Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи бакалавра

рівень вищої освіти *перший бакалаврський рівень*
(перший (бакалаврський) рівень)

на тему *Розробка технології підготовки обрізків листового титану для отримання титанових порошків*

Виконав: студент *4* курсу, групи *6.1362-м*

Глінський М.С.
(ПІБ) (підпис)

спеціальності
136 Металургія
(шифр і назва)

спеціалізація
_____
(шифр і назва)

освітньо-професійна програма
Металургія
(шифр і назва)

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

Рецензент *Бєлоконь Ю.О.*
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2026 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра *металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Рівень вищої освіти *перший бакалаврський рівень*
(перший (бакалаврський) рівень)

Спеціальність *136 Металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *Металургія*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри *МТЕТБ*
Ю.О. Бєлоконь

"_____" _____ 2026 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Глінському Микиті Сергійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) *«Розробка технології підготовки обрізків листового титану для отримання титанових порошків»*

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

затверджені наказом вищого навчального закладу від "23" *грудня* 2025 року №1831-с

2. Строк подання студентом роботи (проєкту) *12.06.2026 р.*

3. Вихідні дані до роботи (проєкту) *Окислені титанові обрізки містять 0,5 % кисня. Для деоксидації використовується 10 % розчин HCl з додаванням 1 г/л NaF.*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *Реферат. Вступ. Загальна частина. Технологічна частина. Конструкційна частина. Охорона праці та техногенна безпека. Висновки. Перелік джерел посилання.*

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

Креслення, презентаційний матеріал на 11 слайдах (на 11 сторінках)

6. Консультанти розділів роботи (проекту)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
Загальна частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Технологічна частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Конструкційна частина	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Охорона праці та техногенна безпека	*Нестеренко Т.М., доцент*	
Нормоконтроль	*Бєлоконь Ю.О., завідувач кафедри*	

7. Дата видачі завдання *10.02.2026 р.*

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломної роботи (проекту)	Строк виконання етапів роботи (проекту)	Примітка
1	*Вступ*	*08.06-12.06.2026*	*Виконано*
2	*Реферат*	*08.06-12.06.2026*	*Виконано*
3	*Загальна частина*	*11.05-17.05.2026*	*Виконано*
4	*Технологічна частина*	*18.05-24.05.2026*	*Виконано*
5	*Конструкційна частина*	*25.05-31.05.2026*	*Виконано*
6	*Охорона праці та техногенна безпека*	*01.06-07.06.2026*	*Виконано*
7	*Висновки*	*09.06-11.06.2026*	*Виконано*

Студент _____ *Глінський М.С.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи (проекту) _____ *Нестеренко Т.М.*
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота бакалавра: 71 с., 15 табл., 4 рис., 28 джерел.

ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНА ДЕОКСИДАЦІЯ, КИСЕНЬ, ОКИСЛЕНІ ЛИСТОВІ ТИТАНОВІ ОБРІЗКИ, ТИТАНОВІ ВІДХОДИ, ТРАВИЛЬНИЙ РОЗЧИН.

Тема кваліфікаційної роботи бакалавра: Розробка технології підготовки обрізків листового титану для отримання титанових порошків.

Мета роботи − дослідити особливості та розробити технологію гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків як підготовку їх для отримання титанових порошків.

У розділі «Загальна частина» надано властивості титану і сплавів на його основі, напрями використання титанових виробів. Досліджено джерела утворення, класифікацію та характеристику титанових відходів, склад і особливості листових титанових обрізків. Проаналізовано способи підготовки і переробки металевих титанових відходів на титанові напівфабрикати і порошки, теоретичні основи і особливості очищення поверхні титанових обрізків від оксидів деоксидацією в хлоридно-фторидних розчинах.

У розділі «Технологічна частина» розроблено технологічну схему та описано технологію гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків, вибрано технологічне обладнання. Складено матеріальний баланс по титану і повний матеріальний баланс процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків. Визначено витратні коефіцієнти для сировини і матеріалів.

У розділі «Конструкційна частина» описано конструкцію і принцип дії механічного агітатора, виконано його розрахунок. Складено тепловий баланс процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків. Визначено витрату нагрівної пари, розміри парової сорочки.

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища процесу підготовки окислених листових титанових обрізків. Розроблено заходи щодо поліпшення умов праці.

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань на металургійних і машинобудівних підприємствах України для повернення окислених листових титанових обрізків в оборот титану.

ЗМІСТ

Вступ……..…..6
1 Загальна частина……..…….....8
1.1 Властивості та використання титану……..…….....8
1.2 Класифікація та характеристика титанових сплавів……....11
1.3 Джерела утворення та напрямки утилізації відходів титану і його сплавів……....17
1.4 Характеристика титанових відходів……...25
1.5 Особливості заготівлі відходів титану та його сплавів……28
1.6 Способи переробки титанових відходів…….31
1.7 Фізико-хімічні основи процесу гідрометалургійної деоксидації окислених титанових відходів…….37
2 Технологічна частина…….42
2.1 Технологічна схема гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків……...42
2.2 Технологія гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків……45
2.3 Розрахунок матеріального балансу процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків……46
3 Конструкційна частина……..56
3.1 Конструкція механічного агітатора……56
3.2 Розрахунок механічного агітатора……..57
3.3 Розрахунок теплового балансу процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків……61
4 Охорона праці та техногенна безпека……..65
4.1 Шкідливі та небезпечні фактори під час гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків……65
4.2 Заходи щодо усунення шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища……66
Висновки……68
Перелік джерел посилання……...69

ВСТУП

Випереджальний розвиток металургії з урахуванням вторинного сировини є загальносвітовою тенденцією в останні десятиліття. У світовій практиці на частку вторинної сировини припадає 30-40 % (для деяких кольорових металів може бути і більшою) сировинних ресурсів, необхідних задоволення попиту споживачів на металеву продукцію [1-3].

Титан і сплави на його основі є унікальними конструкційними матеріалами, що дозволяють істотно підвищити експлуатаційні характеристики нової техніки. Завдяки високій питомій міцності і хорошої корозійної стійкості титанові сплави знайшли широке застосування в ракето- та літакобудуванні, енергетичному та хімічному машинобудуванні, суднобудуванні та виробництві медичної техніки, в тому числі ендопротезів і імплантів [4,5].

Актуальність проблеми утилізації титанових відходів пояснюється тим, що при виробництві губчастого титану та злитків титанових сплавів, а також при виготовленні з них напівфабрикатів та готових виробів утворюється значна (до 80 % від вихідної шихти) кількість відходів цього дорогого металу [1-4]. Пошук та реалізація шляхів раціонального використання титанових відходів суттєво збільшує загальні ресурси титану і його сплавів, сприяє зниженню собівартості напівфабрикатів та виробів з нього. Тому одним із резервів здешевлення титану цілком обґрунтовано вважається максимально повне та раціональне використання титанових відходів.

Мета кваліфікаційної роботи бакалавра − дослідити особливості та розробити технологію гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків як підготовку їх для отримання титанових порошків.

Завдання кваліфікаційної роботи бакалавра роботи:

1. Проаналізувати властивості титану і сплавів на його основі, напрями використання титанових виробів.

2. Дослідити джерела утворення, класифікацію та характеристику титанових відходів, склад і особливості окислених листових титанових обрізків.

3. Проаналізувати способи переробки окислених титанових відходів. Розробити технологію гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків як підготовку для отримання титанових порошків.

4. Вибрати і розрахувати реактор для гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків. Описати конструкцію реактора.

5. Розрахувати матеріальний баланс процесу гідрометалургійної деоксидації окислених титанових обрізків.

6. Розрахувати тепловий баланс процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків.

7. Вивчити шкідливі та небезпечні фактори виробничого середовища під час гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків.

1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Властивості та використання титану

Титан є хімічно активним металом, легко вступає в реакції з газами атмосфери (киснем і азотом). З підвищенням температури його реакційна здатність підвищується [3,4]. Проте він має високу корозійну стійкість, так як на його поверхні утворюється стійка пасивна плівка TiO_2, міцно пов'язана з основним металом і виключає його безпосередній контакт з корозійної середовищем [1,4].

Основні фізико-механічні властивості титану приведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Фізико-механічні властивості титану [3-5]

Властивість	Кількість
Атомний номер	22
Атомна маса	47,9
Щільність при 25 °С, кг/м^3	4505
Щільність α-титану при 870 °С, кг/м^3	4350
Щільність β-титану при 900 °С, кг/м^3	4320
Температура поліморфного перетворення α-титан → β-титан, ºС	882,5
Температура плавлення, °С	1668±5
Температура кипіння, °С	3177
Питома теплота плавлення, кДж/кг	358
Питома теплота випарування, кДж/кг	8970
Питома поліморфного перетворення, кДж/кг	67800
Питома теплоємність при 20 °С, кДж/(кг·К)	0,54
Коефіцієнт теплопередачи при 20 °С, Вт/(м·К)	18,85
Питомий електричний опір, Ом·м	$4{,}2\cdot10^{-3}$
Відносне подовження, %	20−35
Межа міцності, МПа	440−590
Межа плинності, МПа	372−490
Модуль пружності, кПа	100−145

Властивості титану мало змінюються у широкому інтервалі температур. Проте чистота титану і попередня механічна обробка істотно впливають на його властивості [1-3]. На механічні характеристики титану різко впливають домішки водню, азоту, кисню, вуглецю. Так, водень у кількості 0,01-0,005 % знижує ударну в'язкість, зумовлює водневу крихкість [5].

Температура плавлення титану (1668±5 °С залежно від ступеня його чистоти) майже в 3 рази вища, ніж у Al і Mg, і на 120-150 °С вища за температури плавлення Fe і сталей [3,4]. Температура кипіння становить 3260 °С. За питомою вагою і модулем пружності титан займає проміжне положення між Al і Fe, тому його застосовують як основу для отримання високоміцних сплавів з малою питомою вагою [1].

Хімічні властивості титану [1-5]:

- активно реагує з плавиковою, соляною, сульфатною і ортофосфорною кислотами;

- стійкий в розведеній сульфатній кислоті, оцтовій і молочній кислотах, сірководні, у вологій хлорній атмосфері, царській горілці та ін. агресивних середовищах;

- розбавлена і концентрована азотна кислоти (за винятком такої, що димить) не діють на титан;

- титан і його сплави стійкі у всіх природних умовах (атмосфері, грунті, прісній і морській воді, навіть в умовах жаркого клімату

Титан знайшов застосування практично у всіх сферах життєдіяльності людини: авіації, ракетно-космічної галузі, кріогенної техніки, суднобудуванні, хімічній і атомній промисловості, енергетиці, автомобілебудуванні, медицині, будівництві, металургії та інше.

Титан володіє високими механічними характеристиками. Механічні властивості титану істотно залежать від чистоти металу (від наявності домішок) [4,6]. Розрізняють домішки впровадження (кисень, азот, вуглець, водень) і домішки заміщення, до яких відносяться залізо і кремній. Хоча

домішки підвищують міцність, але водночас вони різко знижують пластичність, причому найбільш сильний негативний вплив надають домішки впровадження, особливо гази. При введенні всього лише 0,03 % H; 0,2 % N або 0,7 % O_2 титан повністю втрачає здатність до пластичного деформації і крихко руйнується [1,3].

Титан є хімічно активним металом, легко вступає в реакції з газами атмосфери (киснем і азотом) [7]. З підвищенням температури його реакційна здатність підвищується. Титан виявляє схильність до утворення комплексних сполук, в яких зв'язок між титаном і вуглецем здійснюється в основному через атоми кисню та інших елементів.

Титан відноситься до числа хімічно активних металів, проте він має високу корозійну стійкість, так як на його поверхні утворюється стійка пасивна плівка TiO_2, міцно пов'язана з основним металом і виключає його безпосередній контакт з корозійної середовищем. Товщина цієї плівки зазвичай досягає 5−6 нм [1,4,5]. Завдяки оксидной плівці титан і його сплави кородують в атмосфері, в прісній і морській воді, стійкі проти корозії кавітації і корозії під напругою, а також в кислотах органічного походження. У відновлювальних середовищах він досить швидко кородує через руйнування захисної оксидної плівки.

Технічно чистий титан марки ВТ1-1 містить не більше, %: 0,30 Fe; 0,12 Si; 0,08 C; 0,15 O; 0,05 N; 0,012 H. По міцності і пластичності ВТ1-1 не поступається ряду вуглецевих і Cr-Ni- корозійностійких сталей: $\sigma_в$ = 450−600 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 380−500 МПа; δ> 25 %; $\psi \geq$ 50 % [1]. При зниженні температури від кімнатної до кріогенних властивості міцності зростають при збереженні високого рівня пластичності.

Титан володіє виключно високим опором корозії, що перевищує корозійну стійкість нержавіючих сталей, що обумовлено утворенням на його поверхні щільної оксидної плівки [8,11]. Він активно реагує з чотирма неорганічними кислотами: плавиковою, соляною, сульфатною і ортофосфорною. Титан стійкий в розведеній сульфатній кислоті, оцтовій і

молочній кислотами, сірководні, у вологій хлорній атмосфері, царській горілці і багатьох інших агресивних середовищах. Розбавлена і концентрована азотна кислота (за винятком такої, що димить) також не діють на титан. Титан і його сплави стійкі у всіх природних умовах: атмосфері, грунті, прісній і морській воді, навіть в умовах жаркого клімату.

1.2 Класифікація та характеристика титанових сплавів

Титанові сплави мають цінний комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей: високу питому міцність, задовільну пластичність при кімнатній, підвищеній і мінусовій температурах, хорошу зварюваність, малий коефіцієнт лінійного розширення, високу корозійну стійкість у ряді агресивних середовищ та ін. У зв’язку з цим титанові сплави знаходять широке застосування в авіабудуванні, суднобудуванні, хімічному машинобудуванні й інших галузях техніки.

Нелегований титан має недоліки, що обмежують застосування його в чистому вигляді. До вказаних недоліків відносяться порівняно невисока міцність і досить швидке розупорядкування металу зі зростанням температури, а також схильність металу до повзучості, знижені втомна міцність і корозійна стійкість в деяких агресивних середовищах.

Вказані недоліки можна значною мірою усунути шляхом легування титану, в результаті якого його міцнісні характеристики можуть бути доведені до рівня легованих сталей і істотно підвищена корозійна стійкість.

Титанові сплави поділяють за способом виготовлення на сплави, що деформуються, ливарні і порошкові (гранильні); за механічними властивостями – на сплави низької міцності і підвищеної пластичності, середньої міцності і високоміцні; за призначенням – на конструкційні і жароміцні, криогенні, корозійностійкі, функціональні.

За структурою титанові сплави класифікують на однофазні α- і β-сплави, псевдофазні і двофазні (α+β)-сплави. Фазовий склад титанових

сплавів залежить від легуючих елементів і їх кількості. Дію легуючих елементів характеризують по їх впливу на температуру поліморфного перетворення титану [1,4,5].

Елементи, що використовують для легування титану, за характером впливу їх на фазовий склад сплавів поділять на:

– α–стабілізатори – алюміній, галий, індій, кисень, азот, вуглець;

– β–стабілізатори – молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал, хром, залізо, кремній, манган;

– нейтральні зміцнювачи – цирконій, гафній, олово, германій.

З використанням вказаних стабілізаторів можна отримувати сплави трьох основних типів – α, β і (α+β), кожен з яких має свої характерні властивості. Крім основних типів титанових сплавів, є сплави типу α+*x*, де *x* – фаза, що складається зі сполук типу $TiAl_3$, TiFe, TiMn, TiCr, TiC [1,4].

У промисловості використовують ливарні та деформівні титанові сплави. Незалежно від призначення по класифікації С. Г. Глазунова їх поділяють за структурою на п’ять груп [5]: α–сплави; псевдо–α–сплави; β–сплави; псевдо–β–сплави; (α+β)–сплави.

До α-сплавів відносять сплави з переважним вмістом α–твердого розчину титану (більше 95 %). До цієї групи відноситься, зокрема, титан технічної чистоти. Ці сплави, як правило, легуються α–стабілізаторами і нейтральними зміцнювачами. Введення в сплав елементів, стабілізуючих α–фазу, дозволяє підвищити його жароміцність [7].

Для підвищення міцності і жаростійкості α–сплави можуть легуватися також розчинними в α–фазі β–стабілізуючими металами, наприклад, ванадієм, ніобієм, танталом і сріблом, які підвищують жароміцність цих сплавів [3,5]. α–сплави з добавкою β–стабілізаторів називають псевдо–α–сплавами або мартенситними сплавами (оскільки при різкому охолоджуванні вони утворюють мартенситну структуру), структура яких представлена α–фазою і невеликою кількістю β–фази (до 5 %) або інтерметалідів.

Основою для створення промислових α-сплавів є система Ti–Al. Алюміній, за рідкісним виключенням, присутній практично у всіх сплавах титану. Тому система алюміній–титан для титанових сплавів має таке ж значення, як система залізо–вуглець для сплавів на основі заліза.

Алюміній є єдиним широко вживаним металом, що стабілізує α–фазу. Введення алюмінію в кількості до 13 % дозволяє отримувати сплави з хорошою жароміцністю. Крім того, алюміній знижує щільність сплавів і їх вартість.

В цілому α–сплави характеризуються високою жароміцністю. Вони термічно стабільні при тривалому нагріві, добре чинять опір газовій корозії і зварюються. Але пластичність сплавів цього типу і, отже, здатність до холодної деформації нижча, ніж у β–сплавів і титану технічної чистоти. α–сплави не зміцнюються при термічній обробці, що є істотним їх недоліком [1,4]. Ці сплави можуть піддаватися тільки відпалу для зняття напруги і нагартовування.

До β–сплавів відносяться сплави, у структурі яких переважає твердий розчин на основі β–модифікації титану [3,5]. Основними легуючими елементами є β–стабілізатори. До складу цих сплавів майже завжди входить алюміній, який їх зміцнює.

β–сплави завдяки кубічним решіткам легше, ніж α– і (α+β)–сплави, піддаються холодній деформації [1,4]. Вони добре зміцнюються під час термообробки, що полягає в гартуванні і старінні, і задовільно зварюються. β-сплави мають достатньо високу жароміцність, проте при легуванні їх тільки – β-стабілізаторами жароміцність зі зростанням температури вище 400 °С помітно знижується [5].

Структура псевдо–β–сплавів у відпаленому стані представлена β–фазою і невеликою кількістю α–фази [1,5]. У цих сплавах гартуванням або нормалізацією з β–області можна легко отримувати однофазну β–структуру.

(α+β)-сплави отримують шляхом легування титану елементами, створюючими α– і β–тверді розчини з різним співвідношенням цих фаз, і

елементами, що розширюють температурну область фазових перетворень титану. Двофазна структура сплавів виникає при нагріві під гартування і фіксується різким охолоджуванням. Вони мають обмежену зварюваність, після зварки необхідна термообробка зварних швів.

Хімічний склад вітчизняних промислових ливарних титанових сплавів приведений в табл.1.2, граничний вміст домішок в цих сплавах – в табл.1.3.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад ливарних титанових сплавів [1,4]

Марка сплаву	Масова частка*, %					
	Al	Mo	V	Zr	Si	інші
			α–сплави			
ВТ1Л	–	–	–	–	–	–
ВТ5Л	4,1–6,2	< 0,5	< 0,5	–	–	–
			Псевдо–α–сплави			
ВТ20Л	5,5–7,5	0,5–2,0	0,8–1,8	1,5–2,5	–	–
			(α+β)–сплави			
ВТ3–1Л	5,3–7,0	2,0–3,0	–	–	0,15–0,40	0,8–2,3 Cr 0,2–0,7 Fe
ВТ6Л	5,0–6,5	–	3,5–4,5	–	–	–
ВТ9Л	5,6–7,0	2,8–3,8	–	0,8–2,0	0,20–0,35	–
ВТ14Л	4,3–6,3	2,5–3,8	0,9–1,9	–	–	–
Примітка: * Ti – основа						

Окрім алюмінію, найбільш важливими легуючими елементами титанових сплавів є ванадій і молібден. Система Ti–Al–V покладена в основу більшості високоміцних титанових сплавів, а система Ti–Al–Mo – в основу жароміцних титанових сплавів. Найбільш поширеним титановим сплавом загального призначення є розроблений Хансеном сплав, що містить 6 % Al і 4 % V, названий умовно «сплавом 6–4» [4,5]. Цей сплав в розвитку виробництва титанових сплавів зіграв таку саму роль, як дуралюміній у виробництві алюмінієвих сплавів.

Таблиця 1.3 – Граничний вміст домішок у ливарних титанових сплавах

Марка сплаву	Масова частка, % не більше*							
	C	O_2	N_2	H_2	Fe	Si	Zr	W
α–сплави								
ВТ1Л	0,07	0,20	0,04	0,010	0,30	0,10	–	–
ВТ5Л	0,20	0,20	0,05	0,015	0,35	0,20	0,80	0,20
псевдо–α–сплави								
ВТ20	0,15	0,15	0,05	0,015	0,30	0,15	–	–
(α+β)–сплави								
ВТ3–1Л	0,15	0,18	0,05	0,015	–	–	0,50	0,20
ВТ6Л	0,10	0,15	0,05	0,015	0,30	0,15	0,30	0,20
ВТ9Л	0,15	0,15	0,05	0,015	0,30	–	–	0,20
ВТ14Л	0,12	0,15	0,05	0,015	0,60	0,15	0,30	0,20
Примітка. * Сума інших домішок – не більше 0,30 %.								

При виробництві титанових сплавів, окрім алюмінію, ванадію і молібдену, як легуючі компоненти використовують ще сім металів – хром, манган, залізо, мідь, олово, цирконій, вольфрам і рідше ніобій і тантал. Паладій і платину додають до чистого титану для підвищення його корозійної стійкості, зокрема в мінеральних кислотах [1-5].

Титан сплавляється з усіма металами, крім лужноземельних [2,4].

Для підвищення ряду властивостей титанових сплавів, зокрема, міцності, жароміцності і корозійної стійкості використовують легування. Широке застосування знайшли сплави титану з алюмінієм, хромом, молібденом, ванадієм, марганцем, оловом і деякими іншими елементами (таблиця 1.4). Як і в сплавах на основі заліза, легуючі елементи дуже впливають на поліморфні перетворення титану.

Хімічний склад найбільш поширених марок титанових сплавів відповідно до ДСТУ 1-90013 приведено в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 – Легуючі елементи в хімічному складі поширених марок титанових сплавів за ДСТУ 1-90013 (решта Ti) [2,7].

Марка	Nb	Al	V	Mo	Sn	Zr	Mn	Cr	Si	Fe	O	H	N	C	Примеси
BT1-00									0,08	0,15	0,10	0,008	0,04	0,05	0,1
BT1-0									0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07	0,3
BT3-1		5,5-7,0		2,0-3,0		0,50		0,8-2,0	0,15-0,4	0,2-0,7	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT5-1		4,3-6,0	1,0		2,0-3,0	0,30			0,12	0,30	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT5		4,5-6,2	1,2	0,8		0,30			0,12	0,30	0,20	0,015	0,05	0,1	0,3
BT6		5,3-6,8	3,5-5,3			0,30			0,10	0,60	0,20	0,015	0,05	0,1	0,3
BT9		5,8-7,0		2,8-3,8		1,0-2,0			0,2-0,35	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT14		3,5-6,3	0,9-1,9	2,5-3,8		0,30			0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT18	0,5-1,5	7,2-8,2		0,2-1		10-12			0,05-0,18	0,15	0,14	0,015	0,05	0,1	0,3
BT20		5,5-7,0	0,8-2,5	0,5-2,0		1,5-2,5			0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT22		4,4-5,7	4,0-5,5	4,0-5,5		0,30		0,5-1,5	0,15	00,5-1,5	0,18	0,015	0,05	0,1	0,3
OT4-0		0,4-1,4				0,30	0,5-1,3		0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3
OT4-1		1,5-2,5				0,30	0,7-2,0		0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3

Легування титану різними елементами дозволяє отримати титанові сплави більш високої міцності і корозійної стійкості в порівнянні з технічним титаном [1,5]. Істотно змінюються і інші властивості титану: зменшуються теплопровідність до 7,0-8,8 Вт/(м·К) і коефіцієнт термічного лінійного розширення до $(7,8\text{-}8,5)\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$; питома теплоємність істотно не змінюється, в той час як питомий електроопір сплавів титану підвищується в 2,0-2,5 рази.

Титан і його сплави сумісні з багатьма органічними речовинами [3,5]. Вони стійкі до сонячної радіації, не вимагають спеціального захисту (фарбами, лаками) від впливу природних умов. Крім того, на поверхні титану можна створювати різні кольорові гами, зокрема, шляхом регульованого азотування, оксидування, іонно-плазмової обробки.

Введення легуючих елементів (Al, Mo, V, Mn, Cr, Fe і ін.) в певних поєднаннях і кількостях, а також цілеспрямований термічний вплив дозволяють змінювати властивості сплавів в широких межах.

Розрізняють домішки впровадження (кисень, азот, вуглець, водень і домішки заміщення, до яких відносяться залізо і кремній [1,4,5]. Домішки (кисень, азот, вуглець, водень, залізо, кремній та ін.) підвищують міцність,

але одночасно різко знижують пластичність, причому найбільш сильне негативно дію надають домішки впровадження, особливо гази [2,5,6]. Особливо шкідливий водень, що викликає водневу крихкість титанових сплавів. Водень потрапляє в метал при плавці і подальшій обробці, зокрема при травленні напівфабрикатів. Водень малорастворим в α-титані і утворює пластинчасті частинки гідриду, що знижує ударну в'язкість, що особливо негативно проявляється при випробуваннях на уповільнене руйнування.

1.3 Джерела утворення та напрямки утилізації відходів титану і його сплавів

Металевий титан має дві основні сфери застосування: аерокосмічну і цивільну. Цивільна сфера, де може бути використаний титан, надзвичайно велика. Титан має велику перевагу перед іншими металами там, де потребуються висока корозійна стійкість, жароміцність, термостійкість, високі питомі механічні властивості і мала щільність [4,5].

Титанові відходи утворюються на всіх стадіях виробництва, починаючи з отримання губчастого титану і завершуючи виготовленням виробів, а також у сфері використання виробів з титану як амортизаційний брухт (табл.1.5).

З титану та його сплавів виготовляють ті ж самі види напівфабрикатів, як і з інших конструкційних металів: плити, листи, стрічки, смуги, поковки, штампування, прутки, труби, дріт. Для їх одержання застосовують звичайні методи обробки тиском (прокатка, пресування, кування, штампування), що відрізняються лише режимами. На всіх цих стадіях і на наступній ділянці «напівфабрикат – готовий виріб» неминуче утворюються відходи, які для титану представлені шматковими відходами, листовими обрізками та стружкою.

Таблиця 1.5 – Кількість відходів титану на 1 кг готової продукції різних стадіях виробництва [3,15]

Джерело утворення відходів	Кількість відходів, кг		
	що утво-рюються	регене-рованих	що втрача-ються
Отримання товарної титанової губки	0,08	0,04	0,04
Переробка губки на напівфабрикати	0,83	0,31	0,52
Виготовлення виробів із напівфабрикатів	0,55	0,10	0,45
Всього	1,46	0,45	1,01

Кускові відходи. Технологічні операції, супутні перероблянню зливка на напівфабрикати, виконуються, як правило, при нагріванні металу в атмосфері повітря з температурою до 700-1200 °С [6,8]. За таких температур титан інтенсивно взаємодіє з киснем (починаючи з 600 °С), і навіть азотом повітря (з 900 °С), у результаті поверхневі шари напівфабрикатів, отже, і відходів, які утворюються при їх виробництві, насичуються киснем [9-11]. Глибина проникнення кисню всередину металу визначається температурою обробки та часом витримки заготівки у нагрітому стані. На поверхні окисленого титану утворюються кілька шарів різної за структурою та хімічним складом окалини, а під нею розташований газонасичений (альфований) шар, вміст кисню в якому поступово зменшується по глибині.

Кускові відходи утворюються у різних видах виробництва: ковальсько-штамповому, сортопрокатному, пресовому, механотермічному. До таких відходів відносяться кінці та некрати прутків, блюмсів, смуг, профілів, облій, брак штампувань та пресувань, обсічки, видри та ін. [5-7] Більшість амортизаційного брухту також відноситься до категорії кускових відходів. Отже, що для кускових відходів характерна різноманітність форм, типорозмірів та їх якості.

Найбільш окисленими є відходи ковальського виробництва: на їх поверхні спостерігається значний шар окалини, а глибина розташованого під ним альфованого шару залежно від режиму нагрівання заготовок під кування і штампування коливається у різних сплавах від 0,2 до 2,0 мм (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Приріст вмісту кисню в альфованому шарі деяких титанових сплавів внаслідок нагрівання під кування або штампування [3]

Марка сплаву	ВТ1	ОТ4	ВТ3-1	ВТ5	ВТ6	ВТ8 (литий)
Приріст вмісту кисню в альфованому шарі, мг/см^2	2,8	1,5	2,5	4,2	2,2	7,3
Повна глибина альфованого шару, мм	0,8	0,2	0,6	2,0	0,6	0,8

При гарячій деформації частина окалини разом із найбільш крихкою частиною газонасиченого шару вдавлюється в основний метал і утворює в ньому зони з підвищеною концентрацією кисню.

У відходів пресового виробництва шар окалини невеликий і глибина газонасиченого шару зазвичай не перевищує 0,5 мм [11]. Однак ці відходи часто забруднені різними оливами, які застосовуються при пресуванні.

Для кускових відходів характерне сприятливе співвідношення маси до площі поверхні. Через це загальний вміст кисню у них нижче, ніж у інших видах відходів.

Листові обрізки утворюються в листопрокатному та трубному виробництвах, а також у процесі розкрою листів, плит та труб при виготовленні деталей, вузлів та конструкцій (рис.1.1). Частина амортизаційного брухту також відноситься до категорії листових обрізків. Для цих відходів характерна різноманітність товщин (від 0,05 до 150 мм), форм (язички, крайки, вирізки, висікання, листові виштампування та ін.) та ступенів газонасиченості поверхневого шару. На відходах листопрокатного виробництва наявна невелика кількість окалини та глибина газонасиченого шару не перевищує 0,1-0,2 мм [8]. Однак поверхня листів, особливо тонких,

велика в порівнянні з масою, тому приріст концентрації кисню в листових відходах може бути значним.



а б

Рисунок 1.1 – Холоднокатаний (а) та гарячекатаний (б) рулонний лист [11]

На машинобудівних заводах частка стружки становить близько 65 % загальної кількості титанових відходів, що утворюються [10]. Залежно від розмірів напівфабрикатів та виду обробки товщина стружки коливається від 0,05 до 4 мм, а довжина окремого відрізка – від кількох міліметрів до метра та більше [6,12]. Частка крученої стружки становить близько 50 % всієї маси стружки, що поставляється підприємствами, які переробляють титанові напівфабрикати. Насипна маса неущільненої та неподрібненої титанової стружки становить від 0,03 до 0,2 т/м^3 [12]. У процесі утворення стружка засмічується уламками різців, ріжуча частина яких виготовляється з твердих сплавів, а під час її збирання, зберігання та транспортування − різними металевими та неметалевими домішками. Близько 30 % титанової стружки забруднено стружкою чорних металів у кількості до 2 %, 16-18 % стружки має домішки кольорових металів та сплавів – алюмінію, міді, бронзи та латуні – у кількості 2-3 % [1,7]. Неметалевими домішками (землею, бетоном, папером, тканинами тощо) засмічено близько 70 % всієї стружки, що заготовляється, причому 30-35 % стружки містить 2-10 % і більше неметалевих домішок [13].

При обробці титанових сплавів різанням внаслідок їх високої міцності, низького модуля пружності і низької теплопровідності відбувається розігрів інструменту і стружки, що утворюється, до 1200 °С та її окислення [5]. Велика питома поверхня стружки є причиною того, що навіть незначне окислення її поверхні, що виявляється у вигляді кольорів мінливості, призводить до суттєвого збільшення вмісту кисню в стружці. Стружка, отримана при механічній обробці поковок, слябів та інших сильно окислених з поверхні напівфабрикатів, окислена по всьому перерізу, і вміст у ній кисню значний, навіть за відсутності кольорів мінливості [14]. Залежно від ступеня окислення титанову стружку можна поділити на три види [15]:

1) малоокислену, сріблястого кольору із вмістом кисню до 0,2 %;

2) окислену, жовтого кольору із вмістом кисню 0,2-0,3 %;

3) сильно окислену, бурого кольору з синьовою, із масовою часткою кисню 0,3-0,6 %.

При механічній обробці титанових сплавів з охолодженням зони різання змащувально-охолоджувальними рідинами різних складів або стисненим повітрям знижується зусилля різання та зменшується нагрівання інструменту і стружки, що утворюється. Щодо титану використання ЗОР дозволяє збільшити швидкість різання в 1,5-2 рази, знизити в 2-3 рази витрати твердосплавних різців і зменшити вміст газових домішок у стружці порівняно з охолодженням стисненим повітрям на 30-50 % [16]. Однак при цьому стружка виявляється забрудненою охолоджувальними емульсіями, причому кількість оливи та вологи на стружці визначається її питомою поверхнею (табл.1.7). Змащувально-охолоджувальними рідинами забруднено близько 90 % всієї маси стружки, що утворюється [5,9]. Максимальний вміст вуглецю в стружці досягає 3 %, головним чином за рахунок забруднення оливою. Стружка та тирса, що утворюються при чорновій механічній обробці фасонних виливків, відносяться до несортових відходів.

Таблиця 1.7 – Кількість оливи та вологи на стружці титанових сплавів [7]

Товщина стружки, мм	Відношення площі поверхні стружки до її маси, $м^2/т$	Вміст оливи та вологи, %
0,05	8869	30,0
0,10	4434	15,0
0,20	2217	7,5

Типовими титановими відходами, що утворюються у фасонно-ливарному виробництві [10,14], є центральні стояки, літники та прибутки. Їхня кількість у загальному балансі ливарних відходів цеху (або ділянки) становить близько 75-80 %. Частина відходів (3-5 %) утворюється за рахунок браку виливків з геометрії та через ливарних дефекти. До ливарних відходів відносяться також залишки металу в приймально-напрямних лотках і зплески в плавильних печах, а також гарнісаж тиглів, що вийшли із застосування (їх сумарна кількість становить близько 13-15 %) [18]. І нарешті, невелику частину відходів (близько 2 %) становлять стружка та тирса від первинної механічної обробки виливків.

За ступенем забрудненості всі ливарні відходи титанових сплавів класифікують на сортові та несортові. Сортові відходи поділяють на відходи першого та другого сорту. До відходів першого сорту відносяться елементи літникових систем, залишки металу в приймально-напрямних лотках, браковані за геометрією та результатами рентгеноконтролю виливки, хімічний склад яких відомий і відповідає встановленим стандартам. До другого сорту відносяться виливки, забраковані за хімічним складом, та відходи, що утворилися при їх виробництві.

Несортовими відходами вважають стружку та тирсу від чорнової механічної обробки виливків, гарнісаж забракованих графітових тиглів, а також дрібнокускові відходи, переплутані по марках сплавів. Використання несортових відходів при виробництві фасонних виливків пов'язане з тривалою і трудомісткою їх регенерацією, оскільки ці відходи значною мірою забруднені вуглецем і газами (гарнісажі), частинками ріжучого

інструменту, змащувально-охолоджуючими емульсіями і при матеріалом ливарної форми (пригар) та ін. При литті в керамічні форми на виливках спостерігається поверхневий альфований шар. У виливках за моделями, що виплавляються, можливе забруднення кремнієм (до 3,5 %), залізом і киснем [19]. Тому економічно ефективним є використання тільки сортових відходів.

У сортових відходів забруднений домішками переважно тонкий поверхневий шар. Внаслідок взаємодії титану з графітовою ливарною формою відбувається забруднення поверхневого шару металу вуглецем (до 0,2-0,4 %) на глибину до 0,3-0,8 мм [20]. Зі збільшенням перерізу виливка та зменшенням щільності форми товщина навуглероженого шару зростає. Можливе також збільшення вмісту в поверхневому шарі азоту, кисню та водню.

Під час різання та подрібнення відходів відбувається додаткове забруднення їх поверхні у місцях різання. Так, у зоні ацетилено-кисневого різу утворюються різного виду сполуки титану з киснем, азотом, вуглецем та воднем. Товщина газонасиченого шару за оптимального режиму різання становить близько 0,1-0,15 мм [8]. При анодно-механічному різанні поверхня металу насичується продуктами взаємодії розплавленого металу з рідким склом та атмосферними газами на глибину до 0,2 мм та більше [2].

У деяких випадках при частковому оплавленні гарнісажу в графітовому тиглі та відхиленні від оптимального значення тиску залишкових газів у плавильно-заливальній камері може підвищитися вміст вуглецю, кисню та азоту по всьому перерізу відходів. Промисловий досвід показує, що за цикл плавлення та заливання приріст вмісту в металі кисню та азоту за рахунок натікання (у разі плавки при натіканні меншому або рівному допустимому) становить 0,003-0,005 % [11,15].

Низька якість притаманна для таких відходів, як шлак від вогневого різання, шлам, отриманий при електрохімічному фрезеруванні титанових сплавів, окалина, відгони вакуумних дугових печей, несортові відходи фасонно-ливарного виробництва.

Принцип, за яким титанові відходи стали поділяти на кондиційні та некондиційні, полягає у можливості використання їх як компонента шихти для виплавки злитків, що відповідають вимогам стандарту за хімічним складом і механічним властивостям на серійні титанові сплави (кондиційні відходи), або неможливості [1-4,11].

Некондиційні титанових відходи характеризуються нижчою якістю (за багатьма параметрами) проти кондиційних. До некондиційних відносять відходи, які окислені по всьому перерізу або більшій його частині, кускові та листові відходи з глибокими розшаруваннями, тріщинами, заковами, затисками, з яких поверхневою обробкою неможливо видалити оксиди, а також відходи, що є змішаними по марках сплавів [1,11,15]. Із загальної маси стружки, що утворюється, в категорію некондиційної потрапляє стружка, яка окислена наскрізь і дуже дрібна. До некондиційних відносяться також відходи, характерні тільки для виробництва титану: губчастий титан марки ТГ-Тв, бій електродів та інші низькоякісні відходи (несортові відходи фасонно-ливарного виробництва, шлак від вогневого різу, шлам, що утворюється при електрохімічному фрезеруванні, окалина, перегони вакуумних дугових печей) [3].

Із загальної кількості титанового брухту і відходів, стружки, що утворюється, потрапляє в некондиційні відходи:

− окислена і дуже дрібна стружка (відсівання);

− відходи, що утворюються у виробництві титану губчастого, тобто низькосортний губчастий титан марки ТГ-Тв, бій електродів та інші низькоякісні титанові відходи.

Способи утилізації всіх титанових відходів, як кондиційних, так і некондиційних, можна розділити на дві групи: відходи, що залишають у кругообігу титану від сировини до виробу і виводять їх за межі цього кругообігу. Якщо утилізація кондиційних відходів здійснюється практично єдиним (принаймні, найефективнішим) способом – залученням їх до шихти

для виплавки злитків первинних титанових сплавів, то способи утилізації некондиційних відходів дуже різноманітні

1.4 Характеристика титанових відходів

Листові обрізки. Обріз листового та стрічкового прокату при необхідності спочатку труять, а потім піддають подрібненню для подальшого введення в електрод, що витрачається [17-20].

Очищення від окалини та газонасиченого поверхневого шару. Для очищення гарячекатаних і холоднокатаних відпалених титанових стрічок у США було випробувано піскоструминну обробку [14]. При цьому застосовували пісок, що складається з частинок діаметром близько 0,4 мм. Пісок подається струменем повітря під тиском близько 8 кг/мм^2. Піскоструминна обробка призводить до занурення дрібних частинок кремнезему в поверхневий шар металу, що очищається, проте цей шар при подальшому травленні видаляється. Оскільки суха піскоструминна обробка шкідлива для обслуговуючого персоналу, вона була замінена іншими видами обробки листових відходів.

До травлення листової обрізи для видалення з поверхні окалини проводять холодну прогладку в прокатних валках. Наступна лужно-кислотна обробка для видалення газонасиченого поверхневого шару складається з операцій травлення при температурі 400-440 °С в лужному розплаві, що містить суміш їдкого натру, їдкого калію і селітри, травлення при температурі 60-80 °°С у розчині сульфатної кислоти з проміжними промиваннями водою і остаточним сушінням при температурі 120±20 °С [13,20].

Подрібнення. Технологія обробки листового обрізу різна для обрізу товщиною до 10 мм і більше, для обрізу з окисленим поверхневим шаром і без нього.

Оскільки титанові сплави мають велику міцність (до 1300 МН/м^2), то максимальна товщина металу, що розрізається в холодну, не перевищує 10 мм. Тому товстіший обріз (відходи плит) попередньо прокочують до товщини 8-10 мм при температурі 1150 °С. При необхідності, для видалення розшарування, її піддають газополум'яному різанню.

Потім листові відходи, у тому числі і отримані після прокатки відходів плит, ріжуть на гільйотинних ножицях (найчастіше марки Н-3223 [16]) на смуги шириною 60 мм. Смуги рубають до розмірів 60×60 мм на ексцентрикових пресах зусиллям 160-1600 кН залежно від товщини та марки сплаву листових відходів [15]. Подрібнені до розмірів 60×60 мм обрізки знежирюють у лужному розчині аналогічно знежиренню стружки, промивають у гарячій воді та сушать при температурі 150-200 °С.

У шихту для отримання злитків залучаються переважно обрізки, що утворюється на металургійних заводах. Обрізки, що утворюється на машинобудівних підприємствах при розкрої листів, часто є переплутаними по сплавах, має трудомістку для переробки форму або розкроєними автогенним різом, який повністю не видаляється навіть при лужно-кислотному травленні.

Характеристика та вимоги до стружки титану і титанових сплавів за ДСТУ 3211 приведена в таблиці 1.8.

Стружка. Доведення некондиційної стружки до кондиційного стану, в якому вона може використовуватися як компонент шихти для виплавки злитків титанових сплавів, включає наступні операції: контроль на відповідність марці сплаву (ідентифікація), подрібнення, видалення окалини і поверхневого окисленого шару, знежирення і очищення від механічного засмічення, по перше від магнітних частинок і немагнітних уламків твердосплавних різців. Іноді титанову стружку, що має малу насипну масу, піддають пресуванню з отриманням брикетів щільністю 3,6-3,8 т/м^3 [15,20].

Таблиця 1.8 – Характеристика та вимоги до листових обрізків титану та титанових сплавів [12]

Вид метало-брухту	Характеристика	Показники	Норма
Титан 4	Листова обрізь титану і тита-нових сплавів Марки: ВТ 1-00, ВТ 1-0, ОТ 4-0, ОТ 4-1, ОТ 4, ВТ 5, ВТ 5-1, ВТ 6, ВТ 6С, ВТ 3-1, ВТ 9, ВТ 14, ВТ 16, ВТ 20, ВТ 22, ПТ-7М, ПТ 3, ПТ-1М, ВТ 5-1, ВТ 18У, ТС 5	Без чорних металів, оливи, емульсій і вологи. Поверхня повинна бути не окисленою, без тріщин, підривів, розшарувань. Вміст металів за масою, %, не менше Засміченість за масою, %, не більше Розміри куска, мм, не більше Розміри брикету, мм, не більше Хімічний склад представницької проби за масою, %: титан, не менше алюміній, не більше ванадій, не більше молібден, не більше цирконій, не більше кремній, не більше залізо, не більше Брикетований матеріал постачають за згодою сторін	 99 1 60 х 60 х 60 600 х 600 х 600 76,8 7,0 5,5 5,5 3,0 0,4 1,5

У листовому обрізі, висічці, гратах плитах не допускаються мастило, емульсія, сторонні предмети, відходи чорних і кольорових металів [5].

1.5 Особливості заготівлі відходів титану та його сплавів

Правила збирання брухту та промислових відходів титанових сплавів є комплексом організаційно-технічних заходів, що забезпечують належну якість металу, що отримується при використанні відходів.

Низькоякісний губчастий титан марки ТГ-Тв утворюється тільки на титано-магнієвих комбінатах, для яких він є товарною продукцією. Тому його збирання, зберігання та постачання відбувається так само, як і основної продукції, за винятком визначення якості, умов пакування та транспортування.

Відповідно до ДСТУ 23780 [1] від кожні 700 кг партії губчастого титану ТГ-Тв відбирають по одній точковій пробі (брикету) масою 1,5-3,0 кг. Об'єднану пробу, що складається з усіх точкових проб, дроблять і скорочують до сертифікатної проби масою 0,3 кг [2,3]. Цю пробу пресують у брикет, а від нього відбирають стружку для хімічного аналізу.

Губчастий титан марки ТГ-Тв використовується в основному в чорній металургії для розкислення та легування сталі [2,11]. При введенні губчастого титану в рідку сталь спостерігається його підвищений угар через малу щільність та розвинену поверхні губки. Тому губчастий титан ТГ-Тв, що направляється на підприємства чорної металургії, пресують у брикети діаметром 115-170 мм та висотою 20-180 мм. Щільність брикетів має бути не менше 2000 кг/м^3 [3,4]. Пакують та перевозять низькоякісний губчастий титан у закритій металевій тарі або, за погодженням зі споживачем, іншій тарі. Відсіви, що утворюється під час транспортування брикетів, не повинні становити більше 1 % маси партії [3,11].

Вимоги до збирання, зберігання та транспортування відходів титанових сплавів в основному аналогічні вимогам до інших кольорових металів та сплавів. Головною особливістю заготівлі цих відходів є неприпустимість будь-якого перемішування титанових сплавів як між собою, так і з відходами інших металів, також суворий контроль якості відходів. Ця вимога зумовлена

тим, що при використанні відходів у шихті для виплавки злитків під час плавки неможливо проводити будь-яке рафінування або коригування складу. У той же час застосування титанових сплавів, головним чином для виробів відповідального призначення, висуває найсуворіші вимоги до хімічного складу металу та мінімального вмісту в ньому домішок.

Так, вимоги до контролю якості титанових відходів перед відвантаженням споживачеві наведено у роботі [11]. З різних місць партії відбирають не менше 30 проб (зразків) стружки, листового обрізу та кускових відходів. Візуально за зовнішніми ознаками та за допомогою стандартного вимірювального інструменту визначають відповідність відходів певному класу та сорту. Відповідність металевих відходів певній марці сплаву перевіряють для кускових відходів шляхом якісного спектрального аналізу, а для листового обрізу та стружки – шляхом хімічного або також якісного спектрального аналізу [11].

Подібне становище з використанням титанових відходів машинобудівних підприємств існує і за кордоном [11-13]. Внаслідок жорстких вимог, які висуваються авіаційною промисловістю до якості металу, фірми – виробники злитків переробляють лише відходи відомого складу, тобто відходи власного виробництва. Титанові відходи, що надходять від інших виробники, використовують лише великі кускові відходи, визначення складу яких не викликає труднощів.

На металургійних підприємствах, що виробляють злитки і напівфабрикати титанових сплавів і використовують відходи, що утворюються, в основному, як оборотні, перелічені вище вимоги до заготівлі та якості відходів дотримуються. Ситуація з відходами машинобудівних підприємств через широку номенклатуру використовуваних металів і сплавів є складнішою.

На цих підприємствах кожен клас і сорт відходів даного титанового сплаву необхідно збирати в окрему тару у цехах, де вони утворюються. На великі кускові відходи повинна бути нанесена фарбою, що не змивається,

марка сплаву. Стружку, листові обрізки та інші дрібні відходи слід збирати окремо в тару, на якій вказано марку сплаву, клас та сорт відходів. Стружку з кольорами мінливості необхідно збирати і зберігати окремо від неокисленої. Стружку, листові обрізки і дрібні кускові відходи, забруднені маслами або емульсіями, слід також збирати і зберігати окремо і перед відправкою споживачеві промивати в лужному розчині або гарячій (80-90 °С) проточній воді і висушувати в калориферних повітряних сушарках [12]. Не допускається забруднення відходів домішками інших металів та неметалевих матеріалів. Для цього верстати та робочі місця перед обробкою злитків, напівфабрикатів або виробів необхідно очищати від відходів сплавів, сторонніх матеріалів і предметів, що перед цим обробляються [11,14].

Віта стружка до надходження складу повинна бути роздроблена до крупності трохи більше 70 мм [11,13]. Для цього кожну виробничу ділянку, де обробляють титанові сплави, необхідно оснащувати малогабаритними стружкодробилками та спеціальною зворотною тарою. Перед дробленням чергової партії стружки подрібнювач очищають від залишків стружки попередньої партії.

Зібрані відходи транспортують на склад у спеціально призначеній для цього тарі із супровідним паспортом [12,14]. Склади для зберігання відходів титанових сплавів повинні мати бункери, відсіки або скрині для роздільного зберігання відходів за марками сплавів, класами та сортами. Дрібну стружку крупністю менше 20 мм слід зберігати на складі у спеціальній тарі.

До відправлення споживачеві титанові відходи комплектують у партії за марками сплавів, класами та сортами: кускові відходи та листові обрізки – у партії, маса яких визначається умовами транспортування, але не більше 5 т, роздроблену стружку – у партії масою не більше 1 т [13]. Кожну партію відходів перед транспортуванням упаковують у тару таким чином, щоб уникнути змішування та прокидання. Партії відходів, що відвантажуються, супроводжуються паспортом, що засвідчує їх відповідність вимогам стандартів. Партія відходів вважається такою, що відповідає вимогам, якщо

результати аналізу десяти вибіркових проб, взятих з різних місць партії, підтвердять відповідність відходів класу, сорту та марці сплаву, зазначеним у сертифікаті [14]. Якщо одна або кілька спроб мають відхилення від паспортних даних, контроль проводять на подвоєній кількості проб. У разі якщо і в цьому випадку спостерігатиметься розбіжність, кускові відходи та листові обрізки направляють на пересортування з контролем кожного шматка в партії, а партію стружки переводять у несортну.

1.6 Способи переробки титанових відходів

Використання титанових відходів учорній металургії

У чорній металургії відходи титанових сплавів використовуються для виробництва стандартного і високопроцентного феротитану, а також для легування, розкислювання і модифікування сталей [7,15]. Втрати титану при такому використанні складають 40−45 %, а при легуванні сталей титановою стружкою, яку як присадку додають в ківш, втрати досягають 65 %.

Феротитан використовують як титанвмісну лігатуру у виробництві нержавіючих і жароміцних сталей, а також при виготовленні електрозварювальних електродів. Стандартний феротитан отримують зазвичай алюмотермічним відновленням ільменітового концентрату, що містить оксиди феруму і титану. З використанням титанових відходів стандартний феротитан виробляють двома способами: алюмотермічним відновленням і електропічним способом. Обидва ці способи дозволяють використовувати в складі шихти відходи титанових сплавів: стружку в брикетованому вигляді і кускові і листові відходи − в подрібненому вигляді.

При алюмотермічному способі отримання стандартного феротитану витягання титану з відходів в феротитан становить 85−90 % для кускових відходів і до 40 % − для стружки [7,15]. При електропічному способі виробництва такого феротитану відходи титанових сплавів змішують з іншими компонентами шихти (ільменітовим концентратом, алюмінієм,

залізною рудою і вапном) і також, як і в алюмотермічному способі, розчиняють в феротитані в протягом плавлення. Витрата титанового брухту і відходів при використанні першого способу складає не вище 180 кг на 1 т феротитану, а при використанні другого доходить до 200 кг [5,8].

Високопроцентний феротитан виготовляєть шляхом сплавлення брухту низько- і середньовуглецевих сталей з відходами титанових сплавів в індукційних печах. Так, для отримання стандартного і високопроцентного феротитану можна використовувати застарілу титанову стружку після спеціальної підготовки до переробки. Очищення стружки, схема якого надана в роботі [14], дозволила повністю видалити з неї сторонні домішки, а масову частку Вуглецю знизити до 0,06−0,12 %. Засвоєння розробленого процесу дозволило використовувати як титанвмісний компонент шихти 100 % стружки при виробництві 25−50 %-го феротитану позапічним способом і 40−70 % стружки в складі шихти при виплавці 65−75 % -го феротитану в індукційній печі ІЛТ-1/04-М2.

Виробництво лігатур для модифікації алюмінієвих сплавів

В алюмінієвій промисловості титан застосовується як елемент, що підвищує твердість модифікатора, що подрібнює зерно [2,3]. Титан у вигляді подрібненої стружки використовують для отримання лігатури, що містить 5−10 % титану, яку застосовують у виробництві первинного алюмінію. Кінцева продукція містить 0,005−0,01 % титану [6].

Виробництво діоксиду титану

Для дослідно-промислового випробування технології вибілювання гідратованого діоксиду титану була розроблена, виготовлена і випробувана установка отримання сульфату титану. В результаті проведених досліджень було встановлено, що використання в реакторі вибілювання сульфату титану, отриманого шляхом розчинення титанової стружки в сульфатній кислоті, дозволить виключити застосування алюмінієвого порошку і зменшити витрату сульфатної кислоти на 250−300 кг на 1 т діоксиду титану [7,13]. Якість діоксиду титану, отриманого таким способом, не змінюється

порівняно з традиційною технологією.

Виробництво карбідів і силіцидів

В інституті тонкої хімічної технології проводилися дослідження процесів отримання карбіду тигану з титанової стружки [8].

Стружку титанового сплаву ВТ1 завтовшки 0,2 мм відмивали від змащувальної охолоджуючої рідини. Після відмивання стружку змішують з сажею у співвідношенні, що розраховано на отримання стехіометричного карбіду титану TiC. Для видалення легко летких компонентів, сажу заздалегідь відпалюють на повітрі за температури 500 °С впродовж 4 годин. Карбідізацію проводять в графітових тиглях у вакуумній печі з графітовими нагрівниками [4,10]. Температурний інтервал карбідізації 1600−2500 °С. Після карбідізації отримаий спек подрібнюють протягом 30 хвилин у вібраційному млині. Масова частка кисню в отриманих порошках карбіду титану менша, ніж в порошку, що випускається вітчизняною промисловістю.

Переробка на титановий шлак

Під час переробки на титановий шлак титанові відходи використовують як частину шихти. При виплавці шлаку в руднотермічних печах відходи вводять у піч в кількості 80−100 кг на 1 т ільменітового концентрату після розплавлення концентрату в період доведення шлаку [4]:

$$5FeTiO_3 + 4Ti = 5Fe + 3Ti_3O_5, \qquad (1.1)$$

Відходи металевого титану частково відновлюють оксид Феруму з концентрату по реакції (1.1), підвищують вихід шлаку і масову частку діоксиду титану в ньому. Крім того, залучення відходів в руднотермічну плавку знижує витрату електроенергії і основного відновника − антрациту, що застосовується у відновному плавленні ільменітового концентрату. Крім того, підвищується коефіцієнт використання об’єму печі, скорочується кількість відхідних з печі газів а, отже, знижується пилеунесення і втрати шлаку з газами, що відходять [10,11].

Основна перевага цього способу використання титанових відходів полягає в тому, що до відходів висувають мінімальні вимоги: можна переробляти подрібнені некондиційні (несортні) відходи у вигляді дрібних

шматків, обрізків, стружки різних сплавів, змішаних між собою і забруднених до 3−5 % сторонніми домішками (мастилом, емульсіями, пилом, відходами чорних металів). У руднотермічну піч можна завантажувати відходи титанових сплавів всіх марок, за винятком сплавів, що містять станум [10]. Серед легуючих елементів, що містяться у відходах титанових сплавів, тільки станум може шкідливо впливати на якість губчастого титану, отриманого з використанням таких шлаків.

Для отримання титанового шлаку з дрібної стружки від обдирання титанових злитків стружку дроблять, просівають, пресують зі сполучною речовиною (бентоніт, гідролізний крохмаль, цукор та ін.) в брикети, сушать і плавлять в електропечі в безкисневій атмосфері (азоті, аргоні, гелії) [12]. Сполучна речовина не повинна містити більше 0,1 % лужних або лужноземельних металів, оскільки при подальшому хлоруванні отриманих титанових шлаків вони утворюють в'язку фазу, що утрудняє роботу хлоратора киплячого шару.

Електролітичне рафінування

Дослідженням встановили [11], що при електролітичному рафінуванні відходів сплавів титану у вигляді стружки в електроліті, основою якого є еквімолярний розплав солей KCl−NaCI, що містить 2−5 % йонів титану, при 750−850 °С, анодній щільності струму від 0,1 А/см^2 до 0,3 А/см^2, катодній щільності струму 0,2−0,6 А/см^2 досягається практично повне очищення катодного металу від шкідливих домішок − заліза, силіцію, кисню, вуглецю, азоту та інших до рівнів, не гірше за металотермічний титан. Очищення від легуючих компонентів, таких як алюміній, хром, ванадій, цирконій відбувається лише частково до використання титану в анодному матеріалі на 50−60 %.

Термічне рафінування

Термічний метод заснований на отриманні з відходів титану хлоридного титанвміщуючого розплаву з подальшим відновленням титану з нижчих хлоридів натрієм або магнієм [4,16].

Перша стадія процесу − отримання очищеного титанвміщуючого розплаву з відходів титану і тетрахлориду титану в розплавах хлориду натрію, хлориду калію або їх сумішей.

Хлорид натрію, висушений при температурі 350−400 °С, змішують з подрібненими відходами титану крупністю не більше 5 мм в заданому співвідношенні і подають в хлоратор [13]. Процес хлорування ведуть при температурі 600−800 °С за наявності твердих солей або в розплаві. У обох випадках він протікає достатньо швидко.

Розплав, що містить 20−25 % нижчих хлоридів титану, фільтрується крізь шар непрохлорированого залишку і фільтр-сітку, та у міру накопичення періодично переливається за надмірного тиску в міксер-дозатор. З міксеру розплав надходить в апарат відновлення. Непрохлорированый залишок з підвищеною масовою часткою домішок витягується з хлоратора і може бути перероблений за технологією хлорування титанових шлаків для отримання тетрахлориду титану. Технологія другої стадії термічного рафінування повністю відповідає технології металотермічного отримання титану [6,8].

Хлорування - відновлення

Американською фірмою «Chemical and metallurgy Inc.» (штат Теннесі) досліджено чотири технологічні схеми регенерації титанових відходів за типом хлорування-відновлення [4,15]. Під час порівняння й аналізу особливостей цих схем виявилося, що найбільш універсальним є хлорування титанових відходів тетрахлоридом титану в розплаві хлоридів лужних металів або хлориду магнію з отриманням нижчих хлоридів титану, з яких титан відновлюють магнієм або натрієм [5]. Цей спосіб аналогічний методу термічного рафінування.

Виплавлення вторинних сплавів

Принцип, що покладено в основу створення вторинних титанових сплавів, полягає у використанні для їх виробництва відходів різних серійно використаних сплавів за групами їх утворення на спеціалізованих підприємствах, наприклад, на моторо- і літакобудівних [7,15].

Шихта вторинних титанових сплавів складається з відходів первинних сплавів (у тому числі і стружки), губчастого титану і оборотних відходів вторинних титанових сплавів [18]. Застосування губчастого титану як розчинника пов'язано з необхідністю отримання металу з середнім рівнем властивостей в тих межах, що встановлені для титанових сплавів за хімічним складом і механічними властивостями. При використанні вторинних сплавів, у тому числі й титанових, слід пам'ятати, що вітчизняні вторинні сплави за якісними характеристиками і властивостями поступаються первинним.

Гідрування-дегідрування

Переробка титанових сплавів методом гідрування-дегідрування поширена у вітчизняній практиці. В основу методу покладено здатність титану добре поглинати водень, внаслідок чого втрачати міцність і набувати високу крихкість [4,7,15]:

$$Ti + H_2 \leftrightarrow TiH_2. \quad (1.2)$$

Метод дозволяє подрібнювати великогабаритні кускові відходи для подальшого рафінування і плавлення, а також отримувати гідриди титану, які використовуються в різних галузях промисловості.

Насиченню воднем піддавалися різні матеріали: відсіви губчастого титану, відходи компактного титану і його сплавів у вигляді стружки і обрізки. При гідруванні стружку потрібно очистити від мастила і емульсії з подальшим вакуумним відгоном за температури 347−397 °С протягом однієї години [17]. Процес гідрування розвивається інтенсивно у разі вакуумного відпалу. При цьому усувається пасивуючий вплив оксидної плівки. Інтенсивність насичення титану воднем залежить також від температурних умов.

Гідрометалургійна деоксидація титанової стружки

Метод гідрометалургійного деоксидації полягає у тому, що окислена до кольорів мінливості титанова стружка, яка містить в середньому 1,45 % кисню, після знежирення, обробляється так званим «м'яким» травленням , тобто гідрометалургійним способом [19]. Така обробка приводить до

видалення оксидної плівки з поверхні стружки, що набуває природного вигляду. Втрати металу в процесі травлення не перевищують 5 %. Тривалість травлення і температура травильного розчину складають відповідно 25 хвилин і 55 °С. Травильний розчин може використовуватися тривало і багато разів після періодичного очищення від забруднень, що накопичуються.

При такій обробці масова частка домішок, що забруднюють стружку, знижується до допустимих меж для сплавів і в середньому становить: 0,15 % кисню; 0,03 % азоту і 0,034 % вуглецю [8,23].

1.7 Фізико-хімічні основи процесу гідрометалургійної деоксидації окислених титанових відходів

Титанові сплави менш пластичні, ніж сплави на основі заліза і нікелю. Тому при різанні титану виділяється менша кількість теплоти. Проте середня температура в зоні, що деформується, у титану більша внаслідок нижчої теплопровідності. При швидкості різання 600 м/хв та інших рівних умовах температура різання дорівнює: у титану близько 1500 °С, у нержавіючій сталі 1300 °С, у звичайній сталі 800 °С [6,8-10]. Таким чином, при різанні титану створюються умови, які сприяють окисленню титанових відходів (стружки, листових обрізків та ін.) під час їх утворення.

При окисленні на поверхні титанових відходів утворюються два насичених киснем шари – окалина і газонасичений шар, що знаходиться під нею. Поверхневий окислений шар називають «оксидною плівкою» при порівняно невеликій товщині і «окалиною» при великій товщині. Газонасиченим шаром є поверхневий шар металу, збагачений киснем. Масова частка кисню в ньому знижується від поверхні в глиб металу.

Обробка титанових сплавів ВТ1-0, ВТ3-1, ВТ6 і ВТ8 зі швидкістю різання не більше 15–20 м/хв супроводжується утворенням зливної стружки [8]. При різанні з більшою швидкістю зливна стружка переходить в елементну. Змінення режимів різання супроводжується утворенням титанової

стружки з різними кольорами мінливості. Кольор мінливості може характеризувати температуру стружки і, отже, ступінь її окислення. Титанова стружка має ясно-сірий колір за температури 100–150 °С, жовтуватий або ясно-бронзовий – за температури 200–300 °С і синій – за температури 500–550 °С.

Залежно від ступеня окислення титанову стружку можна поділити на три види: малоокислену сріблястого кольору, що містить до 0,2 % кисню; окислену жовтого кольору, що містить 0,2–0,3 % кисню; сильно окислену бурого кольору з синявою, що містить 0,3–0,6 % кисню [16].

Відомо декілька методів очищення поверхні титанових напівфабрикатів від оксидних плівок: механічне видалення, електрохімічна обробка, травлення в розплавах на основі гідроксиду натрію або лугу в суміші з селітрою, хімічне травлення у водних розчинах кислот.

Механічне видалення плівок застосовують для очищення поверхні кускових відходів. Електрохімічна обробка потребує застосування порівняно дорогого устаткування і завантаження у ванни матеріалу певної конфігурації. Крім того, деоксидація (очищення від оксидної плівки) поверхні титанових виробів або відходів шляхом травлення в розплавах є енергоємним процесом.

Достатньо простою і економічною при відповідному підборі реагентів є гідрометалургійна деоксидація окислених титанових відходів (стружки, обрізків), при якій оксидна плівка видаляється в основному внаслідок проникнення травильного розчину через неоднорідності та недосконалості структури оксиду. Руйнування плівок відбувається шляхом відшарування при підтравленні металевої підкладки.

Видалення оксидної плівки утруднено, якщо оксид алюмінію входить в її склад. У зв’язку з цим використання кисневмісних кислот для видалення оксидної плівки з поверхні титанових відходів не бажано. Оскільки соляна кислота позбавлена цих негативних для відходів властивостей, її можна використовувати як основу травильного розчину при гідрометалургійній підготовці. Активуючою добавкою доречно використовувати фторид натрію.

Його вартість перевищує тільки вартість фториду кальцію, і на відміну від останнього він досить добре розчиняється у воді.

Для гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків за основу травильного розчину вибрано 10 %-ий розчин HCl з добавкою NaF (хлоридно-фторидний розчин).

При гідрометалургійній деоксидації окислених листових обрізків хлоридно-фторидними розчинами відбувається перебіг таких реакцій:

$$HCl + NaF = HF + NaCl, \quad (1.3)$$

$$2Ti + 6HF = 2TiF_3 + 3H_2, \quad (1.4)$$

а також

$$Ti + H_2 = TiH_2. \quad (1.5)$$

При взаємодії HCl з NaF утворюється розчин кислоти HF і хлорид натрію, що переходить у відпрацьований розчин.

При взаємодії титану з HF за реакцією (1.2) відбувається підтравлення його поверхні з утворенням трифториду титану, що переходить у відпрацьований розчин, та відшарування оксидної плівки. Оксидна плівка не розчиняється у відпрацьованому розчині і утворює шлам.

Водень, що утворюється за реакцією (1.4), потрапляє у відходи (стружки, листові обрізки), окрилює їх і утворює гідриди титану.

Порівняння хімічного складу титанової стружки різних видів (кондиційної, окисленої та після гідрометалургійної деоксидації) приведено для легуючих елементів в таблиці 1.9 і для домішок – у таблиці 1.10.

Таблиця 1.9 – Масові частки легуючих елементів в різних видах титанової стружки сплаву ВТ23 [22,23]

Вид титанової стружки	Масові частки легуючих елементів, %				
	Al	V	Mo	Cr	Fe
Кондиційна	4,56	4,48	1,72	1,11	0,55
Окислена	4,31	4,07	1,46	0,99	0,46
Очищена (після деоксидації)	4,28	4,09	1,49	0,97	0,46

Підготовка окисленої титанової стружки складається з двох основних етапів: подрібнення стружки до розмірів, потрібних для подальшої

переробки; очищення стружки від поверхневих забруднень, які утворюються під час механічної обробки сплавів, поділу, збереження і транспортування відходів. Кількість мастила та вологи на поверхні титанової стружки залежить від її товщини, може становити до 30 % від маси стружки [9]. Знежирення стружки ускладено, якщо відношення площі поверхні стружки до її маси є значною величиною.

Таблиця 1.10 – Масові частки домішок в різних видах титанової стружки сплаву ВТ23 [22,23]

Вид титанової стружки	Масові частки домішок, %			
	H	C	N	O
Кондиційна	−	0,018	0,045	0,15
Окислена	−	0,052	0,022	1,06
Очищена (після деоксидації)	0,18	0,034	0,030	0,15

Механічний спосіб очищення поверхні стружки від залишків змащувальних і охолоджувальних рідин, заснований на видаленні мастил і емульсій за допомогою відцентрових сил, не забезпечує без додаткового сушіння іншими способами можливість використання титанової стружки в металургійному виробництві. Вакуумне знежирення економічно виправдане для глибокого очищення титанової стружки при її підшихтуванні для виплавки злитків титану та його сплавів [11]. Очищення від поверхневих забруднень в рідких середовищах за допомогою ультразвукових коливань забезпечує високу якість знежирення стружки. Проте через складність устаткування і шкідливий вплив ультразвука на обслуговуючий персонал такий метод очищення не знайшов промислового застосування.

Гідрохімічний (реагентний) спосіб, що полягає у відмиванні мастил з поверхні стружки миючими розчинами, для титанової стружки досліджувався і до тепер вдосконалення його триває. Як компоненти розчину для гідрохімічного очищення титанової стружки, зазвичай використовують каустичну і кальциновану соду, силікат натрію, натрієві солі ортофосфорної і

пірофосфорної кислот, а також поверхнево-активні речовини. Відомі струменевий і барботажний варіанти способу.

Струменеве очищення складається із замочування стружки в гарячому лужному розчині, активної обробки гарячою водою, що подається під тиском, і промивання холодною водою. Ступінь очищення стружки за струменевою технологією достатньо високий і задовольняє вимогам, що висувають до титанових відходів під час їх переробки різними способами. Барботажне очищення складається із замочування забрудненої стружки в лужних розчинах, подальшого промивання з продуванням стислим повітрям (барботування). Процес очищення закінчують шестиразовим промиванням стружки від лужного розчину спочатку гарячою, а потім холодною водою [18,19]. Використання барботерів як апаратів для промислового очищення титанової стружки характеризується застосуванням ручної праці, періодичністю і малою продуктивністю технологічного процесу, великими витратами гарячої і холодної води. Цей спосіб придатний для очищення стружки, забрудненої пилоподібними включеннями, та в обмеженому масштабі – для забрудненої мастилом.

За результатами дослідження процесу очищення поверхні титанової стружки від залишків мастил і емульсій у різних композиціях лужних розчинів на основі каустичної і кальцинованої соди, тринатрійфосфату при температурі лужного розчину і промивної води близько 60 °С в агітаторах вибрано для подальших досліджень розчин, що містить Na_2CO_3 Na_3PO_4 [20,22]. Після очищення підготовлена титанова стружка мала матово-блискучу поверхню.

Отже, деоксидація окислених титанових відходів (стружки, обрізків та ін.) в хлоридно-фторидному розчині дозволяє використовувати листові обрізки як сировину для отримання порошків методом гідрування-дегідрування. Гідрування може бути суміщено з гідрометалургійною обробкою.

2ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

2.1 Технологічна схема гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

Технологічна схема процесу гідрометалургійної деоксидації окислених титанових обрізків (рис.2.1) складається з таких операцій: приймання і складування окислених обрізків; подрібнення та розсівання; магнітна сепарація; знежирення і промивання; пневмосепарація, гідрометалургійна деоксидація та промивання; сушіння; затарювання і відвантаження споживачу [15].

Окислені титанові обрізки, що знаходиться в сталевих бочках місткістю 250 л (ДСТУ 159681), автомобільним або залізничним транспортом завозиться на приймальний склад металургійного підприємства. Кожну партію обрізків піддають піротехнічному і радіаційному контролю. Вибухонебезпечні і радіоактивні прироблення, що виявлені, відокремлюються. Обрізки з сертифікатом складують окремо. У обрізках, що надходять без сертифікату, визначається масова частка мастила, води і засміченності. Обрізки, що містять олив більше 0,5 %, а також змішані за марками сплавів прямують на ділянки первинної обробки.

Грейферним краном з бункера окислені титанові обрізки подаються в завантажувальну воронку молоткової дробарки СМД-7 [19], де вона потрапляє під удар молотків, які швидко обертаються, руйнується від зіткнення з ними і відкидається до броньової плити [21]. Частинки обрізків після вдару об цю плиту, відлітають від неї і потрапляють знову під молотки. Зруйновані і відкинуті другий раз до броньової плити фрагменти обрізків знову повертаються під молотки. Такий рух і руйнування обрізків відбувається доки частинки не потраплять на колосникові решітки і не вийдуть із зони руйнування крізь її отвори. Обрізки розміром більше 50 мм, що не встигли досягти потрібного розміру за перший прохід, через зону подрібнення



Рисунок 2.1 – Технологічна схема процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

рухомими молотками можуть руйнуватися на череневих решітках або підніматися і повертатися знову в зону інтенсивного подрібнення.

Після подрібнення обрізки стрічковим конвеєром прямують на двоситовий віброгуркіт, де відбувається їх розсівання на фракції. Фракцію +50 мм повертають на повторне дроблення в молоткову дробарку. Відсів фракції −3 мм прямує в спеціальний бункер, а потім у відвал. Обрізки фракції −50+3 мм поступають на магнітну сепарацію.

Магнітним сепаратором СЕ-3 [19], з напруженістю магнітного поля на поверхні барабану не менше 120 кА/м, видаляються залізні приробки, які потім прямують на підприємства Вторчормету.

Обрізки після відокремлення залізних приробок надходить на знежирення в агітатор. Завантаження окислених листових обрізків здійснюється через завантажувальне вікно. Лужний розчин заливається через спеціальний люк в співвідношенні р:т = 10:1 [11,19]. Після закінчення процесу відпрацьований розчин зливається через конусний штуцер. У цьому ж агітаторові відбувається промивання обрізків гарячою і холодною водою (р:т = 5:1) [11]. Потім очищені титанові обрізки вивантажують з апарата.

Знежирені обрізки подаються в пневмосепаратор для видалення важких включень і легких домішок. У верхній частині апарату знаходиться завантажувальне вікно, через яке подаються обрізки. У нижній конічній частині тангенціально підведене стисле повітря, що створює усередині апарата направлені висхідні потоки повітря. Важкі включення осідають на днище апарата. Обрізки і легке засмічення, що захоплюються потоками повітря, спливають вгору; засмічення йдуть через переливний отвір разом з водою, а титанові обрізки, при вдарі у дефлектор, потрапляють у вивантажувальний штуцер. Після цього обрізки надходять в агітатор на гідрометалургійну деоксидацію.

Агітатор для гідрометалургійної деоксидації є апаратом механічною мішалкою [19,20]. Через завантажувальне вікно в агітатор зверху засипаються обрізки, а через спеціальний штуцер заливається травильний

хлоридно-фторидний розчин. Деоксидація листових титанових обрізків протікає протягом 30 хвилин. Під час процесу відбувається видалення окисленої плівки з поверхні титанових обрізків, а також насичення обрізків воднем. Відпрацьований травильний розчин випускають через патрубок у днищі. Для вивантаження шток опускають вниз і відкривають клапан. Регулюванням розміру отвору вивантажувального патрубку спочатку зливають відпрацьований хлоридно-фторидний розчин, потім піднімають шток і закривають клапан. Крізь дозувальний пристрій заливають промивну воду (спочатку горячу, а потім холодну). Після чого обрізки промивають гарячою і холодною водою (р:т = = 10:1) [19].

Очищені вологі обрізки сушать у вакуумній шафі ЦВШ [18]. Разове завантаження не більше 100 кг, тривалість сушіння при температурі 80 °С становить 4−6 годин. Полична вакуумна сушарка є циліндричним горизонтальним апаратом з однією або двома поворотними торцевими кришками контактного типу. Усередині корпусу змонтовані полиці − плити з внутрішнім обігрівом. Вологі обрізки завантажується в деки, що встановлені на плитах. Апарат вакуумується до залишкового тиску 1,33 кПа [18,19]. У плити подається теплоносій − повітря. Просушені обрізки йдуть на затарювання.

2.2 Технологія гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

Агітатор для гідрометалургійної деоксидації є апаратом з механічною мішалкою [20]. В агітатор через завантажувальне вікно зверху засипаються порціями по 20 кг окислені обрізки (360 кг на один цикл), а через спеціальний штуцер заливається травильний хлоридно-фторидний розчин (р:т = 10:1), що складається з 10 %-го розчину HCl з додаванням 1 г/л NaF. Вихідний травильний розчин має температуру близько 20 °С [13,15]. В парову сорочку надходить нагрівна водяна пара, яка нагріває розчин і обрізки

до робочої температури. Деоксидація обрізків протікає протягом 30 хв [8]. Під час процесу відбувається видалення окисленої плівки з поверхні титанових обрізків, а також насичення обрізків воднем. Відпрацьований травильний розчин випускають через патрубок у днищі апарата. Крізь дозувальний пристрій заливають промивну воду (спочатку гарячу, а потім холодну). Після чого титанові обрізки промивають гарячою і холодною водою (р:т = 10:1). Аналогічно відпрацьованому розчину зливають промивні води [23]. Для вивантаження обрізків шток опускають вниз і відкривають клапан. Регулюванням розміру отвору вивантажувального патрубку спочатку зливають відпрацьований хлоридно-фторидний розчин, потім піднімають шток і закривають клапан.

2.3 Розрахунок матеріального балансу процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

При кислому вилуговуванні окислених титанових обрізків хлоридно-фторидним розчином досягається повне видалення з поверхні титанових обрізків поверхневого шару оксидної плівки, яка у вигляді шламу потрапляє в травильний розчин. Гідрометалургійна деоксидація відбувається в вертикальних механічних агітаторах за одну стадію [7].

Поверхнева оксидна плівка з титанових обрізків, що містять 0,5 % кисню, видаляється 10 %-им розчином HCl з додаванням 1 г/л NaF протягом 30 хвилин [7,8]. Співвідношення мас травильного розчину (р) і обрізків (т) становить р:т = 10:1. Очищені титанові обрізки промивають горячою і холодною водою при р:т = 10:1.

За практичними даними приймаємо, що втрати титану на кожній операції технологічної схеми гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків (рис.2.2) від поверхневого шару оксидної плівки становлять:

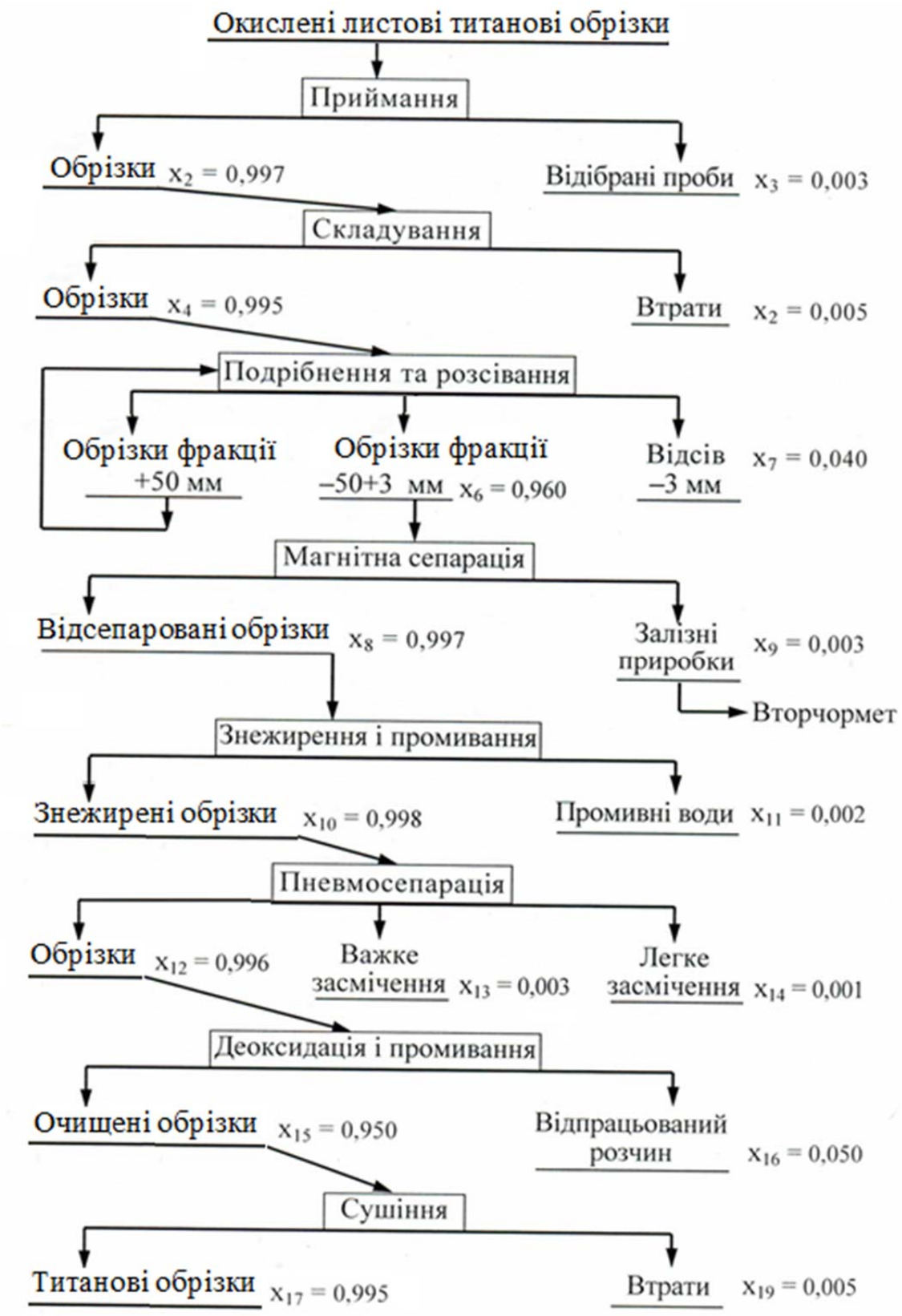


Рисунок 2.2 – Технологічна схема гідрометалургійної деоксидації окислених титанових обрізків з коефіцієнтами вилучення і втрат титану

- при відбиранні проб – 0,3 % (x_3 = 0,003);

- при складуванні – 0,5 % (x_5 = 0,005);

- при подрібненні та розсіванні − 4 % (x_7 = 0,04);

- при магнітній сепарації − 0,3 % (x_9 = 0,003);

- при знежиренні та промиванні − 0,2 % (x_{11} = 0,002);

- при пневмосепарації − 0,3 % у важку фракцію і 0,1 % у легку фракцію засміченості (x_{13} = 0,003 і x_{14} = 0,001);

- при гідрометалургійній деоксидації і промиванні − 5 % (x_{16} = 0,05).

Розрахунок матеріального балансу процесу гідрометалургійної деоксидації передбачає обчислення витрати окисленої титанової стружки, кількості та складу травильного розчину, кількості промивної води, кількості та складу шламу, що утворюється.

Розрахунок матеріального балансу процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків складаємо на 100 кг очищених обрізків за методикою, наданою в роботі [21].

Масу окислених листових титанових обрізків, що витрачається для отримання 100 кг очищеної обрізків, визначаємо, враховуючи кількості втрат титану (коефіцієнти втрат титану x_3, x_5, x_7, x_9, x_{11}, x_{13}, x_{14}, x_{16}), тобто коефіцієнти вилучення титану на кожній технологічній операції:

$$x_2 = 1 – x_3 = 1 − 0{,}003 = 0{,}997;$$

$$x_4 = 1 – x_5 = 1 – 0{,}005 = 0{,}995;$$

$$x_6 = 1 – x_7 = 1 − 0{,}04 = 0{,}96;$$

$$x_8 = 1 – x_9 = 1 – 0{,}003 = 0{,}997;$$

$$x_{10} = 1 – x_{11} = 1 − 0{,}002 = 0{,}998;$$

$$x_{12} = 1 – x_{13} – x_{14} = 1 – 0{,}003 – 0{,}001 = 0{,}996;$$

$$x_{15} = 1 – x_{16} = 1 – 0{,}05 = 0{,}95;$$

де x_2, x_4, x_6, x_8, x_{10}, x_{12}, x_{16} – коефіцієнти вилучення титану на *i*-ій технологічній операції, частка;

x_3, x_5, x_7, x_9, x_{11}, x_{13}, x_{14}, x_{16} – коефіцієнти втрат титану на *i*-ій операції технологічної схеми, частка.

Отже, для отримання 100 кг очищених обрізків потрібно вихідних обрізків

$$100 : (0{,}997 \cdot 0{,}995 \cdot 0{,}96 \cdot 0{,}997 \cdot 0{,}998 \cdot 0{,}996 \cdot 0{,}95) = 111{,}533 \text{ кг}.$$

Кількості втрат титану на кожній технологічній операції визначаємо аналогічно, складаємо для деоксидації обрізків по елементний матеріальний баланс по титану та записуємо в таблицю 2.1.

Таблиця 2.1 – Матеріальний баланс по титану

Наджодження			Витрачання		
Найменування	Кількість		Найменування	Кількість	
	кг	%		кг	%
Кількість титану у вихідних обрізках листового титану	111,533	100,00	Втрати титану при: - відбиранні проб	0,335	0,30
			- складуванні	0,556	0,50
			- подрібненні	4,426	3,97
			- магнітній сепарації	0,318	0,28
			- знежиренні	0,212	0,19
			- пневмосепарації	0,423	0,38
			- гідрометалургійній деоксидації та розмелюванні	5,263	4,72
			Кількість титану в очищених обрізках	100,00	89,66
Усього	111,533	100,00	Усього	111,533	100,00

За даними хімічного аналізу сировини масова частка кисню в окислених титанових обрізках становить 0,5 %. Отже, на гідрометалургійну деоксидацію надходять титанові обрізки, що містить

$$105{,}263 \cdot 0{,}5 : 99{,}5 = 0{,}529 \text{ кг кисню}.$$

Хімічний склад окисленої титанової стружки, що надходить на деоксидацію, приведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад листових титанових обрізків

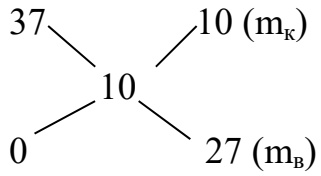
Компонент	Масова частка	
	кг	%
Титан	105,263	99,50
Кисень	0,529	0,50
Усього	105,792	100,00

За практичними даними на гідрометалургійну деоксидацію в агітатор надходить пульпа зі співвідношенням р:т = 5:1 [19,20]. Визначаємо кількість травильного розчину, що слід витрачати на деоксидацію 105,792 кг окислених листових титанових обрізків:

$$105{,}792 \cdot 5 = 528{,}960 \text{ кг.}$$

Отже, на 105,792 кг окислених листових титанових обрізків слід витрачати 528,960 кг травильного розчину.

Розрахунок кількості хлоридної кислоти (концентрація 37 % HCl), потрібної для приготування 10 %-го розчину HCl, виконуємо за правилом хреста [12]:



де 10 – концентрація потрібної кислоти, %;

37 – концентрація вихідної хлоридної кислоти, %;

0 − концентрація розбавителя (води), %.

10 ($m_к$) – маса концентрованої хлоридної кислоти, г;

27 ($m_в$) – маса розбавника, г.

Об’єм V_i (мл) *i*-го розчину, що надходить на деоксидацію, визначаємо за формулою:

$$V_i = m_i : \rho_i, \qquad (2.1)$$

де m_i – маса *i*-го розчину, г;

ρ_i – густина *i*-го розчину, г/мл.

Визначаємо за формулою (2.1) об’єм вихідної хлоридної кислоти $V_к$, густина якої становить 1,185 г/мл [12]:

$$V_к = m_к : \rho_{37} = 10 : 1{,}185 = 8{,}44 \text{ мл},$$

де ρ_{37} – густина вихідної хлоридної кислоти, г/мл.

Визначаємо аналогічно об'єм води $V_в$ для розбавлення вихідної хлоридної кислоти за формулою (2.1):

$$V_в = m_в : \rho_в = 27 : 1{,}0 = 27{,}00 \text{ мл},$$

де $\rho_в$ – густина води, г/мл (густина 1,0 г/мл).

Об'єм 10 %-го розчину $V_р$ для розбавлення вихідної хлоридної кислоти визначаємо за формулою (2.1):

$$V_р = m_р : \rho_р = 27 : 1{,}0 = 27{,}00 \text{ мл},$$

де $m_р$ і $\rho_р$ – маса і густина травильного розчину, г і г/мл.

Густину травильного розчину розраховуємо за модифікованим методом Езрохи [16]:

$$\lg \rho = \lg \rho_0 + \sum A_i \cdot C_i, \qquad (2.2)$$

де ρ – густина багатокомпонентного розчину, кг/м^3;

ρ_0 – густина води, кг/м^3;

A_i – коефіцієнти, які обчислюють за рівнянням [21]:

$$A_i = a_{0i} + a_{1i} \cdot t + a_{2i} \cdot t^2. \qquad (2.3)$$

t – температура розчину, °С;

C_i – концентрація *i*-го компонента, кг речовини на 1 кг розчину.

a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} – коефіцієнти для деяких неорганічних і органічних речовин.

Розраховуємо густину води при температурі 50 °С за формулою (2.3):

$$\rho_0 = 1000 - 0{,}062 \cdot 50 - 0{,}00355 \cdot 50^2 = 988 \text{ кг/м}^3.$$

Для хлоридної кислоти коефіцієнти $a_{0i} = 1814{,}67 \cdot 10^{-4}$, $a_{1i} = 681{,}74 \cdot 10^{-6}$, $a_{2i} = -352{,}53 \cdot 10^{-8}$ [18,21]. Обчислюємо коефіцієнт A_{HCl} за формулою (2.3):

$$A_{HCl} = 1814{,}67 \cdot 10^{-4} + 681{,}74 \cdot 10^{-6} \cdot 50 - 352{,}53 \cdot 10^{-8} \cdot 50^2 = 0{,}20674.$$

Аналогічно за розрахунком за формулою (2.3) знаходимо $A_{NaF} = 0{,}3216$.

Тоді розраховуємо густину травильного розчину за формулою (2.2):

$$\lg \rho = \lg 988 + 0{,}20674 \cdot 0{,}1 + 0{,}3126 \cdot 0{,}001 = 3{,}01576.$$

Отже, густина травильного розчину становить 1036,97 кг/м^3.

Об’єм 10 %-го травильного розчину обчислюємо за формулою (2.1):

$$V_{10} = 528{,}960 : 1036{,}97 = 0{,}510 \text{ м}^3$$

або становить 510 л.

Для приготування 510 л травильного розчину потрібно y_1 (л) концентрованої кислоти, що знаходимо зі співвідношення:

$$y_1 : (510 - y_1) = 8{,}44 : 27.$$

Звідки отримаємо y_1 = 121,456 л або 121,456 · 1,185 = 143,925 кг концентрованої кислоти.

Визначаємо кількість складових розчину для приготування 510 л травильного розчину:

$$510 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 0{,}510 \text{ кг фториду натрію}$$

та

$$528{,}960 - 143{,}925 - 0{,}510 = 384,\ 525 \text{ кг води.}$$

За практичними даними на промивання надходить пульпа зі співвідношенням р:т = 10:1. Отже, потрібна кількість промивної води на промивання 105,792 кг обрізків становить 1057,920 кг.

При гідрометалургійній деоксидації обрізків хлоридно-фторидними розчинами відбувається перебіг таких реакцій:

$$HCl + NaF = HF + NaCl, \qquad (2.4)$$

$$2Ti + 6HF = 2TiF_3 + 3H_2, \qquad (2.5)$$

а також

$$Ti + O_2 = TiO_2. \qquad (2.6)$$

За реакцією (2.4) визначаємо кількість хлориду натрію, что переходить у відпрацьований розчин:

$$58{,}5 \cdot 0{,}510 : 42 = 0{,}710 \text{ кг,}$$

де 58,5 і 42 – молекулярні маси NaCl і NaF відповідно.

За реакцією (2.4) визначаємо кількість кислоти HF, что переходить у відпрацьований розчин:

$$20,0 \cdot 0,510 : 42 = 0,243 \text{ кг},$$

де 20,0 – молекулярна маса HF.

Для утворення 0,243 кг HF витрачається

$$36,5 \cdot 0,510 : 42 = 0,443 \text{ кг хлоридної кислоти.}$$

Тоді кількість хлоридної кислоти, яка не вступила у взаємодію за реакціїю (2.4) і перйщла у відпрацьований розчин становить:

$$143,925 – 0,443 = 143,482 \text{ кг.}$$

При взаємодії стружки з HF за реакцією (2.5) утворюється

$$0,243 \cdot 105 \cdot 2 : (6 \cdot 20) = 0,425 \text{ кг трифториду титану,}$$

що переходить у відпрацьований розчин. При взаємодії за реакцією (2.5) витрачається титанової стружки

$$0,243 \cdot 48 \cdot 2 : (6 \cdot 20) = 0,194 \text{ кг}$$

та утворюється водень, що потрапляє в обрізки і утворює гідриди титану:

$$0,243 \cdot 2 \cdot 3 : (6 \cdot 20) = 0,012 \text{ кг.}$$

Визначаємо за реакцією (2.6) кількість титану, яка зв’язана з киснем в TiO_2, по кількості кисню, міститься в складі окислених обрізків

$$0,529 \cdot 48 : 32 = 0,793 \text{ кг},$$

де 48 і 32 – молекулярні маси Ti і O_2 відповідно.

Визначаємо кількість оксидної плівки TiO_2, яка утворюється 0,529 кг кисню та переходить в шлам:

$$0,529 \cdot 80 : 32 = 0,793 \text{ кг},$$

де 80 – молекулярна маса TiO_2.

Тоді втрати титану при деоксидації і промиванні стружки у вигляді шламу становлять:

$$105,263 – (0,793 + 0,194 + 100,000) = 4,276 \text{ кг.}$$

Результати виконаних розрахунків заносимо в таблицю 2.3.

Для здійснення гідрометалургійної деоксидації вибираємо агітатор об’ємом 4 $м^3$ з коефіцієнтом заповнення 0,75. Отже, корисний об’єм апарата становить 4 $м^3$.

При відомих об’ємах травильного розчину (0,510 $м^3$) і титанових обрізків

$$105{,}792 : 300 = 0{,}3526\ м^3,$$

потрібних для обробки 105,792 кг вихідної титанової стружки, визначаємо масу речовин, які одночасного завантаження можна завантажити в агітатор:

$$105{,}792 \cdot 3{,}0 : (0{,}3526 + 0{,}510) = 367\ кг.$$

Приймаємо масу одночасного завантаження листових обрізків в агітатор 360 кг. Аналогічно проводимо розрахунок матеріального балансу деоксидації при одночасному завантаженні в агітатор 360 кг окислених листових обрізків (тобто за один цикл) і результати розрахунків заносимо в таблицю 2.3.

За даними матеріального балансу визначаємо витратні коефіцієнти для вихідних речовин на 1 кг окислених листових титанових обрізків:

HCl 489,763 : 360,00 = 1,360 кг/кг обрізків;

NaF 1,735 : 360,00 = 0,005 кг/кг обрізків;

H_2O (1308,502 + 7200,000) : 360,00 = 23,635 кг/кг або 0,024 $м^3$/кг обрізків.

Таблиця 2.3 – Матеріальний баланс гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

Надходження				Витрачання			
Речовина	Кількість			Речовина	Кількість		
	на 100 кг	за один цикл, кг	%		на 100 кг	за один цикл, кг	%
Окислені листові титанові обрізки, в тому числі:	105,792	360,000	3,85	Очищені листові титанові обрізки, в в тому числі:	100,012	340,331	3,64
Ti	105,263	358,200		Ti	100,000	340,290	
O_2	0,529	1,800		H_2	0,012	0,041	
Травильний розчин, в тому числі:	528,960	1800,000	19,23	Пульпа, в тому числі:	2650,580	9019,669	96,36
HCl	143,925	489,763		відпрацьований розчин, в тому числі:	2644,982	9000,619	96,16
NaF	0,510	1,735					
H_2O	384,525	1308,502					
Промивна вода, в тому числі:	2115,840	7200,000	76,92	TiF_3	0,425	1,446	
				NaCl	0,710	2,416	
				HCl	143,482	488,255	
гаряча	1057,920	3600,000		H_2O	2500,365	8508,502	
холодна	1057,920	3600,000		шлам, в тому числі:	5,598	19,050	0,20
				TiO_2	1,322	4,499	
				Ti	4,276	14,551	
Усього	2750,592	9360,000	100,00	Усього	2750,592	9360,000	100,00

3 КОНСТРУКЦІЙНА ЧАСТИНА

3.1 Конструкція механічного агітатора

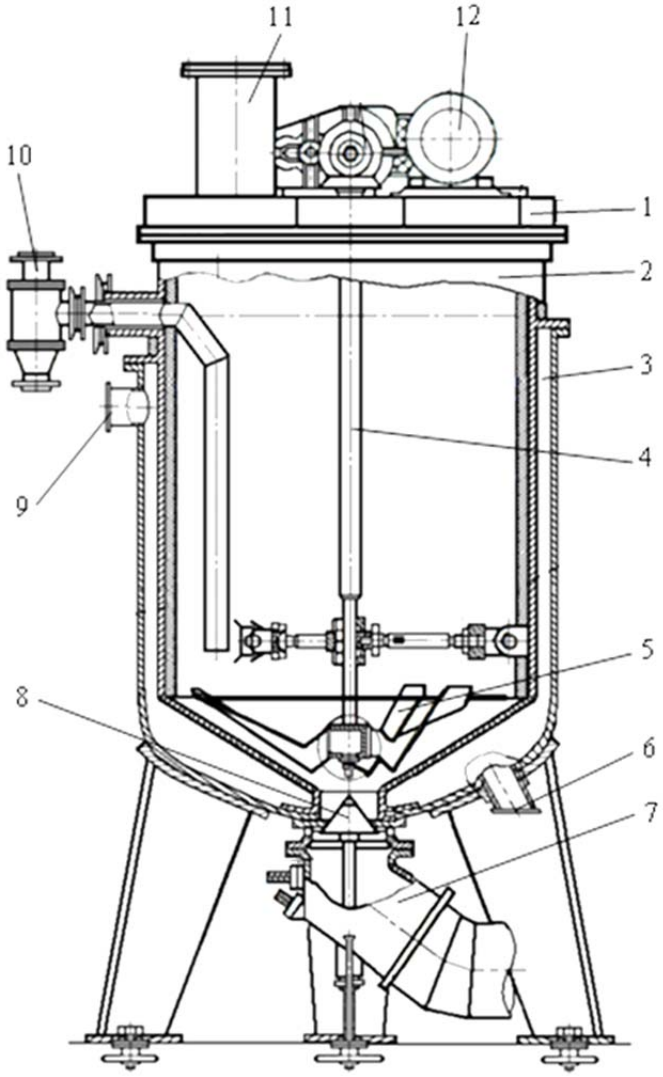
Механічний агітатор (рис.3.1) призначений для полегшення контакту між листовими титановими обрізками і травильним розчином упродовж необхідного часу і за оптимальних для гідрометалургійної деоксидації умов. Після певного часу перебування в агітаторі відпрацьований травильний розчин зливається і вивантажуються очищені титанові обрізки, і після очищення реактора цикл повторюється [25]. Процес періодичний.

Механічний агітатор для деоксидації є реактором з опуклим днищем і з пристроями для механічного перемішування і нагрівання пульпи, заливання травильного розчину, завантаження листових титанових обрізків і вивантаження [18,25].

Пульпу підігрівають за допомогою парової сорочки «глухою» водяною парою через стінку реактора, утворений у сорочці конденсат видаляють [20].

Механічний перемішувальний пристрій складається з мішалки, вала і приводу. Мішалка є робочим органом пристрою, її закріплюють на вертикальному валу [21]. Привід здійснюється від електродвигуна через редуктор. Обертальний рух рідини зумовлюється тиском на неї певної частини лопатей трилопатевої якірної мішалки.

До встановлення приймаємо поширений у промисловій практиці вертикальний сталевий (сталь марки Х18Н10Т) агітатор об’ємом 4 $м^3$, внутрішнім діаметром 1600 мм, числом обертів вала 46 $хв^{-1}$, коефіцієнт заповнення становить 0,75. В механічному агітаторі встановлено якірну трилопатеву мішалку, форма якої повторює контури днища реактора [20].



1 – кришка; 2 –корпус; 3 – парова сорочка; 4 – вал; 5 – якірна лопатева мішалка; 6 – вихідний штуцер; 7 – вивантажувальний патрубок; 8 – клапан; 9 – вхідний штуцер; 10 – дозувальний пристрій; 11 – завантажувальний патрубок; 12 – електродвигун з приводом

Рисунок 3.1 – Механічний агітатор

3.2 Розрахунок механічного агітатора

Розрахункову потужність на валу перемішувального пристрою визначають за формулою [25]:

$$N = k_1 \cdot k_2 \cdot (\sum k + 1) \cdot N_м, \quad (3.1)$$

де k_1 – коефіцієнт, що враховує ступінь заповнення реактора пульпою, яку перемішують:

$$k_1 = H_р / D_в; \quad (3.2)$$

$H_р$ – висота переміщуваного середовища, м:

$$H_р = 1{,}27 \cdot (V_с - V_д) / D_в^2 + h_д; \quad (3.3)$$

$V_с$ – об'єм середовища, $м^3$;

$V_д$ – ємкість конічного днища, 0,3 $м^3$;

$D_в$ – внутрішній діаметр реактора, м;

k_2 – коефіцієнт, що враховує ступінь заповнення реактора пульпою, k_2=1,8;

$\sum k$ – сума коефіцієнтів, що враховує збільшення потужності, спричинене наявністю в реакторі додаткових пристроїв:

$$\sum k = k_3 + k_4 + k_5 + k_6; \quad (3.4)$$

k_3 – коефіцієнт, що враховує наявність в реакторі відбивних перегородок, k_3 = 1,0;

k_4 – коефіцієнт, що враховує наявність додаткової горизонтальної лопаті, k_4 = 0,35;

k_5 – коефіцієнт, що враховує наявність вертикальної труби, k_5 = 0,2;

k_6 – коефіцієнт, що враховує наявність проміжної оори з хрестовиною, k_6= 0,45.

$N_м$ – потужність, споживана мішалкою на перемішування пульпи за сталих умов, може бути розрахована за рівнянням:

$$N_м = k_N \cdot \rho_с \cdot n_м^3 \cdot d_м^5, \quad (3.5)$$

k_N – критерій потужності, що вибирають по таблицях або графіках $K_N = f(\mathrm{Re})$, залежно від відцентрового критерію Рейнольдса [25]:

$$\mathrm{Re} = \rho_с \cdot n \cdot d_м^2 / \mu_с, \quad (3.6)$$

$\mu_с$ – динамічна в'язкість пульпи, Па·с:

$$\mu_с = \mu_р \cdot (1 + 2{,}5 \cdot V_{стр} / V_с), \quad (3.7)$$

$\mu_с$ – динамічна в'язкість рідини, Па·с;

$V_{стр}$ – об’єм стружки, $м^3$;

ρ_c – густина пульпи, що перемішується, визначається за формулою:

$$\rho_c = 1 / \sum(x_i/\rho_i) = 1 / (x_1/\rho_1 + x_2/\rho_2), \quad (3.8)$$

x_1, x_2 – масові частки стружки і травильного розчину відповідно;

ρ_1, ρ_2 – щільність стружки і густина травильного розчину, $кг/м^3$;

$n_м$ – число обертів мішалки, об/с;

$d_м$ – діаметр мішалки, м.

Визначаємо за формулою (3.3) висота переміщуваного середовища

$$H_р = 1,27\cdot(3,0 – 0,3) / 1,6^2 + 0,385 = 1,72 \text{ м}.$$

Тоді за формулою (3.2) визначаємо коефіцієнт k_1:

$$k_1 = 1,72 / 1,6 = 1,075.$$

За формулою (3.4) визначаємо суму коефіцієнтів, що враховує збільшення потужності при наявності в реакторі додаткових пристроїв:

$$\sum k = 1,0 + 0,35 + 0,2 + 0,45 = 2,0.$$

Динамічну в’язкість пульпи визначаємо за формулою (3.7):

$$\mu_c = 0,001\cdot(1 + 2,5\cdot(360 : 300) / 3,0) = 0,002 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Густину пульпи, що перемішується, визначається за формулою (3.8):

$$\rho_c = 1 / (0,15/300 + 0,85/1036,97) = 757,75 \text{ кг}/м^3.$$

Відцентровий критерій Рейнольдса визначаємо за формулою (3.6):

$$Re = 757,75\cdot0,767\cdot1,5^2 / 0,002 = 6,5\cdot10^5.$$

Для обчисленого критерію Re вибираємо по графіку $K_N = f(\text{Re})$ [24] критерій потужності $k_N = 0,3$.

Потужність, споживану мішалкою на перемішування пульпи за сталих умов, розраховуємо за рівнянням (3.5):

$$N_м = 0,3\cdot757,75\cdot0,767^3\cdot1,5^5 = 780 \text{ Вт} = 0,78 \text{ кВт}.$$

Тоді визначаємо розрахункову потужність на валу перемішувального пристрою за формулою (3.1):

$$N = 1{,}075 \cdot 1{,}8 \cdot (2{,}0 + 1) \cdot 0{,}78 = 4{,}53 \text{ кВт}.$$

З врахуванням коефіцієнта корисної дії редуктора і конічної передачі, втрат на тертя в опорах і ущільненнях приймаємо електродвигун марки А02-2-У потужністю 6 кВт, n = 1450 об/хв [24].

Визначаємо загальне передаточне відношення [25]:

$$i_{заг} = i_р \cdot i_к = n_{дв} / n_м = 1450 : 46 = 31{,}5,$$

де $i_к = 1$ – передаточне відношення конічної передачі.

За потужністю двигуна та передаточним відношенням вибираємо редуктор РЦД-350-31,5-4 [25,26] ($i_р = 31{,}5$).

Уточнюємо число обертів мішалки

$$\eta_м = n_{дв} / i_р = 1450 : 31{,}5 = 46.$$

Технічна характеристика механічного агітатора приведена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 − Технічна характеристика механічного агітатора

Найменування	Кількість
Повний об’єм реактора, $м^3$	4,0
Коефіцієнт заповнення	0,75
Одночасне завантаження обрізків, кг	360
Тип мішалки	якірна
Число обертів мішалки, об/хв	46
Привід:	
Електродвигун А02-52-У	
потужність, кВт	6,0
число обертів, об/хв	1450
Редуктор РЦД-350-31,5-4	
Передаточне число конічної пари	1
Загальне передаточне число	31,5
Габарити:	
внутрішній діаметр реактора, мм	1600
висота рівня рідини, мм	1720
висота днища, мм	385
висота циліндричної частини, мм	1840
діаметр лопаті мішалки, мм	1500
товщина стінки реактора, мм	8

3.3 Розрахунок теплового балансу процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

Складаємо тепловий баланс гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків в механічному агітаторі за один цикл за методикою, наведеною у роботі [25].

Витрати теплоти.

1. Витрати теплоти на нагрів обрізків до робочої температури Q_1 визначаємо за формулою [25]:

$$Q_1 = (m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2) \cdot (t_р - t_н), \quad (3.9)$$

де m_1, m_2 – маса титану і кисню в окислених обрізках відповідно, кг (табл.2.3);

C_1, C_2 – теплоємність титану і кисню відповідно, кДж/(кг·°С);

$t_р$, $t_н$ – робоча і початкова температури відповідно, °С.

$$Q_1 = (358{,}2 \cdot 0{,}515 + 1{,}8 \cdot 0{,}94) \cdot (50 - 20) = 5584{,}95 \text{ кДж}.$$

2. Фізичну теплоту Q_2 очищених титанових обрізків, що уходить з агітатора, визначаємо за формулою [25]:

$$Q_2 = (m_3 \cdot C_3 + m_4 \cdot C_4) \cdot t_к, \quad (3.10)$$

де m_3, m_4 – маса титану і кисню в очищених обрізках відповідно, кг (табл.2.3);

C_3, C_4 – теплоємність титану і кисню відповідно, кДж/(кг·°С);

$t_к$ – кінцева температура розчину, °С.

$$Q_1 = (340{,}29 \cdot 0{,}528 + 0{,}041 \cdot 14{,}402) \cdot 47 = 8472{,}39 \text{ кДж}.$$

3. Фізичну теплота пульпи, що уходить, Q_3 визначаємо за формулою:

$$Q_3 = (m_5 \cdot C_5 + m_6 \cdot C_6 + m_7 \cdot C_7 + m_8 \cdot C_8 + m_9 \cdot C_9 + m_{10} \cdot C_{10}) \cdot t_к, \quad (3.11)$$

де m_5, …, m_{10} – маса TiF_3, NaCl, HCl, H_2O, TiO_2, Ті відповідно, кг (табл.2.3);

C_5, …, C_{10} – теплоємність титану і кисню відповідно, кДж/(кг·°С).

$$Q_3 = (1{,}446 \cdot 2{,}115 + 2{,}4116 \cdot 0{,}875 + 488{,}255 \cdot 0{,}799 + (8508{,}502 - 3600) \cdot 4{,}18 +$$
$$+ 4{,}499 \cdot 0{,}7228 + 14{,}551 \cdot 0{,}528) \cdot 47 = 983416{,}62 \text{ кДж}.$$

4. Кількість теплоти на нагрів агітатора Q_4 визначаємо за формулою:

$$Q_4 = m_a \cdot C_{ст} \cdot (t_р - t_н), \quad (3.12)$$

де m_a – маса апарата, кг;

$C_{ст}$ – теплоємність сталі, 0,51 кДж/(кг·°С).

$$Q_4 = 1700 \cdot 0{,}51 \cdot (50 - 20) = 26010{,}0 \text{ кДж}.$$

5. Кількість теплоти, що втрачається у зовні нє середовище, Q_5 визначаємо за формулою:

$$Q_5 = 3{,}6 \cdot k \cdot F \cdot (t_р - t_н) \cdot \tau, \quad (3.13)$$

де k – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м^2·°С);

F – площа поверхні теплопередачі, м^2;

τ – час теплопередачі, год.

Коефіцієнт теплопровідності для плоскої стінки визначаємо за формулою [25,26]:

$$k = 1 / (1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2), \quad (3.14)$$

де α_1, α_2 – коефіцієнт тепловіддачі від розчину до стінки агітатора у навколишнє середовище, Вт/(м^2·°С);

δ – товщина стінки, 0,012 м;

λ − коефіцієнт теплопровідності матеріалу стінки, Вт/(м^2·°С).

Розраховуємо коефіцієнт теплопровідності за формулою (3.14):

$$k = 1 / (1/3{,}369 + 0{,}012/17{,}5 + 1/5{,}835) = 2{,}13 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{°С)}.$$

Площу поверхні агітатора визначаємо за формулою:

$$F = 2\pi R_н \cdot H + 2\pi R_н^2, \quad (3.15)$$

де $R_н$ – зовнішній радіус апарата, м;

H – висота апарата, м.

$$F = 2(0{,}8 + 0{,}012) \cdot 3.14 \cdot 1{,}84 + 2 \cdot 3{,}14 \cdot (0{,}8 + 0{,}012)^2 = 14{,}5 \text{ м}^2.$$

Тоді отримаємо за формулою (3.13):

$$Q_5 = 3{,}6 \cdot 2{,}13 \cdot 14{,}5 \cdot (50 - 20) \cdot 1 = 3335{,}58 \text{ кДж}.$$

Надходження теплоти.

1. Фізичну теплоту Q'_1 окислених листових обрізків, що надходять в агітатор, визначаємо за формулою [25]:

$$Q'_1 = (m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2) \cdot t_н. \quad (3.16)$$

$$Q'_1 = (358{,}2 \cdot 0{,}515 + 1{,}8 \cdot 0{,}94) \cdot 20 = 3723{,}3 \text{ кДж}.$$

2. Фізичну теплоту Q'_2 травильного розчину, що надходить в агітатор, визначаємо за формулою [25]:

$$Q'_2 = (m_6 \cdot C_6 + m_7 \cdot C_7 + m_8 \cdot C_8) \cdot t_н, \quad (3.17)$$

де m_6, m_7, m_8 – маса NaF, HCl, H_2O відповідно, кг;

C_6, C_7, C_8 – теплоємність NaF, HCl, H_2O відповідно, кДж/(кг·°С).

$$Q'_2 = (489{,}763 \cdot 0{,}797 + 1{,}735 \cdot 1{,}094 + 1308{,}502 \cdot 4{,}18) \cdot 20 = 117235{,}55 \text{ кДж}.$$

3. Фізичну теплоту Q'_3 гарячої промивної води визначаємо аналогічно:

$$Q'_3 = 3600 \cdot 4{,}18 \cdot 50 = 752400 \text{ кДж}.$$

4. Кількість теплоти, що надходить з водяною парою, визначаємо за різницею теплоти, що витрачається і надходить:

$$Q'_4 = Q_{витр} – (Q'_1 + Q'_2 + Q'_3) \text{ кДж}.$$

$$Q'_4 = 1026819{,}54 – 873358{,}85 = 153460{,}69 \text{ кДж}.$$

Результати розрахунків статей надходження та витрачання теплоти на гідрометалургійну деоксидацію зводимо в таблицю 3.2.

Визначаємо нагрів агітатора паром крізь сорочку.

Для нагріву розчину водяною парою крізь стінку апарата за один цикл надходить 153460,69 кДж або 85255,94 Вт.

Витрату сухої нагрівної пари з врахуванням 7 % втрати теплоти визначаємо за виразом:

$$G = 1{,}07 \cdot Q / r = 1{,}07 \cdot 85255{,}94 \ / 2227 = 0{,}04 \text{ кг/с},$$

де r = 2227 кДж/кг – питома теплота конденсації водяної пари [26].

Визначаємо максимальну величину площі поверхні теплообміну за формулою [19]:

$$F = Q / (K_{min} \cdot \Delta t_{сер}) = 85255{,}94 / (120 \cdot 76{,}81) = 9{,}25 \text{ м}^2,$$

Таблиця 3.2 – Тепловий баланс агітатора

Надійшло			Отримано		
Стаття	Кількість		Стаття	Кількість	
	кДж	%		кДж	%
Фізична теплота обрізків, що надходять	3723,30	0,36	Теплота на нагрів обрізків	5584,95	0,54
Фізична теплота травильного розчину	117235,55	11,42	Фізична теплота очищених обрізків, що уходять	8472,39	0,82
Фізична теплота гарячої води	752400,00	73,27	Фізична теплота пульпи, що уходить	983416,62	95,79
Теплота, що надходить з водяною парою	153460,69	14,95			
			Теплота на нагрів агітатора	26010,00	2,53
			Теплота, що втрачається у зовнішнє середовище	3335,58	0,32
Усього	1026819,54	100,00	Усього	1026819,54	100,00

де K_{min}, − мінімальне значення коефіцієнта теплопередачі, 120 Вт/(м^2·°С)

$\Delta t_{сер}$ – середня різниця температур 76,81 °С [25].

Визначаємо висоту сорочки за формулою

$$H_{сор} = F / (2 \cdot \pi \cdot R_{зов}). \quad (3.18)$$

Звідки за формулою (3.18) отримаємо висоту сорочки

$$H_{сор} = 9,25 / (2 \cdot \pi \cdot 0,812) = 1,8 \text{ м}.$$

Для агітатора приймаємо до встановлення сорочку висотою 1,8 м.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Шкідливі та небезпечні фактори під час гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків

Основними шкідливими і небезпечними факторами під час гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків є пари лужного та кислотного розчинів, газоподібний водень, титанова пил, електричний струм, шум, вібрація, вплив електромагнітних полів.

Технологією підготовки окислених листових титанових обрізків для отримання титанових порошків передбачається нагрівання робочих розчинів до температури 50 °С, що зумовлює утворення шкідливих парів у повітрі робочої зони. Пари лужного розчину, що містить Na_2CO_3 та Na_3PO_4, подразнюють слизові оболонки очей і верхніх дихальних шляхів [27]. Гранично-допустима концентрація в повітрі робочої зони становить 0,5 мг/м^3 [28]. Клас небезпеки – другий.

Пари травильного розчину (10 %-й розчин HCl) викликають різь в очах, сльозотечу, при великих концентраціях - задуха. Гранично-допустима концентрація їх в повітрі робочої зони складає 5 мг/м^3 [27]. Для приготування розчину застосовується соляна кислота − безбарвна рідина з різким запахом, щільністю 1,19 г/мл, яка є токсичною і пожежевибухонебезпечною. Гранично-допустима концентрація її в повітрі робочої зони дорівнює 1 мг/м^3 [27]. Клас небезпеки - другий.

В процесі вилуговування виділяється водень – безбарвний горючий газ без запаху, який має щільність 0,0899 г/л. Межі вибуховості його суміші з повітрям 4-75 % (об.). У дуже високих концентраціях викликає задуху внаслідок зменшення нормального тиску кисню.

Вібрації, що виникають при дробленні і розсіванні обрізків впливають на нервову систему, шлунково-кишковий тракт, м’язи, зір, слух. Тривала дія вібрацій може привести до вібраційної хвороби – стійкого порушення

фізіологічних функцій організму. Гранично-допустимий рівень віброшвидкості становить 92 дБ [28].

4.2 Заходи щодо усунення шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища

Технологічний процес гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків характеризується високим рівнем механізації і автоматизації [20,28].

Для підвищення рівня безпеки технологічного процесу і виробничого устаткування необхідно застосовувати додаткові пристрої, що виключають ймовірність впливу небезпечних і шкідливих впливів на обслуговуючий персонал.

Для попередження механічного впливу фізично небезпечних факторів на робочих місцях встановлюються захисні пристрої, що захищають всі механізми та їх рухомі частини.

Технологічне обладнання оснащене блокувальними пристроями, які при порушенні або екстремальних відхиленнях параметрів обладнання зупиняють його роботу, не допускають виникнення небезпечних виробничих факторів [27]. Встановлення захисного занулення дозволяє усунути небезпеку ураження електричним струмом.

Для попередження обслуговуючого персоналу про пуск і зупинку обладнання, порушеннях його роботи, підвищенні концентрацій отруйних речовин і вибухонебезпечних газів в приміщенні застосовується світлова та звукова сигналізації [27,28].

Зона приготування робочих розчинів, де можливий вплив концентрованої соляної кислоти обмежується бар’єрами, підкранові галереї і посадочний майданчик кранівників – перилами. Для попередження вибуху соляна кислота зберігається в приміщенні з постійно діючою обмінної вентиляцією в кислототривкій тарі.

Для створення нормальних метеорологічних умов, видалення шкідливих речовин, що виділяються при деоксидації, приготуванні розчинів, розсіванні обрізків застосовується природна (аерація) і механічна (витяжні парасолі, двобортові відсмоктувачі) вентиляція.

Для ослаблення вібрацій, що виникають при подрібненні і розсіванні обрізків, дробарки і гуркоти встановлені на самостійних фундаментах, віброізольованих від підлоги та інших конструкцій будівель.

Робота крана, вентиляторів, дробарок і гуркотів супроводжуються шумом, зниження якого до допустимого рівня досягається застосуванням звукопоглинальних і звукоізолюючих пристроїв і матеріалів [27].

Надійним способом захисту обслуговуючого персоналу від впливу електромагнітних полів є екранування [28]. Робоче місце біля електромагнітного сепаратора захищається екранами з поглинаючими покриттями.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено властивості титану і сплавів на його основі. Основними напрями використання титанових виробів є ракето- та літакобудування, енергетичне та хімічне машинобудування, суднобудування та виробництво медичної техніки, в тому числі ендопротезів і імплантів.

2. Проаналізовано класифікацію титанових відходів і джерела їх утворення. Від загальної кількості відходів, що утворюються, частка обрізків складає 45−55 %. Проаналізовано склад, властивості і особливості титанових відходів різних видів. Для залучення в оборот титану листові титанові обрізки повинні: а) бути без чорних металів, оливи, емульсій і вологи; б) поверхня бути не окисленою, без тріщин, підривів, розшарувань; в) засміченість за масою до 1 %.

3. Проаналізовано способи переробки титанової відходів. Гідрометалургійна деоксидація є перспективним, новим підходом до розробки технології підготовки окислених листових титанових обрізків для отримання титанових порошків.

4. Складено матеріальний баланс процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків, визначено витратні коефіцієнти. Для деоксидації 1 кг окислених листових титанових обрізків потрібно 1,360 кг HCl, 0,005 кг NaF, 23,635 кг або 0,024 $м^3$ H_2O.

5. Для гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків вибрано механічний агітатор, виконано його розрахунок.

6. Виконано розрахунок теплового балансу процесу гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків. Визначено витрату нагрівної пари, геометричні розміри парової сорочки агітатора.

7. Досліджено особливості та розроблено технологію гідрометалургійної деоксидації окислених листових титанових обрізків як підготовку їх для отримання титанових порошків. Очищені титанові обрізки є сировиною для виплавки злитків титанових сплавів, отримання титанових порошків методом гідрування-дегідрування. Гідрування може бути суміщено з деоксидацією.

8. Проведено аналіз шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища процесу підготовки окислених листових титанових обрізків. Розроблено заходи щодо поліпшення умов праці.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.

2. Ніконов М.В., Чапала Ю.І., Горелік М.Є. Титан. Властивості, застосування, виробництво, товарна продукція та її використання. *Метотехніка.* 2019. 49 с.

3. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва : навч. посіб. / за ред. акад. НАН України В. Л. Найдека. Київ : Видавничий дім «Вініченко», 2016. 224 с.

4. Нестеренко Т. М. Сучасний стан і технології виробництва титанових сплавів. *European Science*. 2022. Vol. 1. P. 8–34.

5. Ливарні властивості металів і сплавів для прецизійного литва : підручник / В. О. Богуслаєв та ін., під ред.. С.І. Реп'яха та В.Г. Могилатенка. Запоріжжя : АТ «Мотор Січ», 2016. 474 с.

6. Колобов Г. О., Матвєєв І. В., Печериця К. О. Ефективність використання відходів титану та його сплавів. *Економічна доцільність та нормативно-правова забезпеченість переробки відходів* : зб. наук. праць. Київ : ТОВ «Знання України», 2002. С. 42–45.

7. Нестеренко Т. М. Технології переробки титанової стружки у порошок. *Металургія та енергозбереження як основа сучасної промисловості* : матеріали XVI наук.-техн. конф. студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА. Т.1. Запоріжжя: ЗДІА, 2011. С. 99.

8. Нестеренко Т. М., Колобов Г. О. Переробка металевих відходів титану для отримання гідрометалургійних порошків. *Науково-технічні аспекти використання відходів кольорової металургії* : матеріали конф. Київ : ТОВ «Знання України», 2002. С. 45–47.

9. Mc Culloch Russ. Showa Metal foresees future for Japanese titanium scrap. *Metal Bull*. 2002. No 8699. P. 8.

10. Нестеренко Т. М., Колобов Г. О. Технології переробки та використання титанової стружки. *Ti-2010 в СНД* : зб. праць міжнар. конф., м. Єкатеринбург. Київ : ІМФ НАНУ, 2010. С. 73–78.

11. Recycling of titanium machining chips by severe plastic deformation consolidation / Luo.P., Xie H., Paladugu M. et al. *J. Mater. Sci*. 2010. Vol. 45, No 17. P. 4606-4612.

12. ДСТУ 3211:2009. Брухт і відходи кольорових металів і сплавів. Загальні технічні умови. [Чинний від 2009-10-05]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2011. 76 с.

13. Вторинна титанова сировина : ефективність використання та рафінування / Г. О. Колобов та ін. *Ti-2013 в СНД* : зб. праць міжнар. конф., м. Донецьк, 26-29.05.2013. Київ : ІМФ НАНУ, 2013. С. 119–121.

14. Металургія кольорових металів. Ч.7. Вторинна металургія кольорових металів: підручник / В. М. Бредихін та ін. за заг. ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2009. 454 с.

15. Колобов Г. О. Рециклінг відходів титану і титанових сплавів. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2013. № 1. С. 138–139.

16. Thermodynamic analysis of separation elements in recycling of end-of-life titanium products / Lu X., Hiraki T., Nakajima K. et al. *Separ. And Purif. Technol*. 2012. Vol. 89. P. 135–141.

17. Технології використання некондиційних титанових відходів у чорній і кольоровій металургії / Г. О. Колобов та ін. *Металургія* : наук. праці ЗДІА. 2017. Вип.1(37). С. 41−49.

18. Технології утилізації вторинної титанової сировини / Г. О. Колобов та ін. *Ti-2011 в СНД* : зб. праць міжнар. конф., м. Львів, 25-28.04.2011. Київ : ІМФ НАНУ, 2011. С. 134–139.

19. Колобов Г. О., Печериця К. О., Колобова О. Г. Переробка титанових відходів на порошки методом гідрування-дегідрування. *Проблеми і рішення у*

сфері поводження з небезпечними та побутовими відходами : зб. праць. Київ : ТОВ «Знання України», 2007. С. 32−34.

20. Колобов Г. О. Титан вторинний : монографія, 2-е вид. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. 272 с.

21. Колобов Г. О., Комаров А. Б., Печериця К. О. Виплавка злитків титанових сплавів із залученням у шихту відходів. *Досвід і проблеми переробки відходів машинобудівного і військово-промислового комплексів та хімічної промисловості України* : зб. наук. праць. Київ : ТОВ «Знання України», 2003. С. 21–26.

22. Вторинна титанова сировина : деякі способи використання / Г. О. Колобов та ін. *Ті-2012 в СНД* : зб. праць міжнар. конф., м. Казань, 22-25.04.2012. Київ : ІМФ НАНУ, 2012. С. 89–91.

23. Нестеренко Т. М. Технологічні особливості знежирення титанової стружки. *Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра* : матеріали XIII Всеукр. науково-практ. конф., Київ, 21 квіт.2015 р. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. С.673–678.

24. Колобов Г. О., Печериця К. О., Колобова О. Г. Первинна обробка некондиційних титанових відходів. *Екологічні проблеми промислових підприємств і перспективи їх вирішення в рамках співробітництва з Євросоюзом* : зб. праць. Київ : ТОВ «Знання України», 2007. С. 58–61.

25. Надольський А. П. Розрахунки процесів і апаратів виробництва тугоплавких металів. Металургія, 1980. 126 с.

26. Гороновський І. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Є. Ф. Довідник з хімії. Київ : Наукова думка, 2009. 631 с.

27. Гандзюк М. П., Желібо Е. П., Халимовський М. О. Основи охорони праці : підручник. Київ : Каравела, 2005. 393 с.

28. Жидецький В. Ц. Основи охорони праці : підручник. Львів : Афіша, 2002. 318 с.