

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.295

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТИТАНА

Дуйсебаев Б.О. (ТОО «Универсальное конструкторское технологическое бюро», г. Алма-Ата, Республика Казахстан), Байтасов К.М. (АО «Казахстанско-Британский технический университет», г. Алма-Ата, Республика Казахстан), Мукушева А.С. (Национальная академия горных наук, г. Астана, Республика Казахстан)

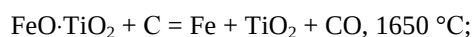
Как считают эксперты, в будущем основным потребителем титана будет, как и прежде, авиакосмическая индустрия. Так, по прогнозу ПАО «ВСМПО-АВИСМА», потребность в титане мировой аэрокосмической отрасли будет ежегодно возрастать на 5—7%, или превысит 85 тыс. т в 2018 г. [1]. Представляется, что перспективные направления промышленного использования титана сосредоточены, в основном, на химических и нефтехимических заводах и в теплообменниках. Этот сектор показал высокие темпы роста в последние годы, особенно вследствие быстрого увеличения строительства химических заводов и электростанций в Китае. Для обеспечения этих отраслей и расширения сферы применения необходимо снизить стоимость титана, которая не должна зависеть от внешних энергетических и сырьевых факторов. Поэтому производители титана изучают новые технологии производства, которые позволят значительно снизить его себестоимость.

Процесс Кролла в настоящее время является наиболее распространенной технологией производства титановой губки, а также стандартом для сравнения с новыми технологиями. И хотя в настоящее время продолжают исследования, которые направлены на создание новых технологий непрерывного производства, позволяющих восстанавливать металлический титан по более низкой стоимости, к середине 2013 г. в мире функционировало только одно предприятие мощностью 2 тыс. т в год, которое не использовало процесс Кролла [2].

Метод Кролла можно разбить на следующие основные переделы:

переделы титановой ветки —

плавка ильменита с получением титанового шлака

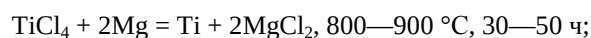


хлорирование шлака (диоксида титана)



очистка TiCl_4 от пыли и газов — CO , CO_2 и различных хлоридов;

магнитоермический способ получения титановой губки



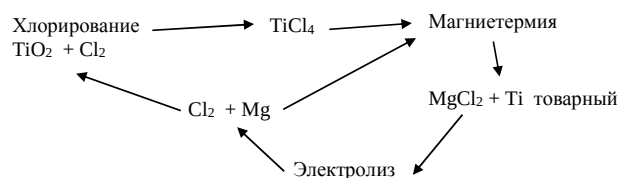
переделы магниевой ветки —

обезвоживание карналлита $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в трубчатых вращающихся печах и в печах-хлораторах, $550\text{—}600^\circ\text{C}$;

электролиз расплава хлоридов с получением магния и хлора



В целом хлоридно-магниева технология получения титановой губки выглядит замкнутой и потому оказалась промышленно приемлемой:



В то же время реализация схемы в промышленности выявила много недостатков, главным из которых является образование большого количества твердых, жидких и газообразных хлорсодержащих отходов.

Доля основных переделов в себестоимости переделов губчатого титана такова [3], %: стоимость сырья 10, переработка и переплавка рутила в титано-

вый шлак 10, хлорирование титанового сырья на TiCl_4 20, стоимость производства магния 35.

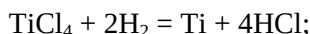
В себестоимости титана высока доля магниетермического способа производства. Следовательно, улучшение или замена данного передела наиболее перспективно для снижения издержек на производство титана.

В качестве альтернативного восстановителя тетрахлорида титана может быть рассмотрен водород. Водородное восстановление было предложено как для диоксида, так и тетрахлорида титана. Концептуально такой метод привлекателен, так как единственное твердое вещество, получаемое в результате реакций при указанной температуре, титан, поэтому проект реактора непрерывного действия с таким восстановителем теоретически возможен [4].

На основе анализа научных и технических данных предлагаются следующие усовершенствования для титановых заводов:

отказ от магниевых переделов;

замена магниетермического способа получения водородным восстановлением



поставка хлора и водорода на передел с заводов каустической соды, для которых они зачастую являются побочными продуктами, требующими утилизации.

Ожидаемый эффект такой схемы — снижение себестоимости титановой губки на 35% и более, улучшение экологических показателей.

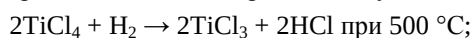
Экономическое сравнение реагентов водородного и магниетермического способов производства свидетельствует в пользу водородной схемы:

$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} = \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$, расход 1 кг магния на 1 кг титана, или 3—4 дол. из 7—10 дол. за 1 кг титана;

$\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Ti} + 4\text{HCl}$, расход 0,083 кг водорода на 1 кг титана, или 0,17 дол. из 7—10 дол. за 1 кг титана.

Ожидаемый эффект, таким образом, составит не менее 4 дол. на 1 кг титана.

Термодинамически реакция затруднена. Однако есть пути ее осуществления ступенчато. Последовательность реакций ступенчатого восстановления тетрахлорида до титана водородом следующая:



$t_{\text{кип}} 136^\circ\text{C}$

$t_{\text{кип}} -85^\circ\text{C}$

$2\text{TiCl}_3 \rightarrow \text{TiCl}_2 + \text{TiCl}_4$ (диспропорционирование при $440\text{—}700^\circ\text{C}$), $t_{\text{разл}} 440^\circ\text{C}$;

$2\text{TiCl}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{Ti}$ (разложение при 475°C в вакууме), $t_{\text{пл}} 677^\circ\text{C}$.

Еще одним из затруднений может быть низкая скорость некоторых из предлагаемых реакций. Одним из решений в этих случаях может быть применение современных аппаратов нового поколения, позволяющих интенсифицировать как гомогенные, так и гетерогенные процессы [5]. Кроме того, имея замкнутые по промежуточным продуктам циклы, можно использовать, в первую очередь, «быструю» часть кинетики процессов, не затрачивая ресурсы времени и энергии на доводку степеней завершения реакций до очень высоких значений. Это позволит обеспечить в промышленности приемлемый компромисс между скоростью и степенью полноты реакций.

Выводы. Процесс Кролла, с использованием которого в настоящее время, в основном, производят титан, является высокочрезвычайно затратным, чем и определяется высокая стоимость титановой губки. Ее переработка в слитки также требует больших затрат энергии и специализированного оборудования. Предварительными исследованиями показана теоретическая возможность восстановления титана водородом с значительным снижением себестоимости и повышением экологичности процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. На мировом рынке титана за последние два месяца цены стабилизировались. Kazakhstan Today (https://www.kt.kz/rus/economy/na_mirovom_rinke_titana_za_poslednie_dva_mesjaca_ceni_stabilizirovalisj_obzor__1153582958.html).
2. Мировой рынок титана: тенденции и перспективы. <http://www.ereport.ru/articles/commod/titanium.htm>.
3. Hartman A., Gerdeman S., Hansen J. Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications. — JOM, Sept. 1998, p. 16—19.
4. Titanium: Past, Present and Future. NMAB-392. Washington, NRC, 1983.
5. Боровинская Е.С., Решетиловский В.П. Перспективы интенсификации гетерогенных процессов в микрореакторах. — Рос. химический журнал, 2011, т. LV, № 2, с. 78—84.

Поступило в Редакцию 5.08.18