р.).

*Основний зміст дисертації
опубліковано у роботах:*

1. Галицький М. В., Синенко О. П. О деяких помилках при вимірюванні витрат газів реометричним методом. / У кн.: Металургія та хімія титану. М., 1975, № II, с. 10-19.

2. Синенко О. П., Галицький Н. В. О витягненні водню з титанзістовної шихти, надходячої на хлорування. / У кн.: Виробництво титану та його використання у народному господарстві. Запоріжжя, 1976, с. 6-14.

3. А. с. 763276. Спосіб отримання чотирихлористого титану.

/ Галицький Н.В., Хлопков Л.П., Дробот Д.В., Рогаткін О.О., Локтев В.В., Волошин Л.Т., Францевіч О.М., Фінкельштейн Б.О., Печенкін В.П., Гуцін Ю.О., Синенко О.П. Заявл. 26.12.77, № 2565926/23-26; опубл. 15.09.80 у Б.І. 1980, № 34 кл. С01 С 23/2.

4. Галицький Н.В., Синенко О.П., Печенкін В.П. Дослідження механічної стійкості матеріалів, надходячих до шахтного хлоратору. / У кн. *Металургія та хімія титану*. Запоріжжя, 1979, с. 21-28.

5. Галицький Н.В., Синенко О.П. Дослідження швидкості хлорування окатишів. / У кн. *Металургія та хімія титану*. Запоріжжя, 1981, с. 38-43.

6. Галицький Н.В., Дмитрись Ю.М., Синенко О.П. Шляхи інтенсифікації процесів виробництва чотиріхлористого титану. / *Кольорові метали*, 1981, № 12, с. 42-43.

7. Дослідження процесу хлорування у шахтному хлораторі. / Галицький Н.В., Цветков В.І., Синенко О.П., Кузіна Л.К. / У кн. *Хімічна технологія титану*. Запоріжжя, 1985, с. 54-58.

8. Синенко О.П., Галицький Н.В., Старшенко В.І. Порівняльні характеристики різних засобів хлорування титанзістовних матеріалів. / У кн. *Інтенсифікація процесів та підвищення якості продукції у виробництві титану*. Запоріжжя, 1986, с. 47-56.

9. Синенко О.П., Галицький Н.В. О максимально можливій відносній продуктивності хлорування оксидних титанзістовних матеріалів. / *Тезиси доп. III Всерадянської ради по хлорній металургії рідких елементів та титану*. -М., Гіредмет, 1989, с. 12-14.

Sinenko A.P. Investigation about high-productivitive technology of receiving titanium chloride.

Master's thesis for a Candidate of Science on speciality 05.16.03 - metallurgy of nonferrous and rare metals. Zaporozhye State Engineering Academy. Zaporozhye, 1995.

It will be defended 8 scientific works and one author's certificate contained theoretical and experimental researches about

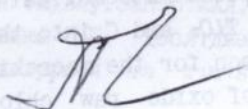
high-productivitive technology of receiving titanium chloride from oxide titanium-containing ores with the solid restorator. Using of that technology is possible to receiving of the zircon chloride and alumina. It was determined that productivity of the titanium-containing oxide chloridating can be rised, if using a granulated shicht for chloridating. It was amounted interaction of chlorination based parameters for the granulated shicht. It was composed mathematical model for powdering mixture chlorination from TiO_2 and C into the pseudoliquid layer. It was conducted comparison for the macrokinetical characteristics of a different ways of oxide raw chlorination. Results of the industrial adoption of the Master's thesis are carried out at Zaporozhye titanium-magnium enterprise.

Синенко С.П. Дослідження та розробка високопродуктивної технології одержання тетраклориду титану. Дисертація (рукопис) на здобування вченого ступеню кандидата технічних наук по спеціальності 05.16.03 – металургія рідких та кольорових металів. Запорізька Державна Інженерна академія. Запоріжжя. 1995.

Захищається 8 наукових робіт та одне авторське свідоцтво, котрі містять у собі результати досліджень, спрямованих на розробку високопродуктивної технології одержання тетраклориду титану з оксидних титанзістовних матеріалів у присутності твердого відновлювача. Використання технології можливо також для отримання хлоридів з циркону та глинозему. Встановлено, що продуктивність процесу хлорування оксидів титану може бути підвищеною, якщо використовувати для хлорування гранульовану шихту. Встановлено взаємозв'язок основних параметрів процесу хлорування гранульованої шихти. Збудовано математичну модель хлорування порошкоподібною сумішшю $TiO_2 + C$ у псевдоорідненому шарі. Проведено порівняння макрокінетичних характеристик різних способів хлорування оксидної сировини. Наводяться резуль-

тати промислового втілення матеріалів роботи на Запорізькому титано - магнієвому комбінаті.

Ключові слова: тетрахлорид титану, оксиди, хлорування, кінетика, математична модель.



СЕРИЯ ИЛИ ПИКА ОК СЕРИИ
ИЛИ ПО ИЛИ ПИКА ИЛИ
ИЛИ ОК ИЛИ ПО ИЛИ ИЛИ
ИЛИ ИЛИ ИЛИ ИЛИ ИЛИ
ИЛИ ИЛИ ИЛИ ИЛИ ИЛИ

AB 33.795
AB 33.795

ТІТАН ПРОМислового втілення матеріалу роботи на Запорізькому
титані - металургічному заводі.

Ключові слова: титанієва титанова оксидна карбуридизація, ліне-
тика, математична модель.

Підписано до друку 14.11.95
Формат паперу 60 x 84 1/16
Замовлення N 654 Тираж 30 прим.
Україна, Запоріжжя, пр. Леніна, 180
Інститут титану