

УДК 669.295.41:546.824

В.В. СИВАК, и.о. генерального директора, ГП «ЗТМК», Запорожье,
Л.М. УЛЬЕВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.В. СОКОЛОВ, зав. отд., ПАО «УкрНИИхиммаш», Харьков

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

У статті розглянуті: проблеми, що виникають при очищенні тетрахлорида титану, методи і технології очистки, визначені шляхи удосконалення процесів та апаратів, покладених в основу технології. В результаті аналізу літературних джерел сформульовані основні напрямки досліджень, які необхідно виконати, щоб створити оптимальну технологію очистки тетрахлорида титану

В статье рассмотрены: проблемы, возникающие при очистке тетрахлорида титана, методы и технологии очистки, определенные пути усовершенствования процессов и аппаратов, положенных в основу технологии. В результате анализа литературных источников сформулированы основные направления исследований, которые необходимо выполнить, чтобы создать оптимальную технологию очистки тетрахлорида титана

The problems that are in the titanium tetrachloride rectification, the methods, and technologies are presented in the paper. Development ways of the processes and apparatuses of rectification are presented in the paper too. The main research guidelines for solution of the titanium tetrachloride purification are formulated at the base of literature analysis

Титан в природе встречается преимущественно в виде кислородных соединений и входит в состав более 130 титансодержащих минералов [1, 2]. Основными потребителями титана являются: химическая промышленность, медицина, автомобиле- и машиностроение, авиация и космические технологии, черная металлургия, где титан применяют в качестве легирующего элемента стали для уменьшения размера зерна и как раскислитель. Такое широкое использование объясняется физико-химическими свойствами данного элемента. Титан, будучи почти вдвое легче железа, по прочности превосходит многие стали и, что особенно важно, он сохраняет свою прочность при температурах до 500°C (при добавке легирующих элементов – до 650 °C). Титан обладает также значительной твёрдостью: он в 12 раз тверже алюминия, в 4 раза – железа и

меди. Ещё одна важная характеристика металла – предел текучести. Чем он выше, тем лучше детали из этого металла сопротивляются эксплуатационным нагрузкам, тем дольше они сохраняют свои формы и размеры. Предел текучести у титана почти в 18 раз выше, чем у алюминия. В отличие от большинства металлов, титан обладает значительным электросопротивлением и немагнитностью, что немаловажно для радиоэлектроники и электротехники. Кроме того, титан устойчив к коррозии.

Но, несмотря на вышеперечисленные преимущества, широкое применение титана в промышленности в настоящее время сдерживается относительно высокой стоимостью металла [3, 4]. Это объясняется сложностью, ресурсоемкостью технологии и недостаточной производительностью аппаратуры, которая применяется при производстве титана.

Все существующие способы получения титана можно разделить на четыре группы:

1. Одностадийное восстановление двуокиси титана до чистого металла.
2. Двухстадийное восстановление двуокиси титана: восстановление до металла, загрязнённого примесями, а затем переработка его на чистый металл или сплав.
3. Электролиз соединений титана.
4. Получение чистого тетрахлорида титана, затем восстановление его металлом.

При одностадийном восстановлении двуокиси титана используются уголь, водород (для получения титана высокой чистоты), кремний, магний, натрий, кальций, гидрид кальция, алюминий.

Также двуокись титана технически может быть переработана в хлориды, фториды, нитриды и карбиды. А чистый металл из этих соединений может быть получен восстановлением или электролизом. Основным недостатком этого способа является сложность создания высокопроизводительной аппаратуры.

Иодидный метод применяется для получения более чистого титана. Металлотермический губчатый титан превращают в иодид TiI_4 , который затем возгоняют в вакууме. На своём пути пары иодида титана встречают раскалённую до 1400 градусов титановую проволоку. При этом иодид разлагается, и на проволоке нарастает слой чистого титана. Этот метод

производства титана малопроизводителен и дорог, поэтому в промышленности он применяется крайне ограниченно.

Наиболее распространенным методом получения титана является восстановление тетрахлорида титана магнием или натрием (натрийтермический и магниетермический методы, мало отличаются друг от друга). Двуокись титана с помощью хлора (в присутствии углерода) переводят в четырёххлористый титан: $TiO_2 + C + 2Cl_2 = TiCl_4 + CO_2$.

Затем $TiCl_4$ очищают от примесей. После этого идет реакция восстановления в стальных реакторах при $900^\circ C$, в присутствии магния. Формула реакции восстановления: $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$.

В результате восстановления образуется титановая губка с примесями магния и дихлоридами магния. Состав реакционной массы (средний по блоку) следующий: 55-60% титана, 25-35% магния, 9-12% хлорида магния; кроме того, может присутствовать небольшое количество низших хлоридов титана.

Титановая губка может быть очищена от магния и хлорида магния, а также низших хлоридов титана гидрометаллургическим способом или вакуумной сепарацией. Гидрометаллургический способ заключается в выщелачивании хлорида магния и магния из измельченной реакционной массы слабым раствором соляной кислоты. Этот способ почти не требует затрат электроэнергии и прост в аппаратном оформлении, но при этом качество металла получается более низким, чем при вакуумной сепарации, вследствие насыщения титановой губки кислородом и другими примесями. Кроме того, теряются хлорид магния и магний, содержащиеся в реакционной массе.

Вакуумная сепарация требует значительной затраты электроэнергии и довольно сложного аппаратного оформления, однако в настоящее время это наиболее приемлемый способ для переработки реакционной массы. Процесс вакуумной сепарации заключается в том, что реакционную массу нагревают в герметичном аппарате, в котором создают вакуум. При этом хлорид магния и магний, имеющие достаточно высокое давление паров, испаряются и конденсируются в конденсаторе.

В промышленной практике магниетермического производства титана используются различные технологические схемы проведения процесса вакуумной сепарации:

– отдельный периодический процесс, в котором после проведения восстановления аппарат с реакционной массой охлаждают в специальном холодильнике до температуры окружающей среды, после чего демонтируют крышку аппарата, производят обработку реакционной массы, монтируют тепловые экраны, оборотную реторту-конденсатор с водяным охладителем и вакуумпроводом; после проверки смонтированного аппарата сепарации на герметичность, его устанавливают в специальную печь для проведения процесса вакуумной сепарации;

– полусовмещенный периодический процесс, в котором монтаж аппарата сепарации производится без предварительного охлаждения аппарата восстановления; смонтированный аппарат сепарации после проверки на герметичность устанавливают в специальную печь для проведения процесса вакуумной сепарации;

– совмещенный процесс, когда и процесс восстановления, и процесс сепарации осуществляют в одной и той же печи; такой процесс разработан в двух вариантах: совмещенный процесс с оборотной ретортой, установленной над реактором восстановления-сепарации, а также совмещенный процесс с конденсацией в рядом стоящий конденсатор, когда транспортирование паров магния и хлорида магния из реактора в конденсатор осуществляют по специальному обогреваемому паропроводу.

Процесс вакуумной сепарации осуществляют в три стадии: первая – дегазация и нагрев реакционной массы, вторая – интенсивное испарение с поверхности реакционной массы и крупных пор магния и хлористого магния и третья – испарение, в основном, хлорида магния и оставшегося магния в мелких порах. Это самая продолжительная стадия, составляющая 65-75% общего времени сепарации. Продолжительность третьего периода зависит от длины пути паров хлорида магния, при этом наибольшая длина пути паров магния и хлорида магния из центральной зоны промышленного блока. Поэтому отгонка последних 2-3% хлорида магния является наиболее энергетически затратной и длительной стадией процесса вакуумной сепарации. Так для сепарации одной тонны губчатого титана теоретически требуется 1500 кВт*ч электроэнергии, однако на практике расходуется в 3-4 раза больше [5].

Наиболее значимыми для промышленности при добыче титаномагнетитовых руд являются рутил, ильменит, арizonит и титаномагне-

тит, а при комплексной переработке также сфен, перовскит и лопарит. Наиболее распространенным сырьем для получения $TiCl_4$ является рутил, в котором содержится от 91 до 99% TiO_2 , однако объем добычи рутила ограничен и его стоимость достаточно велика [6].

Процесс получения четыреххлористого титана имеет четыре стадии: подготовка сырья, хлорирование, конденсация, очистка технического продукта.

Подготовка сырья заключается либо в приготовлении брикетов из титансодержащего сырья и кокса, либо в измельчении этих компонентов и составлении шихты.

Хлорирование подготовленного сырья производится в шахтных печах, в расплаве солей, в кипящем слое.

При хлорировании в шахтных печах достигается довольно полное извлечение титана (не менее 97-98%). Степень извлечения других окислов из шихты зависит от температуры хлорирования и свойств извлекаемого компонента.

При использовании титанового концентрата с высоким содержанием кальция или других видов титанового сырья (например, перовскитов), хлорирование в электропечах шахтного типа становится невозможным из-за спекания шихты хлоридом кальция. В таких случаях хлорирование производится в расплаве солей с помощью хлоратора. Преимущества данного метода состоят в улучшении условий конденсации, снижении концентрации CO в отходящих газах и возможности непрерывного выведения хлорного остатка.

Применение аппаратов кипящего слоя при очистке титансодержащего сырья помогает достичь эффективного массо- и теплообмена, быстрое выравнивание температуры по всему слою и высокую скорость процесса.

В продуктах хлорирования титансодержащего сырья присутствует много различных хлоридов и газов, помимо $TiCl_4$: CCl_4 , $SiCl_4$, $AlCl_3$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, CO , CO_2 , HCl , N_2 и др. Из такой многокомпонентной системы очень сложно выделить $TiCl_4$, т.к. соединения, входящие в состав реакционных газов, могут взаимодействовать между собой и образовывать твердые и жидкие растворы. Следует также отметить, что все эти хлориды гигроскопичны и при попадании влаги гидролизуются [7, 8].

В промышленной практике применяется комбинированная схема конденсации, которая включает в себя сухие конденсаторы для отделения основной массы твердых хлоридов и оросительные конденсаторы, где улавливаются только уносимые после первых аппаратов твердые хлориды. После конденсационной системы отходящие газы содержат в основном CO и CO₂ и немного примесей Cl₂, TiCl₄, SiCl₄, HCl, SOCl₂, COCl₂ и др. Перед выбросом в атмосферу газы подвергаются санитарной очистке в скрубберах.

Технический четыреххлористый титан содержит взвешенные и растворенные примеси. К ним относятся газы, хлориды некоторых металлов, оксихлориды и органические соединения. Органические примеси попадают в четыреххлористый титан из восстановителей и связующих, применяемых при брикетировании шихты (каменноугольный пек, нефтяной кокс, сульфитный щелок). Фосген образуется при взаимодействии непрореагировавшего хлора с окисью углерода. Оксихлориды выделяются в результате гидролиза TiCl₄ при его контакте с влажным воздухом.

Наиболее трудноудаляемой примесью данного соединения является окситрихлорид ванадия. VOCl₃ появляется в техническом продукте в результате хлорирующего обжига титансодержащего сырья.

Наибольшее распространение получил способ восстановления VOCl₃ медью – добавление медного порошка или пропускание паров TiCl₄ через медную сетку. Кроме оксихлорида ванадия восстанавливаются также соединения серы, хлорное олово и оксихлорид хрома. С медью взаимодействуют также органические соединения типа хлорацетилхлоридов, которые образуют на поверхности металла нерастворимые в TiCl₄ соединения.

В качестве восстановителей также могут применяться сероводород и другие активные сульфиды (меркаптаны, трехсернистая сурьма). От осадков, которые образуются в ходе восстановления, четыреххлористый титан отделяют декантацией, фильтрованием или перегонкой. Также возможно пропускать обработанный сульфидом четыреххлористый титан через колонну, заполненную известью.

Непрерывная очистка TiCl₄ осуществляется водородом: технический TiCl₄, содержащий 0,3-0,4% VOCl₃, испаряется, а перегретые до 700°C пары взаимодействуют в колонне с большим избытком водорода.

Парогазовая смесь, выходящая из аппарата, орошается жидким охлажденным $TiCl_4$. При этом осуществляется конденсация части газообразного $TiCl_4$ вместе с нелетучими примесями (в том числе и $VOCl_3$). Основная масса газа, который выходит из колонны, подвергается более глубокому охлаждению, в результате чего получается четыреххлористый титан, содержащий менее 0,008% $VOCl_3$.

Также глубокая очистка технического $TiCl_4$ от $VOCl_3$ достигается при пропускании паров $TiCl_4$ через солевой расплав, который содержит хлористый калий, обезвоженный карналлит или отработанный электролит производства магния. В присутствии восстановителя (уголь, металлический титан) $VOCl_3$ восстанавливается до VCl_3 , без восстановителя образуется малолетучее соединение K_2VOCl_4 . В обоих случаях очищенный $TiCl_4$ содержит не более 0,003-0,001% ванадия [9-11].

Но наибольшее распространение получила очистка технического четыреххлористого титана с помощью ректификации, хотя она значительно осложнена из-за близости температур кипения $TiCl_4$ и $VOCl_3$ – 127 и 136°C соответственно.

На протяжении нескольких последних десятилетий глубокой очистке тетрахлорида титана от примеси окситрихлорида ванадия уделяется постоянное внимание. Известные в настоящее время методы удаления ванадия из технического тетрахлорида титана можно разделить на две группы: химические и физико-химические.

Химические методы основаны на восстановлении окситрихлорида ванадия до соединений ванадия в более низкой степени окисления, обладающих меньшей летучестью и легко удаляемых при перегонке и ректификации.

Гетерогенное восстановление – один из наиболее известных методов очистки тетрахлорида титана от окситрихлорида ванадия. В качестве твердого реагента, нерастворимого в $TiCl_4$, обычно применяют металлы и их сплавы, смеси металлов с трихлоридом алюминия и едкими щелочами, уголь [12]. Для гомогенного восстановления $VOCl_3$, растворенного в $TiCl_4$, в жидкой фазе был предложен ряд органических веществ: хлорпроизводные алифатических углеводородов (хлорированные парафины, дихлорпентан, лауроилхлорид и др.), циклические соединения, ароматические амины, высшие жирные кислоты и их производные, нефтяные

масла [13, 14]. Общим для них является то, что ванадий в форме нелетучих соединений обычно образует взвесь с некоторыми органическими веществами, которая отделяется от $TiCl_4$ и может быть переработана для получения тех или иных соединений ванадия.

В зарубежной промышленной практике выделение ванадия ведут путем обработки содержащего его технического тетрахлорида титана сероводородом [15, 16] при температуре, близкой к температуре кипения $TiCl_4$. При этом происходит осаждение нелетучих соединений ванадия, а образующийся S_2Cl_2 растворяется в тетрахлориде титана. Известны методы гомогенной парофазной очистки $TiCl_4$ метаном [17], низшими хлоридами титана, при действии которых ванадий переходит в смесь низших хлоридов и оксихлоридов.

Рассмотренные выше методы химического перевода ванадия в нелетучие соединения позволяют провести почти полное отделение ванадия от технического $TiCl_4$, что широко используется при очистке последнего. Тем не менее, эти методы для целей выделения ванадия мало пригодны, поскольку в результате образуется смесь низших хлоридов и оксихлоридов ванадия, требующая дополнительной стадии их переработки. Важным преимуществом физико-химических методов является сохранение молекулярной формы $VOCl_3$, которая является важным звеном в технологии получения ванадия и его соединений.

Основной потребитель ванадия – черная металлургия, где его используют как легирующий элемент при плавке специальных сортов сталей. Даже небольшие добавки его существенно повышают прочность стали, уменьшают размер зерна, снижают склонность стали к перегреву, улучшают свариваемость и многие другие физико-механические, технологические и эксплуатационные свойства. Для создания разнообразных марок высоколегированных углеродистых сталей ванадий комбинируют с хромом, никелем, марганцем, бромом, вольфрамом и другими элементами. Его используют также в качестве заменителя дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов; так, например, в ФРГ при производстве твердых сплавов ванадием заменяют часть вольфрама. Металлический ванадий и его сплавы представляют интерес для развития таких отраслей, как ракетостроение, атомная промышленность [18]. $VOCl_3$ в индивидуальном состоянии представляет большую ценность в производст-

ве твердотельных лазеров, люминофоров и легированных сталей. Кроме того, он используется для изготовления катализаторов серно кислотного производства. Главным образом, четыреххлористый титан применяется для получения металлического титана, а также его сплавов. Благодаря высокой коррозионной стойкости титан и его сплавы широко используются в химической промышленности: теплообменники и выпарная аппаратура, реакторы, скрубберы, сушилки, разделительные колонны, емкости, насосы, прочее оборудование. Примерно 30% титана расходуется на изготовление коммуникаций из титана, применяемых в химической промышленности, используется в хлорном производстве. Кроме того, четыреххлористый титан используется в производстве катализаторов для проведения химико-технологических процессов, например, при полимеризации этилена и при алкилировании ароматических углеводородов. При восстановлении $TiCl_4$ образуется треххлористый титан – широко используемый катализатор при полимеризации олефинов, в частности, в производстве полипропилена [19]. Помимо этого, тетрахлорид титана применяется в производстве титаносодержащей керамики [20], пигментного диоксида титана, как дымообразователь и др.

Выводы. Производство титановой губки является материалоемким и энергоёмким процессом, особенно процесс восстановления титана из его тетрахлорида с помощью магния. Качество проведения данного процесса и получения необходимых продуктов зависит от чистоты используемого тетрахлорида титана. Таким образом, одной из основных задач в производстве титана является повышение эффективности очистки исходного сырья ($TiCl_4$) от примесей.

Список литературы: 1. Войтович Б.А. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титаносодержащих материалов / Б.А. Войтович, А.С. Барабанова. – К.: Наукова думка, 1969. – 608 с. 2. Крамник В.Ю. Металлургия титана / В.Ю. Крамник. – М.: Металлургия, 1968. – 480 с. 3. Александров А. В. Развитие рынка титана в СНГ / А. В. Александров // Междунар. конф. «Ti-2009 в СНГ» (17-20 мая 2009 г., Одесса): сб. тр. – Киев: НАН Украины, Ин-т металлофизики, 2009. – С. 7-11. 4. Постыляков Б. Л. Состояние и тенденции развития мирового рынка титана в 2005 г. / Б. Л. Постыляков, А. Н. Строшков // Междунар. конф. «Ti-2006 в СНГ» (21-24 мая 2006г., Суздаль): сб. тр. – Киев: Наукова думка, 2006. – С. 311-314. 5. Севрюков Н.Н. Общая металлургия / Н.Н. Севрюков, Б.А. Кузьмин, Е.В. Челищев. – М.: Наука, 1976. – 704 с. 6. Сергеев В.В. Металлургия титана / В.В. Сергеев, Н.В. Галицкий, В.Н. Киселев. – М.: Металлургия, 1964. – 502 с. 7. Серяков Г.В. Металлургия титана / Г.В. Серяков, П.П. Хомяков. – М.: Металлургия, 1968. – 496 с. 8. Коршунов Б.Г. Введение в хлорную металлургию редких элементов / Б.Г. Коршунов, С.Л. Стефанюк. – М.: Металлургия, 1970. – 514 с. 9. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И.С.

Морозов. – М.: Наука, 1966. – 577 с. **10.** Мартынов Ю.М. Методы очистки хлорсодержащих соединений / Ю.М. Мартынов, И.Г. Сыркина, Г.Г. Ершова // Хим. пром. – 1969. – № 2. – С. 132-136. **11.** Ефремов А.А. Отделение оксихлорида ванадия в титансодержащих соединениях / А.А. Ефремов, Я.Д. Зельвенский, И.П. Оглоблина // Хим. пром. – 1969. – № 10. – С. 59-73. **12.** Нисельсон Л.А. Сравнительная оценка различных способов очистки четыреххлористого титана / Л.А. Нисельсон, Ю.В. Голубков, Т.Е. Худайбергенов // Цветные металлы. – 1971. – № 11. – С. 41-46. **13.** Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А.А. Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с. **14.** Резниченко В.А. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, Ф.Б. Халимов. – М.: Наука, 1983. – 246 с. **15.** Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Наука, 1976. – Т. 2. – 360 с. **16.** Нисельсон Л.А. Очистка тетрахлорида титана от хлорокиси ванадия минеральными нефтяными маслами / Л.А. Нисельсон, Т.Д. Соколова, А.А. Титов, В.Д. Попов // Журн. прикл. химии. – 1974. – Т.47. – № 2. – С. 2547-2549. **17.** Лебедев Г.Н. Исследование взаимодействия водорода и метана с четыреххлористым титаном, окситрихлоридом ванадия и их смесями / Г.Н. Лебедев, Н.В. Галицкий, Э.В. Сергач // Металлургия и химия титана. – М.: Металлургия, 1969. – Т.3. – С. 62-67. **18.** Музгин В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, 1981. – 870 с. **19.** Hanson. V.H. Present and Future Uses of Titanium in Engineering // Materials and Design. – 1986. – V. 7, № 6. – P. 301-307. **20.** Гармата В.А. Титан: Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий. – М.: Металлургия, 1983. – 558 с.

Поступила в редколлегию 09.03.12