

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

першого (бакалаврського)
(рівень вищої освіти)

на тему Технологічні особливості хірування титанових
шлаків

Виконав: студент 5 курсу, групи МЕТ-17-2Б

спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)

освітньої програми Металургія
(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

О.О. Шумік
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, доцент, к.т.н., Месхеранко Т.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент проф., с.н.с., д.х.н. Фрунжков Д.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти перший (бакалаврський)
Спеціальність 136 Металургія
(код та назва)
Освітня програма Металургія
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

« 20 » січня 2022 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Шупік Олександр Олександрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Технологічні особливості хімування титанових шпаків

керівник роботи Нестеренко Тетяна Миколаївна, к.т.н., доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 17 » січня 2022 року № 91-С

2 Строк подання студентом роботи 16 травня 2022 р.









3 Вихідні дані до роботи Хімічний склад титанового шпаку, %: 82,1 TiO₂; 2,61 FeO; 2,6 MnO; 3,0 CaO; 6,2 MgO; 1,53 Al₂O₃; 5,06 SiO₂; 8,0 Cr₂O₃; 1,68 V₂O₅

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Ведуча. Зміст. Вступ. 1 Задача газетна. 2 Розрахунок матеріального балансу хімування. 3 Розрахунок теплового балансу хімування. 4 Технологічна газетна. Заключні висновки. Перелік джерел пошування

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Задача газетна - 5 л. 2 Розрахунок матеріального балансу - 1 л. 3. Розрахунок теплового балансу - 2 л. 4 Технологічна газетна - 1 л. 5. Заключні висновки - 1 л.

6 Консультанти розділів роботи

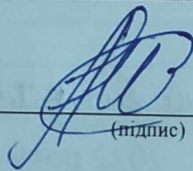
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Нестеренко Т.М., доцент	 17.01.2022	 15.03.2022
2	Нестеренко Т.М., доцент	 17.01.2022	 12.04.2022
3	Нестеренко Т.М., доцент	 17.01.2022	 27.04.2022
4	Нестеренко Т.М., доцент	 17.01.2022	 12.05.2022

7 Дата видачі завдання 17 січня 2022 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	01.03.2022	Виконано
2	Загальна частина	15.03.2022	Виконано
3	Розрахунок матеріального балансу	10.04.2022	Виконано
	міркування титанового шматку	25.04.2022	Виконано
4	Розрахунок теплового балансу	25.04.2022	Виконано
5	Технологічна частина	10.05.2022	Виконано
6	Будівельна частина	14.05.2022	Виконано

Студент


(підпис)О.О. Шумік
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)


(підпис)Т.М. Нестеренко
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер


(підпис)О.Г. Кириченко
(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 67 с., 11 табл., 8 рис., 12 джерел.

ПАРОГАЗОВА СУМІШ, СОЛЬОВИЙ ХЛОРАТОР, ТЕХНІЧНИЙ ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНУ, ТИТАНОВИЙ ШЛАК, ХЛОРУВАННЯ.

Тема кваліфікаційної роботи бакалавра: Технологічні особливості хлорування титанових шлаків.

Мета роботи – вивчення технологічних особливостей хлорування титанового шлаку та вдосконалення технології виробництва технічного тетрахлориду титану.

У розділі “Загальна частина” надано характеристики технічного тетрахлориду титану та титанового шлаку, описано способи хлорування титанвмісної шихти, їх переваги і недоліки. Вибрано спосіб хлорування титанових шлаків у розплаві хлоридів лужних металів, описано його теоретичні основи.

У розділі “Розрахунок матеріального балансу виробництва технічного тетрахлориду титану” складено зведений матеріальний баланс процесів хлорування і конденсації. Розрахунковий склад тетрахлориду титану відповідає вимогам до технічного тетрахлориду титану для отримання титанової губки. Визначено витрати сировини та матеріалів на виробництво 1 т технічного тетрахлориду титану.

У розділі “Розрахунок теплового балансу сольового хлоратора” наведено опис конструкції та принципу дії, розрахунок сольового хлоратора. Складено тепловий баланс хлоратора.

У розділі “Технологічна частина” розроблено апаратурно-технологічну схему виробництва технічного тетрахлориду титану шляхом хлорування титанового шлаку анодним хлор-газом. Розроблено заходи щодо захисту плавильника від впливу небезпечних факторів виробництва ділянки хлорування. Запропоновано поліпшити умови експлуатації збірного бака шляхом своєчасного видалення твердого осаду, що дозволить скоротити час простоїв вузлу відстоювання технічного тетрахлориду титану.

ЗМІСТ

Вступ.....	6
1 Загальна частина.....	8
1.1 Характеристики технічного тетрахлориду титану та титанового шлаку.....	8
1.2 Магнієтермічний спосіб виробництва титану.....	10
1.3 Способи хлорування титанвмісної шихти.....	12
1.4 Теоретичні основи процесу хлорування титанвмісної шихти у розплаві солей.....	20
2 Розрахунок матеріального балансу виробництва технічного тетрахлориду титану.....	26
2.1 Розрахунок реакцій хлорування титанового шлаку.....	26
2.2 Розрахунок розподілу компонентів по продуктах процесу хлорування.....	34
2.3 Зведений матеріальний баланс виробництва технічного тетрахлориду титану.....	39
3 Розрахунок теплового балансу сольового хлоратора.....	42
3.1 Будова і принцип дії сольового хлоратора.....	42
3.2 Конструктивний розрахунок сольового хлоратора.....	44
2.3 Тепловий баланс сольового хлоратора.....	47
4 Технологічна частина.....	56
4.1 Апаратурно-технологічна схема виробництва технічного тетрахлориду титану.....	56
4.2 Технологія та обладнання для виробництва технічного тетрахлориду титану.....	60
4.3 Удосконалення технології виробництва технічного тетрахлориду титану.....	62
4.4 Основні шкідливі та небезпечні чинники виробничого середовища ділянки хлорування.....	63

4.5 Заходи щодо захисту від впливу шкідливих та небезпечних чинників виробничого середовища ділянки хлорування.....	64
Загальні висновки.....	66
Перелік джерел посилання.....	67

ВСТУП

Поєднання легкості, міцності і корозійної стійкості у властивостях металевого титану надають йому низку переваг серед інших конструкційних матеріалів. Титанові сплави за абсолютною та питомою міцністю перевершують за властивостями більшість сплавів на основі інших металів (наприклад, заліза або нікелю) при температурах від $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, а по корозійної стійкості вони порівнянні зі сплавами благородних металів.

Основну частину титану витрачають на виготовлення авіаційної і ракетної техніки, на морське суднобудування, в основному для підводного флоту (рис.1). Сплав титану з залізом, що містить 20-50 % Ti (ферротитан), є легуючою добавкою і розкислювачем у металургії якісних сталей і спеціальних сплавів.

Технічний титан використовують для виготовлення ємностей, хімічних реакторів, трубопроводів, арматури, насосів та інших виробів, що працюють в агресивних середовищах, наприклад в хімічному машинобудуванні. У гідрометалургії кольорових металів застосовується апаратура з титану. Його використовують для покриття виробів із сталі (титанування).

Біологічна нешкідливість титану робить його чудовим матеріалом для виготовлення обладнання для харчової та виноробної промисловості, в відновної хірургії. В умовах глибокого холоду міцність титану підвищується при збереженні хорошої пластичності, що дозволяє застосовувати його як конструкційний матеріал для криогенної техніки.

Зі сполук титану практичне значення мають галогеніди, оксиди, силіциди, використовувани в техніці за високих температур. Великі кількості TiO_2 споживає лакофарбова промисловість. Титановими білилами забарвлюють тканини, шкіру та інші матеріали. Діоксид титану і титанат барію є основою титанової кераміки, а титанат барію – найважливіший сегнетоелектрик.

Бориди титану та їх сплави застосовують як сповільнювачі в ядерних енергетичних установках завдяки їх тугоплавкості і великому перетину захоплення нейтронів. Карбід титану, що володіє високою твердістю, входить до

складу інструментальних твердих сплавів, використовуваних для виготовлення ріжучих інструментів і як абразивний матеріал.



Рисунок 1 – Основні галузі застосування титану

Тетрахлорид титану $TiCl_4$ – основна хімічна сполука для виробництва губчастого титану. Тетрахлорид титану виготовляють хлоруванням титанового шлаку. Тому хлорування титанових шлаків є основною стадією при виробництві губчастого титану магнієтермічним способом.

Магнієтермічний процес в даний час є найбільш поширеною технологією виробництва титанової губки, а також стандартом для порівняння з новими технологіями. Це єдина технологія, за якою виготовляється титанову губку в Україні [1,2].

Вдосконалення технології хлорування тетрахлориду титану, підвищення його якості та вилучення титану в кінцеву продукцію сприяють підвищенню якості губчастого титану, зниженню його вартості, отже, розширенню сфер споживання металевого титану.

1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Характеристики технічного тетрахлориду титану та титанового шлаку

В сольовому хлораторі внаслідок хлорування утворюється парогазова суміш, яка після конденсації перетворюється на рідину з різким запахом – технічний тетрахлорид титану $TiCl_4$ [2-8]. Технічний тетрахлорид титану (ТТТ) є дуже складною багатокомпонентною сумішшю, що містить значну кількість неорганічних і органічних домішок. Характер домішок, їх відносний вміст у технічному $TiCl_4$ визначаються вихідною сировиною, способом її хлорування, апаратурним оформленням процесів, рівнем проведення технології (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад технічного тетрахлориду титану [7,8]

Сполука	Одиниця виміру	Масова частка сполуки в технічному тетрахлориді титану різних сортів	
		ТТТ-1	ТТТ-2
Тетрахлорид титану $TiCl_4$	%	97,0–99,0	97,0–99,0
Тетрахлорид силіцію $SiCl_4$	%	1,5–2,5	1,5–2,5
Оксотрихлорид ванадію $VOCl_3$	%	0,100–0,200	0,200–0,300
Хлорид заліза $FeCl_3$	%	0,02–0,003	0,02–0,003
Хлорид алюмінію $AlCl_3$	%	$\leq 0,500$	$\leq 0,500$
Сума фосгену і хлорацетилу хлоридів	%	$\leq 0,003$	$\leq 0,008$
Тверді зависи	г/дм ³	$\leq 2,00$	$\leq 4,00$

Розчинені домішки різноманітні як за своєю природою, так і за агрегатним станом. У найбільш значущих кількостях в ТТТ присутні [8,9]:

- гази – HCl , Cl_2 , $COCl_2$, COS , SO_2 , CO , CO_2 , N_2 , O_2 ;
- рідини – CS_2 , $SiCl_4$, Si_2OCl_6 , $Si_3O_2Cl_8$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , S_2Cl_2 , CCl_3COCl ;
- тверді речовини – $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZrCl_4$, C_6Cl_6 , $Ti(OH)_nCl_{4-n}$.

Більшість домішок ТТТ є рідинами, мають відмінні від тетрахлориду титану фізико-хімічні властивості, що дозволяє відокремити їх від тетрахлориду титану

методами дистиляції та ректифікації.

Використання більш якісної вихідної сировини, як правило, забезпечує отримання менш забрудненого ТТТ. Відмова від застосування брикетованої шихти, що містить як сполучне органічні сполуки, заміна нафтового коксу пековим, підвищення концентрації хлору, герметизація апаратів, підтримання оптимальної температури хлорування і конденсації сприяють поліпшенню якості технічного тетрахлоиду титану.

Більш чистий ТТТ отримують в хлораторах з сольовим розплавом, оскільки компоненти розплаву беруть участь в очищенні продукту.

Слід зазначити, що ТТТ є дуже сильним неорганічним розчинником і містить значну кількість домішок, багато з яких не ідентифіковано дотепер. Ці речовини необхідно якісно визначати по смугах поглинання ІЧ-спектрів за допомогою приладів - інфрачервоних спектрометрів.

Тетрахлорид титану є легкорухомою рідиною з різким запахом. У вологому повітрі «димить», утворюючи частинки TiO_2 , у воді гідролізується. ТТТ здатний приєднувати аміак, ароматичні сполуки, ефіри та ін., утворює титаноорганічні сполуки внаслідок заміщення атомів хлору.

Фізичні властивості ТТТ [2,8]:

температура кипіння	136,4 °С;
температура плавлення	24,1 °С;
щільність рідини (при температурі 21,3 °С)	1,73 г/см ³ ;
щільність рідини (при температурі 137 °С)	1,52 г/см ³ ;
щільність пари (при температурі 137 °С)	0,0056 г/см ³ ;
розчинність у воді	реагує;
тиск пари (при температурі 21,3 °С)	1,3 кПа.

Вихідна сировина для виробництва тетрахлоиду титану, титановий шлак, містить значну кількість домішкових оксидів, у тому числі оксиди заліза, алюмінію, ванадію, цирконію, ніобію, скандія та ін. Всі ці домішки відокремлюються при хлоруванні шлаку і очищенні тетрахлоиду титану, видаляються як тверді, рідкі і газоподібні відходи.

Після заповнення цистерн і контейнерів та транспортування ОТТ вміст кисню оксихлориду титану не визначається. Виробник гарантує масову частку вуглецю в марці ОТТ-0 не більше 0,003 %, ОТТ-1 - не більше 0,01 %. Періодичність перевірки один раз на добу. Масова частка сірки визначається за погодженням із споживачем і не є бракувальною ознакою. На вимогу споживача можливий випуск ОТТ підвищеної якості з пониженим вмістом домішок за договірною ціною.

Як вихідну титанвмісну сировину для виготовлення тетрахлориду титану хлоруванням застосовують титановий шлак (табл.1.2). Його отримують шляхом збагачувальної відновної плавки ільменітового концентрату в руднотермічній печі. Титановий шлак складається з таких мінералів: TiO_2 , FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO , CaO , Cr_2O_3 та ін. Якість титанового шлаку визначається масовою часткою діоксиду титану та складом домішок.

Таблиця 1.2 – Характеристика титанового шлаку [2,3]

Компонент титанового шлаку	Масова частка компонента, %
TiO_2	не менше 81,0
FeO	до 8,0
Металеві включення	до 2,0
Волога	до 4,0
S	–
P_2O_5	–

У виробництві тетрахлориду титану використовують шлак, який повинен мати у своєму складі: більше 81 % TiO_2 , до 1,5 % Al_2O_3 та до 3 % FeO [2]. Шлак не повинен містити велику кількість оксидів MnO , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 та ін. Чисті від домішок шлаки дозволяють підвищити продуктивність обладнання та вилучення титану під час його хлорування та очищення.

1.2 Магністермічний спосіб виробництва титану

Основною промисловою технологією виробництва титану в світі є магністермічне відновлення тетрахлориду титану з наступною вакуумною дистиляцією [2]. Отриманий метал у вигляді губчастого титану переплавляють на

компактні злитки титану або його сплавів в електронно-променевих печах (рис.1.1).

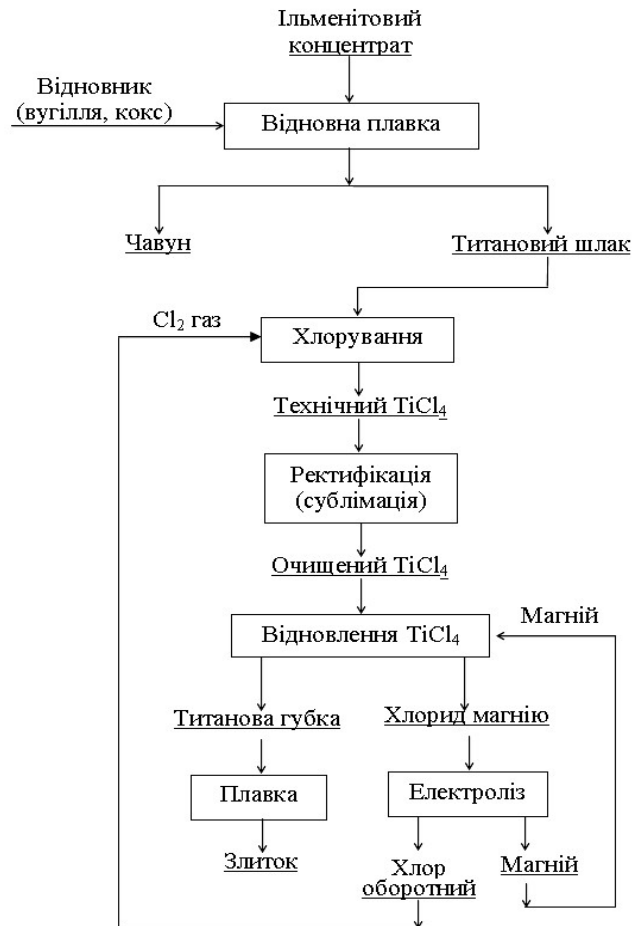


Рисунок 1.1 – Технологічна схема магнієтермічного способу виробництва титану [2]

Технологічна схема виробництва титану складається з наступних основних ділянок [1,2]:

- отримання титанового шлаку методом плавлення ільменітового концентрату в руднотермічні печі (РТП);
- отримання титанвмісної шихти;
- отримання технічного тетрахлориду титану;
- ректифікаційне очищення технічного тетрахлориду титану;
- отримання магнію-відновника електролізом хлориду магнію;
- відновлення титану (отримання реакційної маси) з тетрахлориду титану магнієм;

- вакуумна сепарація реакційної маси;
- переробка блоків губчастого титану;
- виплавка титанових злитків і слябів.

Магнієтермічний процес в даний час є найбільш поширеною технологією виробництва титанової губки, а також стандартом для порівняння з новими технологіями. Це єдина технологія, за якою виготовляється титанову губку в Україні.

Тетрахлорид титану $TiCl_4$ є основною хімічною сполукою для виробництва губчастого титану. Тетрахлорид титану виготовляють хлоруванням титанового шлаку. Тому хлорування титанових шлаків є основною стадією при виробництві губчастого титану магнієтермічним способом.

1.3 Способи хлорування титанвмісної шихти

1.3.1 Хлорування в шахтних електропечах

Під час становлення промислового виробництва титану розроблено спосіб хлорування титанового шлаку в шахтних електропечах (рис. 1.2), який слід називати способом хлорування брикетованої титанвмісної сировини в шахтній електропечі в нерухомому шарі [2-4,8,9].

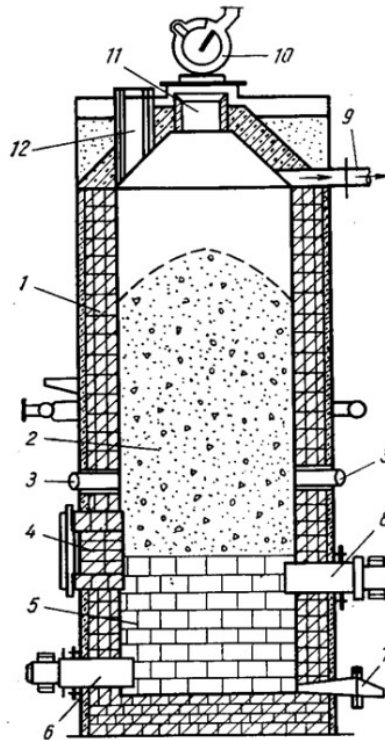
Спосіб складається з таких ділянок:

а) підготовка сировини у вигляді брикетів із титанового шлаку і коксу, придатних для хлорування, яка складається з операцій дроблення, подрібнення, дозування, змішення, брикетування, сушки і прожарення;

б) безпосередньо хлорування брикетів в шахтній електропечі хлор-газом.

Для виготовлення брикетів, що містять титан, як титанова сировина застосовують подрібнений титановий шлак, як відновник – подрібнений пековий або нафтовий кокс. Як в'язуче для брикетування можна використовувати сульфатно-целюлозний щолок, кам'яновугільний пек або патоку. На практиці в основному застосовують сульфатно-целюлозний щолок, як дешевший, менш

дефіцитніший і зручніший в роботі. Найміцніші брикети виходять з кам'яновугільним пеком, проте через високу токсичність і підвищені вимоги при змішенні і брикетуванні кам'яновугільний пек у виробництві замінили щолоком. Шихту для брикетів дозують з розрахунку 20-25 % коксу, 10-14 % в'язуче, решта – титановий шлак [8].



1 – футеровка; 2 – брикети; 3 – хлоропідводи; 4 – лаз; 5 – вугільна посадка; 6 – електрод нижнього рівня; 7 – лютка; 8 – електрод верхнього рівня; 9 – патрубок для видалення парогазової суміші; 10 – золотниковий живильник; 11 – завантажувальний отвір; 12 – аварійний люк

Рисунок 1.2 – Шахтна електропіч [2]

Залежно від устаткування, що викоитовують для брикетування, і від вологості шихти міняють дозування зв'язуючого. Так, при брикетуванні на вальцекільцевому пресі, що допускає великі питомі тиски, кількість зв'язуючого може бути зменшена до 5 %, при пресуванні на осередковому пресі кількість щолока збільшують до 12-14 %. Кількість води в шихті не повинна перевищувати 3 %.

Шихту ретельно перемішують з одночасним підігрівом до 80-120 °С, потім передають на брикетування. Сирі брикети сушать при 120 °С і піддають коксуванню в прожарених апаратах періодичної або безперервної дії. Залежно від роду що пов'язує температура коксування може складати 600-900 °С. Коксування проводять з метою якнайповнішого видалення летючих щоб уникнути непотрібної витрати хлора при хлоруванні і забруднення тетрахлориду титану органічними домішками.

Найбільш економічні і продуктивні печі безперервного коксування з повторним використанням в них летких як додаткове пальне.

Основні вимоги до коксованих брикетів наступні: міцність 300-500 кг/брикет, вміст летких не більше 0,3 %, вуглецю 24-29 %, температура охолоджених вивантажуваних брикетів – не вище 300 °С [4,5,8]. Коксовані охолоджені брикети хлорують в шахтній електропечі (ШЕП).

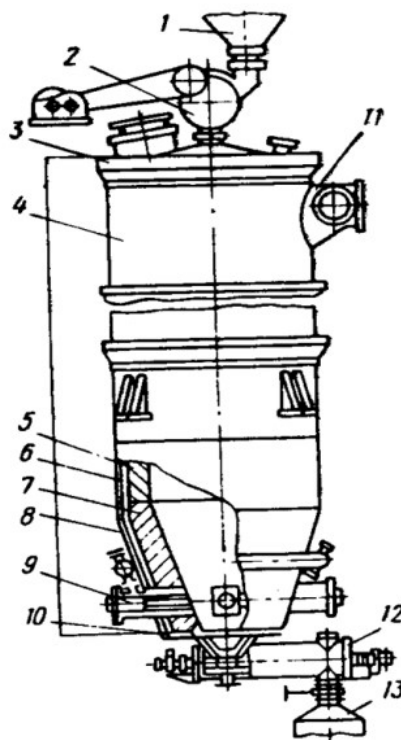
По висоті шахтна електропеч умовно розділена на три зони. У нижній зоні накопичуються продукти хлорування (розплав), непрохлорований залишок (огарок) і вугільна (криптонова) насадка для попереднього розігрівання печі і підтримки температури в цій зоні в межах 700-750 °С. Розплав, що складається в основному з 60-70 % CaCl_2 , 30-35 % MgCl_2 і 1-2 % FeCl_2 , збирається у вугільній насадці і періодично в рідкому вигляді випускається через нижню лютку. Непрохлорований залишок зразкового складу: 20-30 % TiO_2 , 8-15 % SiO_2 , 18-25 % С, 4-5 % Al_2O_3 , 1,5-2,0 % Fe_2O_3 і 0,5 % СаО у міру накопичення через 2-5 місяців видаляють при зупинці процесу хлорування. Це і визначає періодичність процесу хлорування в шахтних електропечах. Середня зона є місцем безпосереднього хлорування, де хлорується основна маса брикетів при 1000-1100 °С. Конструкція шахтної електропечі нескладна і відносно проста в експлуатації. Вона дозволяє застосовувати різну титановмісну сировину і швидко зупиняти процес хлорування у разі потреби.

Проте невисока продуктивність, періодичність процесу, ручне вивантаження непрохлорованого залишку (недогарка), нерідкі випадки утворення локальних вогнищ реакції з великими проскакуваннями хлору і заплавленням

шихти потребували створення продуктивнішого і безперервного апарата [5]. На зміну шахтним електропечами прийшли шахтні хлоратори безперервної дії.

1.3.2 Хлорування в шахтних хлораторах безперервної дії

Для хлорування брикетованої або гранульованої шихти прогресивнішими порівнянно з шахтними електропечами є шахтні хлоратори безперервної дії (рис.1.3), тому їх застосовують замість ШЕП. Заміна хлораторів сприяла також підвищенню якості титанових шлаків – значно знизився вміст CaO і MgO .



- 1 – бункер; 2 – золотниковий живильник живильник; 3 – склепіння;
 4 – сталевий кожух; 5 – діабазова плита; 6 – шамотна цегла;
 7 – графітова плита; 8 – кесони; 9 – фурми; 10 – люк для
 недогарка; 11 – патрубок для видалення парогазової суміші;
 12 – шнековий розвантажувач; 13 – кубель для недогарка

Рисунок 1.3 – Шахтний хлоратор безперервної дії [6]

Шахтним хлоратором є циліндр діаметром 1,5-2,0 м і заввишки до 10 м, футерований шамотною цеглиною. Нижня частина циліндра виконана у вигляді

конуса і футерована, як правило, жаротривким бетоном. У конусну частину декілька вище за розвантажувальний отвір подають газоподібний хлор.

При нормальній роботі шахтного хлоратора безперервно завантажують брикети зверху і вивантажують непрохлорований залишок знизу. Ці операції ведуть з розрахунку, що всі три зони (підігріву, реакції і непрохлорованого залишку) знаходяться на одному рівні. Температурний режим процесу хлорування забезпечується теплом екзотермічних реакцій. Відведення надмірного тепла і охолодження вивантажуваного огарка здійснюють підбором товщини футерування і водою.

Відсутність електричного обігріву, безперервність вивантаження недогарка, регульоване відведення тепла дозволяють значно підвищити продуктивність хлорування, механізувати практично всі операції і створити можливість для автоматизації всього процесу. У шахтному хлораторі тривалість кампанії визначається тільки зносом футеровки, тобто часом між капітальними ремонтами. Проте шахтному хлоратору, як і ШЕП, є один серйозний недолік – необхідність застосування брикетованої або гранульованої, шихти: при цьому до гранул висувають підвищені вимоги по розміру і механічним властивостям [4-6].

Дозування перед змішенням, змішення складових шихти, брикетування (гранулювання), сушка і коксування значно ускладнюють технологію і підвищують вартість тетрахлориду титану. Треба також враховувати, що технологія хлорування вимагає постійного контролю складу шихти і його оперативного коректування. При застосуванні брикетованої (гранульованою) шихти це вимога виконати важко, а в деяких випадках неможливо. Використання сипкої шихти дозволяє швидко змінювати склад хлорованої суміші за змістом TiO_2 і вуглецю і автоматизувати процес хлорування.

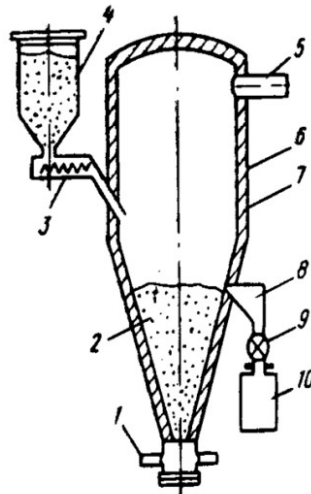
1.3.3 Хлорування в шахтних хлораторах киплячого шару

Для хлорування рутилу в США широко використовують киплячий або псевдозріджений шар. Відсутність легкоплавких домішок у рутилі і відносно

рівномірний гранулометричний склад дозволяють порівняно легко здійснити хлорування в киплячому шарі в промисловому масштабі.

Процес здійснюють при такій швидкості газового потоку по перетину шару шихти, щоб частинки знаходилися у зваженому стані. Швидкість газового потоку, при якій зважена частинка переходить в статичний стан і шар шихти перестає «кипіти», називають критичною швидкістю. Отже, стійкий «киплячий» стан шихти можливий при швидкості вище критичної.

Хлоратор для хлорування в киплячому шарі (рис.1.4) є шахтною піччю круглого або овального перетину, але з площею поперечного перетину, що поступово (або ступінчасто) збільшується, для збереження по всій висоті шару шихти швидкості газового потоку вище критичною.



- 1 – фурми; 2 – киплячий шар; 3 – завантажувальний шнек;
 4 – завантажувальний бункер; 5 – патрубок для видалення парогазової суміші; 6 – кожух; 7 – футеровка;
 8 – розвантажувальний пристрій; 9 – запорний пристрій;
 10 – приймальниці непрохлорованого залишку

Рисунок 1.4 – Хлоратор киплячого шару [3]

Зверху на шар або під шар шихти безперервно завантажують, свіжу шихту, знизу з конусної частини, вивантажують недогарок. Для виключення або зменшення пилевиносу з шару шихти перетин внутрішньої шахти над шаром шихти роблять значно більшого розміру, що дозволяє зменшити швидкість

газового потоку нижче критичною (для найдрібніших частинок пилу). Парогазову суміш, що утворюється при хлоруванні, виводять через зведення хлоратора.

Для хлорування в киплячому шарі застосовують мелену або гранульовану шихту, що є сумішшю титанвмісної сировини і коксу. Переподрібнення титанвмісної сировини і коксу неприпустимо.

Температурний режим і хімізм процесу хлорування в киплячому шарі в основному такий, як і в шахтному хлораторі. Проте порівняно з шахтним хлоратором хлорування в киплячому шарі має такі переваги, як вища швидкість процесу, більш рівномірна температура процесу по перетину через кращі масо- і теплообміни шихти і газу.

Проте через нерівномірного гранулометричного складу титанового шлаку (мимовільне переподрібнення в процесі охолодження шлаку), пиловинесення сировини парогазової сумішшю складає близько 30 %. Наявність в титановому шлаку оксидів магнію і кальцію утруднює створення стійкого киплячого шару. Легкоплавкі хлориди, що утворюються, обволікають шихту (сплавляють), приводять до свищів в шарі шихти і великого «проскакування» хлору. Для створення стійкого киплячого шару знижують температуру, значно збільшують частку коксу в шихті.

Киплячий шар має наступні специфічні недоліки [2,6,8]: застосування дорогого рутилового концентрату; при хлоруванні титанового шлаку має місце низьке витягання титану в готову продукцію за рахунок підвищеної пылеуноса сировини і технологічні ускладнення по підтримці псевдозрідженого шару; при кипінні шару шихти має місце переміщення непрохлорированих частинок шихти в нижню зону, внаслідок чого у вивантажуваному огарку міститься підвищена кількість TiO_2 ; підвищений знос футеровки стінок; розтягнута за висотою зона реакції через інтенсивніший теплообмін по висоті.

1.3.4 Хлорування в розплаві хлоридів лужних металів

Спосіб хлорування подрібненої титанвмісної шихти в розплаві хлоридів лужних металів отримав широке застосування. Перевагами способу є [2,5,8,9]:

- спрощення технологічної схеми підготовки шихти завдяки виключенню ділянок брикетування і коксування;

- інтенсивний барботаж забезпечує ефективний масо- і теплообміни, високу питому продуктивність. Найпростіше вирішується питання терморегулювання процесу;

- спрощення процесу конденсації ТТТ за рахунок збільшення його парціального тиску в парогазовій суміші (ПГС);

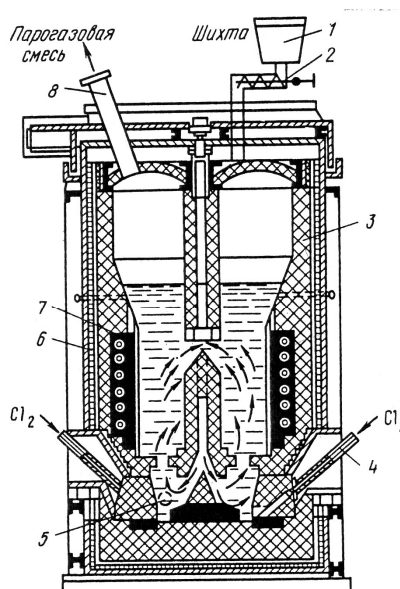
- через можливості проведення процесу при нижчій температурі ТТТ менше забруднюється хлоридами алюмінію, заліза, силіцію, сіркою і вуглець-вмісними органічними домішками, що полегшує подальше його очищення;

- висення менш жорстких вимог до титанової сировини за вмістом оксидів натрію, калія, магнію і кальцію;

- процес хлорування в розплаві йде переважно з утворенням CO_2 , а не CO , що виключає утворення вибухонебезпечних сумішей і спрощує експлуатацію устаткування.

Процес хлорування здійснюють в інтервалі температур 700-800 °С. Після встановлення нормального режиму електроди відключають від трансформатора [2-9]. Безперервне відведення надмірного тепла оборотною пульпою, періодичний вивід з відпрацьованим розплавом недогарка дозволяють значно інтенсифікувати процес і забезпечити рівномірну безперервну роботу хлоратора. Кількість газів, що відходять, при хлоруванні в розплаві значно менша, ніж при інших способах, внаслідок того, що кисень оксидів шихти і анодного хлоргаза зв'язується вуглецем переважно до CO_2 . Це сприятливо впливає на роботу конденсаційної системи.

Сольовий хлоратор (рис. 1.5) є апаратом, який ідеально пристосований для хлорування «забрудненої» титанової сировини із вмістом TiO_2 рівним 80-85 %.



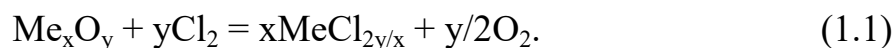
1 – бункер з шихтою; 2 – живильник; 3 – шамотна футеровка; 4 – фурми для вдування хлор-газу; 5 – льотка для зливу відпрацьованого розплаву; 6 – корпус; 7 – графітові електроди; 8 – газохід

Рисунок 1.5 – Сольовий хлоратор [6]

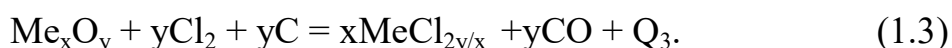
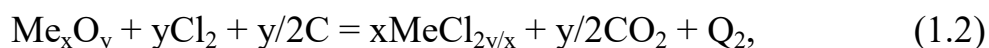
При хлорванні в хлоридному розплаві титанвмісна сировина і кокс знаходяться в зваженому стані рівномірно за всім обсягом розплаву. Хлор, що подається в нижню зону, дробиться на дрібні бульбашки, які сорбуються поверхнею вуглецю і, взаємодіючи з оксидами, сприяють безперервному барботажу розплаву. Цю роль виконують також газоподібні продукти реакцій хлорвання, що виділяються. Рівень розплаву в хлораторі підтримують таким, щоб хлор встиг повністю прореагувати в об'ємі розплаву.

1.4 Теоретичні основи процесу хлорвання титанвмісної шихти у розплаві солей

Хлорвання титанвмісної шихти – це взаємодія хлору з оксидами металів з утворенням хлоридів або оксохлоридів. Взаємодія протікає по обмінній реакції:

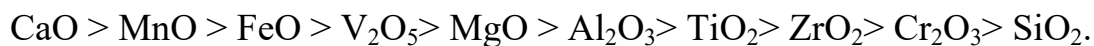


З оксидів, що містяться в титановому шлаку, тільки CaO, MnO і FeO можуть взаємодіяти з хлором при температурі від 700 до 850 °С практично повністю. Хлорування інших оксидів, в тому числі і оксидів титану, неможливо без введення відновника для зв'язування кисню. Як відновник використовується вуглець у вигляді коксу. В його присутності реакція (1.1) протікає за наступним механізмом:



При температурі до 800 °С реакція в розплаві солей йде переважно до CO₂.

За активністю компоненти титанового шлаку розташовуються в ряд:

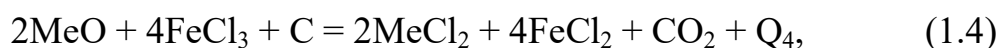


Процес здійснюють з максимальним хлоруванням діоксиду титану. Всі оксиди в ряду, що стоять перед TiO₂, хлоруються практично повністю, а ZrO₂, Cr₂O₃, SiO₂ – в меншій мірі. Продуктами хлорування є TiCl₄, CaCl₂, MnCl₂, FeCl₂, FeCl₃, VCl₄, VOCl₃, MgCl₂, AlCl₃, ZrCl₄, CrCl₃, SiCl₄ [2,3].

Хлорування титанвмісної шихти здійснюється в розплаві хлоридів лужних або лужноземельних металів. Розплав є не тільки середовищем для хлорування, а й універсальним засобом для «сольового» очищення від домішок, утворюючи легкоплавкі малолеткі сполуки на основі натрію і калію: NaAlCl₄, KAlCl₄, NaFeCl₃, KFeCl₃ та інші.

Сполуки феруму, алюмінію, мангану, хрому, реагуючи з хлором, в першу чергу переходять в добре розчинні в розплаві хлорні сполуки, які самі є хлоруючими агентами.

Присутність хлоридів Fe, Al та інших багатовалентних металів збільшує швидкість хлорування в декілька разів. Процес протікає по реакції:



Хлориди цих металів виконують роль переносника хлору до оксиду металу і інтенсифікують процес хлорування. Оптимальна концентрація цих хлоридів в розплаві хлоратора сприяє підвищенню активності розплаву, різко збільшуючи швидкість хлорування титанового шлаку по реакціях (1.4) – (1.6).

Швидкість хлорування оксидів залежить також від фізичних властивостей розплаву – поверхневого натягу і в'язкості, а також від змочуванності хлорованих матеріалів і типу відновника. Найкращим відновником є коксовий дріб'язок, який має високорозвинену поверхню при однаковій хімічній активності з пековим коксом, добре змочується розплавом. За рахунок високорозвиненої поверхні коксового дріб'язку збільшується сорбція хлору на частинці відновника, що позитивно позначається на проходженні реакцій (1.2) – (1.5) у бік утворення кінцевих продуктів.

Вміст вуглецю в розплаві має бути в межах від 1,8 % до 5,0 %, а концентрація оксиду титану – в межах від 1,0 % до 5,0 %. При наявності в розплаві достатньої кількості хлоридів змінної валентності і в діапазоні температур від 700 °С до 800 °С лімітувальною стадією під час хлорування титанвмістної шихти є швидкість подачі хлору в хлоратор.

При самосходженні шихти або обваленні гарнісажу виникає залпове викидання хлору на вибуховий клапан тривалістю до 15 хв.

При утриманні в розплаві вуглецю нижче 1,8 % і TiO_2 нижче 1,0 % лімітувальною стадією в процесі хлорування є наявність компонентів реакції. Надлишок хлору витрачається на утворення $FeCl_3$ по реакції (1.6), при цьому хлорне залізо частково випаровується в парогазову суміш (ПГС), а частково накопичується в розплаві хлоратора. Даний режим супроводжується зниженням температури розплаву. Різке збільшення завантаження титансодержащих шихти призводить до інтенсивного її хлорування за реакцією (1.5), при цьому різко збільшується газонасиченість розплаву, назване як «спінювання» розплаву з появою вільного хлору («проскакування») в парогазовій суміші. При «вспіненні» розплаву порушується гідродинаміка циркуляції розплаву в хлоратори з погіршенням процесу хлорування. Тому при зниженні в розплаві С та TiO_2 нижче

регламентованої концентрації, збільшення завантаження титанвмісної шихти проводиться плавно. Вміст в розплаві C і TiO_2 вище 5,0 % ускладнює хлорування за рахунок підвищення в'язкості розплаву хлоратора.

Хлорування діоксиду титану в присутності вуглецю починається вже при температурі 300-400 °C, однак, тільки при температурі понад 690 °C формується інтенсивність реакції, достатня для поглинання всього хлору, що надходить в хлоратор. При температурі розплаву менш 690 °C лімітувальною стадією в процесі хлорування титанвмісної шихти є температура, а в парогазовій суміші з'являється вільний хлор [3,8,9].

Накопичення в розплаві TiO_2 , C та інших нерозчинних сполук більше 25 % призводить до погіршення фізичних властивостей (збільшення в'язкості) розплаву для хлорування. Підвищена в'язкість розплаву збільшує його газонасиченість, ускладнює гідродинаміку циркуляції розплаву в хлораторі. У міру накопичення нерозчинних сполук розплав необхідно оновлювати, періодично зливати відпрацьований розплав, і безперервно завантажують з шихтою хлоридні солі.

Оптимальний інтервал температури хлорування титанових шлаків становить від 700 °C до 800 °C. При температурі менше 700 °C швидкість хлорування знижується. Підвищення температури понад 800 °C призводить до хлорування оксидів силіцію і алюмінію, що забруднює тетрахлорид титану, ускладнюючи подальше його очищення.

Концентрація хлору істотно впливає на процес хлорування. Хлор-газ, який використовується для хлорування титанової сировини, містить від 60 % до 90 % (об'ємн.) хлору, решта – повітря. Кисень, що знаходиться в хлор-газі, вступає у взаємодію з вуглецем по реакції:



Розведення хлору киснем призводить до підвищення тепловиділення в хлораторі і збільшення кількості газів, що відходять, що ускладнює процеси хлорування шихти, конденсації парогазової суміші, і в підсумку знижує продуктивність апаратури. Так, при концентрації хлору 70 % (об'ємн.) кількість

газів, що відходять зростає у 1,88 рази (щодо 100 % хлору), тепловиділення – у 1,38 рази; концентрація тетрахлориду титану в парогазовій суміші зменшується з 50 % до 35 % (об'ємн.), що збільшує витрату енергії на конденсацію. Для підтримки теплового режиму хлорувальної установки, робота на низькій концентрації хлору в хлор-газі рекомендується тільки при низькій продуктивності хлоратора (від 60 т/доб до 80 т/добу ТТТ).

Парогазова суміш, що утворюється в процесі хлорування, при виході з хлоратора своїм потоком захоплює з розплаву частину хлоридів магнію, калію, натрію, марганцю, феруму, кальцію, хрому та ін., температура кипіння яких значно вища за температуру парогазової суміші. Компоненти парогазової суміші розділяються на декілька груп:

- висококиплячі «тверді» хлориди: CaCl_2 , MgCl_2 , MnCl_2 , KCl , NaCl . До цієї ж групи можна віднести і тверді частки TiO_2 і C ;

- низькокиплячі «тверді» хлориди: AlCl_3 , FeCl_3 і комплексні сполуки типу KFeCl_4 , KAlCl_4 , NaFeCl_4 , NaAlCl_4 , NbCl_5 , NbOCl_3 , TaCl_5 , C_6Cl_6 , NaNbCl_6 , NaTaCl_6 ;

- низькокиплячі «рідкі» хлориди: TiCl_4 , SiCl_4 , CCl_4 , VOCl_3 , COCl_2 і ін.;

- неконденсовані в умовах виробництва газу: CO_2 , CO , HCl , N_2 , SO_2 та ін.

Конденсація – це перехід пароподібних компонентів в рідкий або твердий стан, що супроводжується виділенням теплоти. Конденсація повинна забезпечувати відведення теплоти, уловлювання рідкої і твердої фаз, їх поділення різними апаратами. Для повнішої конденсації пари TiCl_4 потрібне, щоб температура в апаратах була досить низькою. Тому після першого ступеня відведення тепла водою охолодження здійснюється розсолем CaCl_2 , що має температуру від мінус 10 °С до мінус 18 °С [3,8,9].

У зв'язку з великою схильністю до гідролізу хлоридів, що утворюються, висуваються підвищені вимоги до конструкцій апаратів і їх герметизації. Апаратурно-технологічна схема забезпечує уловлювання частини висококиплячих і низькокиплячих хлоридів в твердому виді, частина конденсується спільно з рідкими хлоридами, утворюючи пульпу тетрахлориду титану, що повертається в хлоратор для регулювання температури розплаву і зниження температури ПГС.

Це дозволяє понизити вміст твердих суспензій в пульпі зрошувального скрубера до 300 кг/м^3 , а в ТТТ до 4 кг/м^3 . Зрошування парогазової суміші оборотною пульпою над розплавом хлоратора дозволяє виводити основну частину твердих хлоридів, що відносяться парогазовою сумішшю, безпосередньо з відпрацьованим розплавом.

Процес хлорування є екзотермічним. Кількість теплоти, що утворюється, залежить від витрати шихти і концентрації хлору в хлор-газі (чим нижча концентрація хлору, тим більше виділяється теплоти в хлораторі). Температура процесу хлорування знаходиться в межах від $700 \text{ }^\circ\text{C}$ до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ і регулюється кількістю оборотної пульпи, що підлягає поверненню в хлоратор з вузла зрошування ЗС. При цьому надмірне тепло екзотермічних реакцій випаровує пульпу, яка з парогазовою сумішшю надходить в систему конденсації.

Підвищення температури розплаву на тривалий час негативно впливає: руйнується футеровка СХ; збільшується ступінь хлорування діоксиду силіцію; підвищується концентрація чадного газу СО в газах хлоратора, що відходять.

2 РОЗРАХУНОК МАТЕРІАЛЬНОГО БАЛАНСУ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНІЧНОГО ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ

2.1 Розрахунок реакцій хлорування титанового шлаку

Розрахунок матеріального балансу хлорування титанового шлаку в розплаві хлоридних солей складено за методикою [10,11]. Приймаємо за даними практики [6,9]: а) ступінь використання хлору – 100 %; б) ступінь хлорування компонентів титанового шлаку, %: 98,0 TiO₂; 99,0 FeO; 99,0 MnO; 99,0 CaO; 99,0 MgO; 95,0 Al₂O₃; 85,0 SiO₂; 99,0 Cr₂O₃; 98,0 V₂O₅; в) залізо хлорується з утворенням 25 % FeCl₂ і 75 % FeCl₃; г) у парогазовій суміші (ПГС) співвідношення CO₂:CO = 85:15; д) кількість відпрацьованого електроліту магнієвих ванн, що заливається, складає 15 % від маси шлаку, що витрачається; є) кисень анодного газу вступає в реакцію з вуглецем на 90 %, решта переходить у ПГС і газу, що відходять. Хлорування золи, коксу, оксидів відпрацьованого електроліту та летких не враховуємо. У відпрацьований розплав повністю переходять складові шлаку, що не прореагували: FeO, Al₂O₃, MnO, CaO, SiO₂, V₂O₅ та інші, а також Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, MgO та інші відпрацьованого електроліту, зола пекового коксу. Леткі пекового коксу вступають у реакцію з киснем.

Хімічний склад матеріалів, що надходять у процес хлорування: а) титановий шлак, %: 82,1 TiO₂; 2,61 FeO; 2,6 MnO; 3,0 CaO; 6,2 MgO; 1,53 Al₂O₃; 5,06 SiO₂; 8,0 Cr₂O₃; 1,68 V₂O₅; б) пековий кокс, %: 93,00 C; 6,10 CH₄; 0,70 зола; 0,20 H₂O; в) анодний хлоргаз, %: 75,00 Cl₂; 20,00 N₂; 5,00 O₂; г) відпрацьований електроліт, %: 78,00 KCl; 18,00 NaCl; 4,00 MgCl₂.

Розрахунок реакцій хлорування проведено на 1000 кг титанового шлаку.

Кількість компонента шлаку, що вступає у реакцію, m_2 розраховано за формулою:

$$m_2 = m_1 \cdot a / 100, \quad (2.1)$$

де m_1 – кількість компонента у складі шлаку, кг;

a – ступінь хлорування, %;

100 – вміст (кількість) компонента, прийнято за 100 %.

Кількість TiO_2 у титановому шлаці, обчислена за формулою (2.1), складе

$$821,000 \cdot 0,98 = 804,580 \text{ кг.}$$

Тоді в залишок надійде

$$821,000 - 804,580 = 16,420 \text{ кг } \text{TiO}_2.$$

Аналогічно за формулою (2.1) обчислюємо кількість інших компонентів титанового шлаку, що реагують з хлором, та переходять в непрохлорований залишок. Результати розрахунків складових шлаку надано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Кількість компонентів шлаку, що вступають у реакцію хлорування та кількість непрохлорованого залишку

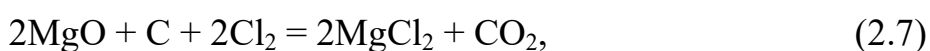
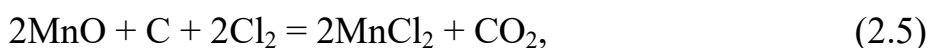
Компонент	Кількість компонента, кг				
	TiO_2	FeO	MnO	CaO	MgO
1	2	3	4	5	6
Титановий шлак	821,000	26,100	26,000	30,000	6,200
Шлак, що хлорується	804,580	25,840	25,700	29,700	6,138
Залишок шлаку	16,420	0,260	0,260	0,300	0,062

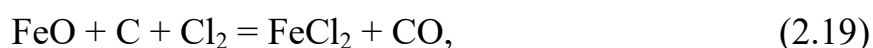
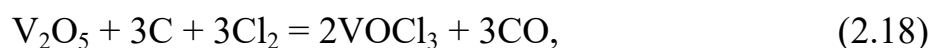
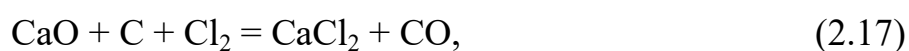
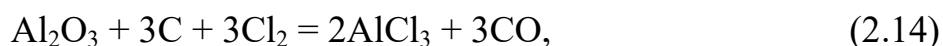
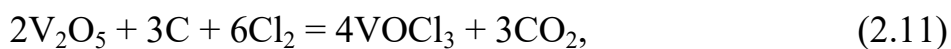
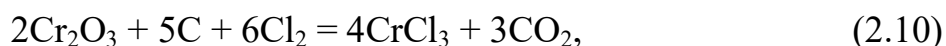
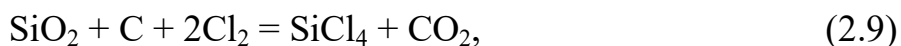
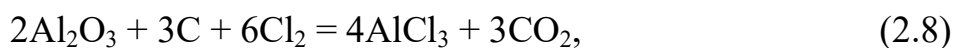
Продовження табл. 2.1

Компонент	Кількість компонента, кг				Разом, кг
	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	V_2O_3	
1	7	8	9	10	11
Титановий шлак	15,300	50,600	8,000	16,800	1000,000
Шлак, що хлорується	14,530	43,010	7,920	16,460	973,930
Залишок шлаку	0,765	7,590	0,080	0,336	26,070

Всього в результаті хлорування хлорується 973,930 кг шлаку, непрохлорованим залишається 26,070 кг шлаку. Отже, ступінь хлорування шлаку складає 97,39 %.

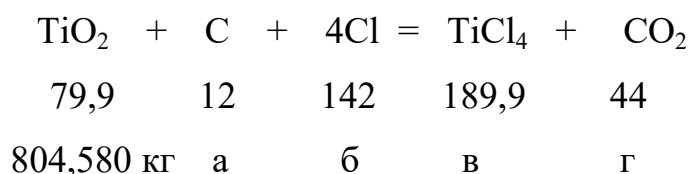
У процесі хлорування відбуваються наступні реакції:





Визначимо витрати коксу, анодного хлорного газу, відпрацьованого електроліту та кількість продуктів хлорування по реакціях (2.2) – (2.20).

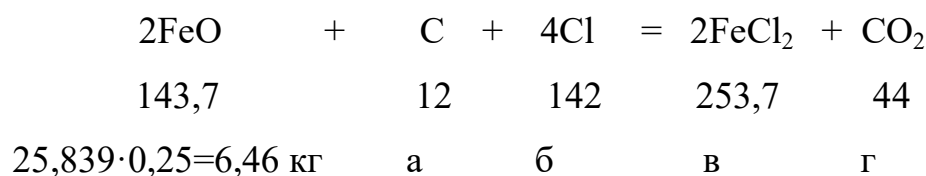
По реакції (2.2) визначимо витрати вуглецю, хлору та продуктів хлорування:



Звідки а=120,84 кг; б=1429,90 кг; в=1912,26 кг; г=443,07 кг.

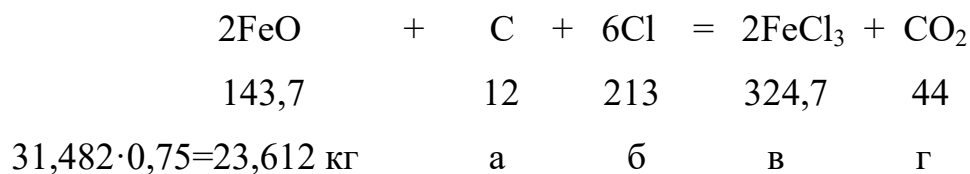
Аналогічно визначимо кількість сполук, що витрачаються, та кількість сполук, що утворюються, для наступних реакцій.

По реакції (2.3) реагує 25 % FeO:



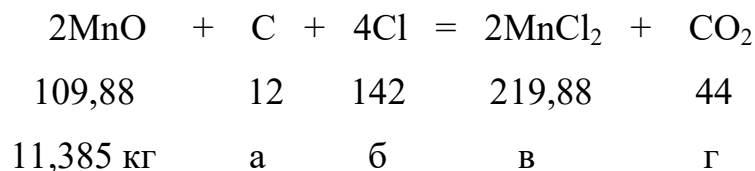
Звідки а=0,54 кг; б=6,38 кг; в=11,05 кг; г=1,98 кг.

По реакції (2.4) реагує 75 % FeO:



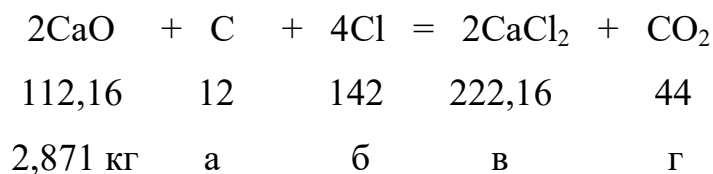
Звідки $a=1,972$ кг; $б=35,003$ кг; $в=53,359$ кг; $г=7,231$ кг.

По реакції (2.5) реагує MnO:



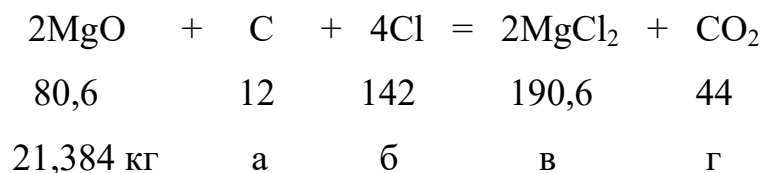
Звідки $a=1,243$ кг; $б=14,602$ кг; $в=22,610$ кг; $г=4,524$ кг.

По реакції (2.6) реагує CaO:



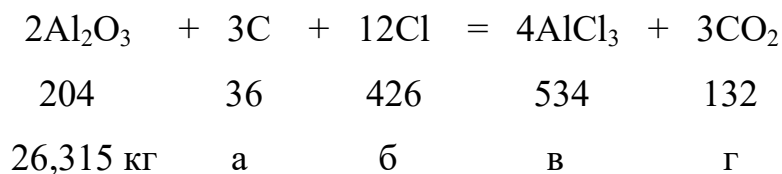
Звідки $a=0,307$ кг; $б=3,633$ кг; $в=5,684$ кг; $г=1,126$ кг.

По реакції (2.7) реагує MgO:



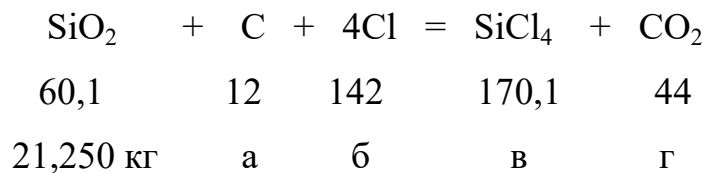
Звідки $a=3,184$ кг; $б=37,677$ кг; $в=50,572$ кг; $г=11,675$ кг.

По реакції (2.8) реагує Al₂O₃:



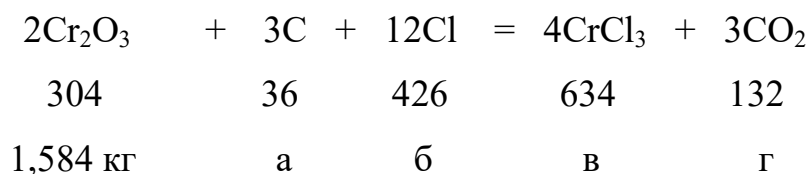
Звідки $a=4,644$ кг; $б=541,954$ кг; $в=68,886$ кг; $г=17,028$ кг.

По реакції (2.9) реагує SiO₂:



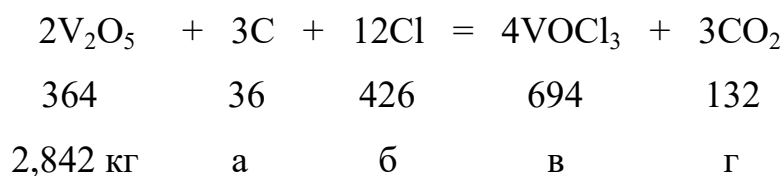
Звідки $a=4,243$ кг; $b=50,209$ кг; $v=60,145$ кг; $\Gamma=15,558$ кг.

По реакції (2.10) реагує Cr_2O_3 :



Звідки $a=0,188$ кг; $b=2,225$ кг; $v=3,311$ кг; $\Gamma=0,689$ кг.

По реакції (2.11) реагує V_2O_5 :



Звідки $a=0,281$ кг; $b=3,325$ кг; $v=5,417$ кг; $\Gamma=1,030$ кг.

Результати розрахунку реакцій хлорування приведено в таблиці 2.2.

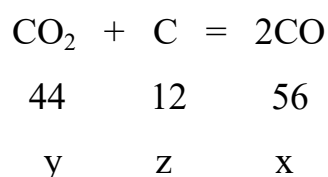
Таблиця 2.2 – Розрахунок реакцій хлорування

Номер реакції	Кількість, що витрачається, кг			Кількість, що утвориться, кг	
	оксиду	вуглецю	хлору	хлориду	CO_2
Реакція (2.2)	857,500	128,786	1523,968	2038,039	472,215
Реакція (2.3)	7,871	0,657	7,775	13,891	2,409
Реакція (2.4)	23,612	1,972	35,003	53,359	7,231
Реакція (2.5)	11,385	1,243	14,602	22,610	4,524
Реакція (2.6)	2,871	0,307	3,633	5,684	1,126
Реакція (2.7)	21,384	3,184	37,677	50,572	11,675
Реакція (2.8)	26,315	4,644	54,954	68,886	17,028
Реакція (2.9)	21,250	4,243	50,209	60,145	15,558
Реакція (2.10)	1,584	0,188	2,225	3,311	0,689
Реакція (2.11)	2,842	0,281	3,325	5,417	1,030
Разом	976,623	145,505	1733,371	2321,914	533,485

При відношенні в газовій фазі $\text{CO}_2:\text{CO}=10:1$ частина CO_2 відновлюється до CO :



Для визначення кількості CO_2 , вуглецю та утвореного CO за реакцію (2.21):



де y – кількість утвореного CO_2 , кг;

x – кількість CO , що відновляється до CO , кг;

z – кількість C , що витрачається на відновлення, кг.

Складемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} (533,485 - y) / x = 10/1; \\ x = (56 \cdot y) / 44. \end{cases}$$

Вирішуючи рівняння, знаходимо: $x = 82,680$ кг CO ; $y = 64,963$ кг CO_2 .

Кількість вуглецю, потрібного для відновлення CO_2 :

$$z = 64,963 \cdot 12/44 = 17,717 \text{ кг C.}$$

Кількість CO_2 , яка не відновлюється:

$$533,485 - 64,963 = 468,522 \text{ кг.}$$

Загальна кількість вуглецю, необхідного для хлорування:

$$145,505 + 17,717 = 163,222 \text{ кг.}$$

Витрата пекового коксу:

$$163,222 / 0,93 = 180,703 \text{ кг,}$$

що містить:

$$180,703 \cdot 0,061 = 11,023 \text{ кг летких;}$$

$$180,703 \cdot 0,007 = 1,265 \text{ кг золи;}$$

$$180,703 \cdot 0,002 = 0,361 \text{ кг H}_2\text{O.}$$

З анодним хлоргазом надходить:

$$1733,371 \cdot 5,00 / 75,00 = 115,558 \text{ кг кисню}$$

$$i \quad 1733,371 \cdot 20,00 / 75,00 = 462,232 \text{ кг азоту.}$$

Кількість анодного хлоргазу складає:

$$1733,371 + 115,558 + 462,232 = 2311,161 \text{ кг.}$$

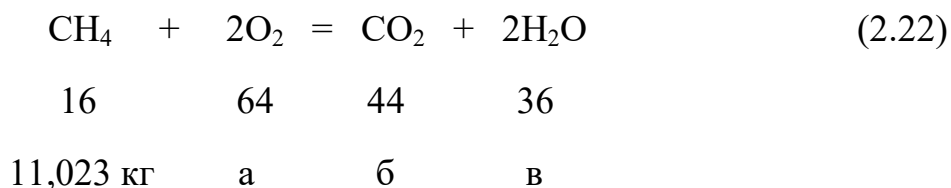
Кількість кисню хлорного газу, що переходить в парогазову суміш:

$$115,558 \cdot 0,10 = 11,556 \text{ кг.}$$

Кількість кисню, який реагує з пековим коксом, що вводиться додатково:

$$115,558 - 11,556 = 104,002 \text{ кг.}$$

Леткі (CH₄) окисляються киснем хлорного газу за реакцією:



Звідки а=44,092 кг; б=30,313 кг; в=24,802 кг.

Залишається кисню хлорного газу:

$$104,002 - 44,092 = 59,910 \text{ кг.}$$

Визначасмо необхідну кількість пекового коксу для зв'язування цього кисню. При згоранні 100 кг коксу протікають реакції (2.23) і (2.22):



Розраховуємо за реакцією (2.22):

$$6,10 \cdot 64 / 16 = 24,400 \text{ кг O}_2;$$

$$6,10 \cdot 44 / 16 = 16,775 \text{ кг CO}_2;$$

$$6,10 \cdot 36 / 16 = 13,725 \text{ кг H}_2\text{O}.$$

Розраховуємо за реакцією (2.23):

$$93,00 \cdot 32 / 12 = 248,000 \text{ кг O}_2;$$

$$93,00 \cdot 44 / 12 = 341,000 \text{ кг CO}_2.$$

При цьому витрачається

$$24,400 + 248,000 = 272,400 \text{ кг O}_2.$$

Отже, для зв'язування кисню, хлорного газу буде потрібно пальної складової пекового коксу:

$$59,910 \cdot 100 / 272,400 = 21,993 \text{ кг.}$$

З урахуванням золи і H₂O пекового коксу:

$$21,993 \cdot 0,7 / 99,10 = 0,158 \text{ кг золи};$$

$$21,993 \cdot 0,20 / 99,10 = 0,045 \text{ кг H}_2\text{O};$$

$$21,993 \cdot 93,00 / 99,10 = 20,978 \text{ кг C};$$

$$22,363 \cdot 6,10 / 99,10 = 1,376 \text{ кг CH}_4.$$

Разом пекового коксу потрібно 22,557 кг.

Розраховуємо за реакцією (2.22):

$$1,376 \cdot 44 / 16 = 3,784 \text{ кг CO}_2;$$

$$1,376 \cdot 36 / 16 = 3,096 \text{ кг H}_2\text{O}.$$

Розраховуємо за реакцією (2.23):

$$20,978 \cdot 44 / 12 = 76,919 \text{ кг CO}_2.$$

Усього потрібно $3,784 + 76,919 = 80,703 \text{ кг CO}_2.$

Загальна кількість становить 82,680 кг CO; 11,556 кг O₂; 462,232 кг N₂;

$$468,522 + 30,313 + 80,703 = 579,538 \text{ кг CO}_2;$$

$$0,554 + 24,802 + 3,096 = 28,452 \text{ кг H}_2\text{O};$$

$$1,265 + 0,158 = 1,423 \text{ кг золи}.$$

Усього пекового коксу витрачається

$$180,703 + 22,557 = 203,260 \text{ кг},$$

що містить $203,260 \cdot 0,9300 = 189,032 \text{ кг C}.$

З відпрацьованим розплавом втрачається 17,70 % C або

$$189,032 \cdot 17,70 / 76,20 = 43,909 \text{ кг}$$

та коксу $43,909 \cdot 100 / 93,00 = 47,214 \text{ кг}.$

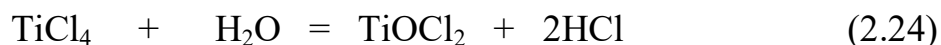
Отже, надлишок вуглецю складе

$$43,909 + 22,549 + 2,256 = 68,717 \text{ кг},$$

відповідно $68,717 \cdot 100 / 93,00 = 73,886 \text{ кг пекового коксу}.$

Разом пекового коксу $203,260 + 73,886 = 277,146 \text{ кг}$, який містить 257,746 кг C; 16,906 кг летучих; 1,940 кг золи; 0,554 кг H₂O.

Вода пекового коксу гідролізує TiCl₄ за реакцією:



$$189,9 \quad 18 \quad 134,9 \quad 73$$

$$a \quad 0,554 \text{ кг} \quad б \quad в$$

Звідки $a = 5,845 \text{ кг TiCl}_4$, $б = 4,152 \text{ кг TiOCl}_2$, $в = 2,247 \text{ кг HCl}.$

На 1000 кг шлаку витрачається 200,000 кг електроліту, що містить, кг:

$$200 \cdot 0,78 = 156,000 \text{ кг KCl};$$

$$200 \cdot 0,18 = 36,000 \text{ кг NaCl};$$

$$200 \cdot 0,040 = 8,000 \text{ кг MgCl}_2.$$

2.2 Розрахунок розподілу компонентів по продуктах процесу хлорування

У відпрацьований розплав за даними [5] переходе, %: 1,0–2,0 Ti; 89,0 NaCl; 89,0 KCl; 89,0 MgCl₂; 89,0 CaCl₂; 47,4 AlCl₃; 100,0 FeCl₂; 55,7 FeCl₃; 85,0 MnCl₂; 85,0 CrCl₃; 17,0 VOCl₃.

Кількість титану, що зливається з відпрацьованим електролітом, m_2 визначаємо за формулою:

$$m_2 = m_1 \cdot M_{Me} \cdot B / (M_{ок} \cdot 100), \quad (2.25)$$

де m_1 – кількість компонента в шлаку, кг;

M_{Me} – молекулярна маса металу (елемента), кг;

B – розподілу металу (елемента) у відпрацьованому електроліті, %;

$M_{ок}$ – молекулярна маса оксиду, кг.

Звідки за формулою (2.25) визначаємо:

$$875,000 \cdot 47,9 \cdot 1,1 / (79,9 \cdot 100) = 5,770 \text{ кг Ti}$$

або
$$79,9 \cdot 5,770 / 47,9 = 9,625 \text{ кг TiO}_2.$$

Кількість непрохлорованого діоксиду титану, за даними таблиці 2.1, складає 17,500 кг. Отже, кількість діоксиду титану, яка знаходиться в ПГС за рахунок пиловиносу $17,500 - 9,625 = 7,875$ кг, що складає $7,875 \cdot 100 / 17,500 = 45$ % від не прохлорованої частини; 45 % пиловиносу приймемо для інших оксидів.

Розрахунки розподілу інших компонентів непрохлорованого шлаку між розплавом і ПГС надано в табл. 2.3.

Від загальної кількості NaCl у розплаві залишається $36,000 \cdot 0,89 = 32,040$ кг, надходить в ПГС – 3,960 кг NaCl. Відповідно у розплаві залишиться $156,000 \cdot 0,89 = 138,840$ кг KCl, тоді в ПГС надходить 17,160 кг KCl.

Таблиця 2.3 – Розподіл компонентів непрохлорованого шлаку (крім TiO_2) між розплавом і ПГС

Компонент	Кількість, що переходить у розплав, кг	Кількість, що переходить у ПГС, кг
FeO	$0,318 \cdot 0,45 = 0,143$	$0,318 - 0,143 = 0,175$
MnO	$0,115 \cdot 0,45 = 0,052$	$0,115 - 0,052 = 0,063$
CaO	$0,029 \cdot 0,45 = 0,013$	$0,029 - 0,013 = 0,016$
MgO	$0,216 \cdot 0,45 = 0,097$	$0,216 - 0,097 = 0,119$
Al_2O_3	$1,385 \cdot 0,45 = 0,623$	$1,385 - 0,623 = 0,762$
SiO_2	$3,750 \cdot 0,45 = 1,688$	$3,750 - 1,688 = 2,062$
Cr_2O_3	$0,016 \cdot 0,45 = 0,007$	$0,016 - 0,007 = 0,009$
V_2O_5	$0,058 \cdot 0,45 = 0,026$	$0,058 - 0,026 = 0,032$

Хлориду алюмінію залишається у відпрацьованому розплаві:

$$68,886 \cdot 0,474 = 32,652 \text{ кг,}$$

решта (36,234 кг) надходить в ПГС.

Кількість хлоруємого заліза:

$$31,482 \cdot 55,85 / 71,85 = 24,471 \text{ кг,}$$

де 31,482 кг – кількість FeO у шлаку, кг;

55,85 – молекулярна маса Fe, кг;

71,85 – молекулярна маса FeO, кг.

У розплав надходить хлоруємого заліза $24,471 \cdot 0,75 = 18,353$ кг, решта (6,118 кг) надходить в ПГС.

Очевидно, у розплаві Fe буде представлено $FeCl_2$ (хлорним залізом) і $FeCl_3$ (хлористим залізом). $FeCl_2$ цілком (13,891 кг) залишається в розплаві, з ним переходить $13,891 \cdot 55,85 / 126,85 = 6,116$ кг Fe.

Інше $18,353 - 6,116 = 12,237$ кг Fe представлено хлористим залізом:

$$(162,35 \cdot 12,237) / 55,85 = 35,572 \text{ кг } FeCl_3;$$

в розплаві залишається $35,572 \cdot 55,7 / 100 = 19,867$ кг, у ПГС перейде 15,705 кг хлористого заліза.

Загальна кількість $50,572 + 8,000 = 58,572$ кг $MgCl_2$ розподіляється по продуктах: у розплав переходить $58,572 \cdot 0,89 = 52,129$ кг, решта 6,443 кг $MgCl_2$ – у ПГС.

Загальна кількість (3,311 кг) CrCl_3 розподіляється по продуктах: у розплав переході $3,311 \cdot 0,85 = 2,814$ кг, у ПГС – решта 0,497 кг CrCl_3 .

Загальна кількість (22,610 кг) MnCl_2 розподіляється по продуктах: у розплав переході $22,610 \cdot 0,85 = 19,219$ кг, решта 3,391 кг MnCl_2 – у ПГС.

Загальна кількість (5,417 кг) VOCl_3 розподіляється по продуктах: у розплав переході $5,417 \cdot 0,17 = 0,921$ кг, решта 4,496 кг VOCl_3 – у ПГС.

Загальна кількість (5,684 кг) CaCl_2 розподіляється по продуктах: у розплав переході $5,684 \cdot 0,89 = 5,059$ кг, решта 0,625 кг CaCl_2 – у ПГС.

Склад відпрацьованого розплаву, кг: 138,840 KCl ; 32,040 NaCl ; 5,059 CaCl_2 ; 52,129 MgCl_2 ; 32,652 AlCl_3 ; 9,625 TiO_2 ; 0,097 MgO ; 0,623 Al_2O_3 ; 1,688 SiO_2 ; 1,423 зола коксу; 0,143 FeO ; 0,052 MnO ; 0,013 CaO ; 0,026 V_2O_5 ; 43,909 C ; 2,814 CrCl_3 ; 13,891 FeCl_2 ; 37,654 FeCl_3 ; 19,219 MnCl_2 ; 0,921 VOCl_3 ; 0,007 Cr_2O_3 . Разом 392,825 кг. Леткі та вода надлишкового коксу видаляються в ПГС: 2,880 кг CH_4 ; 0,094 кг H_2O .

За результатами розрахунків складаємо матеріальний баланс хлорування, представлений у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Матеріальний баланс хлорування

Надійшло			Отримано		
речовина	кількість		речовина	кількість	
	кг	%		кг	%
1	2	3	4	5	6
Шлак, у тому числі:	1000,000	100,000	Парогазова суміш, у т.ч:	3314,030	100,000
TiO_2	821,000	82,100	TiCl_4	1912,260	60,007
FeO	26,100	2,610	FeCl_3	16,260	0,462
MnO	26,000	2,600	MnCl_2	8,030	0,100
CaO	30,000	3,000	CaCl_2	5,810	0,018
MgO	6,200	0,620	MgCl_2	2,260	0,190
Al_2O_3	15,300	1,530	AlCl_3	20,010	1,067
SiO_2	50,600	5,060	SiCl_4	121,730	1,771
Cr_2O_3	8,000	0,800	CrCl_3	2,480	0,015
V_2O_5	16,800	1,680	VOCl_3	26,050	0,132
			CO_2	574,270	17,064
Анодний	2278,680	100,000	CO	81,200	2,434
хлоргаз, у т.ч:			O_2	11,390	0,340
Cl_2	1709,020	75,000	N_2	455,740	13,610

Продовження таблиці 2.4

1	2	3	4	5	6
O ₂	113,930	20,000	H ₂ O	27,270	0,838
N ₂	455,740	5,000	зола	0,160	0,015
			C	21,400	0,674
Пековий кокс, у тому числі:	215,060	100,000	CH ₄	3,480	0,125
			FeO	0,144	0,005
C	200,000	93,000	MnO	0,143	0,002
CH ₄	13,120	6,100	CaO	0,165	0,001
зола	1,500	0,700	MgO	0,034	0,003
H ₂ O	0,430	0,200	Al ₂ O ₃	0,084	0,022
			SiO ₂	0,278	0,061
Відпрацьований	150,000	100,000	Cr ₂ O ₃	0,044	0,001
розплав, у т.ч.:			V ₂ O ₅	0,092	0,001
KCl	117,000	78,000	NaCl	2,970	0,116
NaCl	27,000	18,000	KCl	12,870	0,505
MgCl ₂	6,000	4,000	TiO ₂	7,389	0,232
			Відпрацьований	347,210	100,000
Нев'язка	17,500		розплав, у т.ч.:		
			TiO ₂	9,031	2,450
			KCl	104,130	35,344
			NaCl	24,030	8,156
			MgCl ₂	20,510	13,270
			CaCl ₂	47,020	1,288
			FeO	0,117	0,036
			AlCl ₃	18,040	8,312
			FeCl ₂	11,400	3,536
			FeCl ₃	29,190	9,585
			Al ₂ O ₃	0,069	0,159
			MnCl ₂	43,480	4,893
			SiO ₂	0,228	0,430
			VOCl ₃	5,340	0,235
			CrCl ₃	2,814	0,716
			зола коксу	1,110	0,362
			C	33,140	11,178
			MnO	0,117	0,013
			CaO	0,135	0,003
			MgO	0,028	0,025
			Cr ₂ O ₃	0,007	0,002
			V ₂ O ₅	0,036	0,007
Разом	3661,240	–	Разом	3661,240	–

ПГС, що утворюється, надходить на конденсацію. Кількість чистого тетрахлориду титану в технічному складає 98 %, отже, враховуючи видобування 92 % титану [11] в технічний тетрахлорид титану (ТТТ), утворюється

$$(1912,260 \cdot 0,92) \cdot 100 : 98 = 1795,183 \text{ кг ТТТ.}$$

В технічному тетрахлориді титану також містяться, %: 1,87 SiCl_4 ; 0,010 FeCl_3 ; 0,005 MgCl_2 ; 0,015 AlCl_3 ; 0,10 VOCl_3 . Матеріальний баланс операції конденсації надано в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 – Матеріальний баланс конденсації

Надійшло			Отримано		
речовина	кількість		речовина	кількість	
	кг	%		кг	%
1	2	3	4	5	6
Парогазова суміш, у т.ч:	3314,030	100,000	Технічний тетрахлорид титану, в т.ч.:		
TiCl_4	1912,260	60,007	TiCl_4	1795,183	100,000
FeCl_3	16,260	0,462	FeCl_3	1759,279	98,000
MnCl_2	8,030	0,100	FeCl_3	0,179	0,010
CaCl_2	5,810	0,018	MgCl_2	0,090	0,005
MgCl_2	2,260	0,190	AlCl_3	0,269	0,015
AlCl_3	20,010	1,067	SiCl_4	33,570	1,870
SiCl_4	121,730	1,771	VOCl_3	1,795	0,100
CrCl_3	2,480	0,015	Парогазова суміш, у т.ч:	1518,847	100,000
VOCl_3	26,050	0,132	TiCl_4	163,043	10,994
CO_2	574,270	17,064	FeCl_3	15,513	1,046
CO	81,200	2,434	MnCl_2	3,391	0,229
O_2	11,390	0,340	CaCl_2	0,625	0,042
N_2	455,740	13,610	MgCl_2	6,347	0,428
H_2O	27,270	0,838	AlCl_3	35,948	2,424
зола	0,160	0,015	SiCl_4	24,367	1,643
C	21,400	0,674	CrCl_3	0,497	0,033
CH_4	3,480	0,125	VOCl_3	2,583	0,174
FeO	0,144	0,005	TiOCl_2	4,152	0,280
MnO	0,143	0,002	HCl	2,247	0,152
CaO	0,165	0,001	CO_2	579,538	39,077
MgO	0,034	0,003	CO	82,680	5,575
Al_2O_3	0,084	0,022	O_2	11,556	0,779
SiO_2	0,278	0,061	N_2	462,232	31,167
Cr_2O_3	0,044	0,001			

Продовження табл. 2.5

1	2	3	4	5	6
V ₂ O ₅	0,092	0,001	H ₂ O	28,452	1,919
NaCl	2,970	0,116	зола	0,517	0,035
KCl	12,870	0,505	C	22,883	1,543
TiO ₂	7,389	0,232	CH ₄	4,256	0,287
			FeO	0,175	0,012
			MnO	0,063	0,004
			CaO	0,016	0,001
			MgO	0,119	0,008
			Al ₂ O ₃	0,762	0,051
			SiO ₂	2,062	0,139
			Cr ₂ O ₃	0,009	0,001
			V ₂ O ₅	0,032	0,002
			NaCl	3,960	0,267
			KCl	17,160	1,157
			TiO ₂	7,875	0,531
Разом	3314,030	–	Разом	3314,030	–

2.3 Зведений матеріальний баланс виробництва технічного тетрахлориду титану

За даними, наведеними у табл. 2.4 та табл. 2.5, складаємо зведений матеріальний баланс одержання технічного тетрахлориду титану. Результати розрахунків на 1 т шлаку надано в табл.2.6 та табл.2.7.

Таблиця 2.6 – Зведений матеріальний баланс одержання ТТТ

Надійшло		Отримано	
Речовина	Кількість	Речовина	Кількість
	на 1 т шлаку, кг		на 1 т шлаку, кг
Титановий шлак	1000,000	Технічний тетра-хлорид титану	1795,183
Анодний хлоргаз	2278,680		
Пековий кокс	215,060	Парогазова суміш	1518,847
Відпрацьований розплав	150,000	Відпрацьований розплав	347,210
Нев'язка	17,500		
Разом	3661,240	Разом	3661,240

Таблиця 2.7 – Зведений матеріальний баланс виробництва технічного тетрахлориду титану

Надійшло			Отримано		
Речовина	Кількість		Речовина	Кількість	
	кг	%		кг	%
Титановий шлак,	1000,000	100,000	Технічний тетра-		
в тому числі:			хлорид титану,	1795,183	100,000
TiO ₂	821,000	82,100	в тому числі:		
SiO ₂	50,600	5,060	TiCl ₄	1759,279	98,00
V ₂ O ₅	16,800	1,680	SiCl ₄	33,570	1,870
FeO	26,100	2,610	VOCl ₃	1,795	0,100
Al ₂ O ₃	15,300	1,530	FeCl ₃	0,179	0,010
MgO	6,200	0,620	AlCl ₃	0,269	0,015
MnO	26,000	2,600	MgCl ₂	0,090	0,005
CaO	30,000	3,000	Парогазова		
Cr ₂ O ₃	8,000	0,800	суміш, в тому	1518,847	–
Анодний хлоргаз	2278,680	–	числі:		
Пековий кокс	215,060	–	TiCl ₄	163,043	10,994
Відпрацьований			SiCl ₄	24,367	1,643
розплав	150,000	–	VOCl ₃	2,583	0,174
Нев'язка	17,500	–	FeCl ₃	15,513	1,046
			AlCl ₃	35,948	2,424
			MgCl ₂	6,347	0,428
			інші	1235,259	83,291
			Відпрацьований		
			розплав	347,210	–
Разом	3661,240	–	Разом	3661,240	–

Витрати сировини, матеріалів на 1 т шлаку, що хлорується, знаходимо з табл. 2.6.

Витрату сировини (матеріалу) на 1 т ТТТ m_1 (т) визначаємо відповідно за формулою:

$$m_1 = (m_2 \cdot m_3) / m_4, \quad (2.26)$$

де m_2 – кількість сировини (матеріалу) витрачених на 1 т шлаку (табл. 2.6), т;

m_3 – кількість тетрахлориду титану, 1 т;

m_4 – кількість тетрахлориду титану, що утвориться з 1 т шлаку (табл. 2.6), т.

Витрата шлаку на 1 т тетрахлориду титану за формулою (2.26) складає:

$$m_{\text{шл}} = (1 \cdot 1) / 1,795183 = 0,5570 \text{ т.}$$

Результати розрахунків надано в таблиці 2.8.

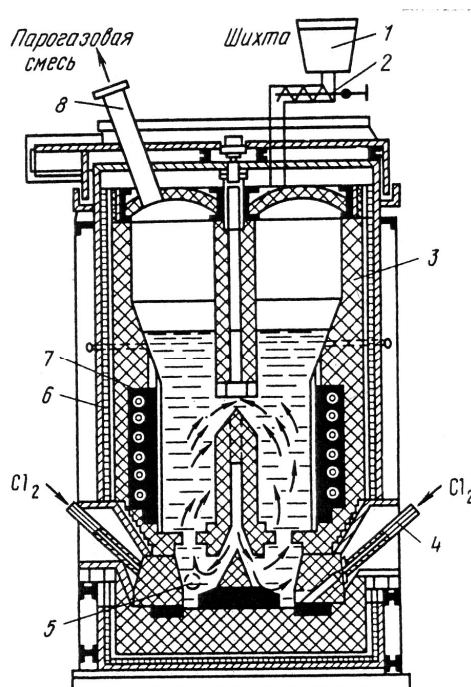
Таблиця 2.8 – Витрати сировини, матеріалів на 1 т шлаку, що хлорується, та 1 т отриманого ТТТ

Витрата на 1 т шлаку		Витрата на 1 т тетрахлориду титану	
Найменування	Кількість, т	Найменування	Кількість, т
Анодний хлоргаз	2,278680	Шлак	0,557046
Пековий кокс	0,215060	Анодний хлоргаз	1,269330
Відпрацьований розплав	0,150000	Пековий кокс	0,119798
		Відпрацьований розплав	0,083556

3 РОЗРАХУНОК ТЕПЛООВОГО БАЛАНСУ СОЛЬОВОГО ХЛОРАТОРА

3.1 Будова і принцип дії сольового хлоратора

В сольовому хлораторі, який є однокамерним апаратом безперервної дії, відбувається хлорування титанвмісної шихти. Робочим середовищем сольової ванни є розплавлений безводний карналіт, електроліт відпрацьованих магнієвих електролізерів або хлорид натрію. Через бічні фурми хлоратора (рис. 3.1), що розташовані в нижній його частині і сполучені з вузлом підведення хлору, в розплав подається суміш анодного і випаруваного хлору [4,7].



1 – бункер з шихтою; 2 – живильник; 3 – шамотна футеровка; 4 – фурми для вдування хлор-газу; 5 – лійка для зливу відпрацьованого розплаву; 6 – корпус; 7 – графітові електроди; 8 – газохід

Рисунок 3.1 – Сольовий хлоратор [6]

На поверхню розплаву шнековим живильником з витратного бункера безперервно завантажується титанвмісна шихта, що складається з титанового шлаку, вуглецевого відновника (пековий кокс, пеко-коксівий дріб'язок або коксовий дріб'язок) і солеутворюючі компоненти (відпрацьований електроліт

магнієвих електролізерів або хлорид натрію). Відпрацьоване повітря з бункерів скидається в атмосферу після очищення в аспіраційній системі. Пил, що осів в циклоні і рукавних фільтрах, повертається у видатковий бункер шнеком.

Хімічний склад робочого розплаву коректують шляхом довантаження в хлоратор вуглецевого відновника через коригувальний бункер і через отвір у склепінні хлоратора – розплаву безводного карналіта або відпрацьованого електроліту магнієвих електролізерів.

Для підтримки температурного режиму на склепінні сольового хлоратора встановлено дві форсунки повернення пульпи в хлоратор (форсунки насосів повернення пульпи).

З хлоратора виводяться два продукти – парогазова суміш (ПГС) продуктів хлорування і відпрацьований розплав. ПГС надходить далі в системи очищення ПГС і конденсації ТТТ. Відпрацьований розплав виводиться з хлоратора періодично і частково (маса виведеного відпрацьованого розплаву становить не більше 300 кг/т ТТТ). Відпрацьований розплав зливається через одну з верхніх льоток хлоратора в коробки, встановлені в приямку. Гази з приямку надходять на нейтралізацію. У приямку коробка з розплавом витримуються до утворення кірки на поверхні розплаву. Потім коробка електромостовим краном транспортуються на спеціальний майданчик, де витримуються протягом 2–2,5 діб до повного охолодження розплаву. Застиглий розплав на спеціальній установці, що працює за принципом перекидання, витягується з коробки в спеціальний совок, а з совка перевантажується в кузов автомобіля і вивозиться у відвал.

В сольовому хлораторі переробляється легко закипаючий дистилят (ЛКД) ректифікаційних колон ділянки ректифікації. Легко закипаючий дистилят з ділянки ректифікації надходить по лінії ЛКД на ділянку хлорування. Через регулюючу шайбу і клапан самопливом періодично або безперервно подається в підсклепінний простір хлоратора через патрубок у склепінні [4]. На поверхні розплаву ЛКД випаровується, очищається від домішок, і його пари разом з ПГС надходять в системи очищення ПГС і конденсації ТТТ.

3.2 Конструктивний розрахунок сольового хлоратора

Внутрішню довжину ванни хлоратора визначаємо за формулою [10]:

$$L = A_{\text{хл}} / (2 \cdot A_{\text{п}}), \quad (3.1)$$

де $A_{\text{хл}}$ – продуктивність хлоратора по тетрахлориду титану, т/добу;

$A_{\text{п}}$ – питома продуктивність хлоратора по тетрахлориду титану, віднесена до одиниці довжини хлорозподільника, т/(м·добу).

Розрахункову внутрішню довжину ванни L (м) при двобічному постачанні хлору та прийнятої питомої продуктивності хлоратора $A_{\text{п}}=12$ т/(м·доб) визначаємо за формулою (3.1):

$$L = 102 / (2 \cdot 12) = 4,333 \text{ м.}$$

Внутрішню довжину ванни приймаємо рівною найближчому більшому кратному розміру цеглини: $L_{\text{вн}} = 4,370$ м.

Ширину B_0 (м) одного з двох відділень хлоратора визначаємо за формулою:

$$B_0 = (B_{\text{вн}} - S) / 2, \quad (3.2)$$

де $B_{\text{вн}}$ – внутрішня ширина хлоратора, м;

S – товщина середньої стінки хлоратора, м.

З конструктивних міркувань приймаємо внутрішню ширину хлоратора $B_{\text{вн}}=2,735$ м. У нижній частині середньої стінки встановлюється ізоляційна прокладка завтовшки 0,115 м, що збільшує товщину середньої стінки до 0,715 м.

Тоді ширину B_0 одного з двох відділення хлоратора в цій частині встановлюємо за формулою (3.1):

$$B_0 = (2,735 - 0,715) / 2 = 1,010 \text{ м.}$$

Робочий переріз хлоратора F_P (м²) знаходимо за формулою:

$$F_P = 2 \cdot B_0 \cdot L_{\text{вн}}. \quad (3.3)$$

Тоді робочий переріз хлоратора розраховуємо за формулою (3.3):

$$F_P = 2 \cdot 1,010 \cdot 4,370 = 8,827 \text{ м}^2.$$

Загальну висоту хлоратора H (м) визначаємо за формулами [10]:

$$H = H_B + S_C, \quad (3.4)$$

$$H_B = H_H + h, \quad (3.5)$$

де H_B – висота хлоратора від череня до склепіння, м;

H_H – висота понадрастворної частини хлоратора, м;

h – глибина ванни хлоратора, м

S_C – товщина склепіння, м.

Приймаючи за даними практики висоту понадрастворної частини хлоратора $H_H=2,000$ м, глибину $h=3,000$ м та товщина склепіння $S_C=1,500$ м, знаходимо загальну висоту хлоратора за формулами (2.30) і (2.31):

$$H_B = 2,000 + 3,000 = 5,000 \text{ м},$$

$$H = 5,000 + 1,500 = 6,500 \text{ м}.$$

Діаметри фурм d_1 (м) і хлоропровода d (м) визначаємо за формулами:

$$d_1 = \sqrt{4 \cdot f_1 / \pi}, \quad (3.6)$$

$$f_1 = q_1 / w_1, \quad (3.7)$$

$$d = \sqrt{4 \cdot f / \pi}, \quad (3.8)$$

$$f = q / w, \quad (3.9)$$

де f_1, f – площі поперечних перерізів фурми та хлоропровода, м²;

q_1, q – кількості хлоргазу, що проходить крізь фурму та хлоропровід, м³/с;

w_1, w – швидкості хлоргазу в фурмі та хлоропроводі, м/с.

Об'єм хлорного газу, що подається в хлоратор, V (м³/с) та його тиск P (Па) визначаємо за формулами [11]:

$$V = m \cdot 1000 / (3600 \cdot \rho_1), \quad (3.10)$$

$$\rho_1 = (\alpha \cdot \rho_{\text{П}} + \beta \cdot \rho_{\text{Х}}) \cdot \rho / 101,3, \quad (3.11)$$

$$P = P_1 + \rho \cdot H_B, \quad (3.12)$$

де m – витрата хлорного газу на один хлоратор (табл. 2.4), т/год;

ρ_1 – щільність хлорного газу при наявному у хлораторі тиску, кг/м³;

$\rho_{\text{П}}, \rho_{\text{Х}}, \rho$ – щільності повітря, хлору та розплаву відповідно, кг/м³;

α, β – частки повітря та хлору в хлорному газі;

P_1 – тиск газів, що виходять з хлоратора, Па.

Для визначення діаметрів фурм і хлоропровода приймаємо, що газ виходить з хлоратора під тиском $P_1=101,05$ кПа; щільність розплаву $\rho=1700$ кг/м³; щільність повітря $\rho_{\text{п}}=1,293$ кг/м³; щільність хлору $\rho_{\text{х}}=3,220$ кг/м³; частки в хлорному газі повітря та хлору дорівнюють 0,3 та 0,7 відповідно; швидкості хлорного газу у хлоропроводі та фурмі – $w=6$ м/с та $w_1=9$ м/с відповідно.

Тиск хлорного газу, що подається в хлоратор, враховуючи статичний тиск розплаву при глибині ванни 3 м, розраховуємо за формулою (3.12):

$$P = 101,05 + 1700 \cdot 3 \cdot 10,1/1000 = 152,56 \text{ кПа.}$$

Щільність хлорного газу при вказаному тиску в хлораторі розраховуємо за формулою (3.11):

$$\rho_1 = (0,3 \cdot 1,293 + 0,7 \cdot 3,220) \cdot 152,56 / 101,3 = 3,979 \text{ кг/м}^3.$$

За матеріальним балансом хлорування витрата хлорного газу на один хлоратор складе:

$$m = 2,311161 \cdot 100 / (2,03039 \cdot 24) = 4,725 \text{ т/год.}$$

Об'єм хлорного газу, що подається в хлоратор, знаходимо за формулою (3.10):

$$V = 4,725 \cdot 1000 / (3600 \cdot 3,979) = 0,330 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Приймаємо, що хлорний газ подається по восьми хлоропроводам (по чотири хлоропровода з кожного боку). Об'єм хлорного газу q , що проходить через один хлоропровод:

$$q = 0,330 / 8 = 0,041 \text{ м}^3/\text{с.}$$

Площу поперечного перерізу і діаметр хлоропровода визначаємо за формулами (3.8) і (3.9):

$$f = 0,041 / 6 = 0,0068 \text{ м}^2,$$

$$d = \sqrt{4 \cdot 0,0068 / 3,14} = 0,093 \text{ м.}$$

Приймаємо діаметр хлоропровода рівним 100 мм.

Площу поперечного перерізу і діаметр фурми визначаємо за формулами (3.6) і (3.7):

$$f_1 = 0,041 / 9 = 0,0046 \text{ м}^2,$$

$$d_1 = \sqrt{4 \cdot 0,0046 / 3,14} = 0,077 \text{ м.}$$

Приймаємо діаметр хлоропровода рівним 80 мм.

3.3 Тепловий баланс сольового хлоратора

Розрахунок теплового балансу сольового хлоратор складаємо на годинну продуктивність за тетрахлоридом титану за методикою [11]. За матеріальним балансом при хлоруванні 1000 кг титанового шлаку утворюється 2038,039 кг TiCl_4 . При продуктивності хлоратора 102 т/добу TiCl_4 для переходу до годинної продуктивності вводимо коефіцієнт перерахунку 2,7.

Надходження теплоти.

Кількість фізичної теплоти матеріалів, що надходять в процес або виходять з нього, визначаємо за формулою:

$$Q = m \cdot C \cdot t, \quad (3.13)$$

де m – маса продукта, кг;

C – теплоємність продукту, кДж/(кг·К);

t – температура продукту, °С.

Середню теплоємність продукту $C_{\text{сеп}}$ (кДж/(кг·К)) знаходять за відсутності в довідниках даних про його теплоємність за виразом:

$$C_{\text{сеп}} = \sum m_i \cdot C_i / \sum m_i, \quad (3.14)$$

де m_i – маса i -ої складової, що входить до складу продукту, кг;

C_i – теплоємність i -ої складової, що входить до складу продукту, кДж/(кг·К).

Кількість фізичної теплоти матеріалів, що поступають в хлоратор, визначаємо таким чином. Приймаємо, що на хлорування надходять матеріали з температурою 20 °С. Теплоємність матеріалів, що надходять, за даними [10,11] складає, кДж/ (кг·К): 0,940 для шлаку; 0,835 для пекового коксу; 0,795 для відпрацьованого електроліту; 0,556 для хлорного газу.

Кількість фізичної теплоти шлаку $Q_{\text{шл}}$, коксу $Q_{\text{пк}}$, електроліту $Q_{\text{ел}}$, хлорного газу $Q_{\text{хг}}$, що надходять в процес, визначаємо відповідно за формулою (3.13):

$$Q_{\text{шл}} = 1000,000 \cdot 2,7 \cdot 0,940 \cdot 20 = 50760 \text{ кДж/год},$$

$$Q_{\text{пк}} = 277,146 \cdot 2,7 \cdot 0,835 \cdot 20 = 12947 \text{ кДж/год},$$

$$Q_{\text{ел}} = 200,000 \cdot 2,7 \cdot 0,795 \cdot 20 = 8586 \text{ кДж/год},$$

$$Q_{\text{хг}} = 2311,161 \cdot 2,7 \cdot 0,556 \cdot 20 = 69390 \text{ кДж/год}.$$

Разом фізична теплота матеріалів, що надходять в процес, складає

$$Q_{\text{ф1}} = 50760 + 12947 + 8586 + 69390 = 135256 \text{ кДж/год}.$$

Кількість теплоти екзотермічних реакції оцінюємо таким чином. При хлоруванні титанового шлаку протікають екзотермічні реакції (2.2) – (2.23). Дані про теплові ефекти цих реакцій за температури хлорування відсутні.

За відсутності в довідниках даних про теплові ефекти реакцій за температури процесу Q_T (Дж), їх визначають за рівнянням [11]:

$$Q_T = Q_{298} + \alpha \cdot (T - 298) + \beta \cdot (T^2 - 298^2) + \gamma \cdot (T^3 - 298^3), \quad (3.15)$$

де α , β , γ – постійні коефіцієнти в рівняннях температурної залежності істинної молекулярної теплоємності для кожного з компонентів [10,11]:

$$\alpha = \Sigma(n \cdot a), \quad (3.16)$$

$$\beta = 0,50 \cdot \Sigma(n \cdot b), \quad (3.17)$$

$$\gamma = 0,33 \cdot \Sigma(n \cdot c), \quad (3.18)$$

n – кількості молей кожного компонента що беруть участь в реакції

T – абсолютна температура процесу, К;

Q_{298} – тепловий ефект реакції за температури 298 К, кДж:

$$Q_{298} = \Sigma \Delta H_{298, \text{кін}}^0 - \Sigma \Delta H_{298, \text{поч}}^0, \quad (3.19)$$

$\Sigma \Delta H_{298, \text{кін}}^0$, $\Sigma \Delta H_{298, \text{поч}}^0$ – ентальпія утворення кінцевих і початкових сполук реакції за стандартних умов, кДж/моль.

Виділяння теплоти за годину $Q_{T, \text{год}}$ (кДж/год) в результаті протікання і-ої реакції визначаємо за формулою:

$$Q_{T, \text{год}} = \Sigma(m_i / M_i) \cdot Q_T \cdot \tau, \quad (3.20)$$

де m_i – кількість початкової сполуки, що вступає у реакцію, кг;

M_i – молекулярна маса сполуки, кг;

τ – час переробки початкової сполуки, год.

За формулами (3.15) та (3.16) визначимо тепловий ефект i -ої реакції $Q_{1023,i}$ (кДж) за температури відновлення $750\text{ }^\circ\text{C}$ з урахуванням агрегатного стану сполук, що беруть участь в реакції. Потім за формулою (3.20) знайдемо кількість теплоти, що виділяється i -ою реакцією за годину $Q_{i,\text{год}}$.

Тепловий ефект реакції (2.2) за температури процесу: $Q_{1023,1} = 218$ кДж. Теплота, що виділяється реакцією (2.2), за формулою (3.20):

$$Q_{1,\text{год}} = (218/79,9) \cdot (9/10) \cdot 857,500 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 5685257 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.3): $Q_{1023,2} = 500$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.3), за формулою (3.20):

$$Q_{2,\text{год}} = 500/(2 \cdot 71,9) \cdot (9/10) \cdot 7,871 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 66504 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.4): $Q_{1023,3} = 496$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.4), за формулою (3.20):

$$Q_{3,\text{год}} = 496/(2 \cdot 71,9) \cdot (9/10) \cdot 23,611 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 197899 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.5): $Q_{1023,4} = 432$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.5), за формулою (3.20):

$$Q_{4,\text{год}} = 432/(2 \cdot 71,0) \cdot (9/10) \cdot 11,385 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 84166 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.6): $Q_{1023,5} = 670$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.6), за формулою (3.20):

$$Q_{5,\text{год}} = 670/(2 \cdot 56,0) \cdot (9/10) \cdot 2,871 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 41735 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.7): $Q_{1023,6} = 400$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.7), за формулою (3.20):

$$Q_{6,\text{год}} = 400/(2 \cdot 40,3) \cdot (9/10) \cdot 21,384 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 257881 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.8): $Q_{1023,7} = 250$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.8), за формулою (3.20):

$$Q_{7,\text{год}} = 250/(2 \cdot 102,0) \cdot (9/10) \cdot 26,315 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 78364 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.9): $Q_{1023,8} = 138$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.9), за формулою (3.20):

$$Q_{8,\text{год}} = 138/60,1 \cdot (9/10) \cdot 21,250 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 118569 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.10): $Q_{1023,9}=500$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.10), за формулою (3.20):

$$Q_{9,\text{год}} = 500/(2 \cdot 152,0) \cdot (9/10) \cdot 1,584 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 6331 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.11): $Q_{1023,10}=300$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.11), за формулою (2.46):

$$Q_{10,\text{год}} = 300/(2 \cdot 182,0) \cdot (9/10) \cdot 2,842 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 5692 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.12) за формулами (3.15) та (3.19) складає $Q_{1023,11}=100$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.12), за формулою (3.20):

$$Q_{11,\text{год}} = 100/79,9 \cdot (1/10) \cdot 857,500 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 289768 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.13): $Q_{1023,12}=75$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.13), за формулою (3.20):

$$Q_{12,\text{год}} = 75/60,1 \cdot (1/10) \cdot 21,250 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 7160 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.14): $Q_{1023,13}=40,6$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.14), за формулою (3.20):

$$Q_{13,\text{год}} = 40,6/102,0 \cdot (1/10) \cdot 26,315 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 2828 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.15): $Q_{1023,14}=219,8$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.15), за формулою (3.20):

$$Q_{14,\text{год}} = 219,8/71,0 \cdot (1/10) \cdot 11,385 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 9516 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.16): $Q_{1023,15}=182$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.16), за формулою (3.20):

$$Q_{15,\text{год}} = 182/40,3 \cdot (1/10) \cdot 21,384 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 26075 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.17): $Q_{1023,16}=300$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.17), за формулою (3.20):

$$Q_{16,\text{год}} = 300/56,0 \cdot (1/10) \cdot 2,871 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 4153 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.18): $Q_{1023,17}=25$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.18), за формулою (3.20):

$$Q_{17, \text{год}} = 25/182,0 \cdot (1/10) \cdot 2,842 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 105 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.19): $Q_{1023, 18} = 200$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.19), за формулою (3.20):

$$Q_{18, \text{год}} = 200/71,9 \cdot (1/10) \cdot 7,871 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 5911 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.20): $Q_{1023, 19} = 300$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.4), за формулою (3.20):

$$Q_{19, \text{год}} = 300/(2 \cdot 71,9) \cdot (1/10) \cdot 23,611 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 13300 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.21): $Q_{1023, 20} = 219,8$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.21), за формулою (3.20):

$$Q_{20, \text{год}} = 219,8/152,0 \cdot (1/10) \cdot 1,584 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 618 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.22): $Q_{1023, 21} = 7$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.22), за формулою (3.20):

$$Q_{21, \text{год}} = 7/44,0 \cdot 64,963 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 27905 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.23): $Q_{1023, 22} = 7506$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.23), за формулою (3.20):

$$Q_{22, \text{год}} = 750/16,0 \cdot 16,906 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 2139666 \text{ кДж/год.}$$

Тепловий ефект реакції (2.23): $Q_{1023, 23} = 396$ кДж. Теплота, що виділяється по реакції (2.23), за формулою (3.20):

$$Q_{23, \text{год}} = 396/12,0 \cdot 17,717 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 1578585 \text{ кДж/год.}$$

Всього теплота екзотермічних реакцій (2.2) – (2.23):

$$\begin{aligned} Q_{\text{екз}} = & 5685257 + 66504 + 197899 + 84166 + 41735 + 257881 + 78364 + 118569 + \\ & + 6331 + 5692 + 289768 + 7160 + 2828 + 9516 + 26075 + 4153 + 105 + 5911 + \\ & + 13300 + 618 + 27905 + 2139666 + 1578585 = 9323176 \text{ кДж/год.} \end{aligned}$$

Загальне надходження теплоти:

$$Q_{\text{надх}} = Q_{\text{Ф1}} + Q_{\text{екз}} \cdot \quad (3.21)$$

Після підстановки величин в формулу (3.21) загальне надходження теплоти

$$Q_{\text{надх}} = 135256 + 9323176 = 9458432 \text{ кДж/год.}$$

Витрачання теплоти.

Кількість фізичної теплоти матеріалів, що виходять з хлоратора, визначаємо за формулою (3.13). Приймаємо, що температура відпрацьованого розплаву дорівнює 750 °С, теплоємність розплаву – 0,947 кДж/(кг·К). Тоді теплоту $Q_{\text{вин}}$, що виноситься відпрацьованим розплавом, розраховуємо за формулою (3.13):

$$Q_{\text{вин}} = 392,825 \cdot 2,7 \cdot 0,947 \cdot 750 = 753311 \text{ кДж/год.}$$

Приймаємо, що з хлоратора виходить парогазова суміш з температурою 750 °С. Теплоємність основних складових ПГС за вказаної температури, що виходять, за даними [10,12] складає, кДж/ (кг·К): 103,00 TiCl_4 ; 38,80 CO_2 ; 22,10 N_2 ; 83,00 AlCl_3 ; 89,70 FeCl_3 ; 21,50 HCl ; 102,00 SiCl_4 .

Середню теплоємність паро-газової суміші обчислюємо за формулою (3.14):

$$C_{\text{сер}} = (103,00/189,5) \cdot 0,60007 + (38,80/44,0) \cdot 0,17064 + \\ + (22,10/28,0) \cdot 0,13610 + (83,00/133,35) \cdot 0,01067 + (89,70/162,2) \cdot 0,00462 + \\ + (21,50/36,5) \cdot 0,00066 + (102,00/170,1) \cdot 0,01771 = 0,605 \text{ кДж/(кг·К).}$$

Тоді кількість теплоти, що виноситься ПГС, розраховуємо за формулою (3.13):

$$Q_{\text{ПГС}} = 3396,321 \cdot 2,7 \cdot 0,605 \cdot 750 = 4125044 \text{ кДж/год.}$$

Разом втрачається фізичної теплоти матеріалів, що виходять з хлоратора:

$$Q_{\text{Ф2}} = Q_{\text{вин}} + Q_{\text{ПГС}} \quad (3.22)$$

Тоді за формулою (3.22) втрати фізичної теплоти матеріалів:

$$Q_{\text{Ф2}} = 753311 + 4125044 = 4878355 \text{ кДж/год.}$$

Кількість теплоти ендотермічної реакції (2.24) визначаємо наступним чином. Тепловий ефект цієї реакції за температури хлорування відсутній. За формулами (3.15) та (3.19) визначаємо тепловий ефект реакції за температури хлорування 750 °С з урахуванням агрегатного стану сполук, що беруть участь в реакції. Тепловий ефект реакції (2.24) складає $Q_{1023,24} = -537$ кДж. Потім за формулою (3.20) розраховуємо кількість теплоти $Q_{24, \text{год}}$, що поглинається по реакції (2.24) за годину:

$$Q_{24, \text{год}} = 537/189,5 \cdot 5,845 \cdot 2,7 \cdot 1000 = 447212 \text{ кДж/год.}$$

Втрати теплоти в зовнішнє середовище оцінюємо таким чином. Приймаємо структуру футеровки хлоратора. Розглядаємо черинь і бічні стінки, що знаходяться в зоні розплаву. Товщина шамотної цеглини ванни хлоратора S_1 і його бічних стінок S'_1 в надрозплавній зоні складе 750 мм і 295 мм відповідно. Товщина засипки шамотної крихти S_2 і S'_2 та товщина діабазової плитки S_3 і S'_3 в обох випадках складуть 30 мм і 50 мм відповідно. Коефіцієнт теплопровідності матеріалів футеровки за даними [10,12] складає, Вт/(м·К): 0,955 для шамота; 0,465 для шамотної крихти; 1,163 для діабазової плитки. Приймаємо температуру внутрішньої стінки і череня хлоратора близько 750 °С.

Визначаємо питомі втрати теплоти q через ванну і надрозплавні бічні стінки хлоратора. Для цього встановлюємо тепловий опір ванни і стінки хлоратора:

– ванна хлоратора:

$$\Sigma S/\lambda = 0,750/0,955 + 0,030/0,465 + 0,050/1,163 = 0,893 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт};$$

– стінка хлоратора над розплавом:

$$\Sigma S_1/\lambda' = 0,295/0,955 + 0,030/0,465 + 0,050/1,163 = 0,416 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}.$$

Для знайдених величин $\Sigma S/\lambda$ і $\Sigma S_1/\lambda'$ за даними [10] знаходимо температуру зовнішньою поверхні t_n хлоратора і питомі втрати теплоти q : в ванні хлоратора $t_n=80$ °С і $q=1163$ Вт/м²; в стінках хлоратора над розплавом $t_n'=120$ °С і $q'=2100$ Вт/м².

Поверхню ванни F_B хлоратора та бічних стінок надрасплавної зони F_C знаходять за формулами:

$$F_B = F_P + 2 \cdot L_{\text{вн}} \cdot h + 2 \cdot B_{\text{вн}} \cdot h, \quad (3.23)$$

$$F_C = 2 \cdot L_C \cdot H_H + 2 \cdot B_C \cdot H_H. \quad (3.24)$$

Звідки за формулами (3.23) і (3.24) отримаємо

$$F_B = 8,827 + 2 \cdot 4,370 \cdot 3,000 + 2 \cdot 2,735 \cdot 3,000 = 51,4 \text{ м}^2,$$

$$F_C = 2 \cdot 5,280 \cdot 2,000 + 2 \cdot 3,645 \cdot 2,000 = 35,7 \text{ м}^2.$$

Втрати теплоти через стінки печі Q (Вт) визначаємо за формулою:

$$Q = q \cdot F, \quad (3.25)$$

де q – питомі втрати теплоти через стінку хлоратора, Вт/м²;

F – поверхня стінки, m^2 .

Втрати теплоти через ванну хлоратора Q_B та через стінку над розплавом Q_C визначаємо відповідно за формулою (3.25):

$$Q_B = 1163 \cdot 51,457 = 59778 \text{ Вт},$$

$$Q_C = 2100 \cdot 35,7 = 74970 \text{ Вт}.$$

Загальна втрата теплоти у зовнішнє середовище $Q_{\text{зовн}}$ складається із втрат теплоти через ванну хлоратора та через стінку над розплавом:

$$Q_{\text{зовн}} = 59778 + 74970 = 134748 \text{ Вт}$$

або
$$Q_{\text{зовн}} = 134748 \cdot 3600 / 1000 = 4465326 \text{ кДж/год.}$$

Невраховані втрати приймаємо рівними 2 % від загального надходження теплоти, що складає:

$$Q_H = 9458432 \cdot 0,02 = 189169 \text{ кДж/год.}$$

Тоді загальна витрата теплоти $Q_{\text{витр}}$ визначаємо за формулою:

$$Q_{\text{витр}} = Q_{\Phi 2} + Q_{24, \text{год}} + Q_{\text{зовн}} + Q_H. \quad (3.26)$$

Після підстановки величин в формулу (3.26) загальні втрати теплоти

$$Q_{\text{витр}} = 4465326 + 438871 + 494676 + 189169 = 5588042 \text{ кДж/год.}$$

Надлишкову теплоту, яку потрібно відвести, охолоджуючи хлоратор, обчислюємо як різницю між надходженням теплоти та її витрачанням:

$$Q_{\text{надл}} = Q_{\text{надх}} - Q_{\text{витр}}. \quad (3.27)$$

Визначаємо надлишкову теплоту, яку потрібно відвести, охолоджуючи хлоратор, за формулою (3.27):

$$Q_{\text{надл}} = 9458432 - 5588042 = 3870390 \text{ кДж/год.}$$

У табл. 3.1 приведено тепловий баланс хлоратора за 1 годину.

Таблиця 3.1 – Тепловий баланс сольового хлоратора

Надійшло			Отримано		
Стаття	Кількість		Стаття	Кількість	
	кДж/год	%		кДж/год	%
Фізична теплота матеріалів, що надходять	135256	1,43	Фізична теплота матеріалів, що уходять	4465326	47,82
Теплота екзотермічних реакцій	9323176	98,57	Теплота ендотермічних реакцій	438871	4,64
			Теплота, що втрачається у зовнішнє середовище	494676	5,23
			Теплота, яка відводиться при охолодженні	3870390	40,31
			Невраховані втрати	189169	2,00
Разом	9458432	100,00	Разом	9458432	100,00

Кількість штанг n для відведення надлишкової теплоти хлоратора визначаємо за формулою [10]:

$$n = Q_{\text{надл}} / Q_{\text{шт}}, \quad (3.28)$$

де $Q_{\text{надл}}$ – надлишкова теплота, яку потрібно відвести, охолоджуючи хлоратор, кДж/год;

$Q_{\text{шт}}$ – теплота, що відводиться штангою, кДж/год.

Приймаємо, що відведення теплоти штангою складає 210 000 кДж/год. Тоді потрібну кількість штанг визначаємо за формулою (3.28):

$$n = 3870390 / 210000 = 18,4.$$

Звідки приймаємо 19 штанги.

4 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

4.1 Апаратурно-технологічна схема виробництва технічного тетрахлориду титану

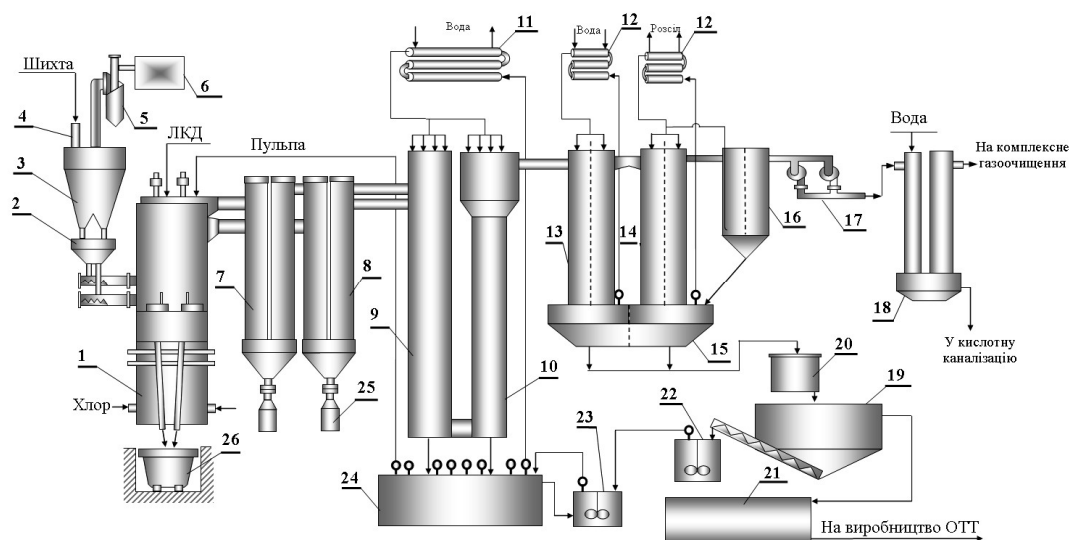
Технологічна схема виробництва технічного тетрахлориду титану (ТТТ) включає наступні основні процеси (рис. 4.1): а) транспортування сухої титанвмісної шихти з ділянки підготовки шихти в приймальні бункери ділянки хлорування; б) хлорування титанвмісної шихти в хлораторі з отриманням парогазової суміші (ПГС), що містить ТТТ; в) поділ хлоридів ПГС в апаратах системи конденсації з вловлюванням ТТТ титану в зрошувальних конденсаторах; г) відстоювання ТТТ в відстійнику; д) очищення технологічних газів в газоочисних апаратах; є) сушіння, розігрівання та пуск хлоруючої установки.

Основним технологічним обладнанням для виробництва ТТТ є сольовий хлоратор (СХ), вузол приймання і завантаження шихти з системою аспірації, апарати системи конденсації: пилова камера (ПК), зрошувальний скруббер (ЗС), зрошувальні конденсатори (ЗК), вузол відстоювання ТТТ, бакова апаратура.

Для виробництва ТТТ застосовується установка хлорування з поверненням пульпи в хлоратор, що включає наступні апарати: сольовий хлоратор (СХ) з вузлом приймання і завантаження шихти та аспіраційною системою; дві пилові камери (ПК); два зрошувальних скруббера (ЗС); танк ТТТ (під ЗС) для циркуляційної пульпи з шістьма насосами зрошення і двома насосами повернення пульпи в хлоратор; бак для аварійного скидання циркуляційної пульпи з вузла зрошення ЗС; два послідовно працюючих зрошувальних конденсатори (ЗК); танк ТТТ (під ЗК) для циркуляційного ТТТ; два спарених баки для збирання готового ТТТ і його перекачування на подальшу переробку у відстійники; пастка крапель ТТТ; два хвостових вентилятори з системою газоходів і заслінок; два комплекти теплообмінників (холодильників) вузла зрошення ЗС (6 секцій) і вузла зрошення ЗК (8 секцій – 4 секції контуру ЗК-1 охолоджуються водою, 4 секції контуру ЗК-2 охолоджуються розсолон).

Технологічні гази після хвостових вентиляторів надходять у загальний для всіх хлоруючих установок газохід і далі спрямовуються на нейтралізацію в санітарні скрубери (СС), встановлені за межами цеху перед комплексною системою газоочищення.

Послідовність розташування апаратів установки хлорування представлено на рис. 4.1.



- 1 – сольовий хлоратор; 2 – витратний бункер; 3 – приймальний бункер;
 4 – осаджувач; 5 – циклон; 6 – рукавний фільтр; 7, 8 – пилові камери;
 9, 10 – зрошувальні скрубери; 11, 12 – холодильники роз'ємні;
 13, 14 – зрошувальні конденсатори; 15 – танк ТТТ; 16 – пастка;
 17 – хвостовий вентилятор; 18 – санітарний скрубер; 19 – відстійник;
 20 – бак-збірник; 21 – танк; 22 – бак для пульпи; 23 – аварійний бак;
 24 – танк ТТТ; 25 – кубель роз'ємний; 26 – короб

Рисунок 4.1 – Апаратурно-технологічна схема виробництва технічного тетрахлориду титану

Процес хлорування титановмісних шлаків здійснюється в розплавах хлоридних солей при температурі розплаву від 700 °С до 800 °С. При пуску нового хлоратора розплав розігрівається від пічного трансформатора через

водоохолоджувані електроди, надалі температура розплаву підтримується за рахунок теплоти екзотермічних реакцій і повернення пульпи в хлоратор.

При зниженні продуктивності хлоратора до 60–80 т/добу за ТТТ, і при необхідності, підключається пічний трансформатор.

Титанвмісна шихта і хлор вступають у взаємодію з реакцій (1.2) – (1.5). Кисень, що знаходиться у хлор-газі, вступає у взаємодію з вуглецем по реакціях (1.7), (1.8). У розплаві при температурі від 700 °С до 800 °С процес переважно йде до утворення CO_2 по реакціях (1.2), (1.4), (1.5), (1.7).

У процесі хлорування титанового шлаку утворюються пароподібні хлориди основного металу і домішок у вигляді парогазової суміші (ПГС) і з температурою від 400 °С до 600 °С надходять в пилову камеру. Частина більш тугоплавких хлоридів залишається в розплаві і періодично виводяться з хлоратора. З відпрацьованим розплавом виводяться також титановий шлак, що не прореагував, вуглець і накопичений в розплаві оксид силіцію.

У пиловій камері відбувається часткове очищення ПГС від легкоплавких хлоридів заліза, алюмінію і пилу, що виведено з хлоратора. Розплавлені хлориди осідають на стінки пилової камери і стікають в кубель, який у міру накопичення замінюють порожнім. Парогазова суміш після очищення в пиловій камері надходить на доочищення в зрошувальні скрубери. У зрошувальних скруберах організовано два контури циркуляції пульпи.

Перший контур – гаряча пульпа тетрахлориду титану з танка ТТТ (під ЗС) зануреними насосами (6 насосів ТХИ 90/49) подається через водоохолоджувані холодильники на форсунки зрошувальних скруберів і після контакту з ПГС повертається в танк ТТТ (під ЗС). Надлишкова теплота від пульпи в холодильниках передається воді. У шахтах зрошувального скрубера йде часткова конденсація ТТТ (пульпа для другого контуру циркуляції) спільно з легкокиплячими домішками, які в пульпі знаходяться у вигляді твердих суспензій.

Другий контур – пульпа тетрахлориду титану з танка ТТТ (під ЗС) насосами повернення пульпи повертається в хлоратор. У хлораторі тверді суспензії пульпи залишаються в розплаві, а від розплаву на пульпу передається надлишкова

теплота екзотермічних реакцій. Повернення пульпи в хлоратор передбачений двома насосами. Перший насос призначений для підтримки температури розплаву в межах від 700 °С до 800 °С і повернення пульпи через форсунку, встановленого в центрі склепіння хлоратора. Тетрахлорид титану пульпи, повернутої на дзеркало розплаву, випаровується і нагрівається до робочої температури розплаву, віднімаючи від розплаву надлишкову теплоту екзотермічних реакцій. Другий насос призначений для підтримки температури ПГС під склепінням хлоратора і в першій шахті ПК в межах від 400 °С до 600 °С і повернення пульпи через форсунку, встановлену через склепіння хлоратора поруч з газоходом СХ-ПК. При цьому пульпа випаровується, пари пульпи нагріваються до температури 400–600 °С і, спільно з парами тетрахлориду титану від циркуляційної пульпи від дзеркала розплаву і з продуктами реакції від сировини, у вигляді ПГС надходять в пилову камеру, а потім в зрошувальний скруббер.

Зрошувальні скрубери призначені для охолодження ПГС, конденсації тетрахлориду титану, поверненого в хлоратор спільно з легко киплячими домішками, і передачі надлишкової теплоти від ПГС воді.

Організаційно вузол зрошувальних скруберів поділяють на два контури управління. Перший контур: прямоточний ЗС; 4 насоса ТХИ 49/90; 4 секції водоохлоджувального холодильника; клапан регулювання витрати води на холодильники. Перший контур призначений для зниження температури ПГС до 100–110 °С і часткової конденсації пульпи. Другий контур: протитечійний ЗС; 2 насоси ТХИ 49/90; 2 водоохолоджені секції холодильника; клапан регулювання витрати води на холодильники. У другому контурі відбувається зниження температури ПГС (після ЗС) до точки роси.

Тетрахлорид титану, отриманий від хлорування титановмісної шихти, в контурі зрошувального скрубера не конденсується, а весь надходить на тотальну конденсацію в контури зрошувальних конденсаторів.

При підтримці температури ПГС після ЗС вищою за **точку роси, частина**

тетрахлориду титану пульпи конденсується в контурах зрошувальних конденсаторів, відбувається зниження рівня пульпи в танку ТТТ (під ЗС). Даний режим називають як «випарювання пульпи».

Тетрахлорид титану, що утворився від взаємодії в хлораторі титановмісної сировини з хлором, після очищення в зрошувальному скрубєрі у вигляді пари надходить на тотальну конденсацію в зрошувальні конденсатори.

Після конденсації ТТТ газу, що відходять, надходять у вологовідокремлювачі, а потім хвостовими вентиляторами по системі цехових газоходів направляються в санітарний скрубєр. У санітарному скрубєрі відбувається часткове очищення кислих газів водою. Після санітарного скрубєра газу, що відходять, направляються для нейтралізації на комплексне газоочищення.

4.2 Технологія та обладнання для виробництва технічного тетрахлориду титану

4.2.1 Технологія хлорування титановмісної шихти в сольовому хлораторі

Процес хлорування титановмістої шихти відбувається в сольовому хлораторі. Робочим середовищем сольової ванни є розплавлений безводний карналліт, електроліт відпрацьованих магнієвих електролізерів, або хлорид натрію.

Через бічні фурми хлоратора, розташовані в нижній його частині і з'єднані з вузлом підведення хлору, під розплав подається суміш анодного і випаруваного хлору.

На поверхню розплаву шнеком з витратного бункера безперервно завантажується титановмісна шихта, що складається з меленого титанового шлаку, меленого вуглецевого відновника (пековий кокс, пекококсівий дріб'язок або коксовий дріб'язок) і солетвірного компонента (відпрацьований електроліт магнієвих електролізерів або хлорид натрію). Титановмісна шихта по шихтопроводу перекачується по системі пневмотранспорту в приймальні бункери хлоратора або завозиться на

ділянку хлорування шихтовозом. Завантаження з шихтовоза в приймальний бункер проводиться по пневмотрасі, що працює на осушеному повітрі.

Відпрацьоване повітря з бункерів скидається в атмосферу після очищення в аспіраційній системі. Пил, що осів в циклоні і рукавному фільтрі, повертається в видатковий бункер шнеком. При необхідності, коригування хімічного складу робочого розплаву проводиться відвантаженням в хлоратор через коригувальний бункер вуглецевого відновника, і через отвір в склепінні хлоратора - розплаву безводного карналліта або відпрацьованого електроліту.

Для підтримки температурного режиму на склепінні СХ встановлено дві форсунки повернення пульпи в хлоратор (форсунки насосів повернення пульпи). З хлоратора виводяться два продукти: парогазова суміш продуктів хлорування (ПГС) і відпрацьований розплав. Парогазова суміш надходить далі в системи очищення ПГС і конденсації ТТТ. Відпрацьований розплав виводиться з хлоратора періодично і частково: маса виведеного відпрацьованого розплаву становить не більше 300 кг на 1 т ТТТ. Відпрацьований розплав зливається через одну з верхніх льоток хлоратора в коробки, встановлені в приямку. Гази з приямку надходять на нейтралізацію на КМО.

У приямку коробки з розплавом витримуються до утворення кірки на поверхні розплаву. Потім коробки електромостовим краном транспортуються на спеціальний майданчик, де витримуються протягом 2-2,5 доби до повного охолодження розплаву. Затвердівшій розплав на спеціальній установці, що працює за принципом перекидання, витягується з короба в спеціальний совок, а з совка перевантажується в кузов автомобіля і вивозиться у відвал.

У сольовому хлораторі переробляється легко киплячий дистилят (ЛКД) ректифікаційних колон ділянки ректифікації. ЛКД з ділянки ректифікації надходить по лінії ЛКД на ділянку хлорування. Через регулюючу шайбу самопливом періодично або безперервно подається в підсклепінний простір хлоратора через патрубков в склепінні. На поверхні розплаву ЛКД випаровується, очищається від домішок, і його пари разом з ПГС надходять в системи очищення ПГС і конденсації ТТТ, що за принципом рівноважної системи обмежує

утворення ЛКД в хлораторі.

4.2.2 Відстоювання технічного тетрахлориду титану

У відстійниках відбувається відстоювання ТТТ і осадження твердих суспензій. Відстійники заповнюються і вивантажуються по черзі. Пульпа, що утворюється в донній частині відстійника і містить тверді суспензії не більше 400 г/дм³, вивантажується після відстоювання в бак для збирання пульпи з відстійників і періодично насосами перекачується в танк ТТТ (під ЗС).

Освітлений ТТТ з відстійників зливається в танк ТТТ, з якого 1 раз за зміну відбирається проба для проведення хімічного аналізу для перевірки відповідності якості технічного тетрахлориду титану вимогам нормативних документів. З танка ТТТ технічний тетрахлорид титану перекачується на ділянку ректифікації. На відстійниках, баках, танку ТТТ встановлено рівневиміри для візуального контролю за рівнем рідини при виконанні операцій з ємностями, наприклад, зливання, перекачування та ін.

4.3 Удосконалення технології виробництва технічного тетрахлориду титану

В процесі експлуатації в збірному баку (БЗ) технічного тетрахлориду титану скупчуються тверді осадки. Для видалення відходів доводиться додатково розкривати систему, при цьому відбувається підсмоктування в системі конденсації тетрахлориду титану. В результаті гідролізу тетрахлориду титану збірний бак забруднюється хлоридами.

Пропонується додатково встановити вентилі для регулювання репульпації днища бака БЗ1 при відкачуванні тетрахлориду титану на відстійники. Запропоноване змінення конструкції збірних баків, що сполучаються, дозволить скоротити час простоїв вузлу відстоювання ТТТ, своєчасно видалити твердий осад, а також усунути використання ручної праці для очищення збірного бака.

4.4 Основні шкідливі та небезпечні чинники виробничого середовища ділянки хлорування

Технологічний процес на ділянці хлорування пов'язаний з використанням пожежо- та вибухонебезпечних речовин і матеріалів, виділенням шкідливих речовин у повітря робочої зони, наявністю небезпечних і шкідливих виробничих факторів.

Пил титановмісної сировини присутній в атмосфері виробничих приміщень ділянок отримання титанових шлаків, підготовки сировини та хлорування. Гранично допустима концентрація її в атмосфері виробничих приміщень становить 10 мг/м^3 [6]. Цей пил є нейтральним продуктом.

Пил коксу присутній в атмосфері виробничих приміщень ділянок підготовки сировини та хлорування, його гранично допустима концентрація в атмосфері виробничих приміщень дорівнює 5 мг/м^3 [8]. В умовах виробництва ТТТ цей вуглецевий пил є пожежонебезпечним, а за певних умов він може бути і вибухонебезпечним.

Тетрахлорид титану потрапляє в атмосферу виробничих приміщень при розгерметизації обладнання. Він при взаємодії з вологою повітря утворює токсичний хлористий водень, який, адсорбується на частинках пилу оксохло-риду титану, здатний проникати в легені. Токсичні пари HCl вражають слизові оболонки верхніх дихальних шляхів і викликають бронхіти. ТТТ при попаданні на шкіру дає важко заживаючі опіки II і III ступенів, внаслідок чого гранично-допустима концентрація для HCl, що утворився від гідролізу ТТТ, в атмосфері виробничих приміщень жорстка і становить 1 мг/м^3 [8].

Пари хлору можуть виникати на ділянці хлорування і рідше на ділянці очищення ТТТ. Потрапляють вони в атмосферу цеху при розгерметизації обладнання. Гранично допустима концентрація хлору в атмосфері виробничих приміщень складає 1 мг/м^3 [6,12]. Першими ознаками отруєння є біль у грудній клітці, різь в очах, сльозотеча, болісний задушливий кашель. При отруєнні високими концентраціями хлору може моментально наступити смерть.

Фосген міститься в технічному тетрахлориді титану, газах, що відводять з хлоратора, ректифікаційних колон. Гранично допустима концентрація його в атмосфері виробничих приміщень становить $0,5 \text{ мг/м}^3$ [12]. Фосген є отруйним газом із задушливим неприємним запахом, що нагадує запах гнилих яблук або прілого сіна. Першими ознаками отруєння є втрата нюху і смаку, нудота, сонливість, млявість. Іноді ознаки отруєння фосгеном з'являються не відразу, а через 4-8 годин і навіть пізніше.

Оксид вуглецю міститься в технічному тетрахлориді титану, газах, що відводяться з руднотермічної печі, хлоратора, ректифікаційних колон, а також в ємностях меленого коксу. Гранично допустима концентрація його в атмосфері виробничих приміщень становить 20 мг/м^3 [12]. Оксид вуглецю є безбарвним отруйним газом без смаку і запаху. При вмісті в повітрі 12,5-74,0 % CO утворюється вибухонебезпечна суміш. CO викликає важкі отруєння кровеносно-судинної системи, руйнує гемоглобін крові. Ознаки отруєння: погане самопочуття, запаморочення, біль у лобовій частині і скронях, шум у вухах, відчуття слабкості і блювота.

Рідкий титановий шлак, чавун, сольовий розплав хлораторів мають підвищену температуру і при попаданні на тіло викликають довго не заживаючі термічні та хімічні опіки. Ці розплави несумісні з водою: попадання води в розплав або навпаки, як правило, призводить до вибуху.

4.5 Заходи щодо захисту від впливу шкідливих та небезпечних чинників виробничого середовища ділянки хлорування

При роботі з відкритим вогнем, щоб уникнути загоряння меленого коксу рекомендується змочити водою робочий майданчик. Для гасіння пожежі в бункерах з коксом доцільно застосовувати інертний газ – аргон. Мелений кокс, що має розвинену поверхню, при тривалому зберіганні в умовах підвищеної вологості і температури може розкладатися з утворенням токсичного і вибухонебезпечної CO. Необхідно уникати тривалого зберігання меленого коксу

та вентилювати ємності з цим продуктом. Ремонтні роботи всередині ємностей з коксом проводять після повного звільнення від нього і за наявності даних хімічного аналізу про відсутність CO.

Захист органів дихання від пилу коксу та титановмісної сировини здійснюють за допомогою респіратора «Пелюсток».

Захистом від впливу тетрахлориду титану є носіння суконної спецодягу, гумових чобіт, кислотостійких рукавиць і протигаза з коробкою БКФ. При вмісті шкідливих речовин у повітрі більше 2 % (по масі) ці протигazi не є ефективними, використовують кисневі ізолюючі або шлангові протигazi. У разі потрапляння рідкого тетрахлориду титану на незахищену частину тіла необхідно витерти шкіру чистим рушником, а потім швидко промити слабким розчином питної соди або струменем води.

При роботі з рідким хлором робочим видається профілактичне спецхарчування. Першою допомогою є негайно видалення із зараженої атмосфери із звільненням від стискуючого одягу, тривале вдихання кисню. Індивідуальними захисними засобами є протигаз з коробкою БКФ, а також кисневий ізолюючий і шланговий протигazi.

При отруєнні фосгеном необхідно змінити білизну, одяг і звернутися в медпункт. Захист органів дихання здійснюється тими ж засобами, що і від парів хлористого водню і хлору.

Першою допомогою при отруєнні оксидом вуглецю є негайне видалення із зараженої атмосфери, вдихання кисню і подальше відправлення потерпілого в медпункт. Індивідуальними засобами захисту органів дихання при вмісті CO не більше 2 % є протигazi з коробками CO, M, БКФ (з гопкалітовими патронами) і В (з гопкалітовим патроном). При великих вмістах CO використовують кисневий ізолюючий і шланговий протигazi [8].

Захистом від ураження розплавами є носіння суконного спецодягу та капелюхи, валянок, спецрукавиці, одягання противогазу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У кваліфікаційній роботі надано характеристики титанового шлаку, що надходить на хлорування, та технічного тетрахлориду титану (ТТТ). ТТТ є дуже складною багатокомпонентною сумішшю, що містить значну кількість неорганічних і органічних домішок. Характер домішок, їх відносний вміст у ТТТ визначаються вихідною сировиною, способом її хлорування, апаратурним оформленням процесів, рівнем проведення технології.

2. Описано способи хлорування титанвмісної шихти, їх переваги і недоліки. Більш чистий тетрахлорид титану отримують в сольових хлораторах. Вибрано спосіб хлорування титанових шлаків у розплаві хлоридів лужних металів. Описано теоретичні основи процесу хлорування титанових шлаків.

3. Складено зведений матеріальний баланс процесів хлорування і конденсації. Розрахунковий склад тетрахлориду титану відповідає вимогам до технічного тетрахлориду титану для отримання титанової губки. Визначено витрати сировини та матеріалів на виробництво 1 т ТТТ: 0,557046 т/т титанового шлаку, 1,269330 т/т анодного хлор-газу, 0,119798 т/т пекового коксу, 0,083556 т/т відпрацьованого розплаву.

4. Наведено опис конструкції та принципу дії, виконано конструктивний розрахунок сольового хлоратора. Складено тепловий баланс сольового хлоратора.

5. Описано апаратурно-технологічну схему виробництва технічного тетрахлориду титану, технологію хлорування титанових шлаків анодним хлор-газом.

6. озроблено заходи щодо вдосконалення технології виробництва ТТТ. Запропоноване змінення конструкції збірних баків, що сполучаються, дозволить скоротити час простоїв вузлу відстоювання ТТТ, своєчасно видаляти твердий осад, а також усунути використання ручної праці для очищення збірного бака.

7. Розроблено заходи щодо захисту плавильника від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища під час хлорування титанових шлаків.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Технологія виробництва ТОВ «ЗТМК» / ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат». URL: <http://ztmc.zp.ua/ru/produktsiya/shlak-titanovuj> (дата звернення 28.04.2022).
2. Тарасов А. В. Metallургия титана : учеб. пособ. Москва : ИКЦ «Академкнига», 2003. 328 с.
3. Титан / В. А. Гармата и др. Москва : Metallургия, 1983. 559 с.
4. Мальшин В. М., Завадовская В. Н., Пампушко Н. А. Metallургия титана. Москва : Metallургия, 1991. 207 с.
5. Metallургия титана / В. А. Гармата и др. Москва : Metallургия, 1968. 643 с.
6. Лебедев В. А., Рогожников Д. А. Metallургия титана : учеб. пособ. Екатеринбург : УМЦ УПИ, 2015. 194 с.
7. Продукція ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат». Тетрахлорид титану / ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат». URL: http://ztmc.zp.ua/ru/produktsiya/tetra_khlorid-titana-ochishchennyj (дата звернення 28.04.2022).
8. Байбеков М. К., Попов В. Д., Чепрасов И. М. Производство четыреххлористого титана. Москва : Metallургия, 1987. 129 с.
9. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Metallургия редких металлов : учебник. Москва : Metallургия, 1991. 643 с.
10. Іващенко В. І. Metallургія рідкісних металів : навч. посіб. Ч.1 : Metallургія тугоплавких рідкісних металів. Запоріжжя : ЗДІА, 2005. 168 с.
11. Надольский А. П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов. Москва : Metallургия, 1980. 128 с.
12. Краткий справочник по химии / Гороновский И. Т. и др.; под общ. ред. А. Т. Пилипенко. Киев : Наукова думка, 1987. 830 с.