



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37307 (13) C2

(51) 6 C01G23/00, C01G23/02,  
C01G23/07МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ

(21) 2000010145

(22) 10.01.2000

(24) 15.05.2001

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Матвеев Ігор Володимирович, Шкурін Борис  
Миколайович, Степаніщева Діна Фатихівна,  
Кондрашов Михайло Євгенович, Даценко Олексій  
Григорович, Кравцов Анатолій Іванович, Остемчук  
Гаврило Сіргійович, Завадовська Віра Миколаївна  
(73) ЗАПОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТИТНО-МАГНІЄ-  
ВИЙ КОМБІНАТ

(56) 1. Патент RU № 2080295.

1. Патент RU № 2062256.

3. Технологічні інструкції виробництва  
тетрахлориду титану. ТІ 02.008, ТІ 02.009.

(57) Спосіб одержання тетрахлориду титану, що включає підготовку шихти на основі титанового шлаку, вуглецевмісного відновника та хлоридів лужних і/або лужноземельних металів, її хлорування в розплаві з подальшою конденсацією та комбіновану очистку отриманого продукту з відбором легкокиплячого дистилляту, який **відрізняється** тим, що при підготовці шихти як вуглецевмісний відновник використовують тверді відходи коксохімічного виробництва – коксовий дріб'язок, при цьому вміст хлоридів лужних і/або лужноземельних металів у шихті підтримують у межах 15–18% за масою, а легкокиплячий дистиллят відбирають у кількості не менше 3% від маси вихідного тетрахлориду титану.

Винахід стосується кольорової металургії, а саме способу одержання тетрахлориду титану з титанових шлаків.

Відомий спосіб одержання очищеного тетрахлориду титану, який освоєний на Запорізькому титано-магнієвому комбінаті (Технологічні інструкції виробництва тетрахлориду титану ТІ 02.0007; ТІ 02.008; ТІ 02.009). Цей спосіб прийнятий нами у якості прототипу. За даним способом виробництво очищеного тетрахлориду титану складається з п'яти основних етапів: підготовка шихти, хлорування, конденсація, очистка тетрахлориду титану та переробка відходів.

На стадії підготовки шихти титановий шлак і вуглецевмісний відновник – пековий кокс сушать, роздрібнюють, потім змішують їх з солями лужних і/або лужноземельних металів у наступних співвідношеннях: титановий шлак (у перерахунку на  $TiO_2$ ) 55–60%, вуглецевмісний відновник (у перерахунку на вуглець) 11–13%, хлористі солі 12–15%.

Підготовлену шихту безперервно подають у сольовий хлоратор і хлорують анодним хлоргазом при температурі 700–800°C. Парогазову суміш, що утворюється, конденсують в системі конденсації з одержанням технічного тетрахлориду титану (ТТТ). ТТТ очищають за комбінованою хіміко-ректифікаційною схемою. Хімічну очистку проводять нижчими хлоридами титану, ректифікаційну – на нитці колон. Внаслідок очистки одержують очищений тетрахлорид титану (ОТТ) та промпродукти –

кубові залишки колон і легкокиплячий дистиллят (ЛКД). Два відсотки ЛКД від маси вихідного тетрахлориду титану відбирають і вертають у хлоратор для знешкодження. Кубові залишки перероблюють у печі випарювання пульп.

У відомому способі одержання ОТТ при підготовці шихти у якості вуглецевмісного відновника використовують пековий кокс, який потрібно дробити. Це, по-перше, ускладнює етап підготовки шихти додатковою операцією, по-друге, пековий кокс дорого коштує (500–600 грн. за 1 тону) та має високу абразивність, що приводить до швидкого зносу устаткування лінії його підготовки, зокрема роторних дробарок, шихтотрас і потребує частої заміни роздрібнюючих елементів роторних дробарок, мелючих тіл і облицювання кульових млинів, та підвищує витрати.

Крім того, при завантаженні шихти на дзеркало розплаву відбувається її розшарування, пековий кокс змочується розплавом гірше від інших компонентів шихти та плаває на поверхні розплаву, за рахунок чого виникають порушення стехіометрії компонентів. В цих випадках для стабілізації процесу підвищують дозування відновника, що приводить до збільшення витрат.

В основу винаходу поставлено задачу зниження витрат при одержанні якісного готового продукту (ОТТ) шляхом підбору складу шихти та технологічних режимів процесу.

Поставлена задача досягається тим, що в відомому способі одержання ОТТ, який включає підготовку шихти на основі титанового шлаку, вуглецевмісного відновника та солей лужних і/або лужноземельних металів, її хлорування в розплаві з наступною конденсацією та комбіновану очистку одержаного тетрахлориду титану з відбором легкокиплячого дистилляту, новим є те, що при підготовці шихти в якості вуглецевмісного відновника використовують твердий відход коксохімічного виробництва, коксовий дріб'язок, при цьому вміст солей у шихті підтримують в межах 15–18%, а легкокиплячий дистиллят відбирають у кількості не менше 3% від маси вихідного тетрахлориду титану.

Сукупність ознак, що заявляється дозволяє одержати якісний ОТТ при істотному зниженні витрат на його виробництво. Використання в складі шихти дешевого твердого відходу коксохімічного виробництва-кокового дріб'язку не тільки дозволяє здешевити шихту за рахунок зниження ціни відновника та ліквідації етапу дроблення, але і, як виявилось, поліпшити її фізико-хімічні властивості, а саме знизити абразивність і підвищити змочуваність шихти розплавом. Зниження абразивності приводить до зменшення витрат на ремонт і заміну устаткування технологічної лінії підготовки відновника. Підвищення змочуваності шихти розплавом у ході хлорування сприяє стабілізації процесу хлорування (без додаткового дозування відновника) за рахунок поліпшення диспергування шихти по всьому об'єму сольової ванни, що також приводить до зниження витрат і додатково до інтенсифікації процесу хлорування. Коксовий дріб'язок – це пористий матеріал з високорозвиненою поверхнею. Внаслідок чого він має високі сорбційні та каталітичні властивості. Підвищення ж сорбційних і каталітичних властивостей відновника сприятливо відбивається на протіканні реакції хлорування, тому що основна роль вуглецю при хлоруванні титанвмісної сировини – сорбція хлору на своїй поверхні, перенесення хлору до молекули  $\text{TiO}_2$  та каталіз їх взаємодії. Завдяки цим властивостям кокового дріб'язку процес хлорування іде більш інтенсивно, ступінь засвоєння хлору підвищується, хлорування проходить більш повно, а відобування титану підвищується.

Експериментально виявлено, що для досягнення поставленої задачі, вміст солей лужних і/або лужноземельних металів у шихті необхідно підтримувати в межах 15–18% за масою. Наявність у шихті кокового дріб'язку, продукту з високою зольністю, підвищує вміст нерозчинного залишку в розплаві, тому зниження вмісту солей у шихті <15% підвищує в'язкість розплаву, відбувається дестабілізація процесу хлорування та проведення всього технологічного процесу ускладнюється. Підвищення вмісту солей у шихті >18% не доцільно, тому що відбувається надмірне розбавлення розплаву, нераціональна перевитрата солі та підвищення витрат.

Наявність у складі шихти кокового дріб'язку приводить до підвищення рівня летучих речовин, які є джерелом органічних і сірковмісних домішок у ОТТ, тому достатньо необхідною кількістю ЛКД, що відбирають, є не менше 3% від маси вихідного тетрахлориду титану. Зниження відбору <3%

приводить до забруднення ОТТ легкокиплячими домішками, за рахунок чого якість кінцевого продукту не буде відповідати діючим стандартам, тому будь-які витрати на такий спосіб не виправдовуються та поставлена задача не вирішується. Будь-яке підвищення відбору ЛКД >3% дозволяє вирішити задачу, але недоцільно, тому знижується вихід цільового продукту (ОТТ).

Спосіб одержання ОТТ, що заявляється, здійснюється таким чином. Спочатку ведуть підготовку шихти, для цього титановий шлак обробляють відомим способом у три стадії: магнітна сепарація, дроблення та розмел. Коксовий дріб'язок обробляють у дві стадії шляхом сушки в прогартувальній печі з наступним розмелом у двокамерному кульовому млині. Потім у вузол змішування шнекових і далі лопатевих змішувачів через дозуючий пристрій із заданою витратою за масою подають подрібнений шлак, відновник – коксовий дріб'язок і сіль лужного і/або лужноземельного металу, наприклад, кухонну сіль. Тут шихта гомогенізується та осереднюється. Контроль складу шихти проводять шляхом періодичного відбору проб і хімічного аналізу на вміст  $\text{TiO}_2$ , вуглецю та суми солей. Готову шихту, що містить 55-60%  $\text{TiO}_2$ , 11-13% С, 15–18% кухонної солі передають на хлорування в сольовий хлоратор.

Хлорування шихти проводять відомим способом анодним хлоргазом при температурі 700–800°C з одержанням ТТТ, який очищають за комбінованою хіміко-ректифікаційною схемою. Спочатку проводять хімічну очистку нижчими хлоридами титану, а далі – двохладиною ректифікацію відомим способом з відбором ЛКД на стадії першої ректифікації в кількості не менше 3% від маси ОТТ і виводом кубового залишку колон. Далі, за відомою схемою, ЛКД і кубові залишки колон переробляють з відобуванням тетрахлориду титану.

Приклади конкретного виконання.

Випробування проведені на діючому промисловому устаткуванні протягом фіксованого періоду часу, тому що процес одержання ОТТ є безперервним.

#### Приклад № 1 (по прототипу).

Для підготовки шихти до хлорування титановий шлак обробляли магнітною сепарацією, дробленням у шнековій дробарці з наступним здрібненням у кульовому двокамерному млині до крупності менше 0,16 мм. Пековий кокс обробляли шляхом сушки в прогартувальній печі, дробленням у молотковій дробарці та здрібненням у кульовому млині до крупності менше 0,10 мм. Потім у вузол змішування шнекових і далі лопатевих змішувачів через дозуючий пристрій завантажували титановий шлак, пековий кокс і кухонну сіль. Витрачання титанового шлаку 4–5 т/ч, пекового коксу 0,93 т/ч, кухонної солі 1,120 т/ч. Одержана шихта містить  $\text{TiO}_2$  – 58,03%, С – 11,60%, NaCl – 14,04%. Шихту безперервно подавали в сольовий хлоратор і хлорували анодним хлоргазом при температурі 770°C відомим способом. Одержаний ТТТ містить V – 0,0521%, O<sub>2</sub> – 0,0307%, Si – 0,0010%, COCl – 0,0059%, Cl<sub>2</sub> – 0,0804%, Al – 0,0020%, тверді залишки – 1,129 г/л. Потім виконали очистку ТТТ по комбінованій хіміко-ректифікаційній схемі відомим способом. ЛКД у процесі першої ректифікації

відбирали в кількості 2% від маси вихідного татрахлориду титану. Внаслідок очистки одержали ОТТ, що відповідає ТУ 48-10-102-89, СТБ 128 і промпродукти – кубові залишки колон і ЛКД. Кубові залишки та ЛКД перероблювали з видобуванням татрахлориду титану. За добу одержали ТТТ – 62,7 т, ОТТ – 61,4 т, ЛКД – 1,3 т (2,07% від маси татрахлориду титану).

Якість продуктів по всіх стадіях процесу контролювалася згідно з діючою схемою контролю.

**Приклад № 2 (спосіб, що заявляється).**

Спочатку готували шихту до хлорування. Для цього титановий шлак обробляли шляхом магнітної сепарації, дробленням у шнековій дробарці з наступним здрібненням у кульовому двохкамерному млині до крупності 0,16 мм. Коксовий дріб'язок обробляли в дві стадії: сушили в прогартовувальній печі та здрібнювали в двохкамерному кульовому млині до крупності 0,10 мм. Потім у вузол змішування шнекових і далі лопатевих змішувачів через дозуючий пристрій завантажували титановий шлак, коксовий дріб'язок і кухонну сіль з таким витрачанням: титановий шлак – 4,5 т/ч, коксовий дріб'язок – 1,07 т/ч, кухонну сіль – 1,230 т/ч. Одержали шихту такого складу:  $\text{TiO}_2$  – 56,77%, С – 12,29%,  $\text{NaCl}$  – 17,21%. Контроль за складом шихти проводили шляхом періодичного відбору проб і хімічного аналізу шихти на вміст  $\text{TiO}_2$ , С,  $\text{NaCl}$ . Шихту подавали безперервно в сольовий хлоратор і хлорували анодним хлоргазом при температурі 770°C відомим способом. Одержали ТТТ, який містить V – 0,0599%,  $\text{O}_2$  – 0,0403%, Si – 0,0010%,  $\text{COCl}$  – 0,0030%,  $\text{Cl}_2$  –

0,0765%, Al – 0,002%, тверді зависі – 1,016 г/л. Потім виконали очистку ТТТ по комбінованій хіміко-ректифікаційній схемі відомим способом. ЛКД у процесі першої ректифікації відбирали в кількості 3% від маси вихідного татрахлориду титану. Внаслідок очистки одержали ОТТ, який відповідає ТУ 48-10-102-89, СТБ 128 і промпродукти – кубові залишки колон і ЛКД. Кубові залишки та ЛКД перероблювали з видобуванням татрахлориду титану. За добу одержали ТТТ – 63,4 т, ОТТ – 62,2 т, ЛКД – 1,90 т (3% від маси вихідного татрахлориду титану).

Якість продуктів по всіх стадіях процесу контролювали згідно з діючою схемою контролю.

**Приклади №№ 3, 4.**

Випробування виконували відповідно за прикладом № 2.

Результати випробувань наведені в таблиці.

Таким чином, застосування способу, що пропонується, дозволить:

– знизити витрати на виробництво 1 т ОТТ на 75,49 грн;

– використати для одержання кондиційного тетрахлориду титану у якості відновника відходів коксохімічного виробництва – коксовий дріб'язок;

– скоротити кількість стадій при шихтопідготовці сировини та тривалість процесу з одночасним підвищенням продуктивності лінії підготовки.

А також новий спосіб дозволяє інденсифікувати процес хлорування з підвищенням сортності ТТТ, а використання попередньо підготовленої шихти з більш вигідними для процесу фізико-хімічними властивостями створює умови для підвищення видобування титану з шихти в ТТТ на 0,02%.

№ з/п	Показники	Прототип	Спосіб, що заявляється			
		Шихта в %: вуглець пекового коксу – 11,60, TiO <sub>2</sub> – 58,30, NaCl – 14,14	Шихта в %: вуглець коксового дріб'язку – 12,07, TiO <sub>2</sub> – 57,14, NaCl – 14,97	Шихта в %: вуглець коксового дріб'язку – 12,29, TiO <sub>2</sub> – 56,97, NaCl – 16,58	Шихта в %: вуглець коксового дріб'язку – 11,64, TiO <sub>2</sub> – 55,83, NaCl – 18,12	
1.	Якість ОТТ по ТУ 48-10-102-89	I сорт – 100%	I сорт – 100%	I сорт – 100%	I сорт – 100%	
2.	Якість ТТТ по ТУ 48-10-102-89	I сорт – 0 II сорт – 100%	I сорт – 16,2% II сорт – 83,8%	I сорт – 24,3% II сорт – 75,7%	I сорт – 18,5% II сорт – 81,5%	
3.	Вартість 1 т відновника, грн.	757,5	75,0	75,0	75,0	
4.	Кількість стадій при підготовці відновника	3	2	2	2	
5.	Витрати на заміну устаткування, що швидко зношується, грн./год	88377	35119	35119	35119	
6.	Добування титану з шихти в ТТТ. %	93	93,02	93,02	93,02	

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

