

Производство четыреххлористого титана. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: *Металлургия*, 1987 — (Библиотечка молодого рабочего цветной металлургии). 128 с.

Во втором издании (первое в 1980 г.) книги изложены основы теории и практики производства четыреххлористого титана. Рассмотрены основные переделы технологической схемы — хлорирование и ректификация четыреххлористого титана, а также вспомогательные переделы — получение титанового шлака и подготовка шихты. Описаны конструкции аппаратов, приемы их обслуживания и методы устранения неполадок в работе. Рассмотрены основные экономические показатели производства четыреххлористого титана, вопросы автоматизации производства и охраны труда. Показаны пути совершенствования технологических процессов, повышающие эффективность производства и комплексность использования сырья.

Предназначена для подготовки и повышения квалификации рабочих на титановых предприятиях. Может быть полезна мастерам и учащимся профессионально-технических училищ. Ил. 44. Табл. 11. Библиогр. список: 22 назв.

Производственное издание

Мурат Казмухамедович Байбеков
Владимир Дмитриевич Попов
Иван Матвеевич Чепрасов

ПРОИЗВОДСТВО ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА

Редактор издательства В.П. Молокова
Художественный редактор А.А. Якубенко
Технический редактор О.Б. Марцова
Корректоры Н.И. Шефтель, В.С. Колганова

ИБ № 3079

Подписано в печать 09.03.87 Т—09401 Формат бумаги 60 X 90 1/16
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Усл. печ. л. 8,0 Усл. кр.-отт. 8,25
Уч.-изд. л. 9,27 Тираж 1900 экз. Заказ 845 Цена 45 к. Изд. № 1413

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ оператором С.Н. Ставничук

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обьденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли
109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40

2603000000 — 114
Б 41—87
040 (01) — 87

© Издательство "Металлургия", 1987

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение	6
Глава I. Переработка титаносодержащего сырья.	9
1. Характеристика исходного сырья и материалов	9
2. Получение титановых шлаков	12
3. Подготовка титаносодержащего сырья и восстановителя к процессу хлорирования	14
Глава II. Хлорирование титаносодержащего сырья. Конденсация и разделение хлоридов	19
1. Основные положения теории процесса хлорирования	19
2. Хлорирование в шахтных электропечах	22
3. Хлорирование в шахтных хлораторах непрерывного действия	25
4. Хлорирование в шахтных хлораторах кипящего слоя	27
5. Хлорирование в расплаве хлоридов щелочных металлов	29
6. Основные положения теории процесса конденсации	36
7. Раздельная конденсация продуктов хлорирования	39
8. Комбинированная конденсация продуктов хлорирования	41
9. Совместная конденсация продуктов хлорирования	43
10. "Солевая" система конденсации продуктов хлорирования	44
11. Системы конденсации с возвратом пульпы в расплавленные хлораторы	45
12. Принципы расчета основных размеров расплавленных хлораторов и аппаратов системы конденсации	48
Глава III. Обслуживание шахтных хлораторов непрерывного действия, солевых хлораторов и аппаратов системы конденсации.	49
1. Пуск и остановка шахтных хлораторов непрерывного действия, солевых хлораторов и аппаратов системы конденсации	49
2. Технологические показатели	52
3. Основные неисправности оборудования и способы их устранения	53
Глава IV. Очистка тетрахлорида титана	58
1. Примеси технического $TiCl_4$	58
2. Требования к качеству очищенного $TiCl_4$	63
3. Химическая очистка $TiCl_4$ от ванадия	64
4. Очистка $TiCl_4$ от твердых веществ	66
5. Основные теоретические положения ректификационной очистки $TiCl_4$	70
6. Конструкции ректификационных колонн и вспомогательного оборудования	80
Глава V. Обслуживание оборудования на переделе ректификационной очистки тетрахлорида титана	87
1. Технологические показатели ректификационных колонн	87
2. Обслуживание ректификационных установок	88
3. Основные неисправности оборудования и способы их устранения	90
Глава VI. Охрана труда в производстве тетрахлорида титана	92
1. Общие вопросы	92
2. Характеристика опасных, вредных веществ и защита от них	95
3. Основные правила безопасного ведения технологических процессов	98

Глава VII. Основные технико-экономические показатели производства . . .	100
1. Себестоимость продукции на основных переделах производства	100
2. Прибыль предприятия	102
3. Производительность труда и пути ее повышения	102
4. Роль ритмичности производства в повышении технико-экономических показателей предприятия	103
Глава VIII. Основные направления технического прогресса в производстве тетрахлорида титана	103
1. Внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий	103
2. Переработка отходов производства $TiCl_4$	106
3. Концентрирование и сжижение анодного хлоргаза	119
4. Пути совершенствования ректификационной очистки $TiCl_4$	121
5. Механизация и автоматизация производства	123
Приложение 1	126
Приложение 2	127
Библиографический список	131

ПРЕДИСЛОВИЕ

Титановая промышленность — одна из самых молодых отраслей народного хозяйства в нашей стране. Первый промышленный титан в Советском Союзе был получен в 1950 г. Производство его растет ускоренными темпами.

Четыреххлористый титан, или тетрахлорид титана, $TiCl_4$ — основное сырье для получения титановой губки. Его производство считается одним из самых важных на титано-магниевого предприятия. $TiCl_4$ используют также для получения пигментного диоксида титана хлорным методом и применяют в качестве катализатора при производстве некоторых полимеров (полиэтилен, полиизопрен и др.).

В основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года предусмотрено настойчиво добиваться рационального и экономного расходования всех видов ресурсов, снижения их потерь, ускоренно осуществлять переход к ресурсосберегающим и безотходным технологиям.

В Советском Союзе развитие производства тетрахлорида титана осуществляется по пути повышения его эффективности, комплексности использования сырья и защиты окружающей среды. Эти сложные и ответственные задачи могут быть выполнены при грамотном ведении технологических процессов, внедрении передового опыта и достижений науки и техники. В таких условиях большое значение приобретает проблема подготовки кадров, особенно рабочих и инженерно-технических работников среднего звена, являющихся непосредственными исполнителями и проводниками технической политики нашей партии.

Небольшой объем книги не позволил авторам подробно рассмотреть все участки производства $TiCl_4$, поэтому вспомогательные переделы (получение титанового шлака, подготовка шихты) описаны кратко. Основное внимание уделено процессу хлорирования в шахтных хлораторах непрерывного действия и в расплаве хлористых солей, ректификации $TiCl_4$ и переработке отходов производства, обеспечивающей повышение комплексности использования рудного сырья в защиту окружающей среды от загрязнений.

Во втором издании учтены замечания, полученные авторами после выхода в свет первого издания книги.

В связи с тем, что на промышленных предприятиях применяются приборы и аппараты и действуют инструкции, а также другие нормативные документы, в которых использованы единицы измерения в старых системах, для удобства усвоения материала в отдельных случаях наряду с единицами Международной системы (СИ) приведены внесистемные единицы величин.

Авторы приносят благодарность проф. докт. техн. наук Б.Г. Коршунову, сделавшему ряд ценных замечаний при рецензировании рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием новых отраслей промышленности возникла необходимость в таких редких металлах, как титан, ниобий, тантал, цирконий, ванадий, германий, кремний и др. В исходном сырье эти металлы, как правило, находятся в окисленной форме. Отсутствие удовлетворительных методов получения редких металлов непосредственно из их оксидов послужило причиной бурного развития хлорной металлургии. При вскрытии исходного сырья хлором образуются хлориды. Хлориды редких металлов являются активными соединениями, легко очищаемыми и превращаемыми в металлы, оксиды и другие вещества, имеющими самостоятельное значение.

Тетрахлорид титана ($TiCl_4$) — типичный продукт хлорной металлургии. Промышленное производство $TiCl_4$ в нашей стране было первым в хлорной металлургии редких металлов. Его освоение свидетельствовало о рождении хлорной металлургии как самостоятельной отрасли промышленности. Основы технологии, аппаратное оформление процессов производства тетрахлорида титана явились фундаментом для последующей разработки и внедрения хлорных методов получения других редких металлов.

Промышленное производство $TiCl_4$ организовано на титано-магниевого комбинатах. В меньших масштабах его как побочную продукцию производят при хлорировании лопаритового концентрата — источника получения соединений ниобия, тантала и редкоземельных металлов.

Очищенный тетрахлорид титана в основном идет на получение титановой губки магнитотермическим методом по реакции



В данном процессе на 1 т титана расходуется около 4 т $TiCl_4$. За рубежом применяют натриетермический способ, который осуществляют на основе реакции



Получил развитие хлорный способ производства пигментного диоксида титана:



Здесь на 1 т TiO_2 идет около 2,5 т $TiCl_4$.

Тетрахлорид титана служит также исходным сырьем для получения низших хлоридов титана ($TiCl_3$, $TiCl_2$), используемых в химической промышленности (катализаторы при полимеризации органических соединений) и в цветной металлургии при очистке технического тетрахлорида титана от ванадия и электролитическом получении титана.

При нормальных условиях (температура ~ 20 °С и давление

~ 100 кПа) чистый $TiCl_4$ представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость с резким запахом. Температура кипения ее составляет 137 °С, температура заморзания -23 °С. Более подробно физические свойства $TiCl_4$ приведены в Приложении 1.

Молекула газообразного $TiCl_4$ представляет собой тетраэдр, в центре которого находится атом титана, в вершинах — атомы хлора. Расстояние между атомами титана и хлора составляет 0,219 нм, а меж-

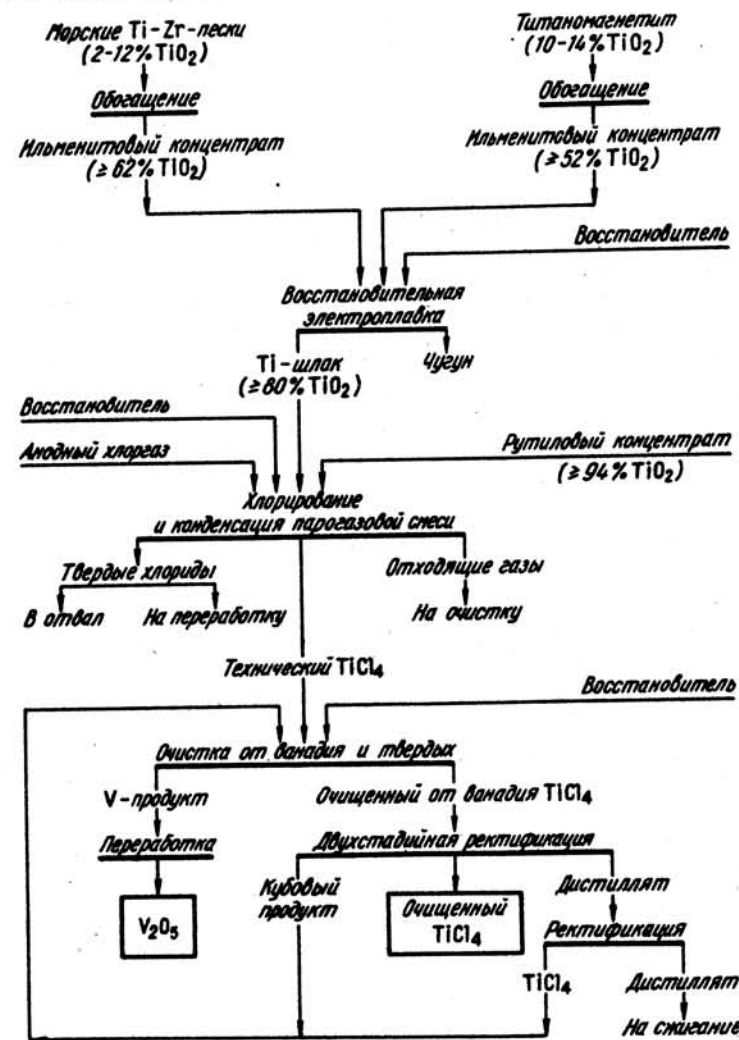


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения очищенного $TiCl_4$.

ду атомами хлора — 0,358 нм. $TiCl_4$ хорошо растворяет многие хлориды и газы, энергично взаимодействует с водой. При этом выделяется значительное количество тепла и образуется твердое вещество — оксохлорид $TiOCl_2$ — или метатитановая кислота H_2TiO_3 . Вследствие этого тетрахлорид титана сильно дымит во влажном воздухе. При испарении 1 кг $TiCl_4$ образуется около 180 л его пара.

Наиболее активные металлы оказывают восстанавливающее действие на тетрахлорид титана, переводя его при определенных условиях в хлориды низшей валентности и даже в элементарный титан. Железо не реагирует с тетрахлоридом титана даже при температуре красного каления. Это свойство $TiCl_4$ широко используют в промышленности: хранят и перевозят тетрахлорид титана в емкостях из простой или нержавеющей стали. $TiCl_4$, являясь химически активным веществом, взаимодействует со многими неметаллами, образуя с ними различные соединения. С кислородом реакция взаимодействия начинается при 550 °С и заканчивается при 800 °С с образованием TiO_2 . Взаимодействие $TiCl_4$ с азотом идет только под действием тихого электрического разряда (4500 В) с получением неустойчивого хлорнитрида титана $TiNCl$ или зеленовато-желтого порошка $TiNCl-TiCl_4$, разлагаемого при нагревании. При этом следует учитывать растворимость азота в $TiCl_4$, вследствие чего в производственных условиях не допускают контакта его с воздухом. Фосфор, мышьяк, сурьма и сера (в присутствии $AlCl_3$) восстанавливают $TiCl_4$ до трихлорида. С жидким хлором тетрахлорид титана смешивается в любых пропорциях и растворяет газообразный хлор. С углеродом $TiCl_4$ не реагирует, и поэтому углеродсодержащие материалы (графит и др.) используются в различной производственной аппаратуре (хлораторах, электролизерах), работающей при повышенной температуре.

Тетрахлорид титана реагирует со всеми кислотами, аммиаком, хлоридами фосфора, сероводородом, органическими соединениями. Химизм этих реакций весьма сложен и описан в специальных руководствах.

Производство очищенного $TiCl_4$ включает в себя несколько переделов, которые являются самостоятельными структурными подразделениями или входят в состав объединенного цеха. На рис. 1 приведена принципиальная технологическая схема получения $TiCl_4$ от исходного сырья до готовой продукции. Ниже рассмотрены основные процессы и аппаратура всех переделов производства $TiCl_4$.

Глава I. ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

1. Характеристика исходного сырья и материалов

Титановые руды

Титан относится к числу наиболее распространенных в природе элементов. Среди конструкционных металлов по распространенности он занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию. Среднее содержание титана в земной коре составляет 0,57 %¹. В рудах, содержащих полезные минералы, титан находится в окисленном состоянии в сочетании с оксидами других элементов. Известно около 70 минералов титана. Важнейшими из них являются ильменит (43,7–52,8 % TiO_2), аризонит (60 % TiO_2), рутил, анатаз и брукит (94,2–99,0 % TiO_2), лейкоксен (56,3–96,4 % TiO_2), лопарит (38,3–41,0 % TiO_2), сфен (38,3–40,8 % TiO_2), перовскит (38,7–58,9 % TiO_2). Наибольшее промышленное значение имеют ильменит, аризонит, рутил и лопарит.

Ильменит ($FeTiO_3$) представляет собой слабо магнитный минерал черного цвета плотностью 4720 кг/м³. Название его произошло от Ильменских гор на Южном Урале, где он был впервые обнаружен. В чистом виде ильменит встречается крайне редко, большей частью он находится в смеси с гематитом Fe_2O_3 [оксид железа (III)] или магнетитом Fe_3O_4 [оксид железа (II)] и поэтому называется гематито-ильменитом или титаномагнетитом. На специальных фабриках эти руды обогащаются с 10–14 до 52–62 % TiO_2 с получением ильменитового концентрата, отправляемого на титаномагниевого предприятия или производства титанового шлака.

Аризонит ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$) — минерал темного или серо-стального цвета, содержит 60 % TiO_2 и 40 % Fe_2O_3 , имеет плотность 4250 кг/м³. Аризонит в смеси с другими минералами (рутил, циркон, лейкоксен и др.) находится в рудах Саянско-Камчатского месторождения СССР, из которых получают ильменитовый концентрат с содержанием ≥ 62 % TiO_2 . Этот концентрат также служит исходным сырьем для производства титанового шлака.

Рутил (100 % TiO_2) — минерал с алмазным блеском желтого или красно-бурого (до черного) цвета, имеет плотность 4200–4300 кг/м³. В СССР в чистом виде рутил встречается редко. В разубоженном виде он входит в состав рутилового концентрата, получаемого при обогащении или химической обработке различных руд. В зависимости от способа обогащения рутиловый концентрат называется природным (при использовании классических способов обогащения) или синте-

¹ Здесь и далее содержание дано в процентах по массе.

тическим (искусственным), когда применяют химические способы обогащения.

Лопарит [(Na, Ce, Ca) (Nb, Ta, Ti)O₃] — минерал черного или серовато-черного цвета плотностью 4750—4890 кг/м³. Минерал содержит, %: TiO₂ 38,3—41,0; оксиды редкоземельных элементов 32—34; (Nb, Ta)₂O₅ 8—10; остальное CaO, Na₂O, ZnO, K₂O и др. Лопарит входит в состав лопаритового концентрата, получаемого на обогатительных фабриках.

Титановые концентраты

Промышленное значение имеют следующие титановые концентраты: два вида ильменитовых концентратов (Иршинского, Лемненского и Самотканского месторождений), а также рутиловый и лопаритовый. Состав и свойства ильменитовых концентратов отвечают требованиям, приведенным ниже:

	Иршинское и Лемненское месторождения	Самотканское месторождение
<i>Регламентируемый состав¹</i>		
Ильменит, %, не менее	96,5	—
Диоксид титана, %:		
не менее	52,0	62,0
не более	62,0	—
Примеси, %, не более:		
оксид фосфора (V)	0,20	—
оксид хрома (III)	0,10	—
оксид алюминия	—	3,0
диоксид кремния	—	2,0
Содержание влаги, %, не более	1,5	2,0
Максимальные размеры зерна концентрата, мм	3,0	0,3
<i>Физические свойства</i>		
Плотность, кг/м ³	4200	4000
Насыпная масса, кг/м ³	2370	2160
Электросопротивление 1 мм ² , Ом	140	Более 800
Температура начала спекания, °С	850—900	1350
Угол естественного откоса, град	35	27

¹ По сухому веществу.

Ильменитовые концентраты используют для производства титанового шлака; рутиловый и лопаритовый концентраты направляют на передел подготовки сырья, а затем хлорируют. Ниже приведены составы рутилового и лопаритового концентратов:

<i>Рутиловый концентрат¹</i>	
Диоксид титана, %, не менее	94,0
Диоксид циркония, %, не более	1,0
Оксид железа, %, не более	3,0
Диоксид кремния, %, не более	1,5
Диоксид алюминия, %, не более	1,0

Фосфор, %, не более	0,03
Сера, %, не более	0,05
Влага, %, не более	1,0

Лопаритовый концентрат

Лопарит, %, не менее	94,5
Фосфор, %, не более	0,1
Диоксид кремния, %, не более	2,9
Оксид железа, %, не более	2,5
Влага, %, не более	0,1

¹ В концентрате не должно быть частиц крупностью более 0,3 мм и механических примесей.

Восстановители

При производстве титанового шлака в качестве восстановителя, как правило, используют антрацит, а при хлорировании титаносодержащего сырья — пековый и нефтяной коксы.

Антрацит — вид ископаемого угля с наивысшей теплотой сгорания горючей массы (34—35 кДж/кг), очень плотный, блестящий, черного цвета. Плотность антрацита составляет 1650—1750 кг/м³; насыпная масса 800—850 кг/м³. При выплавке титанового шлака используют антрацит марки АММ с зольностью не более 11 % и крупностью кусков не более 8 мм.

Пековый кокс — продукт коксования каменноугольного пека (остатка от перегонки дегтя) при температурах от 500 до 1100 °С. Пековый кокс содержит 96,5—97,6 % углерода и представляет собой очень прочные куски стального (серого) цвета, размером 25—200 мм, с истинной плотностью 1950—2090 кг/м³. Используют пековый кокс марки КПЭ-1 (ГОСТ 3213—71).

Нефтяной кокс — продукт коксования тяжелых остатков при перегонке нефти. Нефтяной кокс содержит 90—95 % углерода и представляет собой куски черного цвета, малой прочности, размером 25—150 мм, с истинной плотностью 2040—2080 кг/м³. Используют нефтяной кокс марки КН. Может быть применен также малосернистый нефтяной кокс замедленного коксования марки КЗ-25, по показателям качества близкий к сорту КН. Ниже приведены составы пекового и нефтяного коксов, % (не более):

	Влага	Зола	Сера	Летучие	Мелочь (< 25 мм)
Пековый марки КПЭ-1	3,0	0,3	0,3	0,8	2,0
Нефтяной марки КН	3,0	0,5	1,0	7,0	4,0

Примечание. Влага не является браковочным признаком.

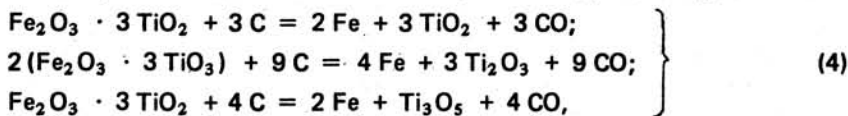
Как следует из приведенных данных, качество нефтяного кокса значительно ниже пекового. В связи с этим нефтяной кокс используют только при хлорировании предварительно брикетированной ших-

ты, при коксовании которой удаляются летучие вещества органического и неорганического происхождения.

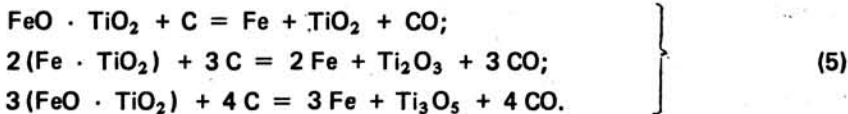
2. Получение титановых шлаков

Ильменитовые концентраты экономически нецелесообразно направлять непосредственно на процесс хлорирования из-за значительного расхода хлора на образование хлорида железа и трудностей утилизации большого количества этого хлорида с одновременной регенерацией хлора. Для обогащения ильменитовых концентратов применяют руднотермическую восстановительную электроплавку, в результате которой получают титановый шлак с содержанием 80 % TiO_2 и металл, имеющий состав, близкий к составу чугуна.

Химизм процессов, происходящих при этом, для ильменитового концентрата оксидного типа можно выразить следующими уравнениями:



а для ильменитового концентрата закисного типа — уравнениями:



В ходе восстановительных реакций в титановый шлак наряду с оксидами титана переходят оксиды других металлов, содержащиеся в концентрате: CaO , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 , MnO и частично SiO_2 .

Восстановительную плавку ведут в трехфазных электродуговых печах, подобных печам, применяемым в производстве ферросплавов. Принципиальная схема электродуговой печи показана на рис. 2. Источником тепла в печах служит электрическая дуга, возникающая между электродом и металлом при пропуске тока.

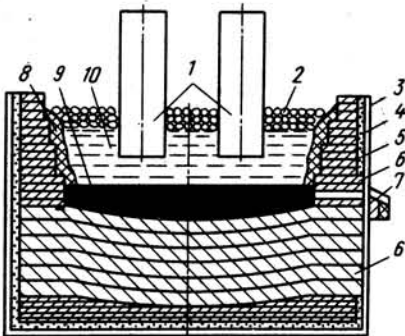


Рис. 2. Схема электродуговой печи для выплавки титановых шлаков:
1 — электроды (третий электрод не показан); 2 — шихта; 3 — стальной кожух; 4 — асбоцементный лист; 5 — магнезитовая крупка; 6 — магнезитовый огнеупорный кирпич; 7 — летка; 8 — гарнисаж; 9 — чугун; 10 — титановый шлак

На переделе руднотермической плавки необходимо учитывать следующие особенности производства.

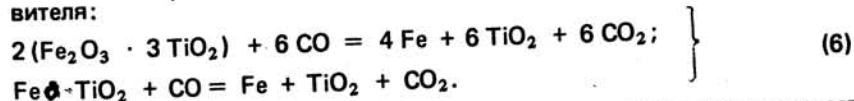
1. Температура плавления титанового шлака (1600—1800 °C) значительно превышает температуру плавления концентрата, поэтому для обеспечения процесса восстановления и удержания высокотемпературного расплава в жидком состоянии нужна значительная тепловая энергия.

2. По мере накопления в расплаве низших оксидов титана повышается температура плавления, вязкость и электропроводность расплава; печь постепенно переходит на работу в дуговом режиме.

3. Расплавленные титановые шлаки характеризуются высокой химической агрессивностью, обусловленной повышенной концентрацией оксидов титана; для футеровки печи в течение длительного времени на стенках ванны наращивают гарнисаж из перевосстановленного (особо тугоплавкого) шлака.

4. При обвалах шихты с верхних участков колошника печи происходит кипение шлака; шихта, попав в высокотемпературный расплав шлака, быстро прогревается и восстанавливается; выделяющиеся при этом в большом количестве реакционные газы вспучивают расплав шлака, и он кипит, увеличиваясь в объеме и поднимаясь до колошника печи, а иногда и заливая его; кипение шлака наблюдается также в период довосстановления шлака при подаче в ванну печи антрацита.

Обычно процесс восстановительной плавки титановых концентратов периодичен, причем печь может работать в полузакрытом или закрытом режимах. Полузакрытый режим характеризуется полным сжигом колошниковых газов под сводом печи, благодаря подосу воздуха через открытые взрывные клапан и рабочие окна, с последующей их очисткой и удалением в атмосферу. Более совершенный закрытый режим характеризуется протеканием восстановительной плавки без подсуха воздуха и образованием колошниковых газов с высоким (80—90 %) содержанием CO , которая выполняет роль восстановителя:



Процесс выплавки титанового шлака в закрытом режиме включает в себя следующие основные операции: перепуск и наращивание графитированных электродов, загрузку шихты в ванну печи, восстановительную плавку, выпуск продуктов плавки.

Титановый шлак, получаемый на этом переделе, по составу и крупности соответствует требованиям, приведенным ниже:

Диоксид титана, %, не менее	80
Оксид железа (II), %, не более	5
Металлические включения, %, не более	4

Влага, %, не более	8
Крупность кусков, мм, не более	200

Чугун, получаемый при руднотермической плавке, используют в черной металлургии. Его состав следующий, %: Ti 1,0–2,5; C не более 1,59, P не более 0,27; S не более 0,28.

Перед руднотермической плавки имеет следующие недостатки: периодичность процесса, высокий расход электроэнергии и др. В Советском Союзе и за рубежом интенсивно проводятся работы по модернизации оборудования и повышению эффективности производства на этом участке.

3. Подготовка титансодержащего сырья и восстановителя к процессу хлорирования

Подготовку титансодержащего сырья и восстановителя осуществляют на специальном переделе, где эти вещества измельчают до требуемой крупности и высушивают до содержания влаги $\leq 0,1$ %. В общем случае измельчением называют процесс уменьшения размеров кусков материалов путем разрушения их под действием внешних сил, преодолевающих внутренние силы сцепления, которые связывают между собой частицы твердого вещества.

Следует различать между собой процессы дробления и размола, которые определяются размерами кусков материала до и после измельчения. По этому признаку различают следующие виды измельчения:

	d_H , мм	d_K , мм
Дробление:		
крупное	1500–150	250–40
среднее	250–40	40–6
мелкое	25–3	6–1
Размол:		
тонкий	10–1	1–0,075
сверхтонкий	1,0–0,1	0,075–0,0001

Примечание. d_H и d_K — максимальный диаметр кусков материала до и после измельчения соответственно.

Выбор способа измельчения в значительной степени зависит от прочностных свойств материала. По пределу прочности при раздавливании (σ) материалы условно можно разделить на следующие группы:

Группа	σ , МПа
Твердые материалы (гранит, диабаз и др.)	50
Материалы средней твердости (антрацит, каменная соль и др.)	10–50
Мягкие материалы (уголь, глина и др.)	10

Твердость материалов условно оценивается также показателем по Моосу (табл. 1). Согласно этой классификации твердость по Моосу антрацита, например, составляет 2,2; известняка 3; стали 5–8,5; ильменита 5–6; арizonита 5,5; рутила 6,0–6,5; лопарита 5,5; титанового шлака 4–5.

Таблица 1. Шкала твердости по Моосу

Минерал	Показатель по Моосу	Практическая оценка
Тальк	1	Очень мягкий
Каменная соль	2	Мягкая
Кальцит	3	Мягкий
Флюорит	4	То же
Апатит	5	Твердый
Полевой шпат	6	То же
Кварц	7	"
Топаз	8	Очень твердый
Корунд	9	То же
Алмаз	10	"

Титансодержащее сырье и восстановители измельчают на различном стандартном оборудовании. Широко используют дробилки различных конструкций, шаровые и молотковые мельницы, ленточные конвейеры, ковшовые элеваторы, магнитные сепараторы и т.д.

Измельчение титанового шлака

На рис. 3. приведена усовершенствованная технологическая схема измельчения титанового шлака перед хлорированием. Преиму-

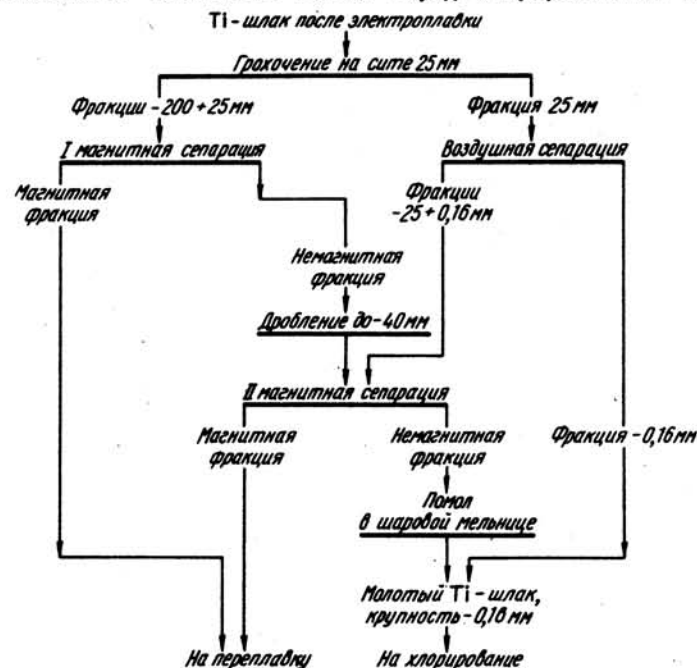


Рис. 3. Технологическая схема измельчения титанового шлака перед процессом хлорирования

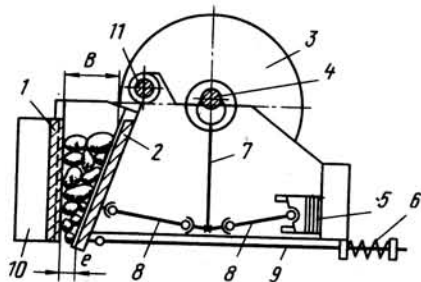


Рис. 4. Схема щековой дробилки:
 1 — неподвижная щека; 2 — подвижная щека; 3 — маховик; 4 — эксцентриковый (главный) вал; 5 — устройство регулирования выходной щели; 6 — пружины замыкающего механизма; 7 — шатун; 8 — распорная плита; 9 — тяга замыкающего механизма; 10 — станина; 11 — ось подвеса подвижной щеки; e — ширина выходной щели; B — ширина приемного отверстия

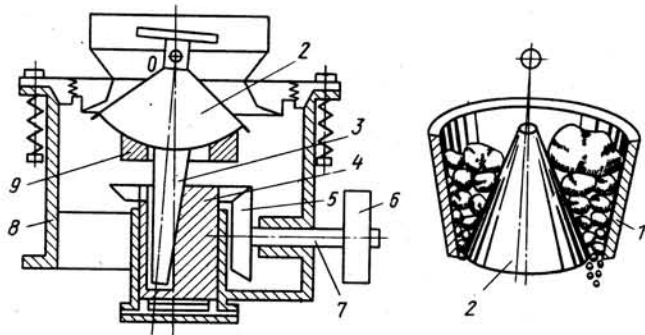


Рис. 5. Схема конусной дробилки:
 1 — коническая чаша; 2 — дробящий конус; 3 — вал; 4 — эксцентриковый стакан; 5 — коническая передача; 6 — шкив; 7 — приводной вал; 8 — станина; 9 — подпятник

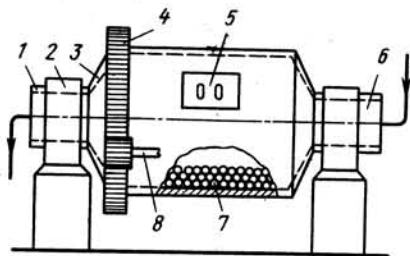


Рис. 6. Схема однокамерной шаровой мельницы:
 1 — полая цапфа; 2 — подшипники; 3 — барабан; 4 — приводная пара; 5 — люк; 6 — цапфа питания; 7 — шары; 8 — привод

щество ее состоит в том, что она позволяет наиболее полно удалить титановый шлак из магнитной фракции и путем сепарации выделить значительную часть самоизмельченного шлака, который всегда присутствует в исходном сырье. На заводах применяют и другие, менее эффективные схемы измельчения с одной магнитной сепарацией, без воздушной сепарации.

Для дробления титаносодержащего сырья используют щековые (рис. 4) и конусные (рис. 5) дробилки. Следует учесть, что для нор-

Таблица 2. Основные неисправности в работе шаровых мельниц и способы их устранения

Неполадки	Причина	Способ устранения
Снизилась производительность мельницы	В мельницу поступает крупный материал	Снизить крупность материала
	Снизилось количество поступающего в мельницу материала	Отрегулировать работу питателя
	Недостаточная дробящая загрузка, чрезмерно большое количество мелких, истертых шаров в мельнице	Произвести пересортировку шаров и удалить мелочь, систематически догружать шары в мельницу
	Чрезмерно засорены решетки или изношены лифтеры	Очистить решетки, заменить лифтеры
При работе мельницы слышен громкий звук или звон металла	Мельница недостаточно загружена материалом	Поставить футеровку нормальной толщины
	Мельница издает глухой мягкий шум	Увеличить питание мельницы материалом
Мельница работает с перегрузкой, показание силы тока на двигателе растет	Мельница перегружена материалом или шарами	Уменьшить или временно прекратить питание мельницы материалом
	Недостаточная смазка подшипников	Отрегулировать загрузку
	Чрезмерный износ шестерен	Увеличить подачу масла
		Заменить или отремонтировать шестерни

мальной работы этих агрегатов размер исходного куска должен быть не более 0,85 ширины загрузочного отверстия.

Конечную стадию измельчения — разлом проводят в однокамерной шаровой мельнице, принципиальная схема которой приведена на рис. 6. От правильной эксплуатации мельницы зависит качество молотого титаносодержащего сырья по ситовому анализу и влаге. Для титанового шлака регламентирована фракция +0,16 мм, содержание которой должно быть не более 10 %. Основные неполадки в работе шаровых мельниц и способы их устранения приведены в табл. 2.

Мелющие шары целесообразно загружать автоматически с помощью шаровых питателей ПШ-1, ПШ-2, изготавливаемых серийно Усольским заводом горного оборудования.

Измельчение пекового и нефтяного коксов

На рис. 7 приведена технологическая схема измельчения пекового и нефтяного коксов перед процессом хлорирования. К молотому

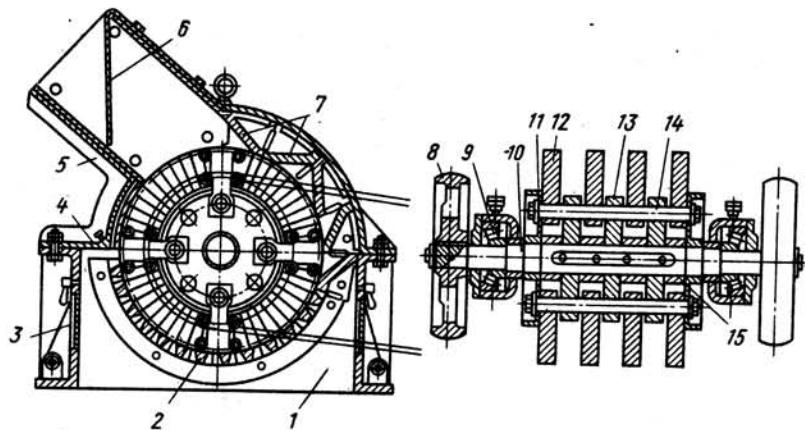
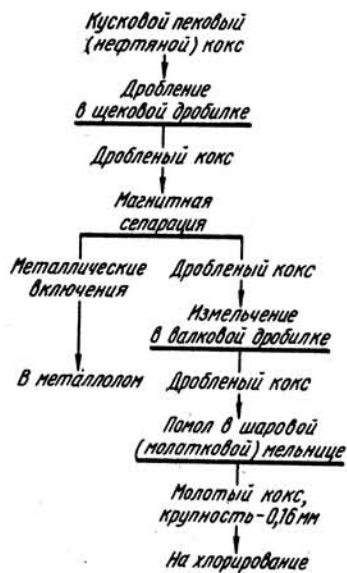


Рис. 8. Схемы молотковой дробилки: 1 - нижняя часть корпуса; 2 - подовая решетка; 3 - люк; 4 - верхняя часть корпуса; 5 - приемная воронка; 6 - шторка; 7 - броневые плиты; 8 - шкив-маховик; 9 - подшипник; 10 - вал; 11 - концевая шайба; 12 - молотки; 13 - диски; 14 - стяжки; 15 - фиксирующие кольца

коксу предъявляют более жесткие, чем к титановому шлаку, требования по крупности: содержание фракции +0,16 мм, допускается не более 7 %. Кокс измельчают на молотковых и двухвалковых дробилках (рис. 8 и 9). Окончательную стадию (размол кокса), помимо ша-

Рис. 7. Технологическая схема измельчения восстановителя (пековый, нефтяной кокс) перед процессом хлорирования

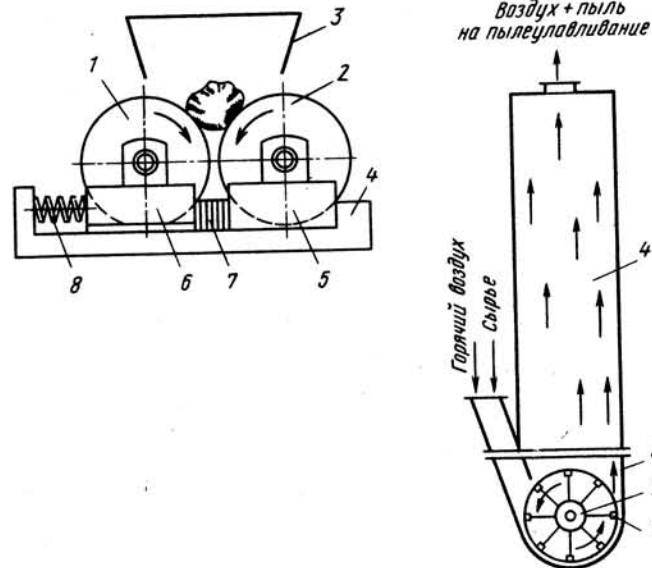


Рис. 9. Схема двухвалковой дробилки: 1, 2 - валки; 3 - загрузочная воронка; 4 - станина; 5, 6 - подшипники; 7 - прокладка; 8 - пружина

Рис. 10. Схема работы тангенциальной молотковой мельницы типа ММТ: 1 - молоток; 2 - ротор; 3 - корпус; 4 - шахта

ровых мельниц, осуществляют в молотковых тангенциальных мельницах типа ММТ (рис. 10), где одновременно происходит сушка материала.

Глава II. ХЛОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ КОНДЕНСАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

1. Основные положения теории процесса хлорирования

Большинство металлов получают из их оксидов восстановлением углеродом или другими материалами. Для восстановления титана нельзя применять углерод из-за образования прочных соединений металла с углеродом - карбида титана. Вследствие высокой прочности оксидов титана затруднено его получение и с помощью других восстановителей, поэтому приходится переводить титан из его оксидов в хлориды, очищать от примесей и восстанавливать другим элементом или электролизом. Такую технологию, в основе которой заложен прин-

цип перевода металлов из их оксидов в хлориды, и восстановление металлов из хлоридов, называют хлорной металлургией.

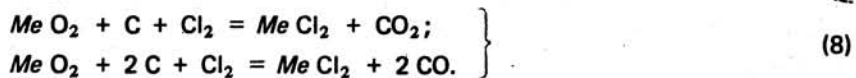
Для получения хлоридов в большинстве случаев используют хлор. Хлорирование — это процесс, в котором хлор взаимодействует с оксидом металла или другими их соединениями, образуя хлорид или оксохлорид металла. Хлор при этом замещает кислород в оксиде. Хлориды металлов имеют разную температуру плавления и кипения, что позволяет в процессе хлорирования, а также специальной очисткой выделить чистый хлорид, из которого восстановлением или электролизом получают чистый металл.

Процесс хлорирования оксида можно выразить уравнением



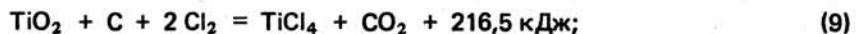
Оксиды металлов имеют различную склонность к хлорированию. По этому признаку их можно расположить в следующий ряд: $K_2O \rightarrow Na_2O \rightarrow CaO \rightarrow MnO \rightarrow FeO \rightarrow MgO \rightarrow TiO_2 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow SiO_2$. При принятых температурах хлорирования оксиды K_2O , Na_2O , CaO , MnO , FeO хлорируют без добавления углерода. Реакции хлорирования оксидов MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 практически невозможно осуществить без восстановителя, так как выделяющийся после хлорирования кислород необходимо связать каким-нибудь элементом.

В качестве восстановителя обычно используют углерод, который связывает выделяющийся при хлорировании кислород в CO_2 и CO по уравнениям



В зависимости от температуры и способов хлорирования реакции в присутствии углерода могут идти с образованием CO_2 или CO . При температуре хлорирования $800^\circ C$ реакция протекает с образованием преимущественно CO_2 . Реакции хлорирования идут с большим выделением тепла. Такие реакции хлорирования называют *экзотермическими*.

Ниже приведены реакции хлорирования диоксида титана в присутствии углерода:



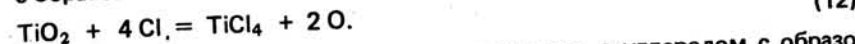
В пересчете на 1 т тетрахлорида титана по первой реакции выделяется 11840 МДж тепла, по второй 224 МДж (при извлечении титана 92 %).

Важное значение для понимания процесса хлорирования диоксида титана в присутствии углерода имеет последовательность протекания реакций, т.е. механизм процесса хлорирования. Хлорирование оксидов в присутствии углерода является многоступенчатым процессом и протекает в несколько стадий.

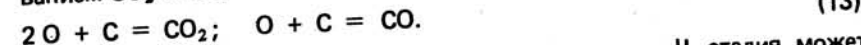
I стадия — сорбция хлора углеродом и компонентами расплава, имеющими большее сродство к хлору, чем диоксид титана. При этом молекулярный хлор переходит в активную атомарную форму:



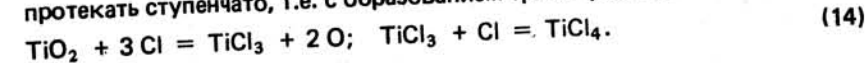
II стадия — атомарный хлор взаимодействует с диоксидом титана с образованием тетрахлорида титана и атомарного кислорода:



III стадия — атомарный кислород реагирует с углеродом с образованием CO_2 и CO :



Поскольку титан имеет переменную валентность, II стадия может протекать ступенчато, т.е. с образованием трихлорида титана:



Скорость хлорирования диоксида титана зависит от многих факторов: температуры процесса, активности хлорируемых оксидов, вида восстановителя и хлорирующего агента, природы расплава, каталитических свойств участвующих в реакции компонентов, скорости подачи и концентрации хлорирующего агента и т.д. Обычно применяемая в качестве титанового сырья шихта имеет сложный состав: кроме оксидов титана, в ней присутствуют углерод, оксиды железа, марганца, хрома, алюминия, ванадия, кремния, которые по-разному влияют на процесс хлорирования. Образующиеся при хлорировании такой шихты хлориды имеют разную химическую прочность. Хлориды, разлагаясь при данной температуре, выделяют хлор, который под действием сорбции углеродом переходит в атомарный хлор. Таким образом, химизм процесса хлорирования чрезвычайно сложен и обусловлен многокомпонентным составом шихты и присутствием различных веществ, влияющих на процесс хлорирования.

Хлор (Cl) — химический элемент VII группы периодической системы. Порядковый номер хлора 17, атомная масса 35,453. При нормальных условиях хлор — желтовато-зеленый газ с резким специфическим запахом. Впервые хлор был получен в 1774 г. шведским химиком К.В.Шееле при взаимодействии диоксида марганца с соляной кислотой. Плотность газообразного хлора составляет $3,214 \text{ кг/м}^3$ (в 2,5 раза тяжелее воздуха), температура кипения (при $\sim 100 \text{ кПа}$) $33,6^\circ C$. При комнатной температуре хлор под давлением $800\text{--}1000 \text{ кПа}$ превращается в жидкость. Обычно к потребителю хлор поступает в сжиженном виде в стальных цистернах, бочках или баллонах. Хлор растворяется в воде, образуя две кислоты (соляную и хлорноватистую):



Хлорноватистая кислота легко разлагается по реакции



На этом свойстве основаны отбеливающие и дезинфицирующие свойства хлора в присутствии воды. Хлор сравнительно хорошо растворим и в других неорганических растворителях: CCl_4 , TiCl_4 , SiCl_4 , SnCl_4 , SCl_2 . Хлор химически очень активен и взаимодействует с большинством металлов и неметаллов. Хлор не соединяется непосредственно с кислородом, азотом, диоксидом углерода; в отсутствие воды не взаимодействует с железом, что дает возможность хранить хлор в стальных емкостях. Влажный хлор не взаимодействует с металлическим титаном. Хлор может образовывать взрывоопасные смеси с водородом и аммиаком. Хлорвоздушные смеси с содержанием водорода более 4 % взрывоопасны. С аммиаком хлор взаимодействует, образуя NCl_3 . Жидкий хлор, содержащий более 0,2 % NCl_3 , приобретает взрывоопасные свойства.

В промышленной практике для хлорирования титаносодержащего сырья применяют четыре метода:

- 1) хлорирование брикетированной шихты в шахтных электропечах;
- 2) хлорирование брикетированной шихты в шахтных хлораторах непрерывного действия;
- 3) хлорирование измельченной или гранулированной шихты в кипящем слое;
- 4) хлорирование измельченной шихты в расплаве хлоридов.

Остановимся более подробно на этих способах вскрытия титаносодержащего сырья.

2. Хлорирование в шахтных электропечах

Хлорирование титаносодержащего сырья в шахтных электропечах до недавнего времени было одним из основных промышленных способов получения технического тетрахлорида титана. Этот способ следует называть способом хлорирования брикетированного титаносодержащего сырья в шахтной электропечи в неподвижном слое. Способ состоит из двух основных переделов.

1. Подготовка сырья в виде брикетов из титанового шлака и кокса, пригодных для хлорирования. Сюда входят операции дробления, размола, дозирования, смешения, брикетирования, сушки и прокаливания.

2. Непосредственно хлорирование брикетов в шахтной электропечи 100 %-ным хлором или анодным хлоргазом.

Принципиальная технологическая схема хлорирования титанового шлака в шахтной электропечи приведена на рис. 11. Измельченный титановый шлак должен содержать не менее 90 % фракции — 0,105 мм. Переизмельчение шлака нежелательно из-за увеличения затрат на пылеулавливание и снижения производительности помольных

и смесительных аппаратов. В качестве восстановителя применяют пековый или нефтяной кокс. Оптимальная крупность помола кокса: 90—95 % фракции 0,1—0,16 мм.

Связующими для брикетирования могут быть сульфитцеллюлозный щелок, каменноугольный пек или патока. На практике в основном применяют сульфитцеллюлозный щелок, как более дешевый, менее дефицитный и удобный в работе. Наиболее прочные брикеты получаются с каменноугольным пеком, но из-за высокой токсичности и повышенных требований при смешении и брикетировании каменноугольный пек в производстве заменили щелоком.

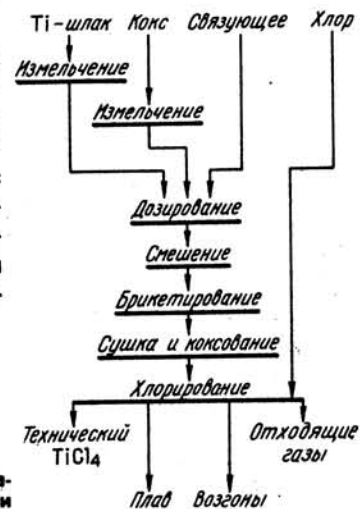


Рис. 11. Технологическая схема хлорирования титанового шлака в шахтной электропечи

Шихту для брикетов дозируют из расчета 20—25 % кокса, 10—14 % связующего, остальное — титановый шлак.

В зависимости от применяемого оборудования для брикетирования и от влажности шихты меняют дозировку связующего. Так, при брикетировании на вальцекольцевом прессе, допускаящем большие удельные давления, количество связующего может быть уменьшено до 5 %, при прессовании на ячейковом прессе количество щелока увеличивается до 12—14 %. Количество влаги в шихте не должно превышать 3 %.

Шихту тщательно перемешивают с одновременным подогревом до 80—120 °С и затем передают на брикетирование. Сырые брикеты сушат при 120 °С и подвергают коксованию в прокалочных аппаратах периодического или непрерывного действия. В зависимости от рода связующего температура коксования может составлять 600—900 °С. Коксование проводят с целью наиболее полного удаления летучих во избежание ненужного расхода хлора при хлорировании и загрязнения тетрахлорида титана органическими примесями.

Наиболее экономичны и производительны прокалочные ретортные печи непрерывного действия с повторным использованием в них летучих в качестве дополнительного горючего.

Основные требования к коксованным брикетам следующие: прочность 300—500 кг/брикет, содержание летучих не более 0,3 %, углеро-

да 24–29 %, температура охлажденных выгружаемых брикетов — не выше 300 °С. Коксованные охлажденные брикеты хлорируют в шахтной электропечи (ШЭП) (рис. 12).

По высоте шахтная электропечь условно разделена на три зоны. В нижней зоне накапливаются продукты хлорирования (плав), непрохлорированный остаток (огарок) и угольная (криптоловая) насадка для предварительного разогрева печи и поддержания температуры в этой зоне в пределах 700–750 °С. Плав, состоящий в основном из 60–70 % CaCl₂, 30–35 % MgCl₂ и 1–2 % FeCl₂, собирается в угольной насадке и периодически в жидком виде выпускается через нижнюю летку. Непрохлорированный остаток примерного состава: 20–30 % TiO₂, 8–15 % SiO₂, 18–25 % С, 4–5 % Al₂O₃, 1,5–2,0 % Fe₂O₃ и 0,5 % CaO по мере накопления через 2–5 мес удаляют при остановке процесса хлорирования. Это и определяет периодичность процесса хлорирования в шахтных электропечах.

Средняя зона — место непосредственно хлорирования, где хлорируется основная масса брикетов при 1000–1100 °С. Такая температура поддерживается экзотермическим теплом реакций. По мере на-

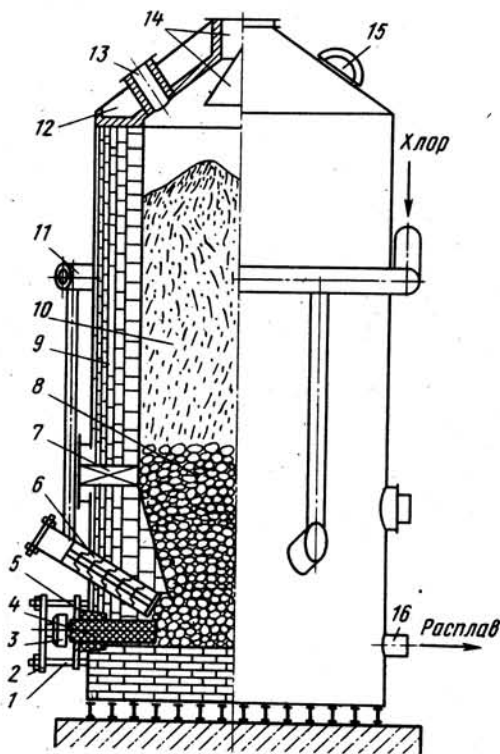


Рис. 12. Схема шахтной электропечи:

1 — тяги крепления электродов; 2 — траверса; 3 — водоохлаждаемый кессон; 4 — электрод; 5 — сальниковое уплотнение; 6 — фурма; 7 — очистной лаз; 8 — угольная насадка; 9 — футеровка; 10 — шахта печи; 11 — хлорное кольцо; 12 — крышка печи; 13 — патрубок для отвода парогазовой смеси; 14 — распределительный конус; 15 — взрывной клапан; 16 — летка для слива расплава

копления непрохлорированного остатка средняя реакционная зона постепенно перемещается вверх. Высокая температура шахтной электропечи, обусловленная спецификой шахтного хлорирования, приводит к протеканию реакций хлорирования оксидов с преобладанием образующегося взрывоопасного оксида углерода и небольшим количеством CO₂. Поэтому одно из обязательных условий работы электропечи и системы конденсации — применение избыточного давления во избежание подсосов воздуха и возможных взрывов. В зоне реакции образуется плав, летучие газообразные хлориды (TiCl₄, AlCl₃, FeCl₃, SiCl₄, VOCl₃, CCl₄, COCl₂ и др.) и неконденсируемые газы (CO, CO₂, N₂, O₂, HCl и др.).

Плав стекает в пространство между элементами угольной насадки, а газообразные продукты, поднимаясь вверх, подогревают верхний слой шихты до 600–700 °С. Верхний слой шихты и подсводовое пространство составляют верхнюю зону шахтной электропечи, в которой происходят также различные обменные реакции между компонентами парогазовой смеси, выходящей из зоны реакции, и шихтой. Зона подогрева брикетов по мере увеличения слоя непрохлорированных остатков и подъема зоны реакции постепенно уменьшается, что влияет на протекание вторичных реакций и состав отходящей парогазовой смеси.

Одним из признаков уменьшения допустимой высоты зоны подогрева является резкое увеличение количества хлора в отходящих газах и повышение выхода твердых взвесей с техническим тетрахлоридом титана.

Образующаяся в шахтной электропечи парогазовая смесь поступает в систему конденсации. Конструкция шахтной электропечи не сложная и относительно простая в эксплуатации. Она позволяет применять различное титансодержащее сырье, изменять в широком диапазоне производительность и быстро останавливать процесс хлорирования в случае необходимости.

Однако невысокая производительность, периодичность процесса, ручная выгрузка непрохлорированного остатка (огарка) и нередкие случаи образования локальных очагов реакции с большими проскоками хлора и заплыванием шихты потребовали создания более производительного и непрерывного аппарата. На смену шахтным электропечам пришли шахтные хлораторы непрерывного действия.

3. Хлорирование в шахтных хлораторах непрерывного действия

Шахтные хлораторы непрерывного действия для хлорирования брикетированной или гранулированной шихты являются более прогрессивными по сравнению с шахтными электропечами, и поэтому их применяют вместо ШЭП. Этой замене способствовало также повышение качества титановых шлаков, в которых значительно снизилось содер-

жание CaO и MgO . Шахтный хлоратор (рис. 13) представляет собой цилиндр диаметром 1,5–2,0 м и высотой до 10 м, футерованный шмотным кирпичом. Нижняя часть цилиндра выполнена в виде конуса и футерована, как правило, жароупорным бетоном. В конусную часть несколько выше разгрузочного отверстия подают хлоргаз.

Пуск и работа шахтного хлоратора проводится в следующем порядке. После сушки и разогрева футеровки (газом, мазутом, дровами и др.) в хлоратор загружают дробленый кокс и поджигают. Для лучшего горения кокса и подъема температуры по хлорным фурмам подают воздух. На слой кокса грузят титансодержащие брикеты. По мере горения кокса из нижней части хлоратора непрерывно выгружают золу, а сверху подгружают брикеты. При достижении в слое брикетов температуры 900–1000 °С (зона реакции) вместо воздуха по фурмам подают хлор, и начинается собственно процесс хлорирования.

При нормальной работе шахтного хлоратора непрерывно ведут загрузку брикетов сверху и выгрузку непрохлорированного остатка снизу. Эти операции ведут из расчета, что все три зоны (подогрева, реакции и непрохлорированного остатка) находятся на одном уровне. Температурный режим процесса хлорирования обеспечивается теплом экзотермических реакций. Отвод избыточного тепла и охлаждение выгружаемого огарка осуществляют подбором толщины футеровки и водой.

Отсутствие электрообогрева, непрерывность выгрузки огарка, регулируемый отвод тепла позволяют значительно повысить производительность хлорирования, механизировать практически все операции и создать возможность для автоматизации всего процесса. В шахтном хлораторе длительность кампании определяется только износом

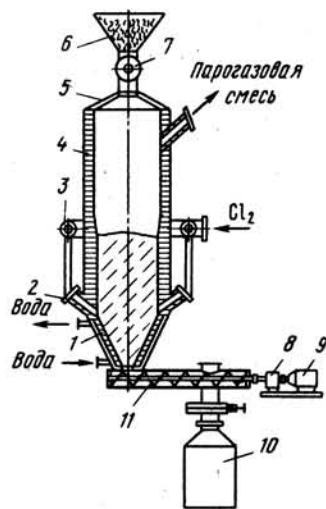


Рис. 13. Схема шахтного хлоратора непрерывного действия:
1 — водоохлаждаемый конус; 2 — фурма; 3 — хлорный коллектор; 4 — корпус; 5 — водоохлаждаемый свод; 6 — бункер; 7 — золотниковый питатель; 8 — редуктор; 9 — электродвигатель; 10 — кубель для огарка; 11 — разгрузочный шнек

футеровки, т.е. временем между капитальными ремонтами. Однако шахтному хлоратору, как и ШЭП, присущ один серьезный недостаток — необходимость применения брикетированной или гранулированной шихты: при этом к гранулам предъявляют повышенные требования по крупности и механическим свойствам.

Дозирование перед смешением, смешение составляющих шихты, брикетирование (гранулирование), сушка и коксование значительно усложняют технологию и повышают стоимость тетрахлорида титана. Надо также учитывать, что технология хлорирования требует постоянного контроля состава шихты и его оперативного корректирования. При применении брикетированной (гранулированной) шихты это требование выполнить трудно, а в некоторых случаях невозможно. Использование сыпучей шихты позволяет быстро изменять состав хлорируемой смеси по содержанию TiO_2 и углерода и автоматизировать процесс хлорирования.

4. Хлорирование в шахтных хлораторах кипящего слоя

Использование кипящего или псевдооживленного слоя для хлорирования титансодержащей шихты давно привлекало ученых и инженеров-производственников. Из зарубежной информации известно, что в США широко используют кипящий слой при хлорировании рутила. Отсутствие легкоплавких примесей в рутиле и относительно равномерный гранулометрический состав позволяют сравнительно легко осуществить хлорирование в кипящем слое в промышленном масштабе.

Процесс осуществляется при такой скорости газового потока по сечению слоя шихты, что частицы находятся как бы во взвешенном состоянии. Скорость газового потока, при которой взвешенная частица переходит в статическое состояние и слой шихты перестает "кипеть", называется критической скоростью. Следовательно, устойчивое "кипящее" состояние шихты возможно при скорости выше критической.

Конструкция хлоратора для хлорирования в кипящем слое (рис. 14) представляет ту же шахтную печь круглого или овального сечения, но с постепенно (или ступенчато) увеличивающейся площадью поперечного сечения для сохранения по всей высоте слоя шихты скорости газового потока выше критической. Сверху на слой или под слой шихты непрерывно загружают свежую шихту, снизу из конусной части, выгружают огарок. Для исключения или уменьшения пылевыноса из слоя шихты сечение внутренней шахты над слоем шихты делают значительно большего размера, что позволяет уменьшить скорость газового потока ниже критической (для самых мелких частиц пыли). Образующуюся при хлорировании парогазовую смесь выводят через свод хлоратора.

Для хлорирования в кипящем слое применяют молотую или гранулированную шихту, представляющую собой смесь титансодержа-

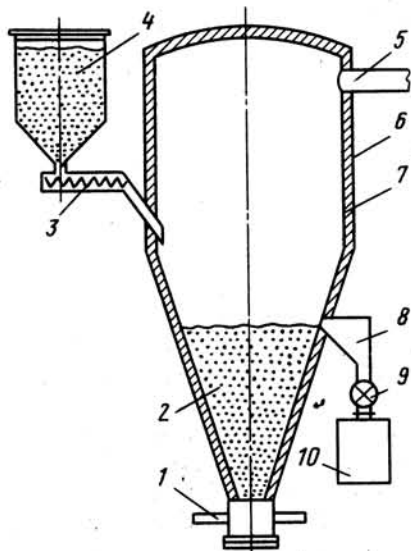


Рис. 14. Схема хлоратора кипящего слоя:
 1 — фурмы; 2 — кипящий слой; 3 — шнековый питатель; 4 — бункер для шихты; 5 — газоход для парогазовой смеси; 6 — кожух хлоратора; 7 — футеровка (шамот, динас); 8 — точка для выгрузки огарка; 9 — питатель; 10 — сборник огарка

щего сырья и кокса. Гранулы готовят из шихты, состоящей из частиц малого размера. Переизмельчение титаносодержащего сырья и кокса недопустимо.

Температурный режим и химизм процесса хлорирования в кипящем слое в основном такие же, как и в шахтном хлораторе с подвижным слоем. Но по сравнению с шахтным хлоратором хлорирование в кипящем слое имеет такие преимущества, как более высокая скорость процесса, более равномерная температура процесса по сечению из-за лучшего массо- и теплообмена шихты и газа.

Наличие в титаносодержащем сырье оксидов магния и кальция затрудняет создание устойчивого кипящего слоя. Образующиеся легкоплавкие хлориды обволакивают шихту (сплавляют), приводят к свисам в слое шихты и большому "проскоку" хлора¹. Для создания устойчивого кипящего слоя снижают температуру, значительно увеличивают долю кокса в шихте. Кипящий слой имеет следующие специфические недостатки:

1) при кипении слоя шихты имеет место перемещение непрохлорированных частиц шихты в нижнюю зону, в результате чего в выгружаемом огарке содержится повышенное количество TiO_2 ;

2) повышенный износ футеровки стенок;

3) растянутая по высоте зона реакции из-за более интенсивного теплообмена по высоте.

¹ Хлор, не вступивший в реакцию.

Из-за перечисленных и других недостатков хлорирование в аппаратах кипящего слоя не нашло широкого применения. Однако исследования в этом направлении продолжают как в нашей стране, так и за рубежом.

5. Хлорирование в расплаве хлоридов щелочных металлов

Общие сведения

Широкое применение получил метод хлорирования измельченной шихты в расплаве хлоридов щелочных металлов. Этот способ по сравнению с другими имеет ряд преимуществ:

1) упрощается технологическая схема подготовки шихты благодаря исключению переделов брикетирования и коксования;

2) интенсивный барботаж обеспечивает эффективный массо- и теплообмен и высокую удельную производительность. Наиболее просто решается вопрос терморегулирования процесса;

3) упрощается процесс конденсации тетрахлорида титана за счет увеличения его парциального давления в парогазовой смеси;

4) из-за возможности ведения процесса при более низкой температуре технический $TiCl_4$ меньше загрязняется хлоридами алюминия, железа, кремния, серу- и углеродсодержащими органическими примесями, что облегчает последующую его очистку;

5) предъявляются менее жесткие требования к титановому сырью по содержанию оксидов натрия, калия, магния и кальция;

6) процесс хлорирования в расплаве идет преимущественно с образованием CO_2 , а не CO , что исключает образование взрывоопасных смесей и упрощает эксплуатацию оборудования.

Впервые патент на хлорирование материалов в среде расплавленных хлоридов получил немецкий ученый Эшкрофт в 1917 г. В 1939 г. С.П.Соляковым на Соликамском магниевом заводе была начата работа по хлорированию оксида магния в расплаве хлоридов. Работа завершилась созданием промышленного хлоратора для хлорирования оксида магния в карналлите. Накопленный опыт хлорирования оксида магния позволил в 1954 г. С.П.Солякову, Э.П.Медведчикову и Ю.Ф.Кржижановскому предложить технологию и аппаратуру для хлорирования оксидов титана в расплаве хлоридов. В дальнейшем метод был значительно усовершенствован на ряде отечественных заводов и в научно-исследовательских институтах.

Солевой хлоратор (рис. 15) представляет собой стальной кожух, футерованный шамотным кирпичом. В боковых стенках хлоратора заделаны графитовые электроды, внутрь которых вставлены полые водоохлаждаемые штанги. В период пуска хлоратора электроды подключают к трансформатору переменного тока для разогрева расплава в хлораторе. В нижней зоне хлоратора имеются специальные фурмы и распределители для подачи хлора. Для слива расплава

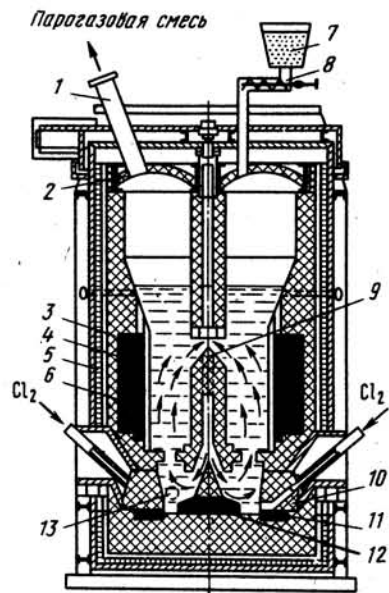


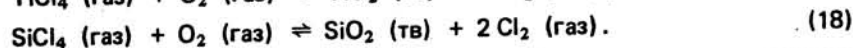
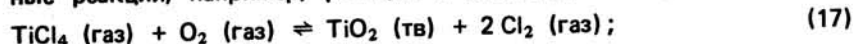
Рис. 15. Схема солевого хлоратора: 1 — газоход; 2 — свод; 3 — графитовый электрод; 4 — водоохлаждаемая штанга; 5 — кожух; 6 — шамотная футеровка; 7 — бункер с шихтой; 8 — шнековый питатель; 9 — перегородка для создания циркуляции расплава; 10 — фурма; 11 и 12 — донные графитовые электроды; 13 — нижний слив расплава

служат нижние и верхние летки. В качестве рабочей среды используют хлориды щелочных металлов. Сверху в своде хлоратора имеются отверстия для отвода парагазовой смеси и подачи размолотой сухой шихты. Количество подаваемой шихты автоматизировано с помощью специальных дозирующих устройств.

Процесс хлорирования ведут в интервале температур 700–800 °С. По достижении нормальной температуры в штанги электродов подают воду для отвода избыточного тепла экзотермических реакций хлорирования. После установления нормального режима электроды отключают от трансформатора. Непрерывный отвод избыточного тепла, периодический вывод с отработанным расплавом огарка позволяют значительно интенсифицировать процесс и обеспечить непрерывную равномерную работу хлоратора. Количество отходящих газов при хлорировании в расплаве значительно меньше, чем при других способах, вследствие того, что кислород оксидов шихты и анодного хлоргаза связывается углеродом преимущественно до CO_2 . Это благоприятно влияет на работу конденсационной системы.

При хлорировании в расплаве хлоридов титансодержащее сырье и кокс находятся во взвешенном состоянии равномерно по всему объему расплава. Хлор, подаваемый в нижнюю зону при избыточном давлении ~ 70 кПа под углом к подине, дробится на мелкие пузырьки, которые сорбируются на поверхности углерода и, взаимодействуя с оксидами, способствуют непрерывному барботажу расплава. Эту

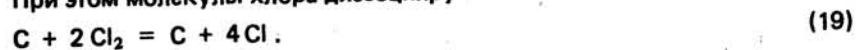
же роль выполняют выделяющиеся газообразные продукты реакций хлорирования. Уровень расплава в хлораторе поддерживают таким, чтобы хлор успел полностью прореагировать в объеме расплава. В основном хлор используется полностью. Незначительная часть хлора может, не прореагировав с расплавом, уйти с отходящими газами. Причиной появления хлора в отходящих газах могут быть также и вторичные реакции, например, реакции с кислородом анодного хлоргаза:



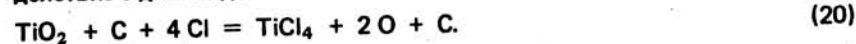
Ниже рассмотрено влияние различных факторов на процесс хлорирования.

Роль восстановителя

По данным многих исследований, хлорирование диоксида титана в присутствии углерода начинается уже при 300–400 °С. По данным И.С.Морозова, роль углерода сводится к сорбции на его поверхности газообразного хлора и образованию непрочных хлористых соединений, которые и вступают в реакцию с оксидами металлов. Подробный анализ роли углерода в процессе хлорирования сделали А.А.Фурман и Б.Г.Рабовский. По их мнению, углерод в процессе хлорирования оксидов выполняет каталитическую и восстановительную функции. На первом этапе углерод сорбирует на своей поверхности хлор. При этом молекулы хлора диссоциируют на атомы:



Химически более активный атомарный хлор вступает во взаимодействие с диоксидом титана:



На втором этапе углерод выполняет роль переносчика хлора и катализатора. В результате реакции диоксида титана с атомарным хлором выделяется атомарный кислород, который взаимодействует с углеродом с преимущественным образованием диоксида углерода:



На третьем этапе углерод выполняет роль восстановителя. Характерная особенность хлорирования диоксида титана в расплаве — образование CO_2 .

В ряде работ в качестве восстановителя в процессе хлорирования предлагается применять вместо углерода тетрахлорид углерода, фосген, оксид углерода. Однако при этом не учитывается роль углерода, как катализатора процесса и переносчика хлора. Эти соединения могут выполнять роль только восстановителя, но не катализатора; использование их приведет к снижению скорости хлорирования.

При хлорировании в расплаве большое значение имеют физические свойства углерода: его плотность, смачиваемость расплавом. По данным Л.В.Зверева и др., из-за небольшой плотности и плохой смачиваемости древесный уголь, будучи наиболее химически активным, дает наихудшие результаты. Графит, менее химически активный, в расплаве хлоридов дает хорошие результаты.

Восстановитель должен быть сравнительно недорогим материалом. Ранее использовали в качестве восстановителя нефтяной кокс. Однако нефтяной кокс содержит до 5–7 % летучих углеводородов, которые в процессе хлорирования вступают во взаимодействие с хлором, образуя соединения, загрязняющие тетрахлорид титана. Кроме того, в отходящие газы переходит значительное количество хлористого водорода, что усложняет работу газоочистных сооружений. Больше расходуется хлора и восстановителя.

Доменный кокс содержит до 10 % золы, в основном это — оксиды алюминия, кремния, магния, кальция, накопление которых в расплаве нежелательно.

Поэтому в настоящее время на отечественных заводах в качестве восстановителя применяют пековый кокс, который обладает одинаковой химической активностью с нефтяным и доменным коксами, хорошо смачивается расплавом, содержит до 0,8 % летучих и до 0,3 % золы.

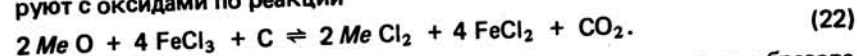
Рост поверхности частичек восстановителя в большей степени влияет на скорость процесса хлорирования. Пековый кокс должен иметь крупность в пределах 0,16 мм.

Содержание углерода в расплаве должно быть в пределах 2–5 %. При содержании его ниже 2,0 % ухудшается процесс хлорирования из-за недостатка углерода в расплаве. При содержании углерода выше 5 % ухудшаются свойства расплава как среды хлорирования из-за наличия в нем большого количества нерастворимых веществ.

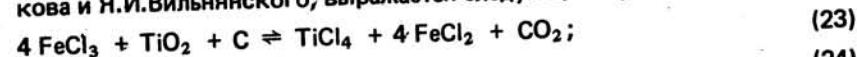
Состав и свойства расплава

Природа расплава, являющегося не только средой для хлорирования оксидов, но и универсальным катализатором, повышающим концентрацию атомарного хлора в зоне реакций, имеет большое значение. Как показали исследования, расплавленные соли щелочных и щелочно-земельных металлов, а также хлориды железа и алюминия играют активную роль в процессе. Особенно сильно на скорость хлорирования влияет присутствие легкохлорируемых примесей железа и алюминия. Установлено, что присутствие хлоридов железа и алюминия увеличивает скорость хлорирования в несколько раз. Хлористый алюминий также ускоряет процесс, но в меньшей степени. Следует учитывать непрочность хлоридов многовалентных металлов, свойства которых близки к свойствам хлора. С увеличением температуры высшие хло-

риды или диссоциируют с выделением атомарного хлора или реагируют с оксидами по реакции



Образующийся трихлорид железа реагирует с хлором с образованием хлорного железа, после чего процесс повторяется. Таким образом, хлорное железо играет роль катализатора процесса переноса хлора к оксиду металла. Каталитическая роль трихлорида железа в случае хлорирования трихлорида титана, по мнению А.Б.Безукладникова и Я.И.Вильнянского, выражается следующими реакциями:



Следует отметить каталитическое действие соединений марганца и хрома. Эти соединения ведут себя в процессе хлорирования аналогично соединениям железа. Хлор в расплаве хлоридов обладает значительной растворимостью. Соединения железа, алюминия, марганца, хрома, реагируя с хлором, в первую очередь переходят в хорошо растворимые в расплаве хлорные соединения, которые сами являются хлорирующими агентами.

Состав расплава оказывает значительное влияние на скорость процесса хлорирования. В расплавах KCl, NaCl, MgCl₂, CaCl₂ хлорирование диоксида титана протекает неодинаково. Различная интенсивность хлорирования объясняется способностью этих хлоридов к образованию в расплаве комплексных соединений с продуктами реакции. Скорость хлорирования оксидов зависит также от физических свойств расплава — поверхностного натяжения и вязкости, — а также от смачиваемости хлорируемых материалов и типа восстановителя. Наименьшая скорость хлорирования диоксида титана получается в расплаве CaCl₂, наибольшая — в расплавах KCl и NaCl.

Состав расплава влияет на величину скорости абсорбции хлора расплавом. Физические свойства расплава зависят и от количества нерастворимых в расплаве соединений. Оксиды титана незначительно растворяются в расплаве хлоридов.

Обычно концентрацию оксида титана в расплаве поддерживают в пределах 1,5–5 %. Уменьшение концентрации TiO₂ ниже 1,0 % приводит к хлорированию других оксидов и хлоридов, что снижает скорость хлорирования диоксида титана. Чрезмерное накопление в расплаве диоксида титана и других нерастворимых соединений приводит к ухудшению физических свойств расплава для хлорирования. Поэтому по мере накопления нерастворимых соединений расплав необходимо периодически обновлять, сливая отработанный расплав и загружая в хлоратор хлористые соли. Ниже приведен оптимальный состав расплава для хлорирования, %: TiO₂ 1,5–5; C 2–5; NaCl 15–20; KCl 30–40;

MgCl₂ 10–20; CaCl₂ не более 5–10; (FeCl₂ + FeCl₃) не более 10–12; SiO₂ не более 3–6; Al₂O₃ не более 3–6.

Исходя из опыта работы отечественных заводов, для поддержания оптимального состава расплава в хлоратор непрерывно загружают солевые отходы калийной промышленности, либо отработанный электролит магниевых электролизеров состава, %: KCl 50–80; NaCl 5–10; CaCl₂ 8–10; MgCl₂ 4–5.

Влияние температуры

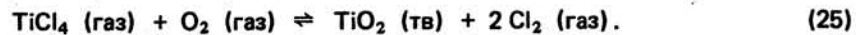
Оптимальный интервал температур хлорирования титановых шлаков составляет 700–800 °С. При температуре < 700 °С скорость хлорирования снижается. Повышение температуры (> 800 °С) приводит к хлорированию оксидов алюминия и кремния, хлориды и оксохлориды которых попадают в конденсационную систему и загрязняют тетрахлорид титана, затрудняя последующую его очистку. При оптимальной температуре хлорирования оксиды алюминия и кремния в основном не реагируют с хлором и выводятся с отработанным расплавом.

Температура ведения процесса зависит и от вида перерабатываемого титанового сырья. При хлорировании рутиловых концентратов оксиды титана плохо вскрываются хлором. В рутиле меньше содержится оксидов железа, являющихся катализаторами процесса хлорирования. Поэтому температуру хлорирования необходимо поддерживать на верхнем пределе — около 800 °С.

Влияние концентрации хлора

Концентрация хлора оказывает существенное влияние на процесс хлорирования. Обычный анодный хлоргаз, применяемый для хлорирования титанового сырья, содержит 70–90 % (объемн.) хлора, остальное — воздух. Содержащийся в хлорирующем агенте кислород является как бы конкурентом хлора и его относительное влияние на процесс хлорирования не в полной мере устраняется участием углерода в реакции.

Показано, что разбавление хлора кислородом приводит к уменьшению парциального давления хлора и снижению интенсивности процесса, к увеличению потерь титана с твердыми возгонами. Отмечается, что при наличии в анодном хлоргазе кислорода последний может вступать во взаимодействие с тетрахлоридом титана, окисляя его в диоксид титана по реакции



Этот процесс при температуре выше 700 °С протекает с достаточным высоким выходом TiO₂, приводящим к замедлению процесса хлорирования. Следовательно, разбавление хлоргаза воздухом является одной из причин снижения извлечения титана. Получающийся тонко-

дисперсный диоксид титана плохо смачивается расплавом и уносится потоком газа в конденсационную систему, загрязняя тетрахлорид титана.

Следует отметить, что большинство исследователей отрицательное влияние кислорода в хлорирующем агенте связывают только со снижением скорости и степени хлорирования оксидов титана и с увеличением потерь титана с возгонами. На самом же деле этим не ограничивается отрицательное влияние кислорода на процесс хлорирования.

Разбавление кислородом приводит также к повышению тепловыделения в хлораторе и увеличению количества отходящих газов, что усложняет процесс хлорирования и конденсации тетрахлорида титана и в конечном итоге снижает производительность аппаратуры.

В табл. 3 приведены расчетные значения теплового эффекта и количества отходящих газов на 1 т тетрахлорида титана, полученные при хлорировании чистого диоксида титана (рутила).

В расчет принимали, что кислород связывается до CO₂, что близко к практическим данным. Извлечение титана из диоксида титана в тетрахлорид титана приняли 92 %. Данные, приведенные в табл. 3, убедительно подтверждают изложенные выше положения. Так, уже при разбавлении хлора воздухом до концентрации хлора 70 % (объемн.) количество отходящих газов возрастает в 1,88 раза, а тепловыделение — в 1,38 раза; концентрация тетрахлорида титана в парогазовой смеси уменьшается с 50 до 35 % (объемн.).

При разбавлении хлорагента чистым кислородом, что имеет место при использовании оборотного хлоргаза, получаемого в производстве пигментного диоксида титана хлорным методом, отрицательное влияние кислорода возрастает. Так, при концентрации хлора 70 % (объемн.) и кислорода 30 % (объемн.) количество отходящих газов возрастает в 2,2 раза, а тепловыделение в 2,9 раза; концентрация тетрахлорида титана в парогазовой смеси снижается до 23 % (объемн.). Кислород хлорвоздушной смеси реагирует и с другими хлоридами, образуя при этом оксохлориды VOCl₃, Si₂OCl₆, CrO₂Cl₂ и другие примеси, которые, попадая в тетрахлорид титана, усложняют последующую его очистку.

Таким образом, концентрация хлора в анодном хлоргазе имеет важное значение. Решение этой проблемы должно идти двумя путями: повышением концентрации хлора в анодном хлоргазе электролизных производств или организацией передела по обогащению анодного хлора. Второй путь интересен также тем, что позволяет создавать гибкую связь между потребителями и производителями хлора.

Несмотря на широкое распространение в отечественной практике хлорирования титанового сырья в расплаве хлоридов этот процесс имеет ряд недостатков. К этим недостаткам можно отнести следующие:

- 1) систематическое обновление расплава хлоратора приводит к по-

Таблица 3. Влияние разбавления хлора воздухом на состав отходящих

Состав анодного хлоргаза, % (объемн.)			Расход анодного хлоргаза на 1 т $TiCl_4$		
Cl_2	O_2	N_2	Cl_2	O_2	N_2
100	0	0	256	0	0
95	1,0	4,0	256	2,7	13,3
90	2,1	7,9	256	6,2	22,8
80	4,2	15,8	256	12,5	50,5
70	6,3	23,7	256	23,0	87,0
60	8,4	31,6	256	36,0	135,0
50	10,5	39,5	256	54,0	203,0
40	12,6	47,4	256	81,0	303,0
30	14,7	55,3	256	124,5	469,0
20	16,8	63,2	256	215,0	809,0
10	18,9	71,1	256	483,0	1821,0
0	21,0	79,0	—	—	—

* При нормальных условиях.

терям титана и углерода, так как с отработанным расплавом выводится часть шихты. Потери титана имеют место также и с твердыми возгонами, выводимыми из конденсационной системы;

2) отрицательное влияние отработанного расплава и возгонов, количество которых достигает до 200 кг на 1 т $TiCl_4$, на окружающую среду. Эти отходы хлорирования содержат вредные хлориды, складирование которых не исключает попадания их в грунтовые воды;

3) незначительный срок службы хлоратора — 1,5–2 года;

4) из содержащихся в хлоридных отходах, хотя и в небольших количествах, таких ценных компонентов, как ванадий, скандий, ниобий, тантал, извлекаются пока только ванадий и скандий.

Извлечение всех ценных компонентов из отходов, создание безотходной технологии — важная задача, стоящая перед проектными, исследовательскими организациями и коллективами заводов при дальнейшем совершенствовании процесса хлорирования в расплаве солей.

6. Основные положения теории процесса конденсации

Образующаяся в процессе хлорирования парогазовая смесь направляется на отделение и конденсацию тетрахлорида титана. Как процесс хлорирования, так и процесс конденсации выполняются по разным аппаратно-технологическим схемам, каждая из которых имеет свои положительные и отрицательные стороны. Существует, если не единая, то преобладающая, точка зрения на наиболее отработанные и перспективные схемы хлорирования титансодержащего сырья. Это — хлорирование в расплаве и в шахтном хлораторе с подвижным слоем брикетов. Что касается передела конденсации, то все специалисты считают,

газов и тепловой эффект реакций хлорирования

m^3	Общий выход газов на 1 т $TiCl_4$, m^{3*}	Состав отходящих газов хлоратора, % (объемн.)			Суммарный тепловой эффект на 1 т $TiCl_4$, ГДж
		N_2	$TiCl_4$	CO_2	
Σ					
256	128	0	50,0	50,0	1184
270	141	4,0	47,5	47,6	1243
284	157	8,0	45,0	47,0	1289
320	192	15,8	40,0	45,2	1461
366	240	23,6	35,0	42,4	1650
426	300	31,5	30,0	39,4	1949
513	385	39,6	25,0	35,4	2158
640	514	47,3	20,0	32,7	2646
850	722	55,2	15,0	29,8	3444
1280	1155	63,0	10,0	27,0	5040
2560	2440	71,0	5,0	24,0	9828
—	—	79,0	0	21,0	—

что здесь наиболее эффективными являются схемы с возвратом пульпы $TiCl_4$ в расплав хлоратора.

Парогазовая смесь в основном состоит из хлоридов элементов и газов. Так как на выходе из хлоратора она имеет температуру 500–800 °С, то основная часть хлоридов находится в газообразном и конденсированном (парообразном) виде. В парогазовой смеси содержатся также диоксид титана и углерод в виде частичек шихты, уносимой потоком смеси из хлоратора. Диоксид титана может образоваться в парогазовой смеси и в результате вторичных реакций.

Ниже приведен примерный состав парогазовой смеси солевого хлоратора¹, %: $TiCl_4$ 63,8 (28,5); $SiCl_4$ 1,0 (0,5); $AlCl_3$ 1,9 (1,3); $FeCl_3$ 0,5 (0,3); $FeCl_2$ 0,3; N_2 9,4 (28,2); CO_2 21 (40,7); прочие газообразные вещества 0,37 (0,8); твердые вещества 1,73.

Газы и хлориды, имеющие температуру кипения ниже температуры парогазовой смеси, при выходе из хлоратора своим потоком увлекают из расплава часть хлоридов магния, калия, натрия, марганца, диоксидов железа, кальция и хрома, температура кипения которых значительно выше температуры парогазовой смеси.

Ниже приведены температуры плавления и кипения (в скобках) компонентов парогазовой смеси при 100 кПа:

Компонент	$t, ^\circ C$	Компонент	$t, ^\circ C$
$SiCl_4$	70,4 (56,5)	$MgCl_2$	712,0 (1410,0)
$VOCl_3$	77,0 (126,8)	$NaCl$	800,0 (1440,0)
$TiCl_4$	23,0 (137,0)	KCl	768,0 (1415,0)

¹ В скобках даны значения в объемных процентах.

AlCl_3	193,0 (180,2)*	C_6Cl_6	227,0 (309,0)
FeCl_3	302,0 (318)*	HCl	114,0 (85,0)
COCl_2	126,0 (8,2)	CCl_4	23,8 (76,6)
FeCl_2	674,0 (1023,0)	CaCl_2	774,0 (1800,0)
MnCl_2	650,0 (1190,0)	NbCl_5	204,7 (248,3)
TaCl_5	216,5 (234,0)	NbOCl_3	424–430 (400)

* Температура сублимации.

В соответствии с приведенными данными компоненты парогазовой смеси можно разделить на несколько групп:

- 1) высококипящие "твердые" хлориды: CaCl_2 , MgCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , KCl и NaCl ; к этой же группе можно отнести и твердые частицы TiO_2 и C ;
- 2) низкокипящие "твердые" хлориды: AlCl_3 , FeCl_3 и комплексные соединения типа KFeCl_4 , KAlCl_4 , NaFeCl_4 , NaAlCl_4 , NbCl_5 , NbOCl_3 , TaCl_5 , C_6Cl_6 , KNbCl_6 , Na , NbCl_6 , KTaCl_6 , NaTaCl_6 ;
- 3) низкокипящие "жидкие" хлориды: TiCl_4 , SiCl_4 , CCl_4 , VOCl_3 , COCl_2 и др.;
- 4) неконденсируемые в условиях производства газы: CO , CO_2 , HCl , N_2 , SO_2 и др.

До недавнего времени в производстве TiCl_4 не придавали особого значения наличию в продуктах хлорирования парогазовой смеси соединений ниобия и тантала. Однако необходимость повышения комплексности использования сырья заставила ученых и производителей серьезно заняться этой проблемой, и уже разработаны способы получения соединений этих металлов в товарном виде.

В условиях промышленного производства тетрахлорида титана, когда состав и давление парогазовой смеси существенно изменяются и недостаточно изучено физико-химическое взаимодействие хлоридов, определить точно температуру конденсации хлоридов практически невозможно. Поэтому при выборе аппаратурно-технологической схемы передела конденсации обычно используют экспериментально подобранные величины в более широком интервале их изменения.

Конденсация — это переход парообразных компонентов в жидкое или твердое состояние. Процесс конденсации сопровождается выделением тепла. Количество выделенного тепла равно теплу, затраченному на испарение или сублимацию. Эта теплота парообразования или сублимации обозначается в килоджоулях на один моль или килограмм испарившегося вещества и в случае конденсации парогазовой смеси представляет большую величину. Так, теплота парообразования TiCl_4 составляет 198,5 кДж/кг. Конденсация должна обеспечивать отвод тепла, улавливание жидкой и твердой фаз и их разделение. Следовательно, конденсационная система должна состоять из различных теплообменных, пыле-каплеулавливающих и разделительных аппаратов.

Так как в парогазовой смеси содержится около 70 % (объемн.) неконденсируемых газов, то с этими газами может безвозвратно те-

ряться значительное количество TiCl_4 из-за высокого давления его паров над поверхностью жидкости. Для снижения давления насыщенных паров TiCl_4 и более полной их конденсации необходимо, чтобы температура конденсации парогазовой смеси была значительно ниже. Поэтому после первой ступени отвода тепла водой охлаждение осуществляют рассолами, имеющими температуру от -15 до 20 °С.

В связи с большой склонностью к гидролизу тетрахлорида титана и некоторых других хлоридов-примесей к конструкциям аппаратов передела конденсации и к технологии предъявляются повышенные требования. Известно несколько схем аппаратурно-технологического оформления передела конденсации.

7. Раздельная конденсация продуктов хлорирования

Раздельную "сухую" систему конденсации применяют в отечественной титановой промышленности очень давно. Эту систему можно применять при хлорировании титаносодержащего сырья в расплаве, в шахтных электропечах, в шахтных хлораторах с подвижным слоем брикетов и в печах КС.

Она позволяет сконденсировать парогазовую смесь отдельно на твердую и жидкую фазы, избежать получения пульпы и их последующего разделения.

Аппаратурно-технологическая схема раздельной системы конденсации показана на рис. 16. Парогазовую смесь при 500 – 800 °С направляют в пылевые камеры, где ее охлаждают до 130 – 110 °С, и откуда она поступает в рукавные фильтры. Из рукавных фильтров газы попадают в оросительные конденсаторы для конденсации жидких хлоридов. Неконденсируемые при этих условиях газы направляются в газоочистку. Температура на входе в рукавный фильтр не должна пре-

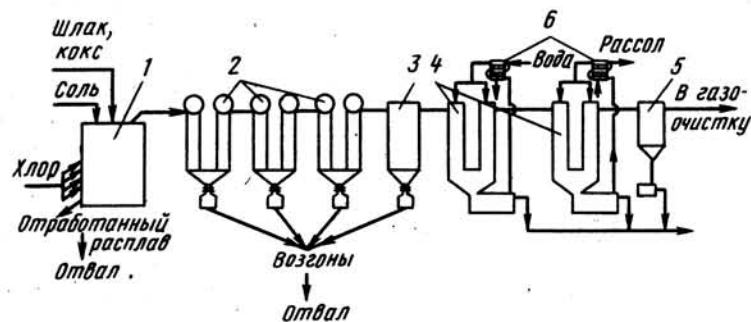


Рис. 16. Аппаратурно-технологическая схема раздельной ("сухой") системы конденсации:
1 — хлоратор; 2 — пылевые камеры (кулеры); 3 — рукавный фильтр; 4 — оросительные конденсаторы; 5 — каплеуловитель; 6 — теплообменники типа "труба в трубе"

вышать 130 °С, так как механические свойства фильтрующей стеклоткани при более высокой температуре резко понижаются и уменьшается срок ее службы. Для увеличения теплосъема и облегчения удаления осадка со стенок пылевые камеры выполняют в виде вертикальных трубчатых батарей с общим сборником для уловленной пыли. При этом применяют принудительное охлаждение. Для удаления пыли из камер используют специальные механизмы. Для удаления слоя пыли с рукавов фильтра и обновления фильтрующей поверхности применяют обратную отдувку вентиляторами.

В пылевых камерах и рукавных фильтрах улавливается до 98 % твердых хлоридов и других частиц (возгоны), из них около 50 % — в пылевых камерах. Общее количество получаемых возгонов составляет 138 кг на 1 т тетрахлорида титана. Ниже приведено содержание примесей, %, в возгонах при раздельной системе конденсации:

	TiO ₂	Fe	Al	C
Возгоны:				
из кулера	20—30	4,5	4,6	1,9
из фильтра	15—25	4,9	6,5	0,4

Во избежание конденсации TiCl₄ в рукавном фильтре температура на выходе должна быть не менее 110 °С, а корпус фильтра термостатирован.

В оросительных конденсаторах конденсируется технический тетрахлорид титана. Как уже говорилось, при раздельной системе конденсации не требуется процессов отстаивания и переработки гущенных пульп. Однако полностью отделить твердые частицы парогазовой смеси от TiCl₄ в рукавных фильтрах не удастся. Содержание твердых взвесей в техническом TiCl₄ составляет до 5 кг/м³. При промышленном производстве тетрахлорида титана за год в емкостях накапливаются сотни тонн твердых взвесей.

Раздельная система конденсации с большим разрежением после рукавного фильтра не исключает подсоса воздуха в систему, что приводит к увеличению содержания твердых взвесей в TiCl₄ и забиванию аппаратов и коммуникаций. Раздельная система конденсации имеет следующие недостатки:

- а) высокая температура на входе в пылевые камеры;
- б) наличие твердых частиц на внутренних стенках аппаратов и газопроводов, для чего требуется ежесменное вскрытие системы. При работе раздельной системы конденсации эпизодически появляются "плавкие возгоны", которые образуют настывы в газопроводах и бункерах-сборниках вплоть до полного их заплывания. Химизм образования плавких возгонов известен, но до настоящего времени не подобран экономически приемлемый технологический режим, исключающий их появление;
- в) большое содержание TiO₂ в возгонах;

- г) малый срок службы рукавов;
- д) колебание газового режима в системе в результате забивания рукавов и их регенерации.

8. Комбинированная конденсация продуктов хлорирования

По этой схеме можно работать при хлорировании титаносодержащего сырья в расплаве, в шахтных электропечах, в шахтных хлораторах с подвижным слоем брикетов и в печах КС. В зависимости от вида сырья и типа хлоратора аппаратное оформление и технологический режим комбинированной системы конденсации могут несколько изменяться, но в принципе схема остается комбинированной. Называется она так потому, что большая часть высококипящих и низкокипящих твердых хлоридов улавливается в виде сухих твердых возгонов, а часть конденсируется совместно с жидкими хлоридами, образуя пульпу тетрахлорида титана, которую затем разделяют на технический тетрахлорид титана и твердый остаток.

Аппаратурно-технологическая схема комбинированной системы конденсации приведена на рис. 17.

Назначение, конструкция и режим работы пылевых камер такой же, как и при раздельной системе конденсации, только температура на выходе можно держать значительно выше — до 200 °С. Это облегчает поддержание температурного режима и позволяет большую долю тепла отводить более эффективным способом в оросительные конденсаторы.

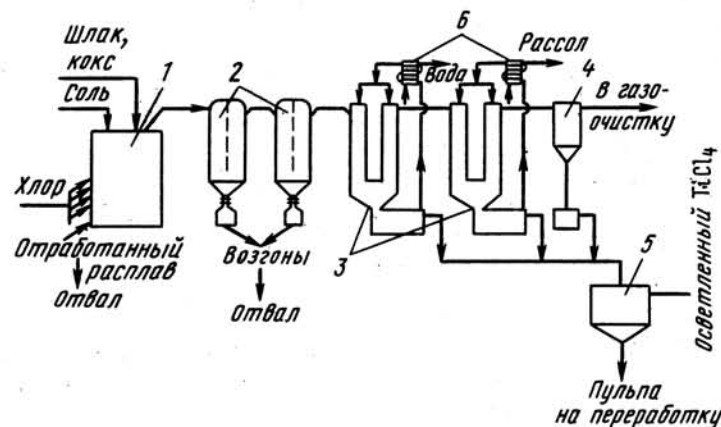


Рис. 17. Аппаратурно-технологическая схема комбинированной системы конденсации:

1 — хлоратор; 2 — пылевые камеры — сухие конденсаторы; 3 — оросительные конденсаторы; 4 — каплеуловитель; 5 — сгуститель Дорра; 6 — теплообменники типа "труба в трубе"

Содержание примесей в возгонах пылевых камер, %, при комбинированной системе конденсации и хлорирования шлаков в расплаве следующие, %: TiO_2 16,0; Fe 12,5; Cl_2 37,5; Al 3,7; Mg 9,27; Ca 1,6; Mn 2,67; SiO_2 1,02; C 6,1.

После пылевых камер пылегазовая смесь с оставшейся частью неконденсированных и неуловленных твердых хлоридов поступает в оросительные конденсаторы с замкнутым циклом орошения, в которых конденсируются $TiCl_4$ и взвеси твердых хлоридов, оксидов и углерода. Неконденсируемые газы направляются в газоочистку.

Из оросительных конденсаторов пульпа, представляющая собой жидкие хлориды со взвесями твердых частиц, направляется на осветление в сгустители. Осветленная часть — технический тетрахлорид титана — поступает на физико-химическую очистку от примесей, а сгущенная пульпа твердых взвесей и $TiCl_4$ — на установку по переработке таких пульп для полного отделения $TiCl_4$. В пульпе оросительных конденсаторов содержание твердых взвесей достигает 30–40 кг/м³. Ниже приведен состав технического тетрахлорида титана и твердых взвесей, %:

	Ti	Fe	Al	$Cl_{\text{раств}}$	C
Технический $TiCl_4$	—	0,007	0,001	0,11	—
Твердые взвеси	8,11	7,73	5,48	—	1,95

Один из вариантов переработки сгущенной пульпы — способ, разработанный П.И.Мирошниковым, С.Ю.Гузъ и др.; по этому способу пульпу подают на расплавленную соль NaCl. Верхний слой расплава соли образует с хлоридами железа и алюминия легкоплавкие соединения — эвтектики, которые накапливаются при температуре 400–500 °С в верхнем слое расплава и периодически, по мере накопления, сливаются. В нижнем слое накапливаются хлориды металлов с температурой плавления выше 500 °С. По мере связывания примесей в расплав подгружают NaCl. Данный способ позволяет утилизировать только тетрахлорид титана, а диоксид титана идет в отвал.

Основные требования, предъявляемые к техническому режиму при работе комбинированной системы конденсации, сводятся к недопущению конденсации тетрахлорида титана в пылевых камерах и к максимальному охлаждению циркулирующей пульпы в последнем оросительном конденсаторе для полной конденсации паров $TiCl_4$.

Для комбинированной системы конденсации характерны следующие отрицательные стороны:

- 1) высокая температура парогазовой смеси на выходе в пылевые камеры и связанные с этим трудности их обслуживания (прогары, заплывания, чистка и пр.);
- 2) большой объем пылевых камер;
- 3) большое количество сухих возгонов и большие потери с ними;

4) налипание и наплавление возгонов на внутренних стенках пылевых камер и газоходов;

5) низкая скорость отставания пульп;

6) необходимость переработки пульп.

Известно несколько других вариантов разделения пульп на технический $TiCl_4$ и твердые взвеси: фильтрация в проточных фильтрах, вакуум-сушка на барабанных испарителях, фильтрация и сушка в фильтровально-сушильных аппаратах и ряд других.

9. Совместная конденсация продуктов хлорирования

При совместной системе конденсации парогазовая смесь при 500–800 °С сразу после выхода из хлоратора направляется в жидкостные оросительные конденсаторы, в которых компоненты 1-; 2- и 3-й групп парогазовой смеси конденсируются и улавливаются совместно. Получаемая при этом пульпа может содержать значительно больше твердых примесей (до 250 кг/м³), и ее переработка связана со значительными конструктивными и технологическими трудностями.

Принципиальная аппаратурно-технологическая схема совместной системы конденсации, предложенная Гиредметом, показана на рис. 18.

При совместной конденсации отвод тепла для понижения температуры парогазовой смеси и ее конденсации осуществляют жидким тетрахлоридом титана. Принципиальное достоинство этой схемы заключается в компактности основной аппаратуры конденсации и в отсутствии жестких температурных условий. Однако схема требует непрерывного орошения парогазовой смеси большим количеством (до 150 т/ч) тетрахлорида титана в оросительных конденсаторах. Наличие большого количества твердых взвесей и отсутствие надежных производительных насосов вносит существенные трудности при реализации этой технологии.

На титановых заводах разрабатывают и испытывают различные видоизмененные совместные системы конденсации. Наиболее перспективной следует считать совместную систему конденсации с возвратом значительной части пульпы тетрахлорида титана для орошения паро-

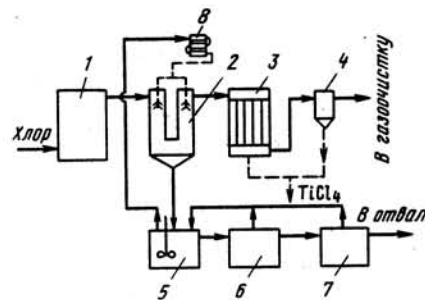


Рис. 18. Аппаратурно-технологическая схема совместной ("тотальной") системы конденсации: 1 — хлоратор; 2 — оросительный конденсатор; 3 — конденсатор; 4 — каплеуловитель; 5 — бак с насосом; 6 — фильтр для пульпы; 7 — выпарной аппарат; 8 — теплообменник типа "труба в трубе"

газовой смеси непосредственно на выходе из хлоратора. В случае хлорирования в расплаве часть орошающей пульпы попадает на поверхность расплава. Это позволяет снизить содержание твердых взвесей в пульпе в оросительных конденсаторах до 100 кг/м^3 , снизить температуру парогазовой смеси на входе в оросительный конденсатор до 200°C и значительно облегчить условия работы циркуляционных насосов.

Пульпа TiCl_4 , полученная после предварительного орошения парогазовой смеси, значительно лучше отстаивается и имеет меньшее содержание титана в твердых взвешах. Орошение возвратной пульпой непосредственно над расплавом хлоратора практически позволяет выводить все твердые хлориды и другие частицы, уносимые парогазовой смесью, непосредственно с обратным расплавом хлоратора. При этом хлориды железа и алюминия связываются в комплексные соединения с KCl , NaCl , находящимися в избытке в расплаве хлоратора. При такой системе конденсации получается только технический тетрахлорид титана, а все отходы выводятся с отработанным расплавом хлоратора. Данная система нашла широкое применение на титановых заводах и имеет хорошие технико-экономические показатели. Балансовые опытно-промышленные испытания показали, что при совместной конденсации повышается извлечение титана на $4,2\%$ и снижается расход хлора на $2,3\%$.

10. "Солевая" система конденсации продуктов хлорирования

"Солевую" систему конденсации испытывают в укрупненном масштабе на титановых заводах. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема системы конденсации с "солевой" очисткой приведена на рис. 19.

Парогазовую смесь из хлоратора пропускают через насадку с NaCl или со смесью NaCl и KCl . При этом хлориды железа и алюминия образуют легкоплавкие малолетучие соединения NaAlCl_4 и NaFeCl_4 , которые в жидком виде вытекают из насадки. Очищенная от хлоридов железа и алюминия парогазовая смесь конденсируется в оросительных конденсаторах. Вместо насадки может быть применено орошение парогазовой смеси расплавленным NaCl или пропускание ее над расплавом соли.

Для повышения эффективности и надежности работы солевого фильтра парогазовую смесь желательнее предварительно охладить до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и снизить в ней содержание уносимой шихты (TiO_2 , SiO_2 и C). Для этого перед солевой фильтрацией устанавливают обычную пылевую камеру. При использовании твердой солевой насадки температуру в реакционной зоне насадки поддерживают в пределах $450\text{--}550^\circ\text{C}$. Повышение температуры приводит к оплавлению соли и ее перерасходу, при понижении температуры забивается насадка. В случае рас-

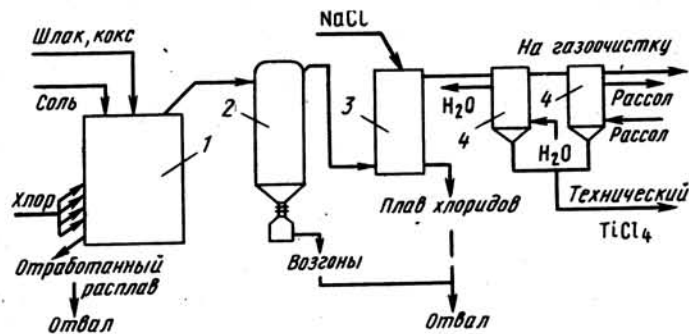


Рис. 19. Аппаратурно-технологическая схема "солевой" системы конденсации: 1 — хлоратор; 2 — пылевая камера; 3 — солевой фильтр; 4 — оросительные конденсаторы

плавленной солевой ванны или при орошении расплавом соли температуру его поддерживают в пределах $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Солевая очистка парогазовой смеси при нормальной работе позволяет полно уловить все твердые хлориды. Полученный технический тетрахлорид титана содержит $2\text{--}4 \text{ кг/м}^3$ твердых взвесей.

Промышленные испытания солевой системы конденсации показали принципиальную эффективность химической очистки парогазовой смеси, однако конструктивное несовершенство и агрессивность расплава служат тормозом на пути широкого внедрения ее в производство. Предполагаемая принципиальная простота солевой фильтрации парогазовой смеси побуждает исследователей и конструкторов искать пути совершенствования этой перспективной системы конденсации.

11. Системы конденсации с возвратом пульпы в расплавные хлораторы

Системы конденсации с возвратом пульпы в расплавные хлораторы являются наиболее эффективными и отвечают современным требованиям безотходного производства, безопасной техники и технологии. Возврат, или рециркуляция пульпы в расплавный хлоратор дает возможность благодаря химическому взаимодействию с расплавом извлечь из нее высококипящие хлориды, а основной продукт (TiCl_4) повторно вернуть в систему конденсации. Кроме того, контактирование пульпы с расплавом позволяет также вывести из хлоратора с образовавшимися из пульпы газами дополнительное количество тепла и, следовательно, регулировать и поддерживать температуру расплава в заданных пределах. Расчеты и практика работы показывают, что возвратом в хлоратор 1000 кг пульпы можно вывести из него с газами дополнительно $380\text{--}420 \text{ МДж/ч}$ тепла, что равносильно теплосъему $10\text{--}11$ водоохлаждаемых штанг. Такой эффект от возврата пульпы в хло-

ратор очень важен, поскольку представляется возможным значительно упростить конструкцию хлоратора, частично или полностью изъав из него сложный узел графитовых электродов и водоохлаждаемых штанг (см. рис. 15). Принципиальная конструкция хлоратора с возвратом пульпы показана на рис. 20. Сохраненные здесь в упрощенном виде электроды и водоохлаждаемые штанги необходимы только для первоначального разогрева расплава при пуске хлоратора. Применяв другой способ разогрева, можно полностью отказаться и от них.

В производстве используют два варианта системы конденсации с возвратом пульпы $TiCl_4$. По первому варианту, с солевой очисткой (рис. 21), образующуюся парогазовую смесь на выходе из хлоратора орошают жидкой пульпой $TiCl_4$ и после этого направляют на солевую очистку в аппарат-скруббер с ванной расплавленных хлоридов щелочных металлов, из которой расплав солей с помощью осушенного воздуха или азота по аэролифту транспортируют на узел орошения парогазовой смеси, где происходит контактирование газа и расплава с улавливанием хлоридов железа и алюминия.

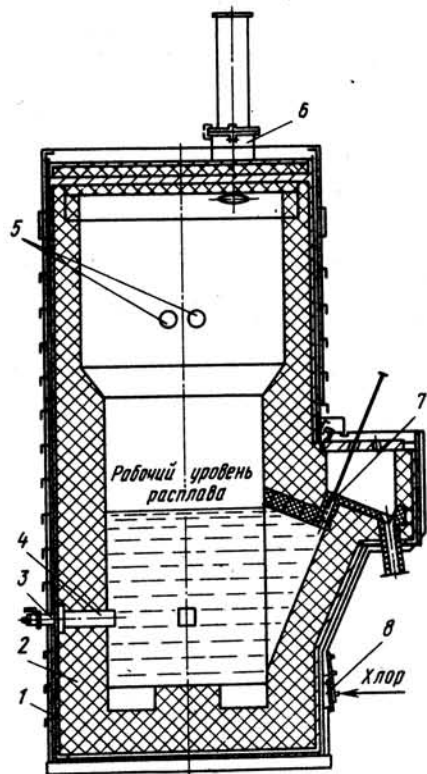


Рис. 20. Схема солевого хлоратора с возвратом пульпы: 1 — стальной корпус; 2 — футеровка; 3 — водоохлаждаемая штанга; 4 — графитовый электрод; 5 — отверстие для загрузки в хлоратор шихты; 6 — взрывной предохранительный клапан; 7 — узел верхнего слива расплава; 8 — фурма для хлора

После солевой очистки парогазовая смесь поступает на "тотальную" конденсацию в три последовательно расположенные оросительные конденсатора (скруббера), в котором улавливается оставшаяся часть твердых хлоридов, избыток пульпы возвращается в хлоратор.

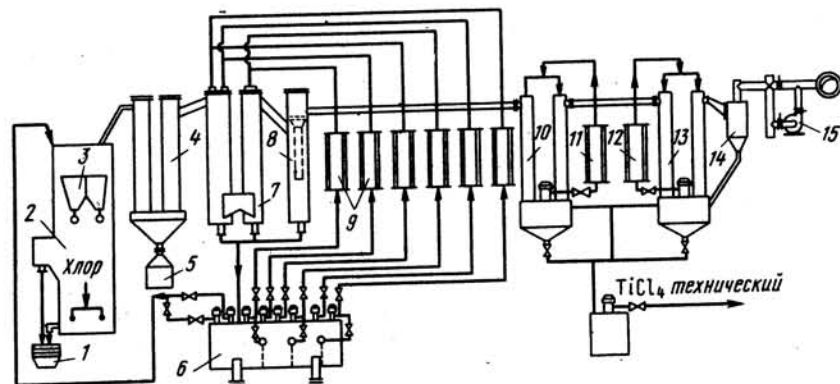


Рис. 21. Схема хлорирующей установки с "солевой" очисткой в системе конденсации: 1 — короб для сливаемого расплава; 2 — хлоратор; 3 — шихта; 4 — "солевой" скруббер; 5 — короб для расплава; 6 — емкость с погружными насосами; 7 — оросительный скруббер; 8 — ловушка пульпы; 9, 11 — водоохлаждаемые теплообменники типа "труба в трубе"; 10, 13 — оросительные конденсаторы; 12 — охлаждаемый рассолом теплообменник типа "труба в трубе"; 14 — ловушка; 15 — "хвостовой" вентилятор

По второму варианту в системе конденсации вместо солевого скруббера устанавливают пылевую камеру (рис. 22), и парогазовую смесь из хлоратора направляют в нее для снижения температуры и улавливания высококипящих хлоридов и других соединений.

В конденсационных системах с возвратом пульпы в хлоратор реакции хлорирования соединений железа и алюминия преимущественно протекают по схеме:

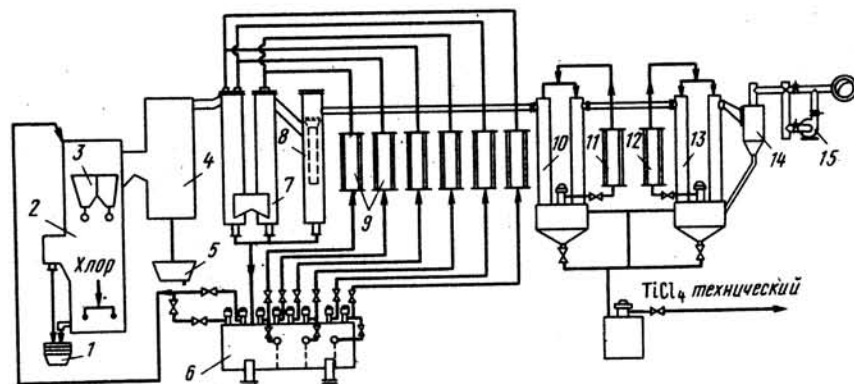
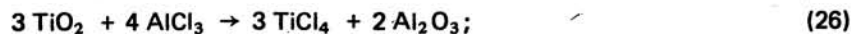


Рис. 22. Схема хлорирующей установки с пылевой камерой в системе конденсации: 4 — пылевая камера; 5 — кубель для расплава; остальные позиции те же, что и на рис. 21



т.е. с образованием Al_2O_3 и FeCl_2 , что существенно снижает удельный расход хлора и содержание вредных хлоридов FeCl_3 и AlCl_3 в отвалных продуктах. При этом расход хлора снижается на 15–19 %.

Из этих двух вариантов систем конденсации наиболее отработана схема с пылевой камерой. Помимо указанных преимуществ, можно отметить также простоту конструкций аппаратов и в связи с этим легкость их моделирования при создании хлорирующих установок большой единичной мощности. Некоторая сложность конструкции солевого скруббера, входящего в последовательную цепь аппаратов конденсационной системы, особые требования к его эксплуатации, сдерживают создание высокопроизводительных хлорирующих установок.

12. Принципы расчета основных размеров расплавных хлораторов и аппаратов системы конденсации¹

Требуемое в цехе количество хлораторов n рассчитывают по формуле

$$n = A / K A_{\text{пр}}, \quad (28)$$

где A , $A_{\text{пр}}$ — производительности цеха и принятого хлоратора по TiCl_4 , т/сут; K — коэффициент использования хлоратора по времени; обычно принимают

$$K = 0,85 \div 0,95.$$

Внутреннюю длину ванны хлоратора L , м, находят из выражения

$$L = A_{\text{пр}} / 2 A_{\text{уд}}, \quad (29)$$

где $A_{\text{уд}}$ — удельная производительность хлоратора по TiCl_4 , отнесенная к единице длины хлорораспределителя, т/(м · сут); обычно принимают $A_{\text{уд}} = 12$ т/(м · сут).

Рассчитанную длину ванны L увеличивают до ближайшего размера, кратного размеру кирпича. Внутреннюю ширину хлоратора по конструктивным соображениям принимают равной 2,735 м.

Общую высоту хлоратора H определяют из формулы

$$H = H_{\text{н}} + h + S_{\text{с}}, \quad (30)$$

где $H_{\text{н}}$ — высота надрасплавной части хлоратора, м; h — высота расплава в ванне хлоратора, м; $S_{\text{с}}$ — толщина свода, м.

Обычно принимают $H_{\text{н}} = 2$ м, $h = 2$ м, и $S_{\text{с}} = 1,5$ м.

По конструктивным соображениям диаметр хлоропровода хлоратора принимают равным 0,1 м. Такой хлоропровод пропускает хлора 0,045 м³/с. Число хлоропроводов рассчитывают делением общего расхода хлора, определяемого по материальному балансу, на пропускную способность одного хлоропровода (0,045 м³/с).

Количество электродов, водоохлаждаемых штанг и необходимая электрическая мощность для разогрева хлоратора определяется, исходя из данных теп-

лового баланса хлоратора. Примерное распределение тепла в хлораторе (без возврата пульпы) следующее, %:

приход: тепло экзотермических реакций 98,6, физическое тепло входящих материалов 1,4;

расход: физическое тепло уходящих материалов 52,5; тепло экзотермической реакции 11,6; потери тепла во внешнюю среду 6,1, тепло, отводимое водоохлаждающими штангами 27,8, неучтенные потери 2,0.

Расчет аппаратов системы конденсации хлоратора (оросительных конденсаторов, теплообменников "труба в трубе", погружных насосов и др.) проводят по данным материального и теплового балансов хлоратора, паспортов стандартного оборудования с использованием зависимостей, приведенных в книге: Павлов К.Ф., Романов П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1981. 560 с.

Глава III. ОБСЛУЖИВАНИЕ ШАХТНЫХ ХЛОРАТОРОВ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, СОЛЕВЫХ ХЛОРАТОРОВ И АППАРАТОВ СИСТЕМЫ КОНДЕНСАЦИИ

1. Пуск и остановка шахтных хлораторов непрерывного действия, солевых хлораторов и аппаратов системы конденсации

Пуск и остановка шахтных хлораторов непрерывного действия и аппаратов комбинированной системы конденсации

Перед эксплуатацией шахтный хлоратор непрерывного действия и аппараты комбинированной системы конденсации готовят к пуску. При этом главное внимание обращают на удаление из аппаратов посторонних предметов и влаги, сушку футеровки хлоратора, холостую обкатку механизмов.

Самая ответственная операция в предпусковой период — сушка футеровки шахтного хлоратора, которая обычно продолжается 10–12 сут. Сушку хлоратора, как правило, осуществляют с помощью тепла отходящих газов, образующихся при сгорании природного газа в горелках, вставляемых в фурмы хлоратора. При сушке хлоратор отсекают от первой пылевой камеры, и отходящие газы, пары воды через "свечу" на своде хлоратора отводят в вытяжную вентиляционную систему. Во избежание растрескивания кладки важно соблюдать температурный режим при сушке, который проводят в два этапа. В течение первого этапа удаляют "физическую" влагу при температуре не более 150 °С, причем подъем ее не должен превышать 8 °С/ч. Указанную температуру поддерживают в течение двух суток. В течение второго этапа удаляют так называемую кристаллизационную (связанную) влагу. Режим сушки на этой стадии следующий: вначале повторяют режим первого этапа, затем повышают температуру с 150 до 400 °С с выдержкой при 400 °С в течение трех суток, после чего вновь повышают температуру до 700 °С.

¹ Более подробно об этом см. в книге: А.П.Надольский. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1980, с. 67–83.

Аппараты системы конденсации хлоратора также тщательно готовят к пуску. Эта подготовка выражается в следующем: на пылевых камерах проверяют работоспособность механизмов чистки конусов камер, а также пневмозатворов, шиберов и отсекателей; все аппараты и фланцевые соединения трубопроводов тщательно герметизируют; в теплообменники "труба в трубе" подают воду и рассол; баки оросительных конденсаторов заполняют $TiCl_4$ и при работе насосов проверяют состояние узлов орошения; сгуститель Дорра также заполняют $TiCl_4$; аппараты системы конденсации оснащают U-образными манометрами и устройством включения "хвостового" вентилятора проверяют герметичность всей аппаратуры; настраивают охлаждение водой свода, корпуса и разгрузителя хлоратора. Выявленные недостатки немедленно устраняют.

Пуск всей хлорирующей установки в рабочий режим осуществляют в следующей последовательности: прекращают сжигание природного газа и в фурмах демонтируют горелки; в фурмы устанавливают специальные "фурменные" кольца; запускают в работу оросительные конденсаторы и сгуститель; из пылевых камер отбирают пробу газа на содержание CO и при наличии его меньше 0,5 % (объемн.) разрешают пуск хлоратора.

Затем следуют операции: для опрессовки хлоратора и пылевых камер в них заливают по 10–15 кг $TiCl_4$; снимают заглушку между хлоратором и первой пылевой камерой, а также на хлорной линии к хлоратору; демонтируют "свечу" со свода хлоратора и закрывают образовавшееся отверстие на нем; разгрузитель хлоратора запускают в работу; включают золотниковый питатель и загружают хлоратор горячими брикетами (600–700 °С). Медленно открывая хлорный вентиль, подают в хлоратор анодный хлоргаз, создавая давление паргазовой смеси не менее 490 Па (50 мм вод. ст.). При этом давлении всю систему выдерживают 20–30 мин. Если нет газовыделений, все аппараты при работе "хвостового" вентилятора вводят в нормальный технологический режим, установленный регламентом производства. *Пусковая кампания хлорирующей установки – ответственный период работы и его следует осуществлять в дневное время в присутствии старшего мастера передела хлорирования.*

Остановку хлоратора и аппаратов системы конденсации на капитальный ремонт осуществляют в основном в обратном к пусковому периоду порядке. Главные операции сводятся к следующему: снимают хлорную нагрузку путем установки заглушек на хлорных коммуникациях; при этом газы хлоратора, минуя пылевые камеры, направляются в вытяжную вентиляцию; проводят выгрузку огарка и гарнижа хлоратора; с хлоратора демонтируют загрузочную площадку, золотниковый питатель и свод; пылевые камеры силами газоспасате-

лей очищают от осадков; оросительные конденсаторы, сгуститель, баковую аппаратуру освобождают от $TiCl_4$.

Пуск и остановка солевых хлораторов и аппаратов системы конденсации

После капитального ремонта солевой хлоратор и аппараты системы конденсации тщательно готовят к пуску. При этом основное внимание уделяют удалению из аппаратов посторонних предметов, влаги, сушке кладки хлоратора, холостой обкатке механизмов. Узел оросительных конденсаторов проверяют в рабочих условиях: оросительные конденсаторы заполняют $TiCl_4$ и в течение 1–2 сут осуществляют циркуляцию продуктом в замкнутом цикле. Весь период пуска хлоратора и его системы конденсации можно разделить на три этапа: сушка хлоратора, разогрев его и прием хлора с выдачей товарной продукции.

Сушку хлоратора осуществляют несколькими электронагревательными спиральными элементами, установленными в шахте хлоратора и подключенными к ошиновке. Сушку во избежание разрушения кладки необходимо проводить равномерно по всему объему, не допуская местных перегревов и охлаждений.

Температуру в хлораторе во время сушки измеряют переносной термопарой, вставленной в хлораторе через отверстие в своде, и контролируют по показаниям гальванометра. Подъем температуры в хлораторе во время сушки выше 200 °С не допускается во избежание разрушения графитовых электродов. Продолжительность сушки электрическими печами при указанной температуре составляет не менее 14 сут.

Перед разогревом хлоратора выполняют следующие операции: проверяют готовность к работе конденсационной системы, трубопроводов и газоходов, исправность прижимных пробок для очистки хлоропроводов; фурмы засыпают шлаковой или молотым асбестом; проводят опрессовку хлорной и воздушной линий с проверкой плотности закрытия вентиля; спиральные элементы извлекают из хлоратора, а отверстия в своде его закрывают; электроды подсоединяют к ошиновке хлоратора, а трансформатор включают на первую ступень по пусковой схеме (вводят только нижние электроды на три фазы); подачей воздуха проверяют сопротивление воздухопроводов (отсутствие заглушки, пробок и т.д.).

Во избежание застывания расплава в нижней зоне и образования токонепроводящей настлы на электродах разогрев хлоратора проводят путем заливки в него расплавленного карналлита. После заливки первых трех-четырех ковшей расплава с одновременной подачей воздуха в хлоратор в количестве 20–30 м³/ч на каждый хлоропровод делают перерыв на 20–30 мин с тем, чтобы обеспечить более равномерный разогрев футеровки.

Количество первой порции заливаемого карналлита определяют

из условия покрытия расплавом трех нижних электродов. Заливку последующих ковшей карналлита ведут как можно быстрее с тем, чтобы предохранить графитовые электроды от контакта с горячим воздухом, что приводит к разрушениям графита из-за окисления их кислородом. Затем расход воздуха устанавливают постоянным — около 300 м³/ч — во всех хлоропроводах. Дальнейшее повышение уровня расплава в хлораторе осуществляют расплавленным отработанным электролитом. Вследствие пропитки кладки расплавом во время разогрева уровень расплава в хлораторе постепенно убывает. Чтобы не оголить верхние электроды, необходимо поддерживать уровень расплава периодической заливкой отработанного электролита.

По мере подъема уровня и температуры расплава происходит увеличение токовой нагрузки и надо следить за переключением трансформатора на более низкую ступень. Для обеспечения требуемой мощности и распределения равномерной нагрузки по фазам осуществляют переключение электродов на "рабочую схему" (нижние электроды переключают на одну фазу, а боковые — на две другие).

При достижении температуры расплава в хлораторе 650–680 °С загружают молотый пековый кокс (600–800 кг), закрывают отверстия в своде и подают газы в систему конденсации.

Перед приемом хлора на хлоратор налаживают циркуляцию TiCl₄ на оросительных конденсаторах. На холодильники ("труба в трубе") конденсаторов подают воду и хладоагент. При температуре расплава 650–680 °С в хлоратор подают хлор и начинают загрузку титанодержащей шихты, при хлорировании которой ведут дальнейший подъем температуры расплава. Сразу после приема хлора на штанги хлоратора подают воду и разутепляют фурмы. По мере расхода хлора продукты хлорирования поступают в конденсационную систему, и с этого момента начинают рабочий режим хлорирующей установки, во время которого строго поддерживают установленные параметры технологического процесса.

Остановка хлорирующей системы более проста: хлоратор переводят на "воздух", осуществляют полный слив расплава и выключают ток. Аппараты системы конденсации освобождаются от всех продуктов, механизмы останавливаются.

2. Технологические показатели

Обслуживание шахтных хлораторов непрерывного действия

Для рабочего режима установки шахтного хлоратора непрерывного действия приняты следующие технологические показатели:

Содержание хлора в анодном хлоргазе, % (объемн.), не менее	70
Содержание хлора в "хвостовых" газах конденсационной системы, кг/л, не более	3,2

Температура, °С:

газов, выходящих из хлоратора	650–950
парогазовой смеси перед первым оросительным конденсатором	110–180
огарка, выгружаемого из печи	50–500

Состав коксованных брикетов, %: TiO₂ ≤ 59,0; С 24–29; — летуче вещества ≥ 0,3. Содержание фракции — 10 мм не более 7–11 % (для ямных печей) и 9–15 % (для печей непрерывного коксования).

Кроме того, для ужесточения технологического режима разрабатывают стандарты предприятий. Эти стандарты содержат дополнительные требования к таким параметрам, как давление хлора в коммуникациях, уровень сыпи брикетов, содержание TiCl₄ в отходящих газах, содержание твердых веществ в пульпе сгустителя и т.д.

Технологические показатели солевых хлораторов

Ниже приведены технологические показатели рабочего режима хлорирующей установки:

Температура, °С:

расплав в хлораторе	700–800
воды, отходящей от штанг, не более	60
Содержание хлора в анодном хлоргазе, % (объемн.), не менее	70
Содержание в рабочем расплаве, %:	
TiO ₂	1,5–55
С	2–5
SiO ₂ , не более	10
Содержание TiO ₂ в спитом расплаве, %, не более	2,0
Содержание свободного хлора в отходящих газах, мг/л	3,2
Содержание свободного кислорода в отходящих газах, % (объемн.)	1–2
Давление под сводом хлоратора, Па (мм вод. ст.)	–1470 ÷ 1470 (–150 ÷ +150)

Расход хлора, отработанного электролита и карналлита задается производственным отделом предприятия. Расход воды на штанги постоянный.

Помимо этих регламентируемых норм, на всех заводах для ужесточения технологического режима установлены специальные стандарты предприятий, которые содержат дополнительные требования на такие параметры, как давление хлора в коммуникациях, уровень расплава в хлораторе, содержание TiCl₄ в отходящих газах и др.

3. Основные неисправности оборудования и способы их устранения

В табл. 4 приведен перечень возможных неисправностей шахтных хлораторов непрерывного действия, солевых хлораторов и способы их устранения.

Т а б л и ц а 4. Возможные неисправности шахтных и солевых хлораторов и способы их устранения

Неисправность	Причина	Способ устранения
<i>Шахтные хлораторы</i>		
"Проскок" хлора на хлораторе	Низкий уровень брикетов Большой расход хлора Местный "прогар" брикетной сыпи	Догрузить брикеты Уменьшить расход хлора Прошуровать шахту хлоратора, закрыть фурму в районе прогара
	Большой слой огарка и мелкой фракции	Остановить хлоратор, разгрузить его частично или полностью, сбить гарнисаж
	Низкая температура в зоне реакции	Поднять уровень сыпи брикетов, увеличить расход хлора
	Неудовлетворительное качество коксованных брикетов	Проверить качество коксованных брикетов
В шахте хлоратора образовался "козел"	Низкая температура хлорирования Завышен уровень сыпи брикетов	Увеличить расход хлора Понизить уровень сыпи брикетов с помощью шнека или трубы центральной выгрузки
	Огарок не выгружали более суток	Выгрузить огарок
Резкое увеличение давления парогазовой смеси на выходе из хлоратора при нормальной подаче хлора	Забит газоход от хлоратора в пылевую камеру	Уменьшить расход хлора и почистить газоход
"Завело" барабан золотниковый питателя	Барабан заклинен спекшимися брикетами, застрявшими в горловине В барабан попал металлический предмет	Остановить хлоратор и заменить золотниковый питатель
Повышенное давление хлора в кольцевом хлоропроводе, плохое поступление хлора	Забиты фурмы или стояки хлоропроводов Накопление мелкой пыли в зоне фурм и выше	Остановить хлоратор и почистить фурмы, стояки хлоропроводов Выгрузить мелкую фракцию до появления в зоне фурмы брикетов
Негерметичность крышки или корпуса хлоратора в районе устройства для подачи охлаждающей воды	Образование сквозных отверстий в металле от воздействия соляной кислоты и хлора	Немедленно перекрыть воду и сообщить мастеру
Не вращается вал шнекового разгрузителя	Шнек заклинен огарком Слабо натянута цепная передача	Снять торцевые крышки и очистить шнек от огарка Подтянуть цепную передачу

Продолжение табл. 4

Неисправность	Причина	Способ устранения
Непрохлорированный огарок из корпуса хлоратора не поступает в шнековый разгрузитель	Образование "козла" в фурменной зоне Образование "козла" в хлорном поясе	Вскрыть центральный разгрузочный шибер и снизу разбить "козел" Прекратить подачу хлора, вскрыть фурмы и через них разбить "козел" Почистить патрубков камеры
При открытом шибере не происходит выгрузки пыли из пылевой камеры	Зарастание нижнего патрубка камеры твердыми хлоридами Налипание пыли на корпусе камеры и ее зависание	Почистить корпус пылевой камеры
Резко растет температура на выходе из оросительного конденсатора	Низкая плотность орошения Забито разбрызгивающее устройство Забита всасывающая или нагнетательная линия насоса	Настроить орошение, подпитать насосы чистым $TiCl_4$ Снять и почистить разбрызгивающее устройство Демонтировать насос и почистить коммуникации
Шнек не выгружает пульпу со сгустителя Дорра	Забит карман шнека Забита течка шнека Вышел из строя вал шнека	Прошуровать карман шнека, разрыхлить твердый осадок, сбить налипшую пульпу с мешалки Почистить течку Доложить мастеру
$TiCl_4$ на сливе со сгустителя Дорра содержит повышенное содержание твердых веществ "Хаостовой" вентилятор дает малое разрежение	Высокая температура $TiCl_4$ в сгустителе Большое количество пыли в сгустителе Забит газоход после вентилятора Забит корпус вентилятора и зарос ротор вентилятора Забит всасывающий газоход вентилятора	Снизить температуру в сгустителе Увеличить выгрузку пыли с сгустителя Почистить газоход после вентилятора Почистить вентилятор или заменить его Почистить всасывающий газоход вентилятора
<i>Солевые хлораторы</i>		
Пенится расплав в хлораторе, уровень выше нормального	Низкое содержание углерода или диоксида титана в расплаве	Увеличить загрузку шихты шнековым питателем или засыпать порцию шихты через люк на своде хлоратора
	Высокое содержание твердых веществ в хлораторе Обрушились возгоны со свода хлоратора или газохода	Подать в хлоратор воздух, произвести слив расплава и залить свежий расплав Уменьшить расход хлора, залить свежий расплав или уменьшить расход хлора и

Неисправность	Причина	Способ устранения
Выброс расплава	Низкое содержание углерода или диоксида титана в рабочем расплаве Высокое содержание твердых веществ в хлораторе	увеличить загрузку хлористых солей Подать в хлоратор воздух и увеличить загрузку шихты
		Подать в хлоратор воздух и залить свежий расплав или уменьшить расход хлора и увеличить загрузку хлористых солей
Низкая температура расплава в хлораторе	Забита конденсационная система	Уменьшить подачу хлора, открыть крышку люка на своде хлоратора. Проверить сопротивление отдельных участков конденсационной системы и прочистить аппараты и газоходы
		Увеличить подачу хлора
Высокая температура расплава в хлораторе	Мала подача хлора Много отводится тепла через охлаждаемые электроды	Не отключая подачи воды на электроды, увеличить напряжение, подаваемое на электроды при помощи переключения трансформатора
		Увеличить загрузку шихты
При сливе расплава через нижнюю летку идет хлор	Снижение концентрации компонентов шихты в расплаве Велика подача пульпы в хлоратор	Уменьшить или прекратить подачу пульпы в хлоратор
		Снизить подачу хлора
Высокое содержание CO в отходящих газах (более 5%)	Велика подача хлора Перегрев расплава электрическим током	Снизить напряжение, подаваемое на электроды, или прекратить подачу тока
		Увеличить подачу охлаждающей воды
Отставание восстановления расплава	Мало отводится тепла от хлоратора	Увеличить подачу пульпы
		Размыть осадок на подине при помощи барботажной трубки.
Высокая температура в хлораторе	Много осадка на подине	Слить расплав при непрерывной подаче воздуха через трубку.
		Увеличить подачу хлора в хлоратор
Высокое содержание углерода в расплаве	Отставание восстановления расплава	Прекратить подачу тока на электроды
		Уменьшить содержание углерода в расплаве до нормального

Неисправность	Причина	Способ устранения
Увеличение содержания хлора в отходящих газах при нормальном содержании углерода и диоксида титана в расплаве	Низкая температура расплава в хлораторе Повышение вязкости расплава Забиты переточные каналы	Увеличить температуру расплава Слить расплав и залить свежий расплав Промыть переточные каналы
		Быстро закрыть воду на все электроды, выявить прогоревший электрод (должен пойти расплав через подводящую трубу); на остальные, неохлаждаемые трубы электродов, постепенно подать воду. Заморозить трубки, по которым идет расплав из электродов. Заморозить расплав в электроде
В хлораторе сильные толчки	Поступление воды через электроды в хлоратор	Открыть вентили, увеличить подачу воды. Перекрыть подачу воды на штангу, из которой идет пар, снять резиновые шланги, продуть воздухом, надеть шланги и подать воду
		Закрывать все вентили, подающие воду на электроды, и узнать причину отключения воды. Если вода отключена надолго, снизить подачу хлора. При возобновлении подачи воды вентили на электроды открывать постепенно
Из охлаждаемых электродов пошел пар	Снижение давления в водопроводе	Промыть хлоропроводы расплавом
		Размыть осадок и слить часть расплава
Высокое противодавление в хлоропроводе	Подмерзание и забивание каналов в распределителе хлоропровода Большой осадок на подине	Промыть каналы барботажной трубкой
		Повысить температуру в хлораторе
Летка пробивается с трудом, после пробивки расплава течет	Много осадка на подине около летки	Через отверстие в своде хлоратора размыть осадок барботажной трубкой
		Пробить летку штырем
Пробка не перекрывает летку	Подгорел конец пробки Подгорела пробка Подгорела чугунная матрица	Заменить пробку Заморозить в летке расплав сжатым воздухом;

Неисправность	Причина	Способ устранения
При сливе расплава сильно газит из приемка. Перекрытия не закрываются	Забит отсос от приемка Не работает шибер на линии отсоса Перекосило перекрытие	если это не помогает, то охладить пробку, обмазать огнеупорной глиной, обмотать стеклотканью и закрыть Прочистить отсос Отремонтировать шибер Снять и исправить перекрытие

Глава IV. ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

1. Примеси технического TiCl₄

Готовый продукт, получаемый на переделе хлорирования, принято называть техническим тетрахлоридом титана. Технический TiCl₄ — очень сложная многокомпонентная смесь, содержащая значительное количество неорганических и органических примесей. Характер примесей и их относительное содержание в техническом TiCl₄ определяется исходным сырьем, способом его хлорирования, аппаратурным оформлением процессов, уровнем ведения технологии. Как правило, использование более качественного исходного сырья обеспечивает получение менее загрязненного технического TiCl₄. Отказ от применения брикетированной шихты, содержащей в качестве связующего органические соединения, замена нефтяного кокса пековым, повышение концентрации хлора, герметизация аппаратов, поддержание оптимальной температуры хлорирования и конденсации — все это способствует улучшению качества технического TiCl₄.

Более чистый технический TiCl₄ получают в хлораторах с расплавом, поскольку компоненты расплава участвуют в очистке продукта. Так, хлориды железа и алюминия, образующиеся при хлорировании в расплаве, связываются с хлоридами калия и натрия и образуют соединения типа K(Na)Fe(Al)Cl₄, которые выводятся из процесса с "отработанным" расплавом. Это существенно облегчает дальнейшую очистку от этих хлоридов. Ниже приведено содержание примесей в промышленном техническом TiCl₄, полученном в шахтных хлораторах и в хлораторах с расплавом:

Таблица 5. Основные свойства примесей TiCl₄

Примесь	Молекулярная масса		t, °C (P ≈ 100 кПа)	кипения	плавления	Растворимость в TiCl ₄ при разных температурах и P ≈ 100 кПа, %	Содержание в техническом TiCl ₄ , %	α при малом содержании примеси	Другие свойства при обычных условиях
	кислоты	основания							
VOCl ₃ (оксо-трихлорид ванадия)	173,5	169,9	-77,0	126,8	Неограниченная	0,1—0,3	1,22		Жидкость желтого цвета
SiHCl ₃ (трихлорсилан)	135,5	135,5	-134	33,0	"	0,1—3,0	9,1 ± 0,2		Бесцветная жидкость с резким запахом
Si ₂ OCl ₆ (гексахлордисилоксан)	285,0	285,0	—	135,6	"	0,0005—0,0200	16 1,47		Бесцветная жидкость То же
CCl ₄	153,8	153,8	-23,8	76,6	"	0,05	5,3		"
COCl ₂ (фосген)	98,8	98,8	-126,0	8,2	65,5 (20 °C) — 0,01 (100 °C)	< 0,3	> 1		Ядовитый газ
CCl ₃ COCl (трихлор-ацетилхлорид)	181,8	181,8	-72,7	118,0	Неограниченная	< 0,005	1,79		Бесцветная жидкость с резким запахом То же
CH ₂ ClCOCl (монохлор-ацетилхлорид)	112,9	112,9	-21,8	106,0	Неограниченная	Следы	3—3,5		"
CHCl ₂ COCl (дихлор-ацетилхлорид)	147,4	147,4	—	108,0	"	"	1,6		"
CHCl ₃ (хлороформ)	119,5	119,5	-63,55	61,15	—	< 0,01	> 1		Бесцветная жидкость со сладковатым запахом
1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃ (1,1,2-трихлорэтан)	133,5	133,5	-36,6	113,8	—	—	2,2		"
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂ (1,2-дихлорэтан)	98,97	98,97	-35,87	83,5	—	—	8,6		Бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах хлора
CS ₂ (сероуглерод)	76,1	76,1	-108,6	46,25	Неограниченная	< 0,01	> 1,0		Бесцветная жидкость с резким запахом, напоминающим запах хлора

Примесь	Молекулярная масса		t, °C (P ≈ 100 кПа)		Растворимость в TCl ₄ при разных температурах и P ≈ 100 кПа, %	Содержание в технических примеси	α при малом содержании примеси	Другие свойства при обычных условиях
	плавления	кипения	плавления	кипения				
COS (сероокись)	60,0	-138,0	-47,5	9,5 (0 °C) — 1,1 (100 °C)	< 0,004	> 1,0	Бесцветный газ, горючий синим пламенем	
SO ₂ -Cl ₂ (хлористый сульфурил)	136,0	-54,0	69,0	Неограниченная	< 0,005	10,1	Бесцветная удушливая жидкость	
S ₂ Cl ₂ (хлористая сера)	185,0	-80,0	136,0	"	< 0,002	~ 1,0	Светло-желтая жидкость с резким неприятным запахом	
SOCl ₂ (хлористый тионил)	119,0	-106,0	75,6	"	< 0,002	7,1	Бесцветная жидкость	
SCl ₂ (двухлористая сера)	203,0	-78,0	59,0	"	< 0,002	> 1,0	Гранатово-красная жидкость	
SO ₂	64,1	-72,7	-10,08	10,5 (0 °C) — 0,5 (100 °C)	< 0,04	> 1,0	Бесцветный газ	
Cl ₂	70,9	-101,3	-34,7	11,5 (0 °C) — 0,03 (136 °C)	< 0,1	> 1,0	Ядовитый желто-зеленый газ	
HCl	36,5	-114,0	-85,0	0,108 (20 °C) — 0,06 (100 °C)	< 0,06	> 1	Бесцветный газ с острым запахом	
CO ₂	44,0	-56,6	-78,5	0,144 (20 °C) — 0,21 (100 °C)	< 0,01	> 1	Бесцветный газ	
CO	28,0	-205,0	-191,5	0,0094 (0 °C) — 0,0025 (96 °C)	< 0,001	> 1	Ядовитый и взрывоопасный газ без запаха и цвета	
O ₂	32,0	-218,8	-183,0	0,0148 (0 °C) — 0,0038 (96 °C)	< 0,0015	> 1	Бесцветный газ	
N ₂	28,0	-210,0	-195,8	0,007 (0 °C) — 0,0019 (96 °C)	0,006	> 1	То же	
Ar	40,0	-189,3	-185,9	—	Нет	> 1	Бесцветный газ без запаха	

SnCl ₄ CrO ₂ Cl ₂ (хлористый хромил) AsCl ₃	260,7	-33,0	113,9	—	< 0,005	1,68	Бесцветная жидкость
	155,0	-96,5	116,7	—	< 0,001	1,2	Красная жидкость
	181,5	-18,0	130,2	—	—	1,45	Бесцветная жидкость
Fe ₂ Cl ₆	324,4	302	318	0,0018 (70 °C) — 0,013 (127 °C)	< 0,005	(1/α) 14	Серо-фиолетово-черная с зеленоватым оттенком, иногда красно-коричневые кристаллы
	266,8	193,0	180,2	0,24 (70 °C) — 7,24 (127 °C)	< 0,5	(1/α) > 1	Бесцветные кристаллы
Al ₂ Cl ₆	78,5	Разл.	—	—	< 0,001	(1/α) > 1	Вещество белого цвета
	134,9	Разл.	—	0,26 (0 °C) — 3,6 (136 °C)	0,5	(1/α) > 1	Вещество белого цвета
C ₆ Cl ₆ (гексахлорбензол)	284,8	227,0	309,0	0,5 (0 °C) — 25,0 (136 °C)	0,05	(1/α) > 1	Белое кристаллическое вещество
	343,2	105,7	143,2	0,45 (20 °C)	0,01	(1/α) 1,28	Вещество белого цвета
MgCl ₂	95,2	712,0	1410,0	0,028 (35 °C)	0,005	(1/α) > 1	Бесцветные чешуйчатые кристаллы
	125,9	650,0	—	0,008 (50 °C)	0,001	(1/α) > 1	Розовые кристаллы
Si ₂ Cl ₆	269,0	-1,0	147,0	Неограниченная	0,02	(1/α) > 2,5	Бесцветная жидкость
	369,0	-67,0	216,0	"	0,01	(1/α) > 1	То же
Si ₃ O ₂ Cl ₂ TiCl ₃	400,0	—	184,0	—	0,01	(1/α) > 1	"
	154,4	840,0	—	—	0,001	(1/α) > 1	Фиолетовые кристаллы
NbCl ₅	—	204,5	247,4	—	0,02 (в пересчете на Nb)	(1/α) > 1	Желтые кристаллы
NbOCl ₃ (оксохлорид ниобия)	—	400 (возгоняется)	—	—	То же	(1/α) > 1	Игольчатые белые кристаллы
	—	194	268	—	0,20 (в пересчете на Mo)	(1/α) > 1	Фиолетово-черные кристаллы

Высококипящие примеси (температура кипения > 136,9 °C)

	Шахтный хлоратор	Хлоратор с распла- вом
Ванадий, %	0,07	0,08
Кремний, %	0,0088	0,0012
Алюминий, %	0,010	0,001
Железо, %	0,0040	0,0002
Свободный хлор, %	0,079	0,050
Сумма фосгена и хлорацетилхлоридов, %	0,100	0,004
Твердая известь, кг/м ³	3,6	3,1

Из приведенных данных следует, что $TiCl_4$, полученный в хлораторе с расплавом, содержит значительно меньше легкоудаляемых примесей алюминия, железа, лимитируемых органических соединений, кремния, чем $TiCl_4$, полученный в шахтном хлораторе.

Находящиеся в $TiCl_4$ примеси можно условно разделить на три группы с учетом их агрегатного состояния при нормальной температуре кипения $TiCl_4$ и характера растворимости в тетрахлориде титана:

- 1) газообразные (O_2 , N_2 , CO_2 , Cl_2 , $COCl_2$, HCl и др.);
- 2) жидкие ($VOCl_3$, $SiCl_4$, CCl_4 , CCl_3COCl , Si_2OCl_6 и др.);
- 3) твердые (Fe_2Cl_6 , Al_2Cl_6 , $TiOCl_2$, C_6Cl_6 и др.).

Выше указаны основные примеси технического $TiCl_4$. Более полный перечень примесей и их основные свойства приведены в табл. 5.

Следует отметить, что $TiCl_4$ является очень сильным неорганическим растворителем и содержит значительное число примесей, многие из которых неидентифицированы до сих пор. Эти вещества необходимо качественно определять по полосам поглощения ИК-спектров с помощью приборов — инфракрасных спектрофотометров (ИКС)-ИКС-14, ИКС-21, ИКС-22, ИКС-29 и др., имеющихся в заводских лабораториях. С помощью ИКС в $TiCl_4$ были обнаружены новые примеси со следующими полосами поглощения, см⁻¹: 735, 755, 835, 940, 1013, 1086, 1218, 1260, 1280, 1364, 1435, 1703, 1785, 1820, 2107, 3005, 3115, 3451, 3574, 3740. Проводятся дальнейшие работы по иден-

Т а б л и ц а 6. Содержание регламентированных примесей в техническом $TiCl_4$

Примесь	Норма для сорта			
	ТЧТР-1	ТЧТР-2	ТЧТШ-1	ТЧТШ-2
Ванадий, %, не более	0,08	0,10	0,08	0,10
Кремний, %, не более	0,001	0,006	0,006	0,02
Хлор растворенный, %, не более	0,04	0,10	0,06	0,15
Сумма фосгена и хлорацетилхлоридов, %, не более	0,003	0,008	0,06	0,25
Твердая взвесь, кг/м ³ , не более	2,0	4,0	2,0	4,0

П р и м е ч а н и е. ТЧТР — марка $TiCl_4$, полученного в хлораторах с расплавом. ТЧТШ — в шахтных хлораторах.

тификации неизвестных примесей технического $TiCl_4$, но они сопряжены со многими трудностями.

Качество технического $TiCl_4$ во многом определяет чистоту получаемого из него очищенного $TiCl_4$. В табл. 6 приведены требования на технический $TiCl_4$ по ОСТ 48-18—79.

2. Требования к качеству очищенного $TiCl_4$

При производстве очищенного тетрахлорида титана (ОЧТ) особое внимание уделяется чистоте продукта, так как она во многом определяет химический состав, физико-химические и механические свойства получаемых из него титановой губки, пигментного диоксида титана и других веществ. На 1 т магнетермической титановой губки и пигментного диоксида титана расходуется соответственно около 4,0 т и 2,5 т $TiCl_4$, поэтому содержание примесей в губке и TiO_2 будет в 4 и 2,5 раза больше, чем в тетрахлориде титана. Влияние магния на качество губки значительно меньше, поскольку на 1 т ее расходуется всего 1 т этого восстановителя.

Т а б л и ц а 7. Содержание регламентированных примесей в очищенном $TiCl_4$

Примесь	Содержание, %, не более, для сортов	
	ОТЧ-0 (бесцветный)	ОТЧ-1 (бесцветный или слабо окрашенный)
Ванадий	0,0002	0,0006
Кислород оксохлорида титана	0,0001	0,0005
Кремний	0,0002	0,0010
Сумма фосгена и хлорацетилхлоридов	0,0002	0,0003
Серовуглерод	0,00004	0,00006
Азот растворенный	0,0005	0,0010
Кислород растворенный	0,0002	0,0004
Углерод общий	0,003	0,010
Сера общая	Определяется, но не лимитируется	

В табл. 7 приведены требования к очищенному $TiCl_4$ по ОСТ 48-18—79

Из приведенных в табл. 7 данных видно, что в очищенном $TiCl_4$ лимитируется химический состав, а также суммарное содержание некоторых элементов. Такие вредные примеси, как азот, кислород, фосфор, мышьяк из-за отсутствия надежных методов контроля $TiCl_4$ не определяются, и это является большим недостатком, поскольку на производство губчатого титана направляется недостаточно анализированный продукт. Ведутся разработка и внедрение новых высокочувствительных и экспрессных методов анализа примесей $TiCl_4$, которые позволят скорректировать требования стандартов по химическому составу очищенного $TiCl_4$ и губчатого титана.

3. Химическая очистка $TiCl_4$ от ванадия

Установлено, что в техническом $TiCl_4$ весь ванадий находится в виде оксохлорида ванадия ($VOCl_3$) — примеси, трудноудаляемой методами обычной ректификации.

$VOCl_3$ — очень вредная примесь в производстве губчатого титана, поскольку он является носителем кислорода, увеличивающим твердость металла. При содержании $VOCl_3 \geq 0,003\%$ (по массе) очищенный $TiCl_4$ приобретает окраску, и она сохраняется на пигментном TiO_2 . Таким образом, тонкая очистка $TiCl_4$ от $VOCl_3$ — одна из важных задач.

Для химической очистки $TiCl_4$ от $VOCl_3$ используют такие реагенты, как медный порошок, пульпу низших хлоридов титана, сероводород, минеральные масла, титан и др. Сущность процесса очистки заключается в том, что реагенты избирательно взаимодействуют с $VOCl_3$, переводя его в малорастворимые, высококипящие соединения ванадия низшей валентности, легко удаляемые известными методами (отстаиванием, фильтрацией, ректификацией). В отечественной практике наибольшее распространение получила очистка медным порошком и пульпой низших хлоридов титана.

Очистка медным порошком

Данный метод является наиболее простым и универсальным, так как, кроме ванадия, медный порошок удаляет серу и некоторые органические вещества, обесцвечивая $TiCl_4$. Химизм процесса заключается в следующем:



Медь реагирует также с растворенными в техническом $TiCl_4$ хлором, $FeCl_3$ и $AlCl_3$, но последний при содержании $> 0,01\%$ пассивирует порошок. Для устранения этого нежелательного явления $TiCl_4$, содержащий $AlCl_3$, до смешения с медным порошком обрабатывают водой или влажными активированным углем или поваренной солью. При этом происходит реакция



По всей вероятности, медным порошком восстанавливаются до низших хлоридов также примеси оксохлорида хрома и трихлорида олова. В промышленности данный метод осуществляют, как правило, в непрерывном режиме: устанавливают несколько последовательно соединенных емкостей с мешалками, в первую емкость специальным питателем подают медный порошок и туда же непрерывно добавляют предварительно подогретый до $60-80^\circ C$ технический $TiCl_4$. Из последней емкости выводят смесь, не содержащую $VOCl_3$. Время контакта $TiCl_4$ с порошком составляет 2—3 ч.

Этому методу очистки присущи следующие недостатки: дороговизна (расход медного порошка составляет $2,5-4$ кг/т $TiCl_4$); большие потери титана с газами и кеками; трудоемкость (меднованадиевые кеки обладают способностью "цементироваться", что создает трудности в эксплуатации трубопроводов, сгустителей Дорра и др.); низкая комплексность использования сырья из-за неосвоенности технологии извлечения ванадия и титана из меднованадиевых кеков; недостаточная глубина очистки от ванадия, по-видимому, из-за окисления $VOCl_2$ в $VOCl_3$ и др.

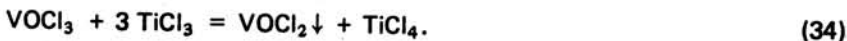
На отечественных заводах очистка медным порошком постепенно заменяется более прогрессивным методом удаления $VOCl_3$ с помощью пульпы низших хлоридов титана. Применяют также комбинированный способ: вначале технический $TiCl_4$ очищают медным порошком до содержания ванадия $0,001-0,010\%$, а затем его окончательно доочищают пульпой низших хлоридов титана.

Очистка пульпой низших хлоридов титана

Это довольно эффективный способ очистки от ванадия. Для удаления $VOCl_3$ в качестве реагента применяют алюминиевую пудру, которая активно взаимодействует с $TiCl_4$ лишь в присутствии хлористого алюминия, катализирующего процесс, идущий по реакции



Трихлорид титана получают при предварительном пропускании хлора через смесь $TiCl_4 + Al$. Образовавшийся $TiCl_3$ является активным восстановителем и его в дальнейшем в смеси с $TiCl_4$ и $AlCl_3$ используют для проведения основной реакции



Кроме того, идет реакция



Расход алюминиевой пудры составляет $0,8-1,2$ кг на 1 т $TiCl_4$. Время контакта пульпы низших хлоридов титана с техническим $TiCl_4$ при температуре кипения практически поддерживают в течение $1,0-2,0$ ч, хотя есть сведения о более быстром проведении процесса.

Данный способ очистки имеет значительное преимущество перед медной очисткой: применяется менее дефицитный и более дешевый реагент; повышается извлечение титана вследствие превращения $TiOCl_2$ в $TiCl_4$; увеличивается комплексность использования сырья в результате полного извлечения из алюминиевананадиевых пульп $TiCl_4$ и соединений ванадия ($VOCl_3$, V_2O_5); повышается степень очистки $TiCl_4$ от ванадия и т.д.

Следует, однако, отметить недостатки способа: алюминиевая пудра взрывоопасна (нижний предел взрывоопасности 40 г/м³), и рабо-

та с ней требует выполнения целого ряда технических требований по устройству помещения, вентиляции и электрооборудования.

Очистку от ванадия с помощью алюминиевой пудры чаще всего совмещают с процессом ректификации технического $TiCl_4$ от твердых веществ. Однако эту стадию можно осуществить и на ректификационном оборудовании, используя кубы-испарители в качестве емкостей для контактирования $TiCl_4$ с пульпой низших хлоридов титана.

4. Очистка $TiCl_4$ от твердых веществ

Твердые вещества, содержащиеся в $TiCl_4$, значительно осложняют или делают невозможной последующую его ректификацию, так как контактные устройства ректификационных колонн (тарелки, насадка) подвержены "зарастанию". Это явление в большей степени наблюдается при прохождении загрязненного продукта через контактные устройства, и в меньшей — при поступлении продукта непосредственно в кубы-испарители, откуда твердые вещества выводятся.

Для очистки технического $TiCl_4$ от твердых веществ применяют отстаивание, фильтрацию и ректификацию. Наибольшее распространение получили отстаивание и ректификация.

Отстаивание

Этот метод очистки от твердых веществ — наиболее дешевый и простой. Способ основан на различии в скорости осаждения частиц под действием силы тяжести при пониженной скорости потока. Осуществляют его в сгустителях Дорра (рис. 23).

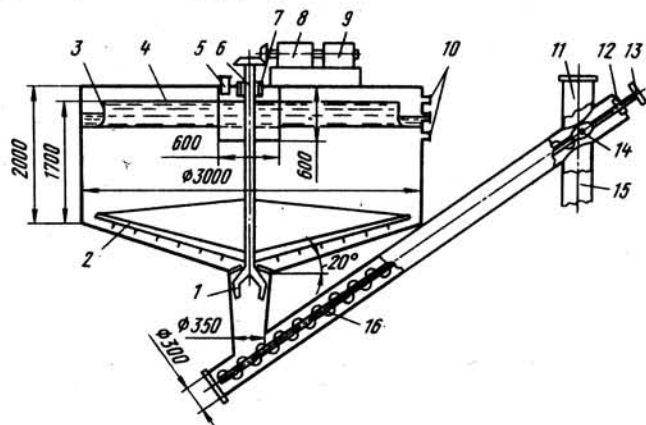


Рис. 23. Схема сгустителя Дорра: 1 — очистительные щетки; 2 — скребковый механизм; 3 — сливной карман; 4 — успокоительная корзина; 5 — штуцер для пульпы; 6 — вал; 7 — сальниковое уплотнение; 8 — редуктор; 9 — электродвигатель; 10 — сливные штуцера; 11 — очистной люк; 12 — сальник; 13 — приводная шестерня; 14 — шарнир Гукса; 15 — разгрузочный патрубок; 16 — наклонный шнек

Пульпу $TiCl_4$ равномерно и непрерывно подают через штуцер, расположенный в центре сгустителя. Осветленный тетрахлорид титана выводят через сливные штуцера. Осевшие на коническое дно твердые частицы с помощью скребкового механизма перемещают к наклонному шнеку, с помощью которого их в виде пульпы выводят из сгустителя.

Производительность сгустителя определяют по формуле

$$Q = 0,785 D^2 v \gamma, \quad (36)$$

где Q — производительность по $TiCl_4$, т/ч; D — диаметр сгустителя, м; v — средняя скорость осаждения частиц, м/ч; γ — плотность, т/м³.

Поскольку размеры частиц небольшие (0,5–10 мкм), скорость осаждения их не превышает 2–5 см/ч.

Для нормальной эксплуатации сгустителя необходимо исходную пульпу подавать в центр на глубину 200–250 см под слой осветленного продукта. Во избежание возникновения конвективных токов в сгустителе температура начальной пульпы должна быть равна температуре сгущенной пульпы. Для исключения перегрузки и заклинивания скребкового механизма пульпу необходимо непрерывно выгружать. Заклинивание скребкового устройства, как правило, устраняют распульповкой сухим сжатым воздухом.

Фильтрация

Более тонкую очистку $TiCl_4$ от твердых веществ осуществляют фильтрацией в фильтрах различной конструкции (мешочные, фильтровально-сушильные аппараты, патронные, пластинчатые и др.). Фильтрующей перегородкой в этих агрегатах служит стеклоткань, керамика, металлокерамика, мелкая металлическая сетка и др.

Недостаток большинства фильтров состоит в получении сгущенной пульпы, которую в дальнейшем еще требуется перерабатывать. Этот недостаток устраняют в фильтровально-сушильных аппаратах (ФСА), где операции фильтрации и сушки совмещены. ФСА (рис. 24) работает под вакуумом и состоит из перфорированной обечайки с закрепленным на ней рукавом из стеклоткани и цилиндра, обогреваемого электронагревателями. Цилиндр накрывают съемным колпаком, обогреваемым нагревателями. ФСА работает следующим образом: между обечайкой и цилиндром создают разрежение; исходную пульпу подают по патрубку; осадок накапливается в вакуумной камере.

При полном забивании рабочей камеры осадком процесс фильтрации прекращают и включают электронагреватели для отгонки избыточного $TiCl_4$. Высушенный кеок удаляют через цилиндр со снятым колпаком. ФСА хорошо зарекомендовал себя при фильтрации пульпы, содержащих 20–30 кг/м³ меднованадиевых кеок. При этом удельная производительность по фильтрату аппарата с площадью фильтра-

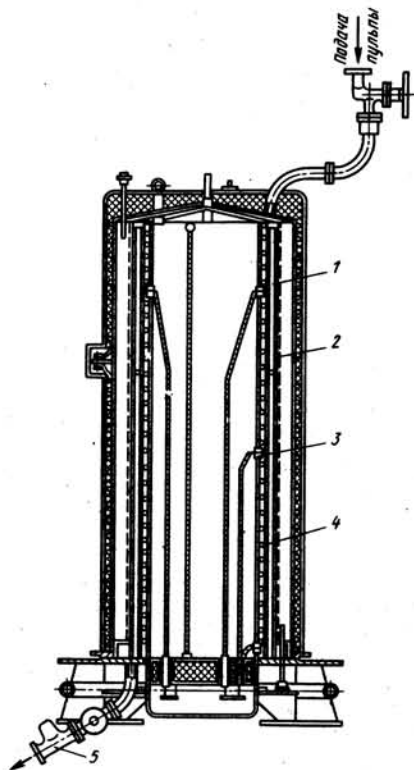


Рис. 24. Схема фильтровально-сушильного аппарата:
 1 — перфорированная обечайка; 2 — цилиндр; 3 — съемный колпак; 4 — электронагревательные элементы; 5 — патрубок для подсоединения вакуумной системы и отвода фильтрата

ции 5 м^2 составляет $2 \text{ м}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. ФСА имеет следующие недостатки: периодичность работы, малая скорость фильтрации пульп коллоидного характера, трудоемкость обслуживания и т.д.

Дистилляция

В общем случае дистилляцией, или простой перегонкой, называют процесс перевода вещества в парообразное состояние с последующей конденсацией. Для осуществления этого периодического процесса TiCl_4 , содержащий твердые вещества, в специальных кубах-испарителях нагревают до кипения, образовавшиеся пары поступают в конденсатор, где конденсируются и удаляются из него в виде жидкого TiCl_4 , называемого дистиллятом. Твердые вещества конденсируются в кубе-испарителе. При дистилляции флегму¹ в куб-испаритель не воз-

¹ Флегма — конденсат легкокипящей фракции перегоняемой жидкости, возвращаемой обратно в ректификационную колонну из дефлегматора.

вращают. После дистилляции не удается получить достаточно чистый по содержанию твердых веществ TiCl_4 , поскольку последние порции дистиллята богаты высококипящими компонентами. В производстве TiCl_4 применяют более эффективную сложную перегонку, называемую ректификацией.

Ректификация

Ректификацией называют способ разделения жидких смесей, основанный на многократном противоточном взаимодействии паров, образующихся при перегонке, с жидкостью, получающейся при конденсации паров. Ректификацию проводят в ректификационных колоннах. Пары, образовавшиеся в кубе-испарителе, поступают в ректификационную колонну и движутся в ней снизу вверх, а сверху (навстречу парам) подают жидкость. При соприкосновении поднимающихся паров со стекающей жидкостью происходят частичная конденсация паров и частичное испарение жидкости. При этом из паров конденсируются преимущественно высококипящие компоненты, а из жидкости испаряются преимущественно низкокипящие компоненты. Таким образом, стекающая жидкость обогащается высококипящими компонентами, а поднимающиеся пары обогащаются низкокипящими компонентами. На выходе из ректификационной колонны эти пары представляют собой почти чистые низкокипящие компоненты. Далее они поступают в конденсатор-дефлегматор, где и конденсируются. Часть конденсата, называемую флегмой, возвращают на орошение колонны, другую часть отводят в качестве дистиллята.

Непрерывную ректификационную очистку от твердых веществ осуществляют следующим образом: технический TiCl_4 при температуре $120\text{--}130^\circ\text{C}$ непрерывно подают в куб-испаритель; образовавшиеся пары поступают в укрепляющую часть ректификационной тарельчатой колонны и далее — в конденсатор-дефлегматор. Чистый TiCl_4 с примесью низкокипящих компонентов непрерывно отводят из конденсатора-дефлегматора, а пульпу TiCl_4 , содержащую высококипящие компоненты и называемую кубовый остаток, непрерывно сливают из куба-испарителя и направляют на дальнейшую переработку.

Качество дистиллята во многом определяется количеством флегмы, возвращаемой в ректификационную колонну из конденсатора-дефлегматора. Отношение количества флегмы, возвращаемой в колонну, к ее количеству, отбираемому из верхней части колонны, называют флегмовым числом укрепляющей части ректификационной колонны. Обычно его обозначают $R_{\text{укр}}$. Для процесса очистки от твердых веществ оптимальное $R_{\text{укр}}$ составляет $0,1\text{--}0,4$.

В качестве контактных устройств ректификационной колонны целесообразно использовать стандартные решетчатые тарелки с относи-

тельным свободным сечением¹ 20–22 м²/м². Количество решетчатых тарелок в колонне принимают равным 20–25, а расстояние между тарелками 250–300 мм.

5. Основные теоретические положения ректификационной очистки TiCl₄

Ректификация является эффективным и одним из наиболее распространенных методов разделения и очистки различных веществ. Ее широко применяют в ряде отраслей промышленности, а в металлургической, химической, нефтеперерабатывающей, лесохимической, пищевой отраслях ректификацию используют на каждом крупном заводе. В настоящее время в промышленных ректификационных установках используют температурный диапазон от низких температур (разделение воздуха, изотопов водорода и т.п.) до 1000 °С (получение цинка, свинца, кадмия и других металлов из расплавов), а диапазон давлений — от нескольких килопаскалей (разделение высших жирных кислот) до нескольких мегапаскалей (ректификация этанпропиленовой смеси). О распространенности ректификационных процессов говорит тот факт, что отечественным химическим и нефтехимическим машиностроением налажен серийный выпуск ректификационных аппаратов диаметром от 0,6 до 10 м и высотой более 30 м.

Ректификацию широко используют в металлургии. Советский ученый Л.А.Нисельсон рассмотрел применение ректификации для очистки и разделения всех элементов периодической системы.

Основной способ очистки тетрахлорида титана от большинства примесей — также ректификация. Выше были даны некоторые понятия об этом процессе. Необходимое условие для проведения ректификации — различная летучесть разделяемых компонентов. Следовательно, при одинаковой температуре упругость паров разделяемых компонентов должна быть различной.

При кипении смеси, состоящей из различных по летучести компонентов, более летучий компонент переходит в паровую фазу в относительно большем количестве, чем менее летучий. Это приводит к обогащению паровой фазы более летучим компонентом. Так как этот компонент обладает большим давлением пара, то он будет и низкокипящим компонентом. Таким образом, пары обогащаются низкокипящим легколетучим компонентом. Используя это явление, можно отделить от тетрахлорида титана как низкокипящие, так и высококипящие примеси и получить его в чистом виде.

Теория ректификации достаточно глубоко изучена и описана в трудах отечественных и зарубежных ученых. Однако остановимся на ос-

новных, важных для практики положениях теории ректификации и приведем основные математические зависимости, характерные для этого процесса.

Относительная летучесть

Относительная летучесть — основная характеристика компонентов смеси, используемая при разделении методом ректификации. Относительная летучесть количественно характеризуется коэффициентом разделения, который иногда называют коэффициентом относительной летучести. Под этим понятием подразумевают отношение относительных концентраций смеси в равновесных паровой и жидкой фазах. Коэффициент разделения компонентов *A* и *B* рассчитывают по уравнению

$$\alpha = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B), \quad (37)$$

где Y_A и Y_B — концентрации компонентов *A* и *B* в паровой фазе, мольные доли; X_A и X_B — концентрации компонентов *A* и *B* в равновесной жидкой фазе, мольные доли.

Коэффициент разделения определяют также, как отношение давления пара чистого летучего компонента *A* к давлению пара труднолетучего компонента *B*, взятых при одной и той же температуре: $\alpha = p_A/p_B$, где p_A, p_B — давление пара компонентов *A* и *B*, Па.

В связи с тем, что технический тетрахлорид титана содержит не более 0,5–1,0 % примесей, не взаимодействующих между собой и с TiCl₄, его можно рассматривать как бинарную систему: один компонент этой системы — тетрахлорид титана, а другой — примесь, которую предполагается удалить. Следовательно, наибольший интерес представляют значения коэффициентов разделения удаляемой примеси 1 и тетрахлорида титана:

$$\alpha_1/\text{TiCl}_4 = (Y_1/Y_{\text{TiCl}_4})(X_1/X_{\text{TiCl}_4}). \quad (38)$$

Если $\alpha > 1$, то паровая фаза богаче примесью, чем находящаяся с ней в равновесии жидкость. Если $\alpha < 1$, наблюдается обратная картина. При $\alpha = 1$ концентрации тетрахлорида титана и примеси в равновесных жидкой и паровой фазах одинаковы. В первом случае в ходе ректификации примесь будет концентрироваться в дистилляте, во втором — в кубовом остатке колонны. В третьем случае образуется азеотропная смесь, разделение которой ректификацией на чистые компоненты при нормальных условиях невозможно. Значения коэффициента разделения приведены в табл. 5. Ориентировочно они могут быть рассчитаны по формуле

$$\lg \alpha \approx 9(t_B - t_A)/(t_A + t_B), \quad (39)$$

где t_A и t_B — температуры кипения компонентов *A* и *B*, °С.

¹ Свободное сечение тарелки — отношение площади ее отверстий к полной площади.

Коэффициенты разделения, вычисленные по этой формуле, согласуются с опытными данными тем лучше, чем ближе температуры кипения компонентов. Коэффициент разделения — необходимый показатель при расчете количества тарелок и высоты насадки в ректификационных колоннах.

Идеальные и неидеальные системы

Идеальными системами называются такие, у которых коэффициент разделения во всем интервале температур (от температуры кипения легколетучего до температуры кипения труднолетучего компонента) сохраняется постоянным. Этой закономерности обычно подчиняются смеси с близкими свойствами компонентов, например, $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4$, $\text{SiCl}_4 - \text{TiCl}_4$, $\text{CCl}_3\text{COCl} - \text{TiCl}_4$ и др.

Идеальные системы могут быть определены так же, как системы, подчиняющиеся закону Рауля. Согласно этому закону, между содержанием летучего компонента в паре и жидкости, находящейся в равновесии с паром, и его давлением пара над смесью существует линейная зависимость $p_A = X_A p_A'$, где p_A — парциальное давление компонента A над смесью, Па; X_A — концентрация компонента A в жидкости, мольные доли; p_A' — давление паров чистого компонента A , Па.

Для идеальных бинарных систем можно записать следующие уравнения, связывающие концентрации компонентов в паре и жидкости:

$$\begin{aligned} Y_A + Y_B &= 1; X_A + X_B = 1; p_A + p_B = 1; Y_A p + \\ &+ Y_B p = p; \\ X_A p + X_B p &= p; \\ Y_A &= \frac{X_A p_A}{X_A p_A + X_B p_B} = \frac{p_A}{p}; Y_B = \frac{X_B p_B}{X_A p_A + X_B p_B} = \\ &= \frac{p_B}{p}; \\ X_A &= \frac{Y_A / p_A}{Y_A / p_A + Y_B / p_B}; X_B = \frac{Y_B / p_B}{Y_A / p_A + Y_B / p_B}. \end{aligned} \quad (40)$$

Неидеальными системами называются такие системы, у которых коэффициент разделения не сохраняется постоянным. Для неидеальных систем характерно отклонение от закона Рауля и законов идеальных газов, а также наличие теплот смешения и изменение объема получаемого раствора при смешении индивидуальных компонентов и т.д. Примером неидеальной смеси может быть $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 - \text{TiCl}_4$.

Влияние давления на коэффициент разделения α

Зависимость относительной летучести от давления хорошо изучена. Показано, что при увеличении давления α уменьшается; имеет место также обратное соотношение.

В двойных системах при малой растворимости компонентов их относительная летучесть может быть подсчитана по уравнению

$$\alpha_{\text{расч}} = \alpha_{\text{ид}} X, \quad (41)$$

где $\alpha_{\text{ид}}$ — относительная летучесть, подсчитанная по закону Рауля; X — растворимость малорастворимого компонента, мольные доли.

Данная зависимость хорошо подтверждается опытными данными, приведенными ниже:

Основной компонент	TiCl_4	SiCl_4	SiCl_4	SiCl_4
Примесь	Fe_2Cl_6	Fe_2Cl_6	Al_2Cl_6	SbCl_3
Температура кипения, °C:				
основного компонента . . .	137,0	57,2	57,2	57,2
примеси	318,0	318,0	180,2	221,0
Растворимость примеси ¹ ,				
% (мол.)	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	2,6
Относительная летучесть:				
рассчитанная по закону				
Рауля	$4,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^5$	$3,45 \cdot 10^2$
рассчитанная по уравне-				
нию (4)	10,5	4,5	55,0	43,0
экспериментальная	14,0	—	43,0	10,5

¹ При температуре кипения основного компонента.

Низкая растворимость одного из компонентов в тетрахлориде титана служит причиной попадания в очищенный TiCl_4 так называемых "твердых взвесей". Это явление имеет место в практике ректификации тетрахлорида титана. В очищенный TiCl_4 попадают микроколичества малорастворимых веществ (меди, медно-ванадиевого кека, алюминия, алюминийево-ванадиевого кека, оксохлорида алюминия). Это надо учитывать и не допускать попадания малорастворимых веществ на конечную стадию получения очищенного TiCl_4 .

Разбавленные растворы

Разбавленными растворами называются такие растворы, в которых концентрация примесей составляет менее 1 % (мол.). Типичным разбавленным раствором является технический тетрахлорид титана. Для разбавленных идеальных растворов применим закон Генри, заключающийся в том, что при постоянной температуре концентрация газа, растворенного в данной жидкости, прямо пропорциональна его давлению над раствором, т.е.

$$p_A = m X, \quad (42)$$

где p_A — парциальное давление газа над жидкостью, Па; X — концентрация компонента в жидкой фазе, мольные доли; m — константа Генри, изменяющаяся с температурой и зависящая от природы газа и растворителя.

Укрепляющая и исчерпывающая (отгонная) части ректификационной колонны

На рис. 25 изображены различные схемы работы ректификационной колонны. Исходная смесь F поступает в среднюю часть колонны, где разделяется на верхний, низкокипящий продукт D и нижний, высококипящий продукт W , называемый кубовым остатком. Верхняя часть ректификационной колонны 3 (см. рис. 25, а), начиная с уровня ввода исходной смеси, называется укрепляющей частью, а нижняя часть колонны 2, в которой происходит отгонка низкокипящего продукта из стекающей жидкости — исчерпывающей (отгонной) частью. В некоторых случаях ректификационную колонну можно использовать только в режиме укрепления (при подаче исходной смеси в куб-испаритель, см. рис. 25, б) или в режиме исчерпывания, когда исходный продукт вводят в верхнюю часть колонны (см. рис. 25, в).

При наличии в ректификационной колонне укрепляющей и исчерпывающей частей следует учитывать различия в нагрузках по жидкости и пару в этих аппаратах и рассматривать их работу отдельно. В производстве $TiCl_4$ на стадии очистки от низкокипящих примесей исчерпывающая часть ректификационной колонны имеет значительно большую нагрузку по жидкости, чем укрепляющая, в то время как

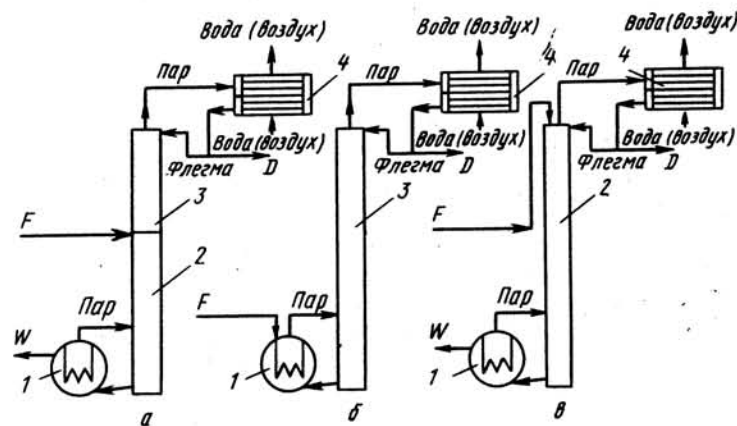


Рис. 25. Различные схемы работы ректификационной колонны: а — режим исчерпывания и укрепления; б — режим укрепления; в — режим исчерпывания; 1 — куб-испаритель; 2 — исчерпывающая часть колонны; 3 — укрепляющая часть колонны; 4 — конденсатор-дефлегматор

нагрузки по пару в обеих частях колонны практически равны. Это обстоятельство необходимо обязательно учитывать при расчете конструктивных элементов контактных устройств и диаметра ректификационной колонны.

Флегмовые числа

Флегмовое число — важная величина, характеризующая процесс ректификации. Флегмовое число рассчитывают как для укрепляющей, так и для исчерпывающей частей колонны. Флегмовое число для укрепляющей части колонны равно отношению количества флегмы, подаваемой в колонну, к количеству дистиллята. Для исчерпывающей части колонны $R_{исч} = (q_{фл} + q_{и.с.}) / q_{к.п.}$, где $q_{фл}$ — количество флегмы; $q_{и.с.}$ — количество исходной смеси; $q_{к.п.}$ — количество кубового продукта. Иными словами, флегмовое число — это относительный возврат или отбор продукта из ректификационной колонны.

Минимальное число флегмы в ректификационной колонне непрерывного действия подсчитывают по следующим формулам:

$$R_{\min \text{ укр}} = (X_D - Y_F^*) / (Y_F^* - X_F), \quad (43)$$

где X_D , X_F — содержание легколетучего компонента соответственно в дистилляте и в исходной жидкости, мольные доли, или % (мол.); Y_F^* — содержание легколетучего компонента в паре, равновесном с жидкостью питания, мольные доли, или % (мол.);

$$R_{\min \text{ исч}} = (Y_F - X_W) / (Y_F - X_F), \quad (44)$$

где X_W — содержание легколетучего компонента в кубовом остатке, мольные доли, или % (мол.).

Рабочее (действительное) число флегмы

$$R = \beta R_{\min}, \quad (45)$$

где β — коэффициент избытка флегмы, равный 1,2–2,5.

Для приближенных расчетов рабочее число флегмы можно найти из следующего выражения:

$$R = 1,3 R_{\min} + 0,3. \quad (46)$$

Тепловой баланс ректификационной установки

Тепловой баланс выражается следующим уравнением:

$$Q_k = [4,2 G_D (R_{\text{укр}} + 1) r_D + 4,2 G_W c_W (t_W - t_F) - 4,2 G_D c_D (t_F - t_D) + 4,2 Q_{\text{пот}}] / 860, \quad (47)$$

где Q_k — электрическая мощность, подводимая к кубу-испарителю, кВт; G_D и G_W — расходы дистиллята и кубового продукта, кг/ч; r_D — теплота конденсации паров, поступаемых в конденсатор-дефлегматор, кДж/кг; c_W и c_D — теплоемкости кубового продукта и дистилля-

та, кДж/(кг·°С); t_W , t_F и t_D — температура кубового, исходного продукта и дистиллята, °С; $Q_{\text{пот}}$ — тепловые потери ректификационной установки в окружающую среду, кДж/ч; $Q_{\text{пот}} = 10\div 15\%$ от Q_K .

Материальный баланс ректификационной колонны

Материальный баланс выражается следующими зависимостями:

$$G_F = G_D + G_W; G_F X_F = G_D X_D + G_W X_W, \quad (48)$$

где G_F , G_D , G_W — расход соответственно питания, дистиллята и кубового остатка, кг/с (или кмоль/с); X_F , X_D и X_W — содержание какого-либо из компонентов разделяемой смеси в питании, дистилляте и кубовом остатке, массовые (или мольные) доли.

Эффективность ректификационной колонны

Эффективность (разделительная способность) ректификационной колонны характеризует ее способность разделять перегоняемую смесь. Определить эффективность можно двумя способами: по числу теоретических тарелок или по числу единиц переноса — сокращенно ч.е.п.

Эффективность тарельчатых ректификационных колонн принято измерять числом теоретических тарелок, потому что в них процесс носит явно ступенчатый характер. Эффективность ректификационных колонн насадочного типа оценивают числом единиц переноса. Эту величину обычно обозначают буквой m . Она представляет собой изменение концентраций, достигаемое в колонне и отнесенное к единице движущей силы:

$$m = (Y_K - Y_H) / \Delta Y_{\text{ср}}, \quad (49)$$

где Y_K и Y_H — концентрация низкокипящих примесей в паре на выходе и входе в аппарат; $\Delta Y_{\text{ср}}$ — движущая сила процесса ($\Delta Y_{\text{ср}} = Y_p - Y$).

Оценка эффективности ректификационных колонн с помощью числа единиц переноса является более верной, так как этот показатель не зависит от флегмового числа и характера кривой равновесия, что имеет место при оценке с применением числа теоретических тарелок.

Эффективность ректификационных колонн по числу теоретических тарелок обозначают буквой N и рассчитывают по следующим формулам:

$$\left. \begin{aligned} N_{\text{min исч}} &= \lg \frac{X_F}{X_W} \frac{1 - X_W}{X_B} : \lg \alpha, \\ N_{\text{min укр}} &= \lg \frac{X_D}{X_F} \frac{1 - X_F}{1 - X_D} : \lg \alpha, \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

$$N = \lg (Y/x) : \lg \alpha \text{ (уравнение Фенске)}, \quad (51)$$

где $N_{\text{min исч}}$ — минимальное число теоретических тарелок в исчерпывающей части колонны; $N_{\text{min укр}}$ — минимальное число тарелок в укрепляющей части колонны; N — число теоретических тарелок в ректификационной колонне; Y и X — концентрация низкокипящих примесей в конденсаторе и кубе-испарителе (в одних и тех же единицах); α — коэффициент разделения.

Определение размеров ректификационных колонн

Диаметр колонны D определяют из уравнения

$$D = (V/0,785 w)^{1/2}, \quad (52)$$

где V — расход газа или пара, м³/с; w — скорость газа или пара, отнесенная к полному сечению колонны, м/с.

V определяют по формуле

$$V = \frac{G_D (P_{\text{укр}} + 1) 22,4 (t_{\text{ср}} + 273)}{M_D 273 \cdot 3600}, \quad (53)$$

где $t_{\text{ср}}$ — средняя температура в ректификационной колонне, °С; M_D — молекулярная масса дистиллята.

При ректификации TiCl_4 в колоннах с провальными решетчатыми тарелками: w может быть определена по уравнению

$$w = \sqrt{\left(\frac{1 - \beta}{\beta} \Delta P_{\text{ж}} - \frac{2 \cdot 10 \sigma}{b} \right) \frac{F_i^2 (1 - \tau)^2 2g}{\epsilon \rho_n}}, \quad (54)$$

где w — оптимальная скорость пара в колонне, м/с; β — коэффициент, учитывающий интенсивность пенообразования; $\beta = 1,11 (\rho_n / \rho_{\text{ж}})^{0,118}$, ρ_n и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности пара и жидкости соответственно; $\Delta P_{\text{ж}}$ — гидравлическое сопротивление газожидкостного слоя на тарелке, Па (принимают $\Delta P_{\text{ж}} = 450$ Па); σ — поверхностное натяжение жидкости, Н/м; b — ширина щели в тарелке, мм; F_i — доля свободного сечения тарелки; τ — доля свободного сечения тарелки, занятая стекающей жидкостью, м²/м².

Значение τ определяют по уравнению

$$\tau = \frac{\sqrt[3]{(L/G)^2 (\rho_n / \rho_{\text{ж}} \epsilon \mu^2)}}{1 + \sqrt{(L/G)^2 (\rho_n / \rho_{\text{ж}} \epsilon \mu^2)}}, \quad (55)$$

где L и G — расход жидкости и пара, кг/ч; ϵ — коэффициент сопротивления сухой тарелки; $\epsilon = 1,75 (1 - F_c)^2 (b/\delta)^{0,2}$; μ — коэффициент истечения, равный 0,62; δ — толщина тарелки, мм; $g = 9,81$ м/с².

Высоту тарельчатой ректификационной колонны определяют по уравнению

$$H = H_{\text{тар}} (n - 1), \quad (56)$$

Расстояние между тарелками H в соответствии с требованиями ГОСТ 21944—76 принимают равным 200, 250, 300 и 350 мм для рек-

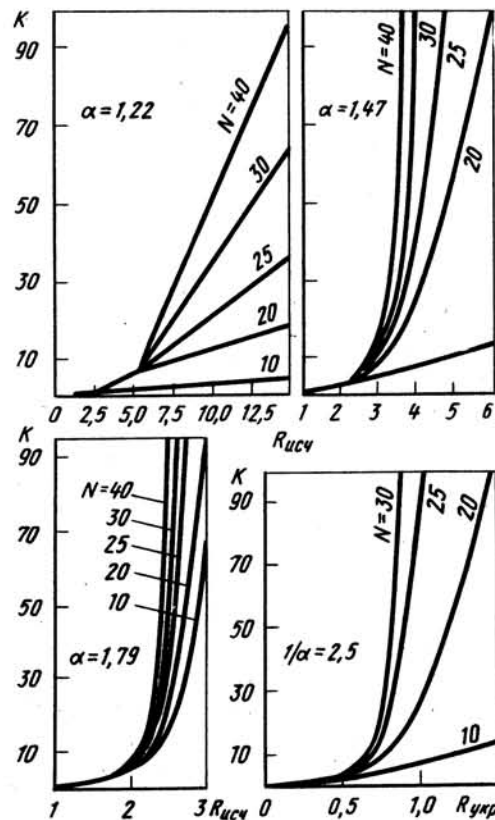


Рис. 26. Степень ректификационной очистки (K) $TiCl_4$ от низкокипящих примесей $VOCl_3$ (а), Si_2OCl_6 (б), $CCl_4, COCl_2$ (в), Si_2Cl_6 (г) при разных R и N

тификационных колонн диаметром 600, 800, 1000 и 1200 мм соответственно. Число реальных (действительных) тарелок определяют по уравнению

$$n = N/\eta, \quad (57)$$

где N — число теоретических тарелок; η — к.п.д. тарелки, равный 0,3—0,6.

Следует отметить, что к.п.д. тарелки зависит от многих факторов, главными из которых являются следующие: конструкция тарелки (ее тип, свободное сечение щелей или отверстий); физико-химические свойства разделяемой жидкости; режим работы тарелки; состояние теплоизоляции ректификационной установки; отсутствие прогиба тарелки; качество уплотнения между тарелкой и царгой колонны.

Требуемое число N в ректификационной колонне определяют по формулам (50), (51) и графикам (рис. 26).

Оптимальное давление ректификации

Как уже было отмечено, понижение давления ректификации благоприятно влияет на статику процесса (величину α). Показано также, что понижение давления не влияет на кинетику процесса ректификации тетрахлорида титана. Эти два факта являются положительными. Однако с понижением давления уменьшается пропускная способность ректификационных колонн. Это отрицательно влияет на процесс ректификации.

Оптимальные условия (давление) очистки тетрахлорида титана от примесей следует выбирать по минимальному объему аппаратуры, необходимому для обеспечения заданной производительности. При этом необходимо учитывать, что понижение давления приводит к уменьшению флегмового потока, снижению затрат электроэнергии на компенсацию потерь в окружающую среду, а также к уменьшению массы ректификационной аппаратуры в результате использования материалов, позволяющих уменьшить толщину стенок.

Степень ректификационной очистки от примесей

Степенью ректификационной очистки, или коэффициентом ректификационной очистки, от примесей называют отношение концентрации примеси в исходном продукте до ректификации к концентрации ее в конечном продукте, полученном после ректификации. Зная степень ректификационной очистки, можно вычислить содержание примеси в конечном продукте, полученном после ректификации. Степень ректификационной очистки обозначают буквой K и вычисляют по формулам:

$$K_{исч} = \frac{\left(\frac{R_{исч} - 1}{R_{исч}}\right)^N \left(\frac{R_{исч} - 1}{R_{исч}}\right) (\alpha - 1) - \left(1 - \frac{R_{исч} - 1}{R_{исч}}\right)}{(\alpha - 1) (R_{исч} - 1) / R_{исч}}; \quad (58)$$

$$K_{укр} = \frac{\left(\frac{R_{укр}}{R_{укр} + 1}\right)^N \left(\frac{R_{укр}}{R_{укр} + 1}\right) (\alpha - 1) - \left(1 - \frac{R_{укр}}{R_{укр} + 1}\right)}{(\alpha - 1) R_{укр} / (R_{укр} + 1)}, \quad (59)$$

где $K_{исч}$ и $K_{укр}$ — соответственно степень ректификационной очистки от низко- и высококипящих примесей; $R_{исч}$ и $R_{укр}$ — соответственно флегмовые числа в исчерпывающей и укрепляющей частях колонны; α — коэффициент относительной летучести; N — число теоретических ступеней равновесного контакта.

Эти уравнения включают основные величины, определяющие процесс ректификации. Их можно использовать для установления влияния отдельных факторов на процесс очистки от низко- и высококипящих примесей.

На рис. 26 приведены зависимости степени ректификационной очистки $TiCl_4$ от наиболее трудноудаляемых низкокипящих примесей $VOCl_3$, Si_2OCl_6 и CCl_3COCl и высококипящей примеси Si_2Cl_6 при разных R и N . Как следует из данных зависимостей, для увеличения степени ректификационной очистки от трудноудаляемых примесей необходимо повышать $R_{исч}$, $R_{укр}$ и N .

Поскольку для конкретной ректификационной колонны N является постоянной величиной, увеличение K достигается повышением $R_{исч}$ и $R_{укр}$ за счет уменьшения производительности этих аппаратов. Повышение производительности ректификационных колонн без увеличения ее паровой нагрузки приводит к снижению K и ухудшению качества тетрахлорида титана.

6. Конструкции ректификационных колонн и вспомогательного оборудования

Конструкция ректификационных колонн

В производстве $TiCl_4$ для очистки от низко- и высококипящих примесей применяют тарельчатые и насадочные ректификационные колонны с керамическими кольцами Рашига. Необходимо отметить, что насадочные колонны указанного типа малоэффективны и требуют частой замены насадки, поэтому их постепенно заменяют тарельчатыми колоннами. В последних используют два вида контактных устройств: провальные решетчатые тарелки и ситчатые тарелки с переливом. Схема их работы показана на рис. 27. Каждому типу этих тарелок присущи свои преимущества и недостатки, которые затрудняют выбор определенной конструкции. В табл. 8 приведена ориентировочная оценка по пятибалльной системе различных типов контактных устройств, которая показывает возможности различных конструкций.

Некоторое преимущество среди тарельчатых устройств имеет провальная решетчатая тарелка, поэтому эта конструкция до настоящего времени остается основной и в титановой промышленности.

Решетчатые тарелки. На практике применяют два типа решетчатых тарелок (рис. 28). Тарелки первого типа (см. рис. 28, а) изготавли-

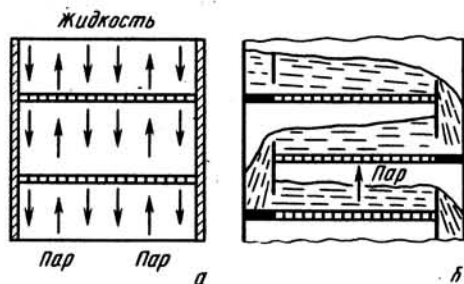


Рис. 27. Схемы решетчато-проальной тарелки (а) и ситчатой тарелки с переливом (б)

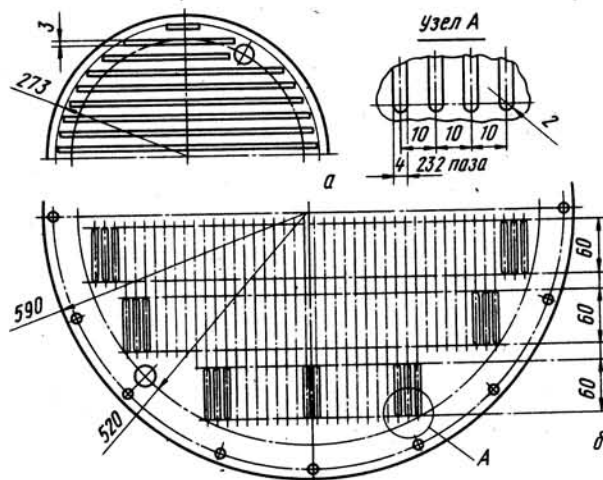


Рис. 28. Конструкции решетчатых тарелок, применяемых в производстве $TiCl_4$: а — нестандартное исполнение; б — стандартное исполнение

вают путем фрезерования в металлическом листе щелей различной длины. Перед установкой в ректификационную колонну тарелки собирают в кассеты (по 5—15 шт. в каждой), которые затем вставляют в цапги колонны. При таком способе изготовления и сборки не гарантируются жесткость и горизонтальность тарелки, а также не устраняется зазор между ней и корпусом колонны.

Второй, более совершенный тип решетчатых тарелок выполнен в соответствии со стандартами химического и нефтехимического машиностроения (см. рис. 28, б). Изготавливают тарелки путем штамповки в листе щелей одинаковых размеров. При сборке каждую тарелку тщательно устанавливают в корпус колонны, а образовавшийся зазор ликвидируют с помощью уплотнения из фторопластовой пленки (рис. 29).

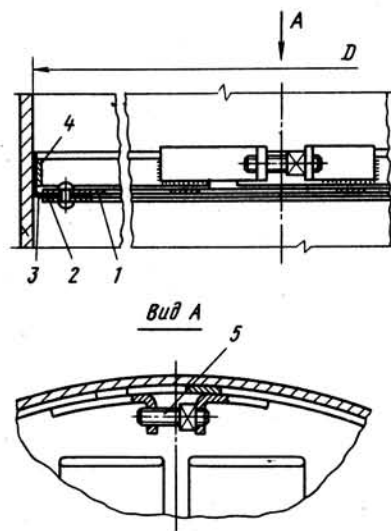


Рис. 29. Конструкция нестандартного исполнения решетчатых тарелок: 1 — тарелка; 2 — прижимное кольцо; 3 — фторопластовая пленка; 4 — распорное кольцо; 5 — болт

Т а б л и ц а 8. Ориентировочная оценка контактных устройств, применяемых в титановой промышленности (по В.Н.Стабникову)

Тип контактного устройства	Оценка по показателям, баллы							Итого, баллы	
	простота устройства	расход таралла	удобство очистки	пригодность для работы с ЗП	величина поте-ря пара	величина съема про-дукции ^{*1}	удерживающая способность		интервал УР
Провальная решетчатая тарелка	4	4	4	2	4	4	0	3	25
Ситчатая тарелка с переливом	4	4	4	1 ^{*2}	3	3	0	3	22
Нерегулярная насадка (кольца Рашига и др.)	4	2	1	0	1	3	0	2	13

^{*1} С единицы объема.
^{*2} Пригодны при больших диаметрах отверстий. ЗП — загрязненные продукты; УР — устойчивая работа.

Ниже приведены основные характеристики ректификационных колонн с решетчатыми тарелками двух типов (по данным Л.А.Нисельсона и В.Д.Попова):

	Тарелки без уплотнений, $D = 300$ мм	Тарелки с уплотнением $D = 600$ мм
Площадь поперечного сечения, m^2	0,070	0,283
Расстояние между тарелками, включая ее толщину, м	0,30	0,25
Толщина тарелки, м	0,003	0,004
Ширина щели перфорации, м	0,003	0,004
Свободное сечение перфораций, %	18*	20
Число реальных тарелок	33	34
Предельная нагрузка (порог "захлебывания") по $TiCl_4$ в безотборном режиме, кг/ч, кг	1595 (22560)	5270 (18620)
Предельная скорость пара в безотборном режиме, м/с	1,10	0,91
Оптимальная нагрузка по $TiCl_4$ в безотборном режиме, кг/ч	1290 (18300)	4400 (15550)
Оптимальная нагрузка, % от предельной	81,0	83,5
Оптимальная скорость пара в безотборном режиме, м/с	0,89	0,76
К.п.д. тарелки при оптимальной нагрузке, %	52,5	60,5
Высота, эквивалентная одной теоретической тарелке, м	0,55	0,42

Интенсивность массообмена при оптимальной нагрузке, кг-теоретическая тарелка/ $m^2 \cdot c$	9,0	10,8
Перепад давления при оптимальной нагрузке, мм рт. ст.:		
на реальную тарелку	3,5	3,4
на теоретическую тарелку	6,7	5,65

П р и м е ч а н и е. В скобках указаны значения в $kg/(m^2 \cdot c)$.

* Приведено геометрическое значение свободного сечения; реальное свободное сечение из-за наличия зазора и коробления тарелок может быть значительно больше — до 25—28 %.

Тарелки нового типа (диаметр колонны $D = 300$ мм) и второго типа ($D = 600$ мм) прошли промышленные испытания, результаты которых отражены на рис. 30—32*. Тарелки второго типа имеют более

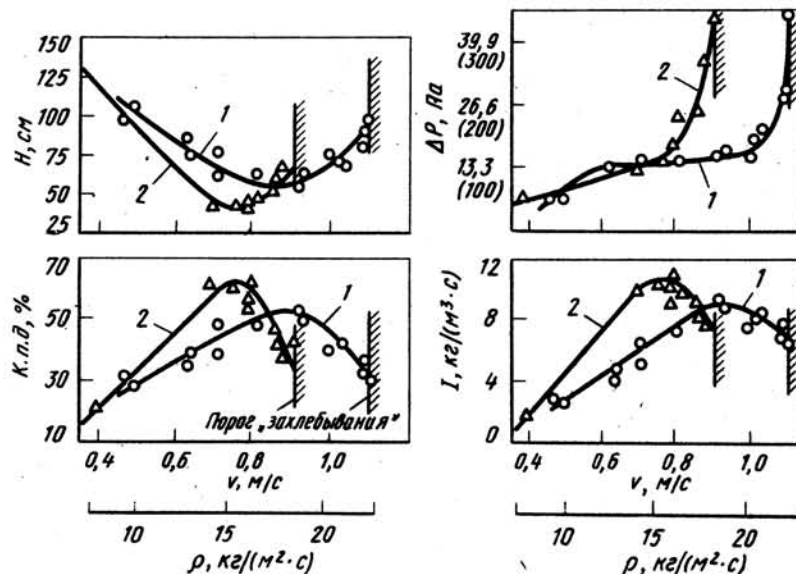


Рис. 30. Зависимость высоты единицы переноса H и к.п.д. тарелки от скорости движения пара v и плотности орошения ρ для промышленных ректификационных колонн диаметром 300 (1) и 600 мм (2), работающих в безотборном режиме

Рис. 31. Зависимость перепада давления в колонне ΔP интенсивности массообмена I от скорости движения пара и плотности орошения для промышленных ректификационных колонн диаметром 300 (1) и 600 мм (2), работающих в безотборном режиме

* Режимы подвешивания, барботажный, эмульгирования и волновой (см. рис. 32) — рабочие, режим захлебывания свидетельствует о нарушении технологии.

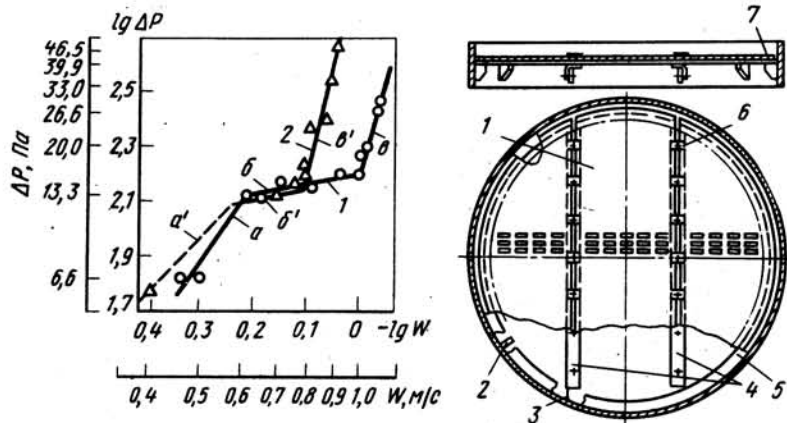


Рис. 32. Гидродинамические режимы работы промышленных ректификационных колонн диаметром 300 (1) и 600 мм (2): а и а' — режим "подвисяния"; б и б' — барботажный режим "эмульгирования"; е и е' — волновой режим и "захлебывание" ректификационной колонны

Рис. 33. Конструкция решетчатой тарелки диаметром 1000–1400 мм: 1 — тарелка; 2 — косынка; 3 — кронштейн; 4 — балка; 5 — опорное кольцо; 6 — шайба; 7 — прокладка

высокие характеристики, за исключением удельной пропускной способности, повышенное значение которой обусловлено увеличенным за счет зазора свободным сечением перфораций. Несмотря на хорошие технические показатели решетчатых тарелок с нестандартным фторпластовым уплотнением, их конструкция еще не удовлетворяет всем современным требованиям. Большой интерес представляют стандартные решетчатые тарелки (ОСТ 26-675–72, ОСТ 26-666–72). Одна из таких конструкций показана на рис. 33. В титановой промышленности для очистки от трудноудаляемых примесей целесообразно применять решетчатые тарелки толщиной 2–4 мм со свободным сечением 16–22 и размером щели 4 × 60 мм. Расстояние между тарелками зависит от диаметра колонны и должно соответствовать требованиям ГОСТ 21944–76. Увеличение свободного сечения тарелки и ширины щелей приводит к снижению эффективности контактного устройства, и это необходимо учитывать.

Ситчатые тарелки с переливом. Ректификационные колонны с ситчатыми тарелками с переливом в производстве $TiCl_4$ пока не прошли длительной промышленной проверки. Однако, исходя из опыта работы смежных производств, можно ожидать, что эти колонны в некоторых случаях, например, при резких колебаниях электрической мощности кубов-испарителей или при проведении периодической ректификации, окажутся полезными, поскольку к.п.д. ситчатых тарелок

в широком диапазоне незначительно меняется от нагрузки. Конструкция ситчатых тарелок с переливом диаметром от 400 до 3600 мм регламентирована ОСТ 26-805–73. Диаметр отверстий в этих тарелках принимают 3–8 мм. Свободное сечение перфораций для колонн диаметром 400–1200 мм составляет 3–14 %. По сравнению с решетчатыми тарелками ситчатые более сложны и трудоемки в изготовлении.

Кубы-испарители

Тетрахлорид титана неэлектропроводен, поэтому нагрев его открытыми нихромовыми спиралями считается наиболее простым и в то же время эффективным решением. Схема современного горизонтального куба-испарителя показана на рис. 34. Электрическая мощность куба определяется количеством и мощностью электронагревателей, и это облегчает проблему моделирования. Нагреватели выполняют из ленточного и круглого нихрома. При эксплуатации небезразлично, как установлен куб: вертикально или горизонтально. Вертикально расположенный аппарат имеет устойчивую паропроизводительность из-за постоянного "зеркала" испарения, но он быстрее забивается твердыми веществами и сложен в обслуживании вследствие малой поверхности крышки. По этим причинам более широкое применение нашли горизонтальные кубы, в которых постоянно зеркало испарения обеспечивается специальным автопереливом. Открытые нихромом-

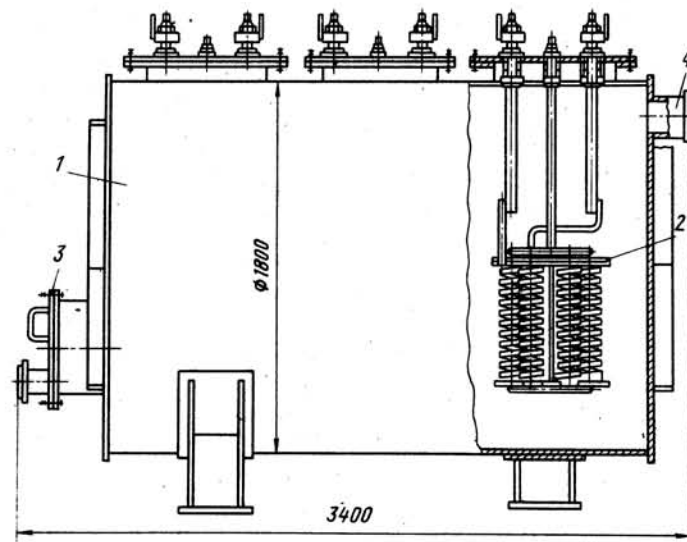


Рис. 34. Схема куба-испарителя: 1 — корпус; 2 — погружной электронагреватель из ленточного нихрома; 3 — люк; 4 — патрубок для пара

вые нагреватели устойчиво работают при содержании твердых веществ в пульпе $TiCl_4$ не более 250 г/л. Чтобы этот параметр поддерживать на постоянном уровне, необходимо выводить порционно или непрерывно соответствующее количество пульпы.

Конденсаторы-дефлегматоры

Применяют два вида конденсаторов-дефлегматоров: кожухотрубчатые, охлаждаемые водой, и аппараты воздушного охлаждения типов АВМ (воздушные малопоточные аппараты) и АВГ (воздушные горизонтальные аппараты). Кожухотрубчатые конденсаторы-дефлегматоры имеют много недостатков: малый срок службы (до 1 года), сложность изготовления, возможность попадания воды в трубы с $TiCl_4$, низкий коэффициент теплопередачи 210–294 $кДж/(м^2 \cdot ч \cdot ^\circ C)$. Серийные аппараты воздушного охлаждения (рис. 35) практически лишены недостатков. Трубы аппарата воздушного охлаждения имеют реб

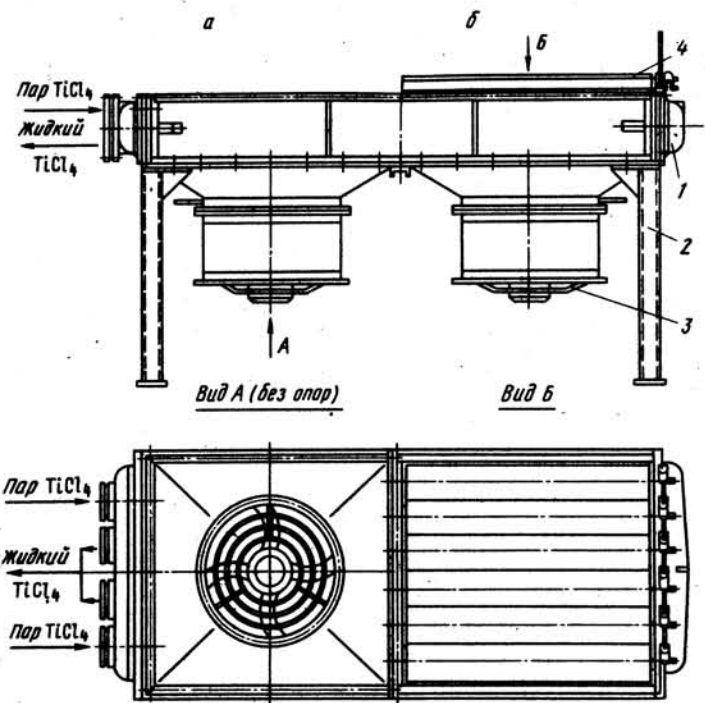
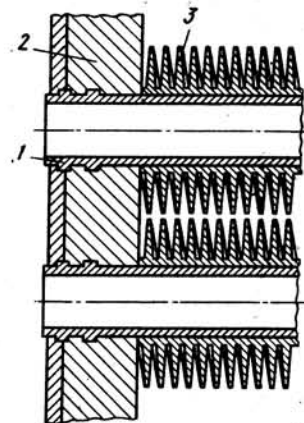


Рис. 35. Схема аппарата воздушного охлаждения типа АВМ-Г, применяемого при ректификации $TiCl_4$ в качестве конденсатора-дефлегматора:
 а — без жалюзи; б — с жалюзи; 1 — секция с ребристыми трубами; 2 — стойка; 3 — осевой вентилятор; 4 — жалюзи для регулирования расхода воздуха

Рис. 36. Конструкция труб в аппарате воздушного охлаждения:
 1 — внутренняя труба; 2 — трубная решетка; 3 — наружная труба с ребрами



ра (рис. 36), благодаря чему его внешняя поверхность в 10–20 раз больше внутренней. В производстве $TiCl_4$ наиболее целесообразно применять небольшие по размерам аппараты АВМ, имеющие наружную поверхность 220–600 $м^2$ и коэффициент теплопередачи (к оребренной поверхности) 42–84 $кДж/(м^2 \cdot ч \cdot ^\circ C)$. Отходящий от аппаратов теплый воздух в зимнее время может быть направлен на обогрев производственных помещений. Срок службы воздушных конденсаторов-дефлегматоров составляет 10–12 лет.

Глава V. ОБСЛУЖИВАНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ НА ПЕРЕДЕЛЕ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

1. Технологические показатели ректификационных колонн

Передел ректификации является конечным участком производства тетрахлорида титана, и его работа во многом определяет качество готового продукта. Как было показано выше, изменяя технологический режим процесса ректификации, можно регулировать степень очистки $TiCl_4$ от примесей. Однако в производственных условиях к изменению технологических параметров ректификации прибегают крайне редко, например, при очистке некондиционной партии технического $TiCl_4$, содержащего трудноудаляемые примеси (Si_2OCl_6 , Si_2Cl_6). При обычной работе процесс ректификации ведут при постоянном оптимальном режиме, определенном при испытаниях ректификационной аппаратуры. Основные параметры процесса ректификации следующие: флегмовые числа в укрепляющей и исчерпывающей частях колонны, перепад давления колонны, мощность электронагревателей, температура исходной смеси и флегмы, к.п.д. тарелки. Дру-

гие параметры процесса ректификации (температуры паров внизу и вверх колонны, давление паров внизу колонны) зависят от основных. Так, температура паров внизу колонны тем выше, чем больше сопротивление (перепад давления) ректификационного аппарата. Ниже приведены параметры ректификации при очистке $TiCl_4$:

Очистка от низкокипящих примесей

Флегмовое число ¹ , не менее:	
в исчерпывающей части колонны	2,0
укрепляющей " "	30—45
Перепад давления, кПа:	
в колонне	20—27
на реальную тарелку	0,4—0,5
Температура, °С:	
исходной смеси на входе в колонну	130—135
флегмы	100—120
паров внизу колонны	140—150
"верху"	132—135
К.п.д. тарелки, %	30—60
Избыточное давление паров вверх колонны, кПа	0,7—4,0

Очистка от высококипящих примесей

Флегмовое число ¹ в укрепляющей части колонны	0,2—0,3
Перепад давления, кПа:	
в колонне	10,6—13,3
на реальную тарелку	0,4—0,5
Температура, °С:	
флегмы	50—100
паров внизу колонны	137—138
"верху"	134—136
К.п.д. тарелки, %	30—60
Избыточное давление паров вверх колонны, кПа	0,7—4,0
Отбор кубовых остатков, % от конечной производительности колонны	8—10

¹ Флегмовые числа регулируются количеством исходного сырья и отбором дистиллята.

Все параметры ректификационных колонн, за исключением флегмовых чисел и к.п.д. тарелки, постоянно контролируют с помощью показывающих регулирующих приборов КИПиА. К.п.д. тарелки может снизиться, если не проводить профилактического ремонта ректификационной колонны. Необходимо не менее одного — двух раз в год определять этот показатель путем несложных испытаний ректификационной колонны в безотборном режиме.

2. Обслуживание ректификационных установок

В производстве $TiCl_4$ ректификационные установки применяют на трех стадиях: при удалении твердых веществ и ванадия, при очистке от низко- и высококипящих примесей. Ректификацию можно проводить в безотборном, периодическом и непрерывном режимах. Безот-

борный режим характерен тем, что всю флегму возвращают в ректификационную колонну и не отбирают нижний продукт. Этот режим используют при разогреве установки и вводе ее в состояние равновесия. Периодической ректификацией называют такой процесс, когда определенную порцию исходного продукта, залитого в куб-испаритель, разделяют на различные фракции. В промышленности периодическую ректификацию $TiCl_4$ из-за низкой производительности используют редко. Ее применяют при переработке богатого низкокипящего, так называемого первичного дистиллята, получаемого на стадии очистки от низкокипящих примесей.

Широкое использование нашла непрерывная ректификация $TiCl_4$. Сущность ее состоит в том, что в ректификационную установку непрерывно подают исходный продукт и из нее также непрерывно выводят верхний (дистиллят) и нижний (кубовый) продукты. На рис. 37 показана аппаратно-технологическая схема непрерывной ректификации $TiCl_4$ от низко- и высококипящих примесей, позволяющая получить из предварительно очищенного от ванадия и твердых веществ технического $TiCl_4$ готовый продукт высокой чистоты — очищенный $TiCl_4$.

Весь цикл работы ректификационной установки, действующей в

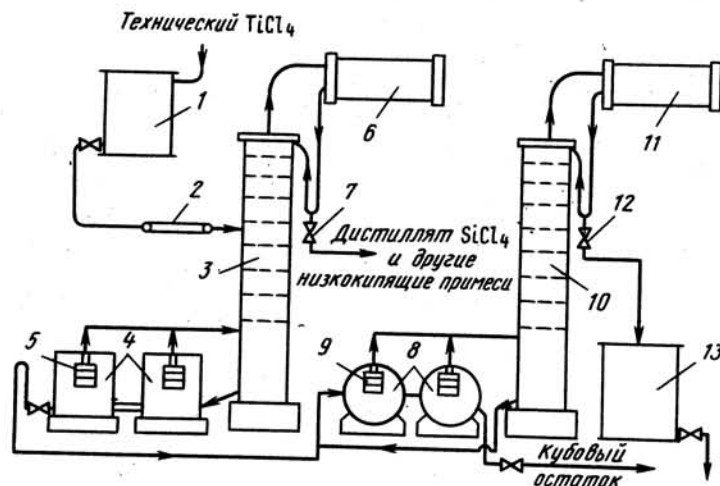


Рис. 37. Аппаратно-технологическая схема двухстадийной ректификации $TiCl_4$: 1 — напорный бак с техническим $TiCl_4$; 2 — подогреватель; 3 — ректификационная колонна для очистки низкокипящих примесей; 4, 8 — кубы-испарители с погружными электронагревателями; 5, 9 — электронагреватели; 6, 11 — дефлегматоры; 7 — регулирующий клапан; 10 — ректификационная колонна для очистки от высококипящих примесей; 12 — распределительный клапан; 13 — сборник очищенного $TiCl_4$.

непрерывном режиме, можно разбить на следующие операции: подготовка и пуск; эксплуатация в непрерывном режиме; остановка.

Подготовка к пуску ректификационной колонны заключается в следующем: проводят внешний осмотр всех коммуникаций, фланцевых соединений, запорной арматуры, "дыхательных" линий, системы аргонной защиты, проверяют наличие разрежения в аспирационной системе и др.; подают охлаждающий агент (воздух, вода) в теплообменные аппараты; расходные емкости заполняют техническим $TiCl_4$ и пульпой низших хлоридов титана.

Пуск ректификационной установки заключается в следующем: кубы-испарители заполняют продуктом; включают электрообогрев; кубы-испарители дополняют $TiCl_4$; в течение 5–8 ч отработывают безотборный режим для приведения ректификационной колонны в состояние равновесия (для каждой конкретной колонны время установления равновесия различно и его нужно определять при испытаниях); после получения удовлетворительных результатов химического анализа целевого продукта установку переводят в непрерывный режим работы.

Непрерывный режим — самая ответственная стадия процесса, так как она связана с получением готовой продукции. На этой стадии особенно важны безусловное выполнение заданных норм технологического режима, непрерывность и стабильность подачи исходного продукта, отбор первичного дистиллята, кубового остатка и очищенного $TiCl_4$. Выполнение этих условий обеспечит высокопроизводительную работу установки и получение продукции высокого качества.

Остановку ректификационной колонны осуществляют в следующем порядке: переводят в безотборный режим, отключают электрообогрев кубов-испарителей, прекращают подачу охлаждающего агента в теплообменные аппараты. При остановке на длительное время целесообразно также слить весь $TiCl_4$ из кубов-испарителей и удалить воду, чтобы она не попадала в теплообменные аппараты, затем перекрыть входную и сливную коммуникации.

3. Основные неисправности оборудования и способы их устранения

Возможные неисправности оборудования на переделе ректификации и способы их устранения приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9. Основные неисправности в работе ректификационных установок и способы их устранения

Неисправность	Причина	Способ устранения
<i>Очистка от низкокипящих примесей</i>		
Низкая мощность кубов-испарителей	Сгорел один или несколько нагревателей Отключился электроннагреватель	Остановить колонну, заменить сгоревшие нагреватели Проверить электросхему
Низкое давление (температура) низа колонны	Низкая мощность кубов-испарителей Вышло из строя уплотнение между тарелкой и корпусом колонны	Перевести колонну в безотборный режим до выяснения и устранения причин Остановить колонну на профилактический осмотр
Высокое давление (температура) низа колонны	Большая подача материала, забивание тарелок	Уменьшить подачу материала, перевести колонну в безотборный режим. Если давление не понижается, остановить колонну на профилактический осмотр
В очищенном $TiCl_4$ содержание легкокипящих примесей выше допустимой нормы	Завышенная производительность колонны ректификации Повышенное содержание легкокипящих примесей в исходном техническом $TiCl_4$ Отклонение параметров температуры и давления паров в ректификационной колонне от допустимых пределов	Снизить производительность колонны ректификации Снизить производительность колонны ректификации
Попадание воды в конденсатор-дефлегматор	Появление "свища" в трубке конденсатора-дефлегматора	Привести параметры в соответствие с технологическим режимом Немедленно прекратить подачу воды и слить ее с аппарата, отключив входную и сливную коммуникации
<i>Очистка от высококипящих примесей</i>		
Низкая мощность кубов-испарителей	Сгорел один или несколько нагревателей	Остановить колонну, заменить сгоревшие нагреватели
Низкое давление (температура) низа колонны	Низкая мощность нагревателей. Большой отбор дистиллята продукта Вышло из строя уплотнение между тарелкой и корпусом колонны	Перевести колонну в безотборный режим. Увеличить подачу орошения в колонну Остановить колонну на профилактику
Высокое давление (температура) низа колонны	Забита одна из нескольких тарелок твердыми	Перевести колонну в безотборный режим. Если дав-

Неисправность	Причина	Способ устранения
	продуктами. Забита "дыхательная" система	ление не понижается, установить колонну на профилактику
Низкое давление верха колонны	Работа без орошения. Низкое давление в ресивере	Увеличить орошение. Поднять давление с помощью подачи аргона
Высокое давление в системе компенсации объемов	Забиты возгонами "дыхательные линии"	Прочистить "дыхательные линии"
Попадание воды в теплообменные аппараты	Появление свища в трубке аппарата	Немедленно перекрыть подачу воды и слить ее с аппарата, отключив входную и сливную коммуникации
Не идет слив кубовых остатков из дистилляционных кубов	Забит сливной патрубок или линии слива кубовых остатков	Прочистить линию слива кубовых остатков с помощью насоса
Лопнуло равномерное стекло	Деформация корпуса аппарата	Закрывать вентили и заменить стекло
В очищенном $TiCl_4$ содержание высококипящих примесей выше допустимых норм	Завышенная производительность колонны Отсутствует или снижена подача флегмы В дистилляционном кубе короткое замыкание электронагревателя	Снизить производительность колонны Увеличить подачу флегмы на орошение Заменить электронагреватель или устранить его короткое замыкание путем промывки чистым продуктом
Очищенный $TiCl_4$ получается окрашенным	Недостаточная дозировка низших хлоридов	Увеличить подачу пульпы низших хлоридов титана

Глава VI. ОХРАНА ТРУДА В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

1. Общие вопросы

Охрана труда — система законодательных актов, социально-экономических, организационных, технических, гигиенических и лечебно-профилактических мероприятий и средств, обеспечивающих безопасность, сохранение здоровья и работоспособности человека в процессе труда.

Охрана труда — обобщающее понятие, составными частями которого является техника безопасности, производственная санитария, пожарная безопасность.

Техника безопасности представляет собой систему организацион-

ных мероприятий и технических средств, предотвращающих воздействие на работающих вредных производственных факторов. В нашей стране провозглашен и реализуется лозунг: "От техники безопасности — к безопасной технике и технологии", который означает, что взят курс на полное исключение в производстве травматизма и аварийности.

Под производственной санитарией понимают систему организационных мероприятий и технических средств, предотвращающих или уменьшающих воздействие на работающих вредных производственных факторов.

Пожарная безопасность — это комплекс организационных и технических средств, направленных на предотвращение воздействия опасных факторов пожара и ограничение материального ущерба в случае его возникновения.

Соблюдение всех требований охраны труда — основная обязанность работающих. Производство тетрахлорида титана на всех переделах связано с применением и получением вредных химических веществ в различных агрегатных состояниях. Эти вещества при нарушении технологии и несоблюдении профилактических мер могут попасть в атмосферу производственных помещений, землю, сточные воды и представить опасность как для самих работающих, так и для населения, живущего вблизи предприятия. В процессе производства рабочие управляют различными механизмами с электрическими приводами, обслуживают грузоподъемные машины, хлораторы, ректификационные колонны, аппараты, работающие под избыточным давлением. В этих условиях малейшее отклонение от правил технической эксплуатации, техники безопасности может вызвать аварию или несчастный случай. Поэтому сложную технику производства тетрахлорида титана могут обслуживать только специально подготовленные (в профессионально-техническом училище или в учебно-курсовом пункте предприятия) люди.

Рабочие, впервые принятые на производство и не имеющие удостоверения по специальности, проходят вводный инструктаж в отделе охраны труда предприятия, который знакомит с общими правилами поведения людей на территории завода и его цехов, и с правилами пожарной безопасности.

Отдел охраны труда предприятия выдает рабочему на руки "Личную карточку инструктажа", и с этим документом его направляют непосредственно в цех. Администрация цеха обеспечивает вновь принятого рабочего спецодеждой, спецобувью, специальными средствами защиты, выделяет ему место в бытовом помещении, выдает на руки инструкцию по безопасности труда и направляет к мастеру, который персонально отвечает за соблюдение требований охраны труда этим рабочим.

Рабочего допускают к самостоятельной работе только после про-

хождения им инструктажа на рабочем месте, сдачи экзаменов по технике безопасности для конкретной специальности.

В процессе самостоятельной работы с рабочим не менее двух раз в году проводят повторный инструктаж по безопасным методам труда и плану ликвидации возможных аварий.

В производстве тетрахлорида титана рабочий постоянно связан с обслуживанием механизмов, оборудования с электроприводами, где существует опасность поражения током. Необходимо помнить, что поражение током зависит не от величины напряжения, а от силы тока, проходящего через тело человека. Безопасным является ток до 0,05 А. Ток 0,1 А и выше смертелен для человека. Такой ток может возникнуть при неблагоприятных условиях (сырое помещение, потные руки и ноги человека, возбужденное состояние нервной системы) уже при напряжении 50 В.

Известны следующие виды поражений электрическим током: электрический удар, возникающий при непосредственном контакте с токоведущей частью, и электрические травмы — поражение внешних частей тела (ожоги от действия электрической дуги, поражение глаз от лучистой дуги или ожогов).

Первая помощь пострадавшим заключается в немедленном освобождении от источника тока и применении искусственного дыхания. Меры предупреждения — надежное заземление оборудования и металлических сооружений. Для предохранения глаз от ожогов применяют защитные очки и специальные щитки. В местах установки рубильников должны находиться резиновые коврики.

Важное значение для безопасных условий труда имеет соблюдение рабочими производственной и трудовой дисциплины. Опоздания и преждевременный уход с работы, игнорирование правил ношения защитной одежды, спецобуви, средств защиты органов дыхания, выполнение чужих функций, работа на неисправном оборудовании — основные причины аварий и несчастных случаев на производстве.

Для профилактики производственного травматизма, профзаболеваний, исключения аварий в производстве тетрахлорида титана внедрена система управления охраной труда. На всех предприятиях, во всех цехах создаются кабинеты по охране труда, призванные стать центрами по повышению знаний работающих, воспитанию их в духе сознательного отношения к выполнению требований техники безопасности и производственной санитарии. Администрация предприятий, цехов обязана разрабатывать ежегодные и пятилетние планы по охране труда, проводить анализ производственного травматизма.

В качестве основного показателя при анализе травматизма рассчитывают коэффициент частоты несчастных случаев $K_{\text{ч}}$ — число несчастных случаев за определенный период, приходящихся на 1000 работающих:

$$K_{\text{ч}} = N \cdot 1000/n, \quad (66)$$

где N — общее число несчастных случаев; n — общее число работающих.

Например, в цехе численностью 500 человек за год случилось три несчастных случая. Тогда $K_{\text{ч}} = 6$.

Другим важным показателем при анализе травматизма служит коэффициент тяжести $K_{\text{т}}$ — число человеко-дней нетрудоспособности на одного пострадавшего: $K_{\text{т}} = 4/a$, где 4 — общее число человеко-дней нетрудоспособности у пострадавших с утратой трудоспособности одного рабочего дня и более; a — число пострадавших с утратой трудоспособности одного рабочего дня и более.

Снижение коэффициентов частоты и тяжести — одна из основных задач, решаемых администрацией предприятия совместно с общественными организациями.

2. Характеристика опасных, вредных веществ и защита от них

Пыль титаносодержащего сырья присутствует в атмосфере производственных помещений переделов получения титановых шлаков, подготовки сырья и хлорирования. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) ее в атмосфере производственных помещений составляет 10 мг/м³. Эта пыль является нейтральным продуктом.

Пыль кокса присутствует в атмосфере производственных помещений участка подготовки сырья и хлорирования. ПДК ее в атмосфере производственных помещений равна 5 мг/м³. В условиях производства TiCl₄ эта углеродсодержащая пыль является пожароопасной, а при определенных условиях она может быть и взрывоопасной.

При работе с открытым огнем во избежание возгорания молотого кокса рекомендуется смочить водой рабочую площадку. Для тушения пожара в бункерах с коксом целесообразно применять инертный газ — аргон. Молотый кокс, имеющий развитую поверхность, при длительном хранении в условиях повышенной влажности и температуры может разлагаться с образованием токсичной и взрывоопасной СО. Необходимо избегать длительного хранения молотого кокса и вентилировать емкости с этим продуктом. Ремонтные работы внутри емкостей с коксом проводят после полного освобождения от него и при наличии данных химического анализа об отсутствии СО.

Защиту органов дыхания от пыли кокса и титаносодержащего сырья осуществляют с помощью респиратора "Лепесток".

Тетрахлорид титана попадает в атмосферу производственных помещений в виде жидкости или пара при разгерметизации оборудования. TiCl₄ при взаимодействии с влагой воздуха образует токсичный хлористый водород HCl, который, адсорбируясь на частицах пыли оксидов титана, способен проникать в легкие. Токсичные пары HCl

поражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей и вызывают бронхиты. $TiCl_4$ при попадании на кожу дает труднозаживающие ожоги II и III степеней. По этой причине предельно-допустимая концентрация для HCl , образовавшегося от гидролиза $TiCl_4$, в атмосфере производственных помещений жесткая и составляет 1 мг/м^3 .

Защита — ношение суконной спецодежды, резиновых сапог, кислотостойких рукавиц и.противогаза с коробкой БКФ (М или В). При содержании вредных веществ в воздухе более 2 % (по массе) эти противогазы не эффективны, и используют кислородный изолирующий или шланговый противогазы. В случае попадания жидкого $TiCl_4$ на незащищенную часть тела необходимо вытереть кожу чистым полотенцем, а затем быстро промыть слабым раствором питьевой соды или струей воды.

Пары хлора могут появляться на переделе хлорирования и реже на участке очистки $TiCl_4$. Попадают они в атмосферу цеха при разгерметизации оборудования. ПДК хлора в атмосфере производственных помещений составляет 1 мг/м^3 . Первыми признаками отравления являются боли в грудной клетке, резь в глазах, слезотечение, мучительный удушливый кашель. При отравлении высокими концентрациями хлора может моментально наступить смерть. При работе с жидким хлором рабочим выдается профилактическое спецпитание. Первая помощь — немедленное удаление из зараженной атмосферы с освобождением от стесняющей одежды, длительное вдыхание кислорода. Индивидуальными защитными средствами являются противогаз с коробкой БКФ (М или В) [при содержании хлора менее 2 % (по массе)], а также кислородный изолирующий и шланговый противогазы.

Фосген содержится в техническом $TiCl_4$, отходящих газах хлоратора, ректификационных колонн. ПДК его в атмосфере производственных помещений составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$. Фосген — ядовитый газ с удушливым неприятным запахом, напоминающим запах гнилых яблок или прелого сена. Первыми признаками отравления являются потеря обоняния и вкуса (в частности, изменяется вкус табачного дыма), тошнота, сонливость, вялость. Иногда признаки отравления фосгеном появляются не сразу, а спустя 4—8 ч и даже позднее. При отравлении необходимо сменить белье, одежду и обратиться в медпункт. Защита органов дыхания осуществляется теми же средствами, что и от паров хлористого водорода и хлора.

Оксид углерода содержится в техническом $TiCl_4$, отходящих газах руднотермической печи, хлоратора, ректификационных колонн, а также в емкостях молотого кокса. ПДК ее в атмосфере производственных помещений составляет 20 мг/м^3 . Оксид углерода — бесцветный ядовитый газ, без вкуса и запаха. При содержании в воздухе 12,5—74,0 % CO образуется взрывоопасная смесь. Оксид углерода вызывает тяжелые отравления кровеносно-сосудистой системы, разру-

шает гемоглобин крови. Признаки отравления: плохое самочувствие, головокружение, боль в лобной части и висках, шум в ушах, чувство слабости, рвота. Первая помощь — немедленное удаление из зараженной атмосферы, вдыхание кислорода и последующее отправление пострадавшего в медпункт. Индивидуальными средствами защиты органов дыхания при содержании CO не более 2 % (по массе) являются противогазы с коробками CO , М, БКФ (с гопкалитовыми патронами) и В (с гопкалитовым патроном). При больших содержаниях CO используют кислородный изолирующий и шланговый противогазы.

Аммиак (NH_3) применяют на холодильных установках в качестве хладоносителя. В атмосферу производственных помещений он может попадать при разгерметизации оборудования. ПДК аммиака для этих помещений составляет 20 мг/м^3 . Температура кипения NH_3 при 100 кПа равна $-33 \text{ }^\circ\text{C}$, и поэтому в условиях производства он, как правило, находится в парообразном состоянии. Пары NH_3 представляют собой бесцветный газ с удушливым резким запахом и едким вкусом. При комнатной температуре и давлении $\sim 100 \text{ кПа}$ взрываются смеси состава 14,5—26,8 % (объемн.) NH_3 , остальное — воздух. Первая помощь при отравлении — свежий воздух, кислород и пары уксусной кислоты (вдыхание); при сильном отравлении — искусственное дыхание. Индивидуальные средства защиты органов дыхания — противогазы с коробками КД, М, а также кислородный изолирующий и шланговый противогазы.

Пыль алюминиевой пудры может попадать в производственное помещение при расфасовке ее и приготовлении низших хлоридов титана. Температура воспламенения пудры равна $640 \text{ }^\circ\text{C}$, нижний предел взрываемости 40 г/м^3 . ПДК ее в атмосфере производственных помещений равна 2 мг/м^3 . При работе с пудрой необходимо соблюдать организационные и технические мероприятия, исключающие ее возгорание и проявление взрывоопасных свойств. К таким мероприятиям относятся применение электрооборудования во взрывобезопасном исполнении, отсутствие открытых источников огня, герметизация аппаратуры. Индивидуальные средства защиты органов дыхания — респиратор "Лепесток", противогаз с коробкой БКФ.

Пыль оксида ванадия (V) является сильным ядом. Она может содержаться в помещениях участка получения V_2O_5 . ПДК ее для этих помещений составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$. Индивидуальные средства защиты органов дыхания — противогаз с коробкой БКФ, респиратор "Лепесток".

Жидкий титановый шлак, чугуны, расплавы хлораторов имеют повышенную температуру и при попадании на тело вызывают долго не заживающие термические и химические ожоги. Эти расплавы несовместимы с водой: попадание воды в расплав или наоборот, как правило, приводит к взрыву. Защита от поражения расплавами: ношение

суконных спецодежды и шляпы, валенок, спецрукавиц, одевание противогаза.

3. Основные правила безопасного ведения технологических процессов

Передел получения титановых шлаков

Насыщенность передела сложным электрическим оборудованием, работа с расплавами чугуна, титанового шлака, обработка титанового шлака водой и другие операции создают опасность для работающих. Соблюдение правил электробезопасности и порядка работы с расплавами, качественный ремонт и профилактика оборудования — гарантия отсутствия аварий и несчастных случаев.

Основные правила техники безопасности при работе на данном переделе сводятся к следующему.

1. Плавильщики в обязательном порядке при работе должны надевать валенки, суконный костюм, паранджу, защитные очки С-33; респираторы ШБ-1.

2. Необходимо следить, чтобы рабочие площадки колошника и горна руднотермической печи были сухими, не проводили электрического тока.

3. Не допускается работа при неисправной звуковой и световой сигнализации о наличии напряжения на руднотермической печи.

4. Следует контролировать работу вытяжной вентиляции, обеспечивающей удаление газов, выделяющихся на колошнике печи и у горна во время выпуска металла и шлака.

5. Не допускается наличие влаги в желобах и изложницах.

6. Запрещается работа на руднотермической печи при снижении давления воды ниже установленного предела или повышения температуры воды в охлаждаемых устройствах выше нормируемых значений.

Участок подготовки шихты для процесса хлорирования

Случаи травматизма на этом участке связаны с неправильным обслуживанием и ненормальным техническим состоянием ленточных конвейеров, ковшовых элеваторов, дробилок, мельниц.

Особенно опасно производить ремонт или чистку этих агрегатов "на ходу". Отсутствие специальных защитных ограждений движущихся частей указанных механизмов создает возможность травмирования рук и ног. Дробление и помол материалов всегда сопровождается интенсивным пылеобразованием. Для исключения попадания пыли в атмосферу производственного помещения необходимо следить за герметизацией оборудования и работой вытяжной вентиляции.

Следует четко выполнять основные правила техники безопасности.

1. Запрещается работа на неисправных ленточных конвейерах. По-

следние должны быть снабжены следующими устройствами безопасности: аварийными выключателями; в головной и хвостовой частях спецограждениями барабанов натяжных устройств и приводных механизмов; устройством для подачи звукового сигнала при пуске конвейера в работу.

2. Не допускается работа на неисправных ковшовых элеваторах. Запрещается залезать в шахту элеватора с отключенным защитным устройством во избежание падения ковшовой ленты.

3. Люки бункеров должны быть перекрыты предохранительными решетками с ячейками размером не более 250 x 250 мм, а люки "силовос" следует держать закрытыми на запоре.

4. Пуск в работу дробилок и мельниц после длительной их остановки производят в присутствии инженерно-технических работников или бригадира.

Отделение хлорирования

На данном участке опасность представляет комплекс вредных веществ. Кроме того, обслуживающий персонал управляет разнообразными электроемкими агрегатами и грузоподъемными механизмами. Возможные несчастные случаи на этом переделе — отравление хлором, хлористым водородом, термические и химические ожоги расплавом, поражение электрическим током.

Правила безопасной работы на этом участке сводятся к следующему.

1. Запрещается применять "мокрую" уборку, следует обеспечивать чистоту и сухость вблизи хлораторов, емкости для отходов должны быть сухими.

2. Следует постоянно контролировать герметичность системы, уровень твердых и жидких продуктов в емкостях; запрещается заполнение емкостей более чем на 80 % их объема.

3. Предохранительные взрывные клапаны на хлораторе и аппаратах системы конденсации необходимо своевременно заменять, при срабатывании взрывного клапана немедленно включают аварийную вытяжную вентиляцию и прекращают подачу хлора и шихты в хлоратор.

4. Воду в штангу хлоратора следует подавать постепенно, соблюдая осторожность, во избежание возможного выброса пара из штанги; прогорание штанги и попадание воды в расплав может привести к взрыву, поэтому при обнаружении этого немедленно прекращают подачу воды в хлоратор.

5. Транспортировку и выбивку коробов с отработанным расплавом проводят после полного застывания расплава.

6. Очистку и промывку съемного оборудования осуществляют только в вентилируемом помещении.

7. При разогреве и пробивке хлоропроводов необходимо соблюдать особую осторожность, так как возможен выброс расплава и газов.

8. Во избежание гидравлического удара пуск в работу центробежного насоса осуществляют при закрытом вентиле на нагнетательной линии с последующим плавным открыванием его.

Отделение очистки $TiCl_4$

На переделе ректификации особую опасность представляют пары и жидкий $TiCl_4$ с температурой 100–150 °С, которые при разгерметизации могут попасть в атмосферу производственного помещения. Работа с алюминиевой пудрой требует особой осторожности и выполнения всех мер, предотвращающих возгорание и образование взрывоопасных концентраций ее в смеси с воздухом.

Основные правила безопасной работы на этом участке следующие.

1. Необходимо постоянно следить за уровнем продукта в емкостях и давлением газов в "дыхательных" системах, не допуская превышения их против установленных норм.

2. Не следует производить ремонтные работы трубопроводов, предварительно не удалив из них жидкий $TiCl_4$; для полного слива $TiCl_4$ обеспечивается подсос газа в верхнюю точку трубопровода.

3. Следует постоянно следить за сливом воды с теплообменных аппаратов (конденсатор-дефлегматор, холодильник и др.); характерный стук, снижение pH воды говорит о смешении ее с $TiCl_4$, и в этом случае надо немедленно прекратить подачу воды и остановить технологический процесс.

4. При работе с алюминиевой пудрой следует пользоваться только неискрящими инструментом и приспособлениями.

5. Уборку пролитого $TiCl_4$ осуществляют сухим способом с помощью опилок или других средств.

6. Необходимо помнить, что при размывке водой емкостей от остатков $TiCl_4$ получается соляная кислота, которая реагирует со сталью с образованием взрывоопасного водорода; в этом случае не следует выполнять огневые и слесарные работы, предварительно хорошо не провентилировав эту емкость.

Глава VII. ОСНОВНЫЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА

1. Себестоимость продукции на основных переделах производства

Себестоимость продукции — один из основных показателей работы предприятия, определяющий, во что обходится производство и сбыт продукции в денежном выражении. Себестоимость 1 т $TiCl_4$ определяют путем калькуляции, т.е. подсчета затрат на производство и реализацию данного продукта. Расчет себестоимости производят экономические службы цехов и бухгалтерия предприятия. Различают цеховую, фабрично-заводскую и полную себестоимость в зависимости от объема затрат. Цеховая себестоимость охватывает сумму затрат каждого це-

Таблица 10. Структура себестоимости переделов производства очищенного $TiCl_4$

Статья затрат	Доля затрат по переделам, %				
	производство титановых шлаков	приготовление брикетированной шихты	хлорирование	очистка от ванадия	ректификация
Вспомогательные материалы	7,7	2,1	1,4	55,7	2,3
Энергозатраты	42,2	18,2	10,7	4,4	21,6
Зарплата с начислениями	15,1	21,3	18,2	11,4	14,7
Амортизация оборудования	6,2	18,9	25,1	0,6	17,4
Цеховые расходы	28,8	39,5	44,6	27,9	44,0
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

ха, фабрично-заводская — включает затраты на производство продукции в целом по предприятию в момент поступления ее на склады готовой продукции, полная — включает дополнительные расходы предприятия, связанные с реализацией продукции, и некоторые другие непроизводственные расходы.

Основные элементы себестоимости $TiCl_4$ следующие:

1. Затраты на сырье, основные и вспомогательные материалы, энергозатраты и предметы труда — покупные полуфабрикаты; малоценные (до 50 руб.) и быстроизнашивающиеся (до 1 года) инструменты; инвентарь; запасные части для ремонта; тара; незавершенная продукция. При получении товарной продукции (например, V_2O_5 , Sc_2O_3 , чугун и др.) из отходов стоимость ее вычитают из себестоимости продукции.

2. Амортизация основных производственных фондов, т.е. возмещение в денежной форме износа основных фондов. Общая сумма амортизационных отчислений, рассчитываемая бухгалтерией предприятия по специальным нормам, зависит от стоимости зданий, оборудования и установленных сроков их службы.

3. Заработная плата трудящихся и отчисления на социальное страхование, за счет которых оплачиваются пособия по временной нетрудоспособности и другие расходы социального характера.

4. Прочие денежные затраты (командировочные, почтовые и транспортные расходы, оплата различных услуг, выполненных сторонними организациями).

Ниже приведена примерная структура себестоимости очищенного $TiCl_4$, %, полученного по технологическим схемам с использованием шахтных хлораторов непрерывного действия (А) и хлораторов с солевым расплавом (Б), без учета затрат на переделе руднотермической плавки:

	А	Б
Сырье и основные материалы (титановый шлак, кокс, хлор)	62,0	66,0*
Вспомогательные материалы	6,5	2,9
Энергетические затраты (электроэнергия, пар, вода, сжатый воздух)	7,6	3,8
Заработная плата	6,9	6,8

Цеховые расходы	17,0	20,5
Итого	100,0	100,0

* Предприятие работает на привозных шлаках, что повышает их стоимость.

Из приведенных данных следует, что существенная доля затрат падает на сырье и основные материалы. Снижение этих затрат — основная задача коллективов цехов. Снижение затрат на титановый шлак равнозначно увеличению извлечения титана.

В табл. 10 приведена примерная структура себестоимости всех переделов производства очищенного $TiCl_4$, начиная от ильменитового концентрата и кончая готовой продукцией (доля затрат на сырье и основные материалы не приводится).

Самым энергоемким является передел руднотермической плавки, а самым материалоемким — участок очистки от ванадия. Модернизация руднотермических печей, отказ от применения медного порошка обеспечивают значительное снижение себестоимости $TiCl_4$. Высок удельный вес цеховых расходов на всех переделах. Для их снижения необходимы удлинение сроков службы оборудования, безаварийная работа, экономное расходование материалов. Уменьшение общих затрат на зарплату обеспечивается повышением производительности труда за счет внедрения агрегатов большой единичной мощности, автоматизации и механизации производственных процессов.

2. Прибыль предприятия

Себестоимость $TiCl_4$ является основным фактором, определяющим другой, не менее важный экономический показатель — прибыль предприятия. Прибыль — разница между оптовой ценой продукции и ее себестоимостью. Оптовые цены на продукцию устанавливают государственные организации, изменяются они редко и являются едиными для всех предприятий. Так, установлены следующие оптовые цены за 1 т: технический $TiCl_4$ ТЧТР-1 (по ОСТ 48-18-79) 240 руб., $TiCl_4$ сорта ТЧТР-2 230 руб., очищенный $TiCl_4$ сорта ОЧТ-0 (по ОСТ 48-18-79) 310 руб.; $TiCl_4$ сорта ОЧТ-1 300 руб., титановый шлак (80 % TiO_2) 204 руб.

Прибыли предприятия тем выше, чем ниже себестоимость $TiCl_4$ и больше объем его выпуска. Производство высококачественного $TiCl_4$ позволяет реализовать его по высоким оптовым ценам и получить дополнительную прибыль. Часть прибыли идет на образование фондов экономического стимулирования, из которых начисляются премии трудящимся, и в этом, в частности, выражается принцип материальной заинтересованности рабочих в улучшении технико-экономических показателей своего предприятия.

3. Производительность труда и пути ее повышения

Производительность труда — важнейший экономический показатель предприятия. Определяемая количеством продукции, которую производит работник в единицу времени (обычно за месяц), производительность труда измеряется в натуральном или денежном выражении. Поясним это на примере.

Коллектив цеха численностью 1000 чел. за месяц произвел 6000 т очищенного $TiCl_4$ сорта ОЧТ-0. Производительность труда в натуральном выражении составит 6 т/чел, а в денежном выражении $(6000 \text{ т} \cdot 310 \text{ руб/т}) / 1000 \text{ чел} = 1860 \text{ руб/чел}$ (310 руб/т — оптовая цена $TiCl_4$). Рост производительности труда служит одним из главных источников снижения себестоимости продукции, основой дальнейшего сокращения продолжительности рабочего времени. Пути повышения производительности труда многообразны. Главными из них являются широкое внедрение агрегатов большой единичной мощности, автоматизация производства, использо-

вание достижений науки и техники, совершенствование аппарата управления. Огромное значение для повышения производительности труда имеет всемерное развертывание социалистического соревнования, распространение передового опыта, укрепление трудовой дисциплины.

Очень важно, чтобы прирост объема производства осуществлялся за счет повышения производительности труда. Все цехи по производству $TiCl_4$, как правило, повышают производительность без увеличения численности работающих. В этом случае говорят, что весь прирост выпуска продукции осуществлен только за счет повышения производительности труда.

4. Роль ритмичности производства в повышении технико-экономических показателей предприятия

Ритмичность производства — уровень равномерности выпуска продукции в течение года, месяца, суток, смены. Ритмичный выпуск продукции обеспечивает более полное использование трудовых ресурсов, производственных фондов, служит основой получения высококачественной продукции и своевременной реализации ее потребителю.

Для характеристики ритмичности производства введен показатель — коэффициент ритмичности K . Он определяется отношением суммы фактического выпуска продукции за три декады месяца без учета декадного перевыполнения плана к общему плановому месячному заданию. Пример: 30-дневный месячный план по производству $TiCl_4$ составляет 6000 т, подекадно фактический выпуск составляет 1400 т, 2000 т, 2000 т. Тогда

$$K = (1400 + 2000 + 2000) / 6000 = 0,9.$$

Для соблюдения ритмичности работы надо стремиться к тому, чтобы $K = 1$.

Глава VIII. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОГРЕССА В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

1. Внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий

Производство тетрахлорида титана является материалоемким и энергоемким. Затраты на сырье, материалы и энергоресурсы составляют ~ 80 % от себестоимости $TiCl_4$. Отсюда ясно, что внедрение в производство ресурсо- и энергосберегающих технологий — оптимальный путь повышения его эффективности.

Для оценки материалоемкости продукции, в том числе и $TiCl_4$, введен специальный показатель — уровень материальных затрат, который определяется отношением суммы текущих материальных затрат (без амортизации) к стоимости произведенной продукции. В соответствии с постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР "Об усилении работы по экономии и рациональному использованию сырья, топливно-энергетических и других материальных ресурсов" ("Известия" от 4 июля 1981 г.) начиная с 1983 г. в пятилетних и годовых планах промышленным предприятиям в составе заданий по себестоимости продукции утверждается лимит материальных затрат в денежном выражении на 1 руб. продукции.

Снижение материалоемкости производства имеет важное народно-хозяйственное значение. Так, сокращение материальных затрат на 1 %, позволяет народному хозяйству страны 3—4 дня в году работать на сэкономленных ресурсах.

В производстве $TiCl_4$ материалоемкость продукции снижают внедрением технических и организационных мероприятий. Среди технических мероприятий необходимо отметить следующие: внедрение безотходных технологий на всех переделах производства, замена дорогостоящих реагентов и материалов на более дешевые, реализация технических новшеств, повышающих извлечение ценных металлов и обеспечивающих снижение расхода сырья, материалов. Организационные мероприятия предусматривают повышение творческой активности трудящихся в экономии и бережливости, обеспечении высокой производственной и технологической дисциплины, воспитании хозяйского отношения к народному добру.

В производстве $TiCl_4$ потребляется значительное количество электроэнергии и тепла, и поэтому вопросы рационального, экономного расходования топливно-энергетических ресурсов также является для титано-магниевого предприятия задачей большой государственной важности.

В условиях производства наибольшее количество электроэнергии расходуется при эксплуатации ректификационных колонн, печей выплавки титанового шлака, шаровых мельниц, погружных химических насосов, аммиачных компрессоров, вентиляторов, светильников и другого оборудования.

Борьбу за экономию электроэнергии ведут как в организационном, так и в техническом направлении. В организационные мероприятия входят своевременное отключение светильников, рациональное использование естественного освещения, обеспечение норм технологического режима по продолжительности работ агрегатов, герметизации оборудования и т.п. Эффективность этих мероприятий во многом определяется сознательностью рабочих, которые должны помнить, что потери электроэнергии — это бесполезно сгоревший уголь, нефть, торф, газ. Иному человеку кажется, что потеря 1 кВт · ч электроэнергии — пустяк. Но это не так. Чтобы выработать 1 кВт · ч электроэнергии (на тепловых электростанциях) надо затратить 320 г условного топлива и большие средства на добычу и сжигание его.

Технические мероприятия более сложны, требуют для внедрения определенных затрат, хороших технических знаний обслуживающего персонала. Технические решения по экономии электроэнергии много, но в настоящее время основное значение приобретает технологический фактор, т.е. интенсификация и повышение эффективности производственных процессов и обеспечение за счет этого минимальных удельных расходов электроэнергии. Высокий технико-экономический уро-

вень производства достигается только на таких участках, где получены минимальные удельные нормы расхода электроэнергии.

Рассмотрим некоторые конкретные пути снижения расхода электроэнергии. Наибольшие возможности по сокращению расхода электроэнергии имеются на переделе ректификации $TiCl_4$. По условиям теплового баланса обычной схемы ректификационной установки (см. рис. 25) образующее от электронагрева в кубе-испарителе тепло в основном (85—90 %) теряется с теплоносителем (воздух, вода) в конденсаторе-дефлегматоре, а остальное идет на нагрев производственного помещения. Однако представляется возможным тепло из верхней части колонны повторно вернуть в куб-испаритель, и тем самым значительно сократить расход электроэнергии. Такая схема с использованием принципа "теплового насоса" показана на рис. 38. Главным в этой схеме является компрессор, в котором пары $TiCl_4$ сжимаются, их температура повышается, чем обеспечивается необходимый температурный перепад для обогрева ими куба-испарителя. К сожалению, эта очень перспективная схема не реализована в промышленности из-за отсутствия подходящего компрессора для сжатия паров $TiCl_4$.

Учитывая это, интересное решение с использованием той же идеи "теплового насоса" предложили А.А.Титов и В.Д.Попов. Поскольку в производстве $TiCl_4$ используется двухстадийная ректификация (см. рис. 37), представляется целесообразным без компрессора тепло с верхней части первой ректификационной колонны направить в куб-испаритель второй колонны, но для этого первая колонна должна эксплуатироваться при большем давлении, чем вторая.

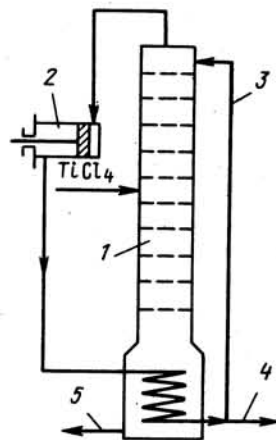


Рис. 38. Схема ректификационной установки с тепловым насосом:
1 — ректификационная колонна; 2 — компрессор для сжатия паров, уходящих из укрепляющей части колонны; 3 — линия флегмы; 4 — вывод дистиллята; 5 — вывод кубового остатка

Другое направление снижения расхода топливно-энергетических ресурсов — использование вторичных энергоресурсов (ВЭР) для отопления производственных помещений. Такой путь реализован на переделе ректификации $TiCl_4$, где горячий воздух от конденсаторов-дефлегматоров направляется на рабочие места. Вторичные энергоресурсы используются также на переделе хлорирования (см. рис. 21, 22): согретую в теплообменниках "труба в трубе" воду не выбрасывают

в канализацию, а подают в калориферы для нагрева приточного воздуха.

Рациональная эксплуатация вентиляционных систем также дает большую экономию электроэнергии. Сокращение ее расхода обеспечивается следующими мероприятиями: применением высокоэффективных вентиляторов; внедрением экономичных способов регулирования производительности вентиляторов; блокировкой вентиляторов тепловых завес с устройствами открывания и закрывания ворот; отключением вентиляторов во время обеденных перерывов и т.п.; внедрением автоматического управления вентиляционными установками.

Борьба за экономию электроэнергии в производстве $TiCl_4$ ведется также и другими путями, среди которых отметим следующие: снижение номинального рабочего давления сжатого воздуха в магистралях; ликвидация утечек сжатого воздуха, аргона, технической воды из-за плохого состояния трубопроводов, соединительной и запорной арматуры; замена пневмоинструмента электроинструментом; применение вентиляторного дутья вместо сжатого воздуха от компрессоров, правильный выбор типа ламп и светильников; внедрение оборотного водоснабжения; снабжение установленного перепада температур между прямой и обратной водой отопления.

Экономия тепла — также важнейшая задача на производстве. Тепло используется в отопительный период для создания нормальных условий на рабочих местах. Рациональному и экономному использованию тепла способствуют, как уже сказано, использование вторичных энергетических ресурсов, перевод тепловых спутников технологических трубопроводов пара на горячую воду, использование тепла конденсата водяного пара, модернизация теплового оборудования, автоматизация отопительных систем и др. Следует всегда помнить, что экономия топливно-энергетических ресурсов — это не кратковременная кампания, а повседневное практическое дело всех и каждого.

2. Переработка отходов производства $TiCl_4$

Виды отходов

При производстве тетрахлорида титана используют титаносодержащий шлак, в котором всегда присутствуют значительные количества редких элементов — ванадия, скандия, ниобия, тантала и др. Значительно больше в шлаке содержится примесей железа, алюминия, магния, кремния, кальция и марганца. Общее количество всех примесей достигает 15–20 %. Практически все эти примеси отделяют и выводят в виде отходов на участках хлорирования, конденсации и ректификации. При хлорировании большинство этих примесей переходит в хлориды и оксохлориды и в зависимости от физико-химических свойств концентрируются в отдельных полупродуктах и отходах произ-

водства. Это приводит к большим бесполезным расходам хлора, дополнительным затратам и к загрязнению окружающей среды.

Отходами производства тетрахлорида титана являются отработанный расплав титановых хлораторов; возгоны пылевых камер и рукавного фильтра; огарок шихты хлораторов; расплав печей переработки пульпы; кубовые остатки II ректификации; вторичный дистиллят колонн I ректификации; отходящие газы, которые после очистки водой и известковым "молоком" образуют сернистые стоки и гипохлоритную пульпу; кислые стоки от размыва оборудования и уборки помещений. Таким образом, в процессе производства тетрахлорида титана образуются твердые и жидкие хлоросодержащие отходы. Составы отходов приведены ниже, %:

	TiO_2	FeO	$FeCl_3$	Al_2O_3	MgO	$MgCl_2$	CaO		
Возвратный огарок	46,1	6,3	3,4	3,9	4,0	3,5	1,4		
Отвальный огарок	6,5	3,0	—	1,9	0,1	3,4	0,3		
	$CaCl_2$	MnO	$MnCl_2$	SiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	$CrCl_3$	C	
Возвратный огарок	3,0	1,0	0,5	5,0	0,1	0,1	0,1	21,6	
Отвальный огарок	27,9	—	—	20,6	—	—	—	36,2	

В табл. 11 приведен примерный состав отработанного расплава титановых хлораторов, возгонов пылевых камер (ПК), и рукавных фильтров (РФ) при "сухой" системе конденсации.

Таблица 11. Состав отработанного расплава и возгонов в производстве $TiCl_4$

Элемент	Содержание элемента, %, в				
	отработанном расплаве	возгонах ПК-1	возгонах ПК-2	возгонах ПК-3	возгонах РФ
Ti	1,71	15,01	14,00	13,00	10,00
Cl	41,43	56,00	60,00	59,00	62,20
C	5,30	0,32	0,38	0,30	0,25
Fe	7,20	7,06	5,67	7,40	7,82
Al	0,58	7,80	6,30	7,50	7,80
Si	4,48	0,21	0,19	0,13	0,15
Cr	1,88	0,10	0,10	0,10	0,10
Mn	1,85	0,02	0,02	0,02	0,02
V	0,017	0,017	0,017	0,028	0,045
Nb	0,007	0,175	0,175	0,210	0,329
Ta	0,0008	0,017	0,016	0,023	0,035
Sc	0,014	0,006	0,005	0,006	0,007
Zr	0,08	1,26	0,95	0,96	1,44
Na	3,20	0,80	0,90	0,74	0,60
K	27,80	10,80	10,50	10,40	9,10
Mg	3,01	0,16	0,09	0,11	0,13
Cd	1,26	0,22	0,06	0,07	0,07

Примерный состав кубовых остатков II ректификации следующий, %: $TiCl_4$ 90,0; $VOCl_2$ 3,5; $AlOCl$ 1,5; $FeCl_3$ 0,3; $TiOCl_2$ 2,2; $AlCl_3$ 2,5; твердые взвеси 175 г/л.

Вторичный дистиллят колонн I ректификации содержит 4,0—4,8 % $SiCl_4$, до 20 % органических соединений, остальное $TiCl_4$. С этим продуктом теряются сотни тонн тетрахлорида титана в год. До недавнего времени этот отход производства подвергался водному гидролизу, нейтрализации и отправлялся в отвал.

В последние годы на одном из отечественных заводов вторичный дистиллят успешно перерабатывают сжиганием в плазменной струе кислорода, что позволило исключить этот вид отходов.

Примерный состав кислых стоков, %: HCl 23,0; $Fe_2(SO_4)_3$ 2,0; TiO_2 0,9; $MgCl_2$ 0,3; O_2 0,1; H_2O 73,7. Примерный состав гипохлоритной пульпы, %: $CaCl_2$ 61,8; $Ca(OCl)_2$ 22,0; CaO 14,8; TiO_2 1,4.

Культуру производства определяют не только автоматизация и механизация трудоемких процессов, но и состояние санитарных условий труда, ликвидация выбросов вредных веществ в атмосферу, водоемы и почву. Поэтому с начала зарождения титановой промышленности на отвальные продукты было обращено самое серьезное внимание.

К настоящему времени разработаны и испытаны в лабораторном и полупромышленном масштабах различные технологические схемы, в которых предусмотрена частичная или полная ликвидация отходов титано-магниевого производства. Общее направление исследований — не только ликвидация отходов, но и попутное извлечение ценных компонентов: хлора, титана, хлористого водорода, железа, магния, ванадия, скандия, ниобия, тантала и др.

Технологию утилизации отходов можно разделить на два направления: пирометаллургические процессы, проходящие при высокой температуре, и гидromеталлургические процессы, проходящие при обычных температурах в водных растворах.

Известно несколько способов переработки отходов. Так, возгоны пылевых камер предлагают хлорировать при температуре 600—800 °C хлоридами железа и алюминия или хлором в присутствии углеродистого восстановителя. Получают расплав хлоридов железа и алюминия, пригодный к использованию в народном хозяйстве в качестве коагулянта, а также извлекают $TiCl_4$ дохлорированием TiO_2 . Недостаток способа — низкая степень извлечения титана (около 50 %) из возгонов.

Для извлечения хлора отвальный расплав хлораторов и возгоны системы конденсации $TiCl_4$ продували чистым кислородом при 600—700 °C. Получаемые при этом безвредные оксиды (SiO_2 ; TiO_2 и др.) направляли в отвал. Процесс сопряжен со значительными трудностями технологического и аппаратного характера, связанными с загустеванием расплава по мере накопления оксидов, повышенной взрыво-

опасностью, выделением вредных газов, низким выходом хлора. По другому варианту эти же отходы при тех же температурах продували водяным паром с получением хлористого водорода и смеси оксидов. К перечисленным трудностям добавляется высокое коррозионное действие на аппаратуру хлористого водорода.

Регенерацию отвального расплава с попутной переработкой хлоридов пылевых камер проводили путем добавки в него оксида магния, доломита или шлама магниевых электролизных ванн. Оксиды железа, кремния, титана удаляли фильтрацией через угольную насадку или отстаиванием, а осветленный расплав возвращали в систему хлорирования. Процесс связан с большими энергозатратами и сложностью в аппаратном оформлении. К таким же результатам приводит простой способ регенерации отвального расплава — фильтрация его через графитовую ткань от непрохлорированного оксида титана, кремния, алюминия.

Изыскание простых и эффективных способов регенерации расплава хлоратора является насущной проблемой производства. Решение ее позволит резко сократить массу отвального расплава, существенно повысить концентрацию полезных компонентов, например скандия, и отработать приемлемые технологии их извлечения.

В настоящее время на отечественных заводах при хлорировании титановых шлаков образуется большое количество хлоридных отходов, содержащих железо, титан, алюминий, ниобий, тантал, ванадий, цирконий, хром, марганец, калий и другие элементы. Запорожским институтом титана разработана технология переработки этих отходов, позволяющая не только полностью прекратить выброс вредных материалов в окружающую среду и сократить потери хлора, но и получить два товарных продукта: хлормagneвые соли и полиметаллические порошки, содержащие ценные легирующие элементы. Проведенные испытания по использованию этих порошков для модифицирования сталей дали положительные результаты. Однако из-за высоких энерго- и трудозатрат эта технология окончательно не внедрена в производство.

Не увенчалась успехом попытка разделить вакуумной дистилляцией на индивидуальные хлориды смесь хлористых солей, входящих в состав отвального расплава. В то же время переплавленные возгоны пылевых камер и рукавного фильтра, содержащие значительные количества хлорного железа, могут быть использованы для обезвреживания стоков обогатительных фабрик.

Перспективна хлорно-ректификационная схема переработки кубовых остатков II ректификации, получаемых при очистке $TiCl_4$ от ванадия алюминиевой пудрой через низшие хлориды титана. Согласно этой технологии, кубовые остатки подают под расплав отработанного электролита. $TiCl_4$ испаряется и улавливается в системе конден-

саци, а ванадий и алюминий остаются в расплаве связанными в высококипящие соединения. По мере насыщения расплава ванадием и алюминием в реактор загружают восстановитель и подают анодный хлоргаз. Ванадий низкой валентности окисляют до высшей и в виде оксохлорида ванадия ($TiCl_4$ в виде примеси) улавливают в другой системе конденсации. Полученный ранее $TiCl_4$ в виде технического продукта возвращают в основное производство. Ванадийсодержащий продукт гидролизуют и отправляют на получение оксида ванадия (V) или же методом ректификации из него получают оксохлорид ванадия чистотой 99,7–99,9 %.

Несмотря на ряд недостатков — сложность аппаратного оформления, периодичность, значительные энергозатраты — разработанная схема характеризуется высокой технологичностью, универсальностью, почти в два раза повышается извлечение ванадия в товарную продукцию, расширяется ассортимент выпускаемых ванадийсодержащих продуктов. Наряду с этим хлорно-ректификационная технология переработки ванадийсодержащих кубовых остатков позволяет резко поднять общую культуру производства, ликвидировать такие узлы, как выпарка кубовых остатков и растворение алюмо-ванадиевых кеков, значительно сокращает и облегчает процесс получения оксида ванадия (V).

Приведенные выше примеры показывают, что пирометаллургическими способами можно перерабатывать отдельные виды отходов. Они не охватывают такие отходы, как кислые стоки, гипохлоритные пульпы. Очевидно, что без гидрометаллургии не ликвидировать всех отходов. Кроме того, гидрометаллургические процессы обладают более высокой гибкостью, универсальностью, сочетают высокую эффективность с простотой аппаратного оформления, легче поддаются механизации и автоматизации. Поэтому значительное количество технологических схем переработки всех видов отходов титано-магниевого производства с выпуском широкого ассортимента попутной продукции базируются на основе гидрометаллургии.

Предложено несколько технологических схем переработки всех видов отходов титано-магниевого производства. По одной из них в образовавшиеся кислые стоки титано-магниевого производства загружают отвальный расплав солевого хлоратора, возгоны, а также все твердые отходы магниевого передела. Доводят pH пульпы до 7,0. Выпавший осадок отфильтровывают и, поскольку он безвреден, выбрасывают в отвал. Раствор, содержащий в основном хлориды магния и калия, корректируют хлористым магнием или хлористым калием до карналлитового соотношения $KCl : MgCl_2 = 1 : 1$. В результате упаривания раствора в осадок выпадает карналлит, который отфильтровывают, обезвоживают и направляют на электролиз магния. Раствор нап-

равляют в оборот. Недостатками схемы являются громоздкость, низкая комплексность использования сырья, низкая рентабельность.

Разработана и частично испытана в полупромышленном масштабе хлорно-щелочная технология переработки всех отходов титано-магниевого производства. По этой технологии очистку всех газов проводят смесью $NaOH$ и $NaCl$. После выработки $NaOH$ в раствор загружают все твердые отходы титано-магниевого производства, содой или щелочью доводят pH раствора до 7,0 и более. Гидроксид отфильтровывают и направляют в отвал. Из маточника после сложной очистки от примесей получают раствор $NaOH$, который поступает на электролиз. Из электролизных ванн хлор подают на хлорирование титанового шлака, а раствор $NaOH$ в смеси с $NaCl$ — на очистку газов. Недостатки приведенной технологии — те же, что и указанные выше.

Очистку газов от HCl и Cl_2 вместо смеси $NaOH$ и $NaCl$ можно вести магнетитовым "молоком" — пульпой, содержащей MgO . В отработанную пульпу вводят все твердые отходы титано-магниевого производства. Конечная цель — получение карналлита. Недостатки — те же, что и описанных выше технологических схем.

Для того чтобы повысить комплексность использования сырья и рентабельность утилизации отходов, необходим дифференцированный подход к каждому виду отходов, в данном случае к отходам производства $TiCl_4$. Так, было предложено возгоны пылевых камер и рудяного фильтра перерабатывать сернокислотным способом. В результате жидко- или твердофазной сульфатизации получают следующие продукты: концентрированный хлор или хлористый водород, диоксид титана, железный купорос $Fe_2(SO_4)_3$ и алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 \cdot H_2O$. Однако этот процесс не доведен до промышленного внедрения.

Большое количество исследований относится к переработке отходов, содержащих ванадий. В полупромышленном масштабе была освоена технология переработки медно-ванадиевых кеков с получением оксида ванадия (V). Производство V_2O_5 получило быстрое развитие после перевода процесса очистки $TiCl_4$ от ванадия низшими хлоридами титана и особенно после освоения в опытно-промышленном масштабе хлорно-ректификационной технологии переработки ванадийсодержащих кубовых остатков. Более перспективно извлечение ванадия по кислотно-щелочной схеме. Исходную пульпу, полученную при гидролизе ванадийсодержащего продукта, очищают от титана. Затем из раствора осаждают метаванадат аммония, из которого после разложения получают оксид ванадия (V).

Следует отметить, что качество оксида ванадия (V) повысилось и извлечение его резко возросло. Создалась реальная возможность повысить комплексность использования сырья за счет возвращения

в передел хлорирования оксида титана, концентрирующегося на участке очистки ванадиевого раствора от титана.

Недостаток способа — низкое извлечение ванадия. Но и здесь резервы не исчерпаны. Повысить извлечение ванадия позволит использование в технологии производства ванадия экстракционных процессов.

Отвальный расплав титановых хлоратов наряду с другими ценными компонентами (хлор, магний, калий) содержит скандий, а также ниобий и тантал. В промышленном масштабе разработана технология переработки отвального расплава солевого хлоратора с извлечением скандия в виде оксида. Применение прогрессивного экстракционного процесса позволит получать товарную продукцию высокого качества с относительно высоким извлечением скандия. Проводили исследования по извлечению скандия из отходов производства $TiCl_4$ ионообменным способом. Эти исследования свидетельствуют о перспективности способа, особенно это относится к производству соединений скандия повышенной чистоты.

Исследователи вплотную подошли к решению проблемы извлечения тантала и ниобия из отходов производства $TiCl_4$. Ниобий и тантал почти равномерно распределяются во всех продуктах хлорирования титаносодержащего сырья (см. с. 69). Исходным сырьем для извлечения тантала и ниобия могут служить отработанный расплав и возгоны установки по переработке ванадийсодержащих кубовых остатков по хлорно-ректификационной схеме; нерастворимый остаток, получаемый при извлечении скандия из отвального расплава титановых хлораторов; возгоны пылевых камер и рукавного фильтра. Предварительные исследования показали возможность получения тантало-ниобиевого концентрата из перечисленных выше продуктов.

Жидкие отходы титанового производства, образующиеся в результате очистки кислых газов водой и известковым "молоком", представлены соляной кислотой, загрязненной примесями и гипохлоритной пульпой. Гипохлоритная пульпа, которую получают на газоочистке с содержанием активного хлора 100—120 г/л, находит применение в очистке сточных вод обогатительных фабрик, химических производств. К потребителям ее транспортируют в жидком виде. Во избежание перевозок воды вместе с гипохлоритом разрабатывают технологию и аппаратуру для получения гипохлоритных паст и порошков с применением вакуумных процессов. Перспективный вариант переработки гипохлоритных пульп и кислых стоков — разложение гипохлоритной пульпы соляной кислотой с получением газообразного концентрированного хлора. Здесь необходимо решить вопрос об использовании образующегося разбавленного хлорида кальция.

В опытно-промышленном масштабе освоено производство технической соляной кислоты из загрязненной примесями соляной кислоты газоочисток. Кислоту очищают дистилляцией в непрерывном режи-

ме. Чтобы повысить чистоту и концентрацию товарной соляной кислоты до марки х.ч., разрабатывают технологию и аппаратуру для солевой дистилляции исходного продукта.

Освоена переработка отвального расплава титановых хлораторов, ванадийсодержащих кубовых остатков, кислых стоков, гипохлоритных пульп. Побочной продукцией титано-магниевого производства являются оксид ванадия (V), оксохлорид ванадия, оксид скандия, соляная кислота, гипохлоритная пульпа.

Предстоит сделать еще много для того, чтобы титановое производство стало действительно безотходным с полным комплексным использованием титаносодержащего сырья.

Извлечение скандия

Скандий (Sc) открыт шведским ученым Л.Нильсоном в 1879 г. Перспективными областями применения скандия и его соединений являются авиа- и ракетостроение, радиотехника, оптика, металлургия, вычислительная техника, производство огнеупоров, медицина.

Скандий является типичным рассеянным элементом и, несмотря на то, что его содержание в земной коре выше содержания таких металлов, как висмут, сурьма, золото, серебро, собственных месторождений он не образует. Скандий в виде незначительных примесей очень широко распространен в различных рудах и минералах: цирконах, вольфрамитах, бериллах, касситерите, в урановом и титаносодержащем сырье. Поэтому производство скандия может быть организовано попутно.

Одними из перспективных источников скандия являются титаносодержащие минералы с 0,005—0,009 % Sc. При хлорировании титанового шлака большая часть скандия в виде хлорида накапливается в отвальном отработанном расплаве титановых хлораторов.

При хлорировании шлаков в расплаве хлористых солей процесс хлорирования оксида скандия протекает преимущественно по реакции

$$2 Sc_2O_3 + 6 Cl_2 + 3 C = 4 ScCl_3 + 3 CO_2. \quad (60)$$

Хлорид скандия ($ScCl_3$) хорошо растворяется в воде и солянокислых растворах. При избытке кислорода и недостатке углерода может протекать реакция хлорирования оксида скандия с образованием оксохлорида скандия ($ScOCl$), плохо растворимого в воде, кислотах и щелочах. Поэтому на практике встречаются случаи, когда при выщелачивании в раствор переходит очень мало скандия, несмотря на наличие его в исходном расплаве.

Производство товарного оксида скандия чистотой 99,0 и 99,9 % из отходов производства тетраоксида титана впервые освоено на одном из комбинатов. Ведутся исследования и опытно-промышленные испытания по получению металлического порошкового скандия. Одним из факторов, сдерживающих рост производства оксида скандия

и металлического порошка, является образование относительно большого количества сточных отходов. Поэтому перед исследователями стоит задача по сокращению этих стоков или их исключению, т.е. разработка безотходной или малоотходной технологии.

Скандий из отвального расплава извлекают гидрометаллургическим способом с применением экстракционных и осадительных процессов. Экстракционным процессом называется селективное извлечение отдельных соединений металлов из водных растворов при помощи органических жидких веществ — экстрагентов.

Рассмотрим подробнее эту технологию (см. рис. 39). Отвальный расплав, содержащий 0,01–0,03 % Sc (в пересчете на Sc_2O_3), выщелачивают в слабом растворе соляной кислоты (20–40 г/л HCl). Скандий, находящийся в отвальном расплаве в виде хлорида, переходит в раствор, который подвергают фильтрации, корректировке по содержанию хлоридов железа и затем передают на экстракцию. Экстракцию скандия осуществляют 70 %-ным раствором трибутилфосфата (ТБФ), в керосине; полученную органическую фазу, обогащенную скандием (экстракт), отмыывают от примесей крепкой соляной кислотой (220–240 г/л HCl); затем из экстракта скандий переводят в водную фазу (резэкстракт) с помощью 7 %-ного раствора соляной кислоты. Из резэкстракта щавелевой кислотой осаждают оксалаты скандия и других металлов, полученную пульпу фильтруют, твердый осадок оксалатов сушат и прокаливают при 700 °С и получают технический оксид скандия, содержащий 40–60 % Sc_2O_3 .

Для процесса экстракции скандия из хлоридных растворов важное значение имеет состав раствора. Повышенное содержание твердых веществ приводит к забиванию трубопроводов, экстракторов, баковой аппаратуры, образованию эмульсии при экстракции, что повышает потери скандия и затраты на эксплуатацию оборудования.

Исследования показали, что хлорное железо ($FeCl_3$) способствует экстракции скандия трибутилфосфатом, однако повышение содержания хлорного железа в растворе приводит к экстракции нежелательных примесей, т.е. загрязнению экстракта. Кроме того, хлорное железо образует с ТБФ соединение, имеющее ограниченную растворимость в ТБФ, что приводит к загустеванию органической фазы, образованию эмульсии. Оптимальная концентрация хлорного железа в исходном растворе составляет 5–10 г/л. Поэтому перед экстракцией исходный раствор корректируют на содержание хлоридов железа, восстанавливая избыточное трехвалентное железо до двухвалентного.

На переделе получения технического оксида скандия образуются и применяются агрессивные растворы и реагенты. Поэтому оборудование, аппаратура, трубопроводы необходимо изготавливать из таких материалов, как титан, стекло, оргстекло, полиэтилен, керамика, а также из стали, гуммированной резиной. Необходимо учитывать, что

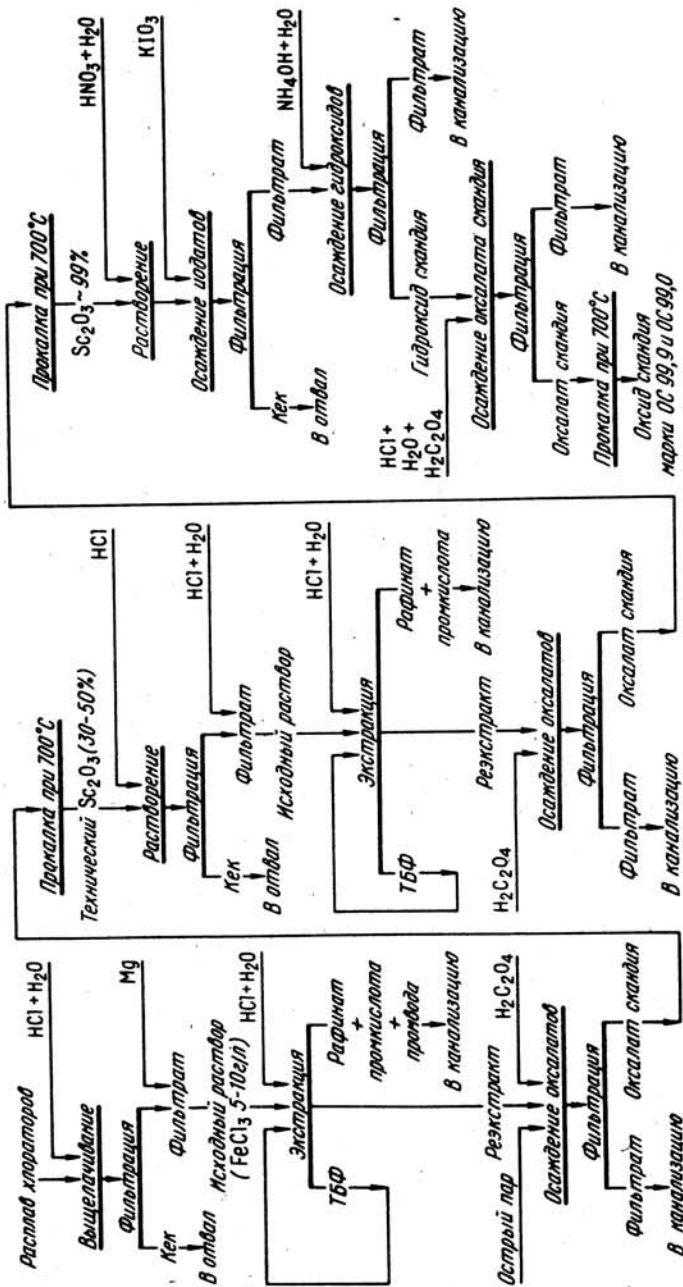


Рис. 39. Технологическая схема получения товарного оксида скандия из отвального расплава хлоратора

титан стоек в растворах с содержанием HCl не более 250 г/л, а в местах контакта с ТБФ нужно применять маслостойкую резину.

Технический оксид скандия содержит значительное количество примесей (50–70 %). Его очищают также с помощью экстракционных и осадительных процессов, скандий переводят в раствор, подвергают экстракции и из реэкстракта после многократных переосаждений гидроксидов, иодатов и оксалатов скандия получают товарный оксид скандия, содержащий не менее 99,9 % Sc_2O_3 .

На переделе получения товарного оксида скандия предъявляются жесткие требования к чистоте реактивов, оборудования, рабочих мест и атмосферы помещения.

Получение соединений ванадия

Ванадий открыт в 1830 г. шведским ученым Н.Сефстромом. К настоящему времени ванадий и его соединения производятся только в наиболее промышленно развитых странах мира. Основным потребителем ванадия является черная металлургия, использующая 95 % добываемого металла для получения высококачественной нержавеющей стали. Соединения ванадия, из которых наибольшее значение имеет оксид ванадия (V); применяют в химической промышленности в качестве катализатора при производстве серной кислоты, для получения красителей, резины, керамики и др. Спрос на ванадий и его соединения постоянно растет, однако он не всегда обеспечивается из-за отставания рудной базы и сложности технологии. Отсюда до настоящего времени ванадиевые продукты относят к разряду дефицитных материалов.

Как уже было сказано, в производстве $TiCl_4$ используется титаносодержащий шлак, в котором всегда присутствуют примеси многих элементов, в том числе и ванадия в виде V_2O_5 . При хлорировании шлаков анодным хлоргазом в присутствии восстановителя наряду с образованием $TiCl_4$ протекает следующая реакция хлорирования оксида ванадия (III):



Оксохлорид ванадия ($VOCl_3$) желтая, прозрачная жидкость с температурой кипения 127 °С, неограниченно смешивается с $TiCl_4$, поэтому при конденсации парогазовой смеси сопутствует $TiCl_4$.

При очистке $TiCl_4$ от $VOCl_3$ последний переходит в нерастворимое соединение $VOCl_2$.

В производстве $TiCl_4$ ванадий в наиболее концентрированном виде находится в кубовых остатках II ректификации. В настоящее время разработана технология извлечения его из этих отходов (рис. 40). Большое преимущество хлорно-ректификационной технологии состоит в ее высокой эффективности из-за возможности получения сразу двух видов продукции: V_2O_5 и $VOCl_3$. Использование процессов хлорирования, ректификации, гидрометаллургии выдвигает особые требова-

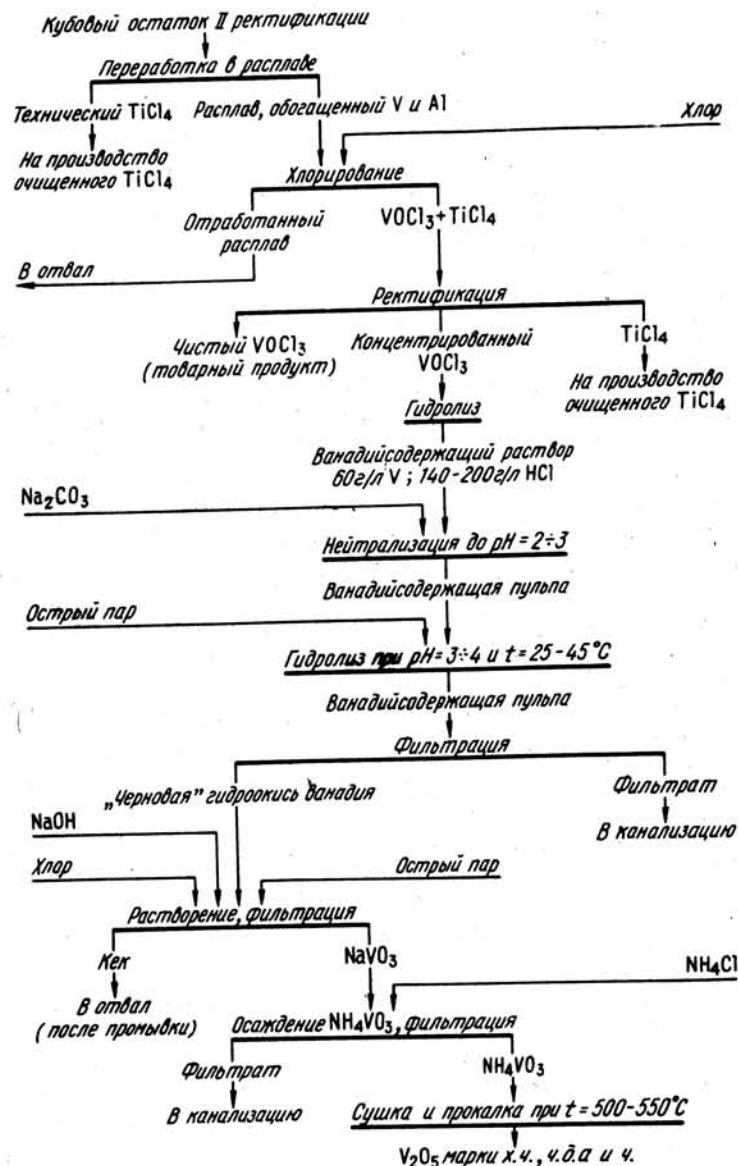


Рис. 40. Технологическая схема получения оксида ванадия (V) из кубовых остатков ректификации $TiCl_4$

ния к аппаратурному оформлению процесса: на первых стадиях производства используют печи, напоминающие хлоратор; ректификационные колонны; реакторы, футерованные кислотостойкой плиткой; фильтр-прессы; нутч-фильтры; центробежные насосы в титановом исполнении; вращающиеся печи проковки ванадата аммония и другое оборудование, применяемое в обычной гидрометаллургии.

Теоретические исследования и опытно-промышленные испытания показали, что разработанные методы очистки тетраоксида титана от ванадия алюминиевым порошком и хлорно-ректификационный способ переработки алюмо-ванадиевых пульп (отходов) являются наиболее технологичными и экономичными и позволяют извлекать ванадий в широкой номенклатуре товарной продукции, необходимой для различных отраслей промышленности. В настоящее время на титановых заводах в промышленном масштабе производятся VOCl_3 и V_2O_5 , в опытно-промышленном масштабе ведутся исследования и отработка технологии и конструкции аппаратов по получению VCl_4 , металлического ванадия и титан-ванадиевой лигатуры.

Получение соляной кислоты

Исходным сырьем для получения соляной кислоты служат кислые стоки, средний состав которых приведен в разделе "Виды отходов".

Очистку соляной кислоты от большинства примесей можно осуществить методом дистилляции. Значительно сложнее повысить концентрацию HCl в существующих солянокислых стоках. Обычной дистилляцией или ректификацией не удается добиться повышения концентрации HCl выше 20,2%. Это объясняется наличием азеотропной (нераздельнокипящей) смеси $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ в количестве 20,2%. Эта смесь кипит при 108,6 °С и на диаграмме кипения имеет точку максимума. При кипении обедненного по HCl раствора ниже азеотропной смеси в парах будет преобладать H_2O и температура раствора повысится до точки кипения азеотропа, а при кипении обогащенного по HCl раствора в парах будет преобладать HCl , но температура раствора также повысится до азеотропа. Чтобы получить пары, обогащенные хлористым водородом, необходимо понизить активность воды в исходном растворе — кислых стоках. Достигают этого введением в кислые стоки высаливателей, которыми могут быть хлориды двухвалентных железа, железа, магния, кальция. Для снижения себестоимости производства соляной кислоты в качестве высаливателей применяют хлористые соли, находящиеся

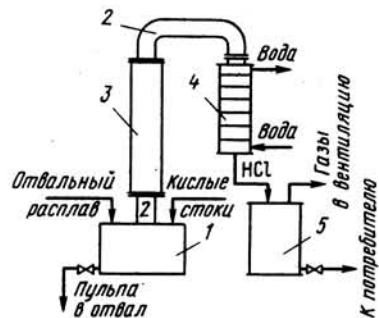


Рис. 41. Аппаратурно-технологическая схема переработки кислых стоков с получением соляной кислоты:

1 — реактор; 2 — газоход; 3 — тарельчатая ректификационная колонна; 4 — абсорбер; 5 — бак — сборник соляной кислоты

ся в отвальном расплаве титановых хлораторов. С добавлением высаливателей можно получить 36 %-ную соляную кислоту. Аппаратурно-технологическая схема установки приведена на рис. 41. На этой установке на одном из титановых комбинатов получают техническую 31 %-ную соляную кислоту.

В реактор загружают отвальный расплав хлоратора и заливают кислые стоки до 3/4 объема реактора. Пульпу нагревают до кипения. Пары воды и хлористого водорода по газоходу поступают в ректификационную колонну с тарелками, где происходит дополнительная очистка от примесей, а затем в абсорбер, в котором пары хлористого водорода абсорбируются сконденсированным дистиллятом.

Абсорбер¹ охлаждается приточной водой. Соляная кислота накапливается в баке-сборнике, откуда поступает к потребителям. По мере удаления хлористого водорода из кислых стоков и накопления примесей в реакторе пульпу сливают в канализацию. Основными аппаратами установки являются реактор, колонна и абсорбер. Реактор — стальной, гуммированный резиной и футерованный кислотостойким кирпичом. В крыше реактора имеются отверстия для ввода графитовых электродов, плава, патрубков для отвода паров. Колонна изготовлена из стальной трубы, гуммированной резиной и футерованной кислотостойким бетоном. Графитовый абсорбер имеет каналы для протока охлаждающей воды и конденсации паров. Бак-сборник выполняют из стали и гуммируют резиной. Установка проста в аппаратурном оформлении, удобна в обслуживании, ее можно автоматизировать.

3. Концентрирование и сжижение анодного хлоргаза

В главе II отмечались преимущества использования концентрированного и 100 %-ного хлора в солевых хлораторах. В шахтных аппаратах при хлорировании коксованных брикетов и сухих шихт положительный эффект от применения концентрированного хлора несколько ниже, поскольку в этих хлораторах весь кислород анодного хлоргаза связывается углеродом восстановителя, что исключает безвозвратные потери титана. Однако такие преимущества, свойственные работе с концентрированным хлором, как увеличение производительности хлорирующих установок и систем конденсации, снижение расхода восстановителя, повышение качества технического TiCl_4 , сохраняются и для этого рода аппаратов. Таким образом, необходима организация специального передела производства чистого хлора.

Существуют различные способы получения чистого хлора из разбавленных хлоровоздушных смесей, которые можно разделить на два основных вида: конденсационные и абсорбционные.

Сущность конденсационных способов заключается в том, что газовую смесь, содержащую хлор, предварительно сжимают в компрессоре, после чего подвергают ступенчатому охлаждению с получением чистого жидкого хлора. Для реализации этого способа исходный 70 %-ный хлор, например, необходимо сжать до ~ 1,2 МПа и охладить до -60 °С. Эту задачу выполнить очень трудно из-за необходимости

¹ Абсорбция — поглощение вещества, например газов, всем объемом поглопителя.

использования специальных хлорных компрессоров и сложных низкотемпературных холодильных установок.

При абсорбционных способах выделения хлора из разбавленных смесей его абсорбируют каким-либо растворителем и затем отделяют от него методом ректификации.

Для титано-магневых предприятий наиболее приемлем абсорбционный метод. Это объясняется тем, что на этих заводах в неограниченном количестве имеется $TiCl_4$, который является избирательным по отношению к хлору абсорбентом. Немаловажно также, что $TiCl_4$ обладает сравнительно высокой температурой кипения, термостабильностью и не разрушает углеродистую и нержавеющую сталь. Растворимость хлора в $TiCl_4$ вполне удовлетворительная: при парциальном давлении хлора ~ 100 кПа и температуре $-10^\circ C$ она составляет 18,5 % (по массе). Высокий коэффициент разделения смеси Cl_2-TiCl_4 позволяет вести процесс ректификации хлора в одну стадию.

На рис. 42 приведена аппаратурная схема установки производства 100 %-ного хлора из анодного хлоргаза. Анодный хлоргаз после фильтрации через насадку из пекового кокса и стекловолокно (стеклоткань) поступает в абсорбер, состоящий из пленочной (нижней) и насадочно-тарельчатой (верхней) частей. Пленочная часть представляет собой кожухотрубный теплообменник, в межтрубное пространство которого подается рассол с температурой $-15 \div -20^\circ C$. Здесь по-

глощается основное количество хлора жидким $TiCl_4$, охлажденным до температуры $-10 \div -15^\circ C$ и поступающим в верхнюю часть абсорбера. В наклонно-тарельчатой части поглощается оставшаяся часть хлора. Процесс абсорбции проводится при избыточном давлении 0,3–0,6 ат. Газы, отводимые из абсорбера (абгазы), проходят каплеуловитель и направляются на санитарную очистку.

Раствор хлора в $TiCl_4$ из абсорбера подают бессальниковым центробежным насосом в два кожухотрубных теплообменника, а затем — в ректификационную колонну с решетчатыми тарелками провального типа. Чтобы обеспечить орошение колонны жидким хлором при температуре $-10 \div -15^\circ C$, ректификацию проводят при давлении $\sim 240-300$ кПа, которое поддерживают регулирующим вентилем на выходе 100 %-ного газообразного хлора из дефлегматора. 100 %-ный хлор можно непосредственно направлять в хлораторы или сжимать в конденсаторе с последующим сбором в специальных емкостях. Описанная установка работает в непрерывном режиме: тетрагидрид титана постоянно циркулирует по аппаратам, перенося хлор; исходный анодный хлоргаз с определенной скоростью подают в абсорбер; готовый 100 %-ный хлор непрерывно удаляют из дефлегматора; абгаз отсасывают на газоочистку.

Данная технология обеспечивает получение концентрированного или жидкого хлора с 98,0–99,3 %-ным извлечением его из анодного хлоргаза. Установка проста в эксплуатации, но требует тщательного контроля за работой теплообменных аппаратов, охлаждаемых рассолом. Необходимо исключить возможность попадания рассола в тетрагидрид титана, поскольку это приводит к закиванию аппаратуры, а в некоторых случаях — к взрыву. Целесообразно снижать давление рассола в рубашках теплообменников до минимума, что достигается, например, разрывом струи рассола на выходе из этих агрегатов. В этом случае $TiCl_4$ и хлор, имеющие большее давление, чем рассол, при появлении "свища" в трубке теплообменника попадают в рассол, и этот момент устанавливается с помощью автоматического pH-метра или универсального бумажного индикатора pH.

4. Пути совершенствования ректификационной очистки $TiCl_4$

Передел ректификации $TiCl_4$ занимает особое место в титановом производстве: работа в основном определяет качество титановой губки, и в частности ее твердость, содержание в ней общего углерода и кремния. Производственные нарушения, допущенные на предшествующих смежных участках, приводят в конечном счете к снижению качества технического $TiCl_4$, которое может быть устранено грамотным ведением режима ректификации. Как указывалось в главе IV, степень ректификационной очистки от примесей, а следовательно, и качество очищенного $TiCl_4$ регулируются флегмовыми числами. Необходимо работать с оптимальными для каждого конкретного случая

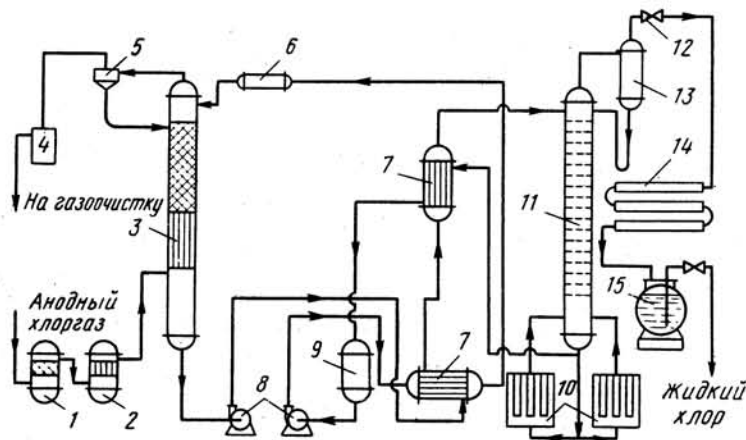


Рис. 42. Аппаратурно-технологическая схема получения 100 %-ного газообразного или жидкого хлора из анодного хлоргаза магниевого производства:

1 — коксовый фильтр; 2 — фильтр со стеклотканью или стекловолокном; 3 — абсорбер; 4 — гидрозатвор; 5 — каплеотделитель; 6 — рассольный холодильник; 7 — теплообменники; 8 — насосы; 9 — промежуточная емкость; 10 — куб-испаритель; 11 — ректификационная колонна; 12 — регулирующий клапан; 13 — дефлегматор, охлаждаемый рассолом; 14 — конденсатор хлора; 15 — цистерна для жидкого хлора

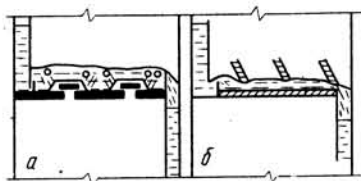


Рис. 43. Перспективные конструкции ректификационных тарелок:
 а — клапанная тарелка; б — ситчатая тарелка с отбойными элементами

R и *N*, не допуская снижения качества очищенного $TiCl_4$. Эти сложные задачи могут быть решены при наличии резервов в ректификационном оборудовании и его хорошем техническом состоянии. Наиболее важные пути совершенствования ректификационной очистки $TiCl_4$ следующие.

1. Организация предварительной ректификации $TiCl_4$ от твердых веществ и ванадия. Этот передел очень нужен, поскольку значительно облегчится эксплуатация конечной двухстадийной ректификации от низко- и высококипящих примесей и создадутся условия для перехода ректификационных колонн на работу в полностью автоматизированном режиме, что обеспечит выпуск продукции высокого качества.

2. Переход на более эффективные контактные массообменные устройства. Большой интерес для производства $TiCl_4$ представляют клапанная тарелка и ситчатая тарелка с отбойными элементами (рис. 43),

Ранее отмечались недостатки насадочных ректификационных колонн с кольцами Рашига. Однако в последнее время в смежных отраслях промышленности нашли применение высокоэффективные насадки (рис. 44), которые могут быть внедрены в производство $TiCl_4$.

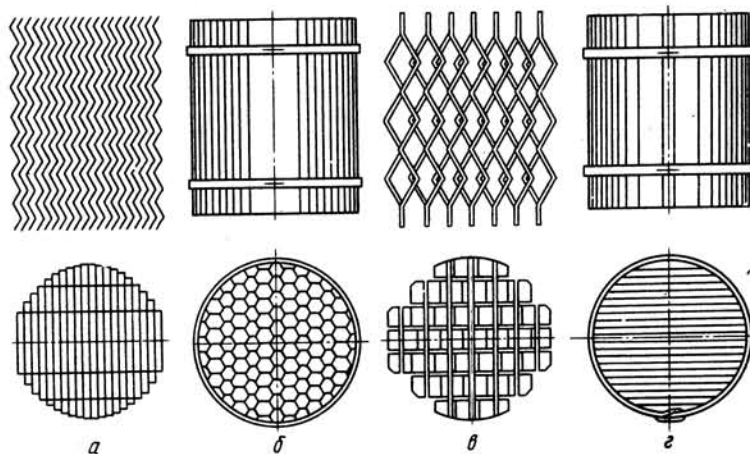


Рис. 44. Перспективные контактные устройства для насадочных ректификационных колонн:
 а — насадка "зигзаг"; б — сотовая насадка; в — Z-образная насадка; г — плоскопараллельная насадка

3. Создание ректификационных установок с повторным использованием тепла, теряемого в конденсаторах-дефлегматорах, что позволит значительно снизить расход электроэнергии.

4. Внедрение высокоэффективных ректификационных колонн, имеющих до 100 тарелок или слой насадки, равноценный им по разделяющей способности.

5. Механизация и автоматизация производства

В производстве $TiCl_4$ достигнуты успехи по механизации труда. Современные подъемные сооружения (краны, тельферы, лифты), электрокары, различные дробилки конвейеры, грохоты и другое оборудование значительно облегчает труд. Однако имеются и существенные недостатки. На ряде предприятий осуществлена механизация только отдельных видов работ, операций, процессов. При такой частичной механизации остаются немеханизированными некоторые виды основных, вспомогательных, транспортных, погрузочно-разгрузочных, контрольных, слесарно-сборочных и других работ.

Для устранения этих недостатков осуществляется комплексная механизация производственных процессов с использованием роботов, станков с программным управлением и другой новейшей техники, охватывающей все без исключения стадии и производства $TiCl_4$, в том числе вспомогательные операции. Предпочтение отдается высокопроизводительному, надежному и безопасному оборудованию. Комплексная механизация позволяет резко повысить производительность труда основных рабочих и значительно снизить число вспомогательных рабочих. Она создает предпосылки для автоматизации производства.

Сложное производство тетрахлорида титана невозможно без надежного контроля и автоматизации технологических процессов. На всех переделах производства $TiCl_4$ широко используют различные датчики, вторичные приборы, схемы автоматики, позволяющие контролировать, а в некоторых случаях регулировать температуру, давление, расход сырья, готовой продукции и другие параметры.

Для измерения температуры широко применяют термометры сопротивления и термопары. Принцип работы термометров сопротивления основан на измерении сопротивления чистых металлов, которое изменяется при изменении температуры. Широкое распространение получили термометры сопротивления из платины для измерения температуры от -190 до $+600$ °C и меди для измерения температуры от -55 до $+200$ °C и др. В производстве $TiCl_4$ наиболее часто используют термопары хромель — алюмель (для интервала температур от -200 до 1200 °C), платинародий (10 %) — платина (от $+250$ до 1450 °C) и др.

Давление и расход продуктов контролируют различными датчиками, среди которых манометры, расходные шайбы и др.

Сигналы от первичных датчиков, расположенных непосредственно на технологическом оборудовании, по кабелям и проводам передаются на вторичные приборы, на которых, как правило, производится запись технологических параметров. Из-за агрессивности среды в производстве $TiCl_4$, вторичные приборы обычно располагаются в специальных помещениях, где созданы благоприятные условия для их эксплуатации.

В последние годы наметилась тенденция к централизации контроля, регулирования и дистанционного управления технологическими процессами с помощью различных управляющих машин. Так, большой интерес представляет пневматическая машина "Центр", внедренная на некоторых переделах производства $TiCl_4$. Машина "Центр" дает возможность заменить многочисленные щиты со вторичными приборами и предоставляет операторам и технологам следующие дополнительные удобства.

1. Централизация технологической и аварийной сигнализации на пульте управления позволяет моментально определить как общее состояние технологического процесса, так и все местные нарушения.

2. Осуществление контроля по вызову с пульта управления предоставляет возможность оперативно оценивать изменение любого параметра, определять за 1,5–3 с величину параметра, задание регулятору, положение исполнительного механизма, положение органа дистанционного управления.

3. Приборы оперативного управления на пульте позволяют за сравнительно короткое время перевести любой контур с автоматического регулирования на ручное дистанционное управление, изменить задание регуляторам.

4. Централизация регистрации параметров на бланке в цифрах позволяет оценивать комплексно и в деталях протекание процесса в любой предыдущий момент времени, для чего достаточно просмотреть строчку бланка регистрации; если требуется проследить изменение какого-либо параметра за значительный отрезок времени, достаточно просмотреть соответствующий столбец бланка регистрации.

В производстве $TiCl_4$ осуществлена пока еще частичная автоматизация, где часть работы выполняется с помощью автоматических устройств.

При комплексной автоматизации важнейшая определяющая роль принадлежит автоматизированной системе управления (АСУ).

В настоящее время все виды АСУ, и в первую очередь АСУТП, микропроцессорная техника внедряются в производстве $TiCl_4$, повышая его экономическую эффективность. Следует учитывать, что наличие такой сложной автоматики немислимо без рабочего высшей квалификации, обладающего хорошей общеобразовательной и технической подготовкой, способного управлять современным оборудованием.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Физические свойства тетрахлорида титана

Свойство	Значение при $t, ^\circ C$		Формула для определения параметра
	20	137	
Критическое давление, ат.	45,7	—	—
Плотность, г/см ³ : жидкости $\rho_{ж}$	1,73	1,52	$\rho_{ж}^{*1} = 17613 - 0,00166 t - 4,85 \times 10^{-7} t^2 - 6,5 \cdot 10^{-12} t^4$
пара $\rho_{п}$	—	$5,64 \cdot 10^{-3}$	—
твердого $TiCl_4$ (ρ_T)	—	—	$\rho_T = 2,20 - 5,15 \cdot 10^{-6} (t + 273)^2 - 4 \cdot 10^{-10} (t + 273)^3 + 4 \times 10^{-11} (t + 273)^4$
критическая пара по воздуху	0,565	—	—
Давление пара, мм рт. ст.:	6,836	—	—
жидкого $TiCl_4$ ($P_{ж}$)	10,4	760	$\lg P_{ж} = 7,53 - \frac{1910,4}{t + 273}$
твердого $TiCl_4$ (P_T)	—	—	$\lg P_T^{*2} = 9,639 - 24531 (t + 273)$
Теплота, ккал/кг:			
плавления	11,80	—	—
сублимации $TiCl_4$ тв	59,15	—	—
испарения $TiCl_4$ ж	—	47,25	$\lambda = 47,35 - 0,0033 t - 9,8 \times 10^{-5} t^2 - 9,18 \cdot 10^{-24} t^{10} + 2,3 \cdot 10^{-26} t^{11}$
Вязкость:			
кинематическая, м ² /с	$4,78 \cdot 10^{-7}$	—	—
абсолютная динамическая, П	0,00826	—	$\eta_t = 1 / (98,6 + 1,101 t)$
Поверхностное натяжение, дин/см	0,03279	—	$\sigma_t = 35,28 - 0,1255 + 5 \cdot 10^{-5} t^2 + 4 \cdot 10^{-8} t^3 + 10^{-9} t^4$
Теплоемкость c_p , кал/(моль $^\circ C$):			
$TiCl_4$ тв	—	—	$c_p = 11,08 + 0,1302 (t + 273) - 9,1 \cdot 10^{-5}$
$TiCl_4$ ж	34,7	—	$(t + 273)^2 - 4,1 \cdot 10^{-7} (t + 273)^3$
пара	22,8	24,1	$c_p = 25,44 + 0,00025 (t + 273) - 240350 / (t + 273)^2$
Средняя теплоемкость $TiCl_4$ ж при $t = 10 \div 100^\circ C$, кал/(г $^\circ C$)	0,203	—	—
Энтальпия ($H_T^0 - H_0^0$), кал/моль:			

Свойство	Значение при $t, ^\circ\text{C}$		Формула для определения параметра
	20	137	
TiCl_4 ж	7514 (-23°C)	9182 (25°C)	$(H_T^0 - H_0^0)^{*3} = 33,93(t + 273) + 0,0013(t + 273)^2 - 1050$
TiCl_4 г	5120 (25°C)	7510	$(H_T^0 - H_0^0)^{*4} = 25,44(t + 273) + 1,25 \cdot 10^{-4}(t + 273)^2 + 240350/(t + 273) - 3280$
Энтропия S^0 , кал/ (моль $\cdot ^\circ\text{C}$):			
TiCl_4 ж	58,90 (-23°C)	60,306 (25°C)	$S_{ж}^{*5} = 5305 + 0,02185(t + 273) - 4,98 \cdot 10^{-6}(t + 273)^2 + 4,47 \times 10^{-8}(t + 273)^3$
TiCl_4 г	84,186 (25°C)	91,1	$S_{г}^{*6} = 114,4 + 0,0106(t + 273) - 9950/(t + 273)$

Примечание. В этой таблице для выражения физических величин использованы внесистемные единицы измерения, что связано с трудностью пересчета формул для их определения, приведенных в последней графе. Для пересчета конечных значений в единицы Международной системы (СИ) можно пользоваться следующими соотношениями: 1 ат \approx 100 кПа; 1 мм рт. ст. \approx 133,3 Па; 1 ккал \approx 4,2 кДж; 1 П = 0,1 Па \cdot с; 1 дина = 10^{-5} .

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Тарифно-квалификационные характеристики работ и профессий рабочих в производстве четыреххлористого титана¹

Аппаратчик подготовки сырья и отпуса полуфабрикатов и продукции

3-й разряд

Характеристика работ. Ведение технологического процесса подготовки сырья, полуфабрикатов и готовой продукции.

Наладка линий для приема и перекачивания сырья, полуфабрикатов и продукции. Проверка исправности кранов, трубопроводов, точности замеров продукции. Прием сырья в приемные баки, цистерны, танки, бункера. Подготовка сырья (очистка, дробление, просев, сушка и т.д.). Проведение контрольных анализов, предусмотренных рабочей инструкцией. Для выдаваемых продуктов (сы-

¹ Сборник тарифно-квалификационных характеристик работ и профессий рабочих для предприятий цветной металлургии: Производство титана и редких металлов, полупроводниковых материалов и кварцевых изделий. — М.: Изд. Минцветмета СССР. — 1972.

пучих, твердых, жидких или газообразных) подготовка отвесов, смесей и растворов, согласно установленной рецептуре, наблюдение за правильным хранением всех видов сырья и продукции. Расчет количества требуемого сырья, пересчет показателей в единицы массы и оформление технической документации.

Учет получаемого и отпускаемого сырья, полуфабрикатов и продукции. Пуск и остановка оборудования. Обслуживанием емкостей, сушильных аппаратов, смесителей, дробилок, сит, грохотов, фильтров, насосов, транспортных механизмов, коммуникаций, контрольно-измерительных приборов, запорно-регулирующих устройств. Определение и устранение неисправностей в работе оборудования. Подготовка оборудования к ремонту, прием из ремонта.

Должен знать: физико-химические свойства сырья, полуфабрикатов и продукции; устройство, принцип работы обслуживаемого оборудования, контрольно-измерительных приборов; схему арматуры и коммуникаций; правила хранения полуфабрикатов и готовой продукции; правила оформления документов по отпуску продукции; конструкцию по учету и отчетности; требования, предъявляемые к сырью и готовой продукции; методику проведения анализов; приемы работ.

Печевой по переработке титансодержащих и редкоземельных материалов

5-й разряд

Характеристика работ. Подготовка шахтных электропечей и хлораторов к пуску. Прием и учет брикетов с участка коксования. Загрузка брикетов в расходные бункера и печь. Регулирование подачи хлора в печь, хлоратор и ведение процесса хлорирования продукции. Наблюдение за температурным режимом в печи, хлораторах и газового режима в хлоропроводах. Замер уровня брикетов в печи, шуровка шихты в шахте печи. Получение в процессе хлорирования расплава хлоридов, огарка (оксидов алюминия, кремния и других элементов) и парогазовой смеси. Выделение из парогазовой смеси твердых хлоридов. Контроль и регулирование процесса конденсации тетрахлорида титана. Наблюдение за подачей избыточной жидкости в сгуститель. Осаждение твердых хлоридов в сгустителе. Выгрузка хлоридов из сгустителя в кубели для дальнейшей переработки в печи. Загрузка электролита и пульпы в печь. Замер уровня плава в шихте печи. Контроль за ходом процесса по контрольно-измерительным приборам. Фильтрация осветленного раствора. Чистка шахтных электропечей, хлоратора, миксера, систем конденсации и баковой аппаратуры.

Должен знать: устройство печи, хлоратора, конденсаторов, сгустителей, скрубберов и их назначение; схему аппаратов и технологических коммуникаций; условия улавливания отходящих газов; требования, предъявляемые к качеству хлоридов; нормы расхода хлора.

Печевой по переработке титансодержащих и редкоземельных материалов

6-й разряд

Характеристика работ. Руководство ведением процесса хлорирования, конденсации, сгущения, фильтрации и руководство работой печевых низшей квалификации. Наблюдение за технологическим и температурным режимом процесса и показаниями контрольно-измерительных приборов. Запись показателей приборов в технологическом журнале. Обслуживание оборудования.

Должен знать: конструкцию печей коксования, хлораторов, конденсаторов, орошаемых скрубберов и их назначение; основы химико-металлургических процессов в пределах программы школ производственно-технического обучения;

условия улавливания отходящих газов; нормы расхода материалов; причины выхода оборудования из строя и его наладку.

Аппаратчик в производстве титана и редких металлов

5-й разряд

Характеристика работ. Ведение процесса получения хлоридов редких металлов из промпродуктов и металлов высокой чистоты путем грануляции, обжига, растворения, выщелачивания, осаждения, агитации, фильтрации, отгонки, плавления, очистки, цементации, электролиза и других технологических схем. Определение щелочности, содержания примесей, отношения жидкого к твердому (ж : т), плотности, кислотности, прозрачности растворов, готовности полуфабрикатов и продукции. Ведение записей показателей работы аппаратов, учета расхода реагентов, расчета дозировки, пользование данными анализов и определение режима работы. Предупреждение и устранение неполадок в работе оборудования и нарушений технологического процесса. Осуществление руководства работой аппаратчиков низшей квалификации.

Должен знать: электросхемы печей, аппаратов, приборов и управление ими; основы металлургии редких металлов; технологическую схему получения металлов или полуфабрикатов; ГОСТы; методы повышения извлечения металлов; значение и влияние водородного показателя среды на технологический процесс; основные свойства растворов, материалов, реагентов и редких металлов.

Аппаратчик перегонки

3-й разряд

Характеристика работ. Ведение технологического процесса простой перегонки (ректификации, дистилляции, разгонки) под вакуумом или с водяным паром с целью частичного или предварительного грубого разделения смесей или очистки веществ от примесей, смол и т.д. методом, основанным на использовании разности температур кипения продукта и примесей.

Загрузка сырья в перегонный аппарат, нагрев до температуры кипения товарной фракции, точное регулирование температурного режима в пределах, установленных технологическим регламентом. Конденсация паров жидкости в холодильнике-конденсаторе. Поддержание температуры воды в холодильнике на заданном уровне. Отбор готового продукта, слив и передача на склад, очистка аппаратов от кубового остатка, промывка аппаратуры и коммуникаций. Отбор проб. Контроль и регулирование технологического процесса по показаниям контрольно-измерительных приборов и визуальным наблюдениям. Пуск и остановка оборудования. Обслуживание перегонных аппаратов, обогревающих устройств, конденсаторов, насосов, коммуникаций, контрольно-измерительных приборов. Подготовка оборудования к ремонту, прием из ремонта. Ведение записей в производственном журнале.

Должен знать: технологическую схему производства продукта; устройство, принцип работы обслуживаемого оборудования; основы и сущность технологического процесса; параметры технологического режима и правила регулирования процесса; физико-химические и технологические свойства сырья и полупродуктов; технические условия на готовую продукцию; правила отборе проб.

При ведении технологического процесса простой перегонки (ректификации, дистилляции, разгонки) с одновременным руководством аппаратчиками 3-го разряда — 4-й разряд.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Аханченко А.Г. Основы пожарной безопасности металлургических предприятий. — М.: Металлургия. — 1982. — 208 с.; ил.
- Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. — М.: Металлургия. — 1980. — 120 с.; ил.
- Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Магнитермическое производство губчатого титана. — М.: Металлургия. 1984. — 96 с.; ил.
- Вайнберг И.Б. Справочник молодого прибориста. — М.: Высшая школа. — 1975. — 198 с.; ил.
- Денисов С.И. Электротермия титановых шлаков. — М.: Металлургия. — 1978. — 168 с.; ил.
- Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. — М.: Металлургия. — 1978. — 560 с.; ил.
- Коршунов Б.Г., Стефанюк С.Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. — М.: Металлургия. — 1970. — 344 с.; ил.
- Кушелев В.П. Основы техники безопасности на предприятиях химической промышленности. — М.: Химия. — 1972. — 304 с.; ил.
- Лебедева К.В. Основы безопасности технологических процессов в цветной металлургии. — М.: Металлургия. — 1984. — 176 с.; ил.
- Лебедева К.В. Охрана труда на предприятиях цветной металлургии. — М.: Металлургия. — 1981. — 216 с.; ил.
- Локтев В.П. Учись экономическому счету. — М.: Политиздат. — 1979. — 255 с.
- Лучинский Г.П. Четыреххлористый титан. — М. — Л.: Государственное издательство оборонной промышленности. — 1939. — 93 с.; ил.
- Металлургия титана / Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.И. — М.: Металлургия. — 1971. — 320 с.; ил.
- Моисеев А.В. Экономический словарь — справочник рабочего. — М.: Политиздат. — 1979. — 231 с.
- Надольский А.П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов. — М.: Металлургия. — 1980. — 128 с.; ил.
- Николаев Г.И. Металл века. — М.: Металлургия. — 1982. — 152 с.; ил.
- Общие правила безопасности для предприятий и организаций металлургической промышленности. — М.: Металлургия. — 1977. — 72 с.
- Основы экономики труда и производства для молодых рабочих. — М.: Политиздат. — 1978. — 269 с.; ил.
- Правила безопасности при производстве губчатого титана и титановых порошков. — М.: Металлургия. — 1979. — 48 с.
- Производство цветных металлов / Кистяковский В.Б., Гудима Н.В., Ракова Н.Н. и др. — М.: Металлургия. — 1984. — 280 с.; ил.
- Сергеев В.В., Безукладников А.В., Мальцин В.М. — Металлургия титана. — М.: Металлургия. — 1979. — 264 с.; ил.
- Титан / Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В. и др. — М.: Металлургия. — 1983. — 460 с.; ил.