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 очищення некондиційних титанових відходів від оксидів для подальшої переробки*

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

*Глінська Д.Г.*
(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***

"*05*" *02* 2026 року

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

*Глінській Дар'ї Григорівні*
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) *«Розробка технології очищення некондиційних титанових відходів від оксидів для подальшої переробки»*

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) *Хімічний склад окисленої титанової стружки, %: 93,5 Ti; 0,5 $O_2$; 6,0 мастило. Хімічний склад кальцієвого бою, %: 99,957 Ca, 0,001 Fe, 0,001 Si; 0,001 Cu; 0,010 $O_2$; 0,010 N; 0,010 H; 0,010 C.*

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 10 слайдах (на 10 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** _____ *Глінська Д.Г.*
( підпис ) (прізвище та ініціали)

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

# РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота бакалавра: 65 с., 12 табл., 9 рис., 26 джерела.

ВІДНОВНИК, ДЕОКСИДАЦІЯ, КАЛЬЦІЙ, КИСЕНЬ, ОКИСЛЕНІ ТИТАНОВІ ВІДХОДИ, ПІЧ, РЕТОРТА, ТИТАН, СПЛАВИ.

Тема кваліфікаційної роботи бакалавра: Розробка технології очищення некондиційних титанових відходів від оксидів для подальшої переробки.

Мета роботи – дослідження технологічних особливостей та розробка технології очищення окислених титанових відходів від оксидів кальцієм для подальшого повернення відходів в оборот титану.

У розділі «Загальна частина» розглянуто властивості титану і сплавів на його основі, напрями використання титанових виробів. Наведено класифікацію та характеристику титанових відходів, склад і особливості некондиційних титанових відходів. Проаналізовано способи та особливості підготовки відходів і переробки титанових відходів на товарний метал, описано теоретичні основи і особливості очищення титанових відходів від оксидів відновленням кальцієм.

У розділі «Технологічна частина» розроблено технологічну схему та описано технологію деоксидації окислених титанових відходів кальцієм, вибрано технологічні апарати. Складено матеріальний баланс по титану і повний матеріальний баланс процесу деоксидації. Визначено витратні коефіцієнти для сировини і матеріалів.

У розділі «Конструкційна частина» описано конструкцію і принцип дії апарата деоксидації, виконано його конструктивний розрахунок, складено тепловий балансу процесу деоксидації і визначено потужність печі деоксидації.

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» проведено аналіз шкідливих і небезпечних факторів виробничого середовища під час деоксидації окислених титанових відходів кальцієм. Розроблено заходи щодо поліпшення умов праці печевих.

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

# ЗМІСТ

Вступ……..…..6
1 Загальна частина……..…….....8
1.1 Властивості, напрями застосування, вироби із титану та титанових сплавів……..……....8
1.2 Джерела та обсяги утворення відходів титану і його сплавів……..16
1.3 Характеристика титанових відходів……...19
1.4 Підготовка титанових відходів до переробки……23
1.5 Способи переробки титанових відходів…….25
1.6 Теоретичні основи процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм…….……32
2 Технологічна частина…….35
2.1 Технологічна схема деоксидації окислених титанових відходів кальцієм……35
2.2 Технологія деоксидації окислених титанових відходів кальцієм……...40
2.3 Розрахунок матеріального балансу процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм…….....41
3 Конструкційна частина……..46
3.1 Конструкція апарата деоксидації……46
3.2 Розрахунок апарата деоксидації……..48
3.3 Розрахунок теплового балансу апарата деоксидації окислених титанових відходів кальцієм…….……..52
4 Охорона праці та техногенна безпека……..57
4.1 Шкідливі та небезпечні фактори при деоксидації окислених титанових відходів кальцієм…….……..57
4.2 Заходи щодо усунення шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища при деоксидації окислених титанових відходів кальцієм……..57
Висновки……62
Перелік джерел посилання……...63

# ВСТУП

Титан володіє низкою цінних властивостей: високою питомою міцністю, відмінною хімічною стійкістю до багатьох агресивних середовищ і підвищеною жароміцністю [1]. На сьогодні титан і сплави на його основі є лідерами по використанню у різних галузях сучасної науки і техніки. Титан є необхідним матеріалом при створенні космічних кораблів, літаків з надзвуковою швидкістю та інших авіаційних апаратів [2,3]. З титану і його сплавів виготовляють деякі деталі суднового устаткування і обшивку морських суден [2-4]. Завдяки високої корозійної стійкості титан є придатним для вузлів і деталей хімічної апаратури, що працюють під тиском, при високих температурах і в агресивних середовищах. Незважаючи на порівняно високу вартість титану, застосування його хімічному машинобудуванні цілком виправдовується, оскільки обладнання, що виготовляють з нього швидко окупається [1,4].

У більшості країн світу, в тому числі в Україні, основним способом виробництва титану є магнієтермічне відновлення тетрахлориду титану [1,3]. За останні 60 років запропоновано безліч нових технологій, спрямованих на зменшення вартості титану, виробленого за процесом Кролля [5,6]. Проте, запропоновані технології не увінчалися успіхом, дослідження по ним були припинені в період економічної кризи. Зростання попиту на титан і висока вартість його отримання, призвели до необхідності замінити застарілий процес Кролля більш ефективними технологіями [5-7].

Близько 75−80 % титану, що потрапляє на виплавку титанових злитків для отримання виробів, перетворюється у відходи і підлягає регенерації [8]. Загальні ресурси металевих відходів титану і його сплавів складаються з відходів, що утворюються при виробництві губчастого титану, злитків, напівфабрикатів і виробів, а також амортизаційного брухту. Від загальної кількості титанових відходів, що утворюються, частка кускових відходів складає 25 %, листових − 20−30 % і стружки 45−55 % [8,9].

Кондиційні титанові відходи у вигляді чистої, неокисленої стружки, обрізків та інших видів дрібних відходів шихтують разом з губчастим титаном для виплавки злитків [2,3]. Некондиційні титанові відходи у вигляді окисленої або змішаної за марками сплавів стружки, обрізків і основної маси ливарних титанових сплавів використовуються у виробництві феротитану, для розкислювання і легування сталі та в деяких інших сферах застосування титану, що вилучають титан з сфери його обернення.

Максимально повна та раціональна переробка титанових відходів (перш за все, окисленої титанової стружки) для повернення в оборот титану є актуальним завданням. Вирішення цього завдання сприяє зниженню вартості і розширенню сфер споживання виробів з титану та титанових сплавів.

Метою кваліфікаційної роботи бакалавра є дослідження технологічних особливостей та розробка технології очищення окислених титанових відходів від оксидів для подальшого повернення відходів в оборот титану.

Завдання кваліфікаційної роботи бакалавра роботи:

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

2. Дослідити класифікацію та характеристику титанових відходів, склад і особливості окисленої титанової стружки.

3. Проаналізувати способи та особливості переробки окислених титанових відходів, розробити технологію очищення окислених титанових відходів від оксидів кальцієм для подальшого повернення їх в оборот титану.

4. Вибрати і розрахувати апарат для деоксидації окислених титанових відходів кальцієм. Описати конструкцію апарата деоксидації.

5. Розрахувати матеріальний баланс процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм.

6. Розрахувати тепловий баланс апарата деоксидації та визначити потужність печі для деоксидації титанових відходів кальцієм.

7. Виявити шкідливі і небезпечні фактори виробничого середовища при деоксидації окислених титанових відходів кальцієм.

# 1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

## 1.1 Властивості, напрями застосування, вироби із титану та титанових сплавів

У періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва титан розташований у IV групі 4-го періоду під номером 22. Атомна маса природного титану становить 47,926 [1-3]. У найважливіших і найбільш стійких сполуках він є чотирьохвалентним. За зовнішнім виглядом він нагадує сталь. Чистий метал ковкий і добре піддається механічній обробці тиском. Природний титан складається із суміші п’яти стабільних ізотопів, найширше представлений титан-48, його частка в природних рудах близько 73,99 % [1-3].

Титан здатний утворювати хімічні сполуки. З одновалентними галогенами (фтором, бромом, хлором і йодом) він може утворювати ді-, три- і тетрасполуки із сіркою й елементами її групи (селеном, телуром) – моно- і дисульфіди, з киснем – оксиди, діоксиди і триоксиди [3]. Титан утворює також прості сполуки з воднем (гідриди), азотом (нітриди), вуглецем (карбіди), фосфором (фосфіди), арсеном (арсиди), а також сполуки з багатьма металами – інтерметаліди. Титан утворює численні комплексні сполуки, відомо його сполуки з органічними речовинами [4].

Титан є хімічно активним металом, і в той же час він є одним з металів, що володіють винятково високою корозійною стійкістю. Титан є практично незмінним у атмосфері повітря, у холодній і киплячій воді, дуже стійким у морській воді, у розчинах багатьох солей, неорганічних і органічних кислотах. При звичайних температурах хімічна активність титану надзвичайно мала і він практично не вступає в реакції. Протистоїть титан і ерозійної корозії, що відбуває в результаті сполучення хімічного і механічного впливу на метал. У цьому відношенні він не уступає кращим маркам нержавіючих сталей, сплавам на основі міді й інших конструкційних матеріалів. Добре протистоїть титан і усталостной корозії, що виявляється

часто у виді порушень цілісності і міцності металу (розтріскування, локальні вогнища корозії та ін.).

В азотній кислоті, що є сильним окислювачем, у якому швидко розчиняються дуже багато металів, титан винятково стійкий. У соляній кислоті титан стійок лише в розведених її розчинах. У сульфатній кислоті з концентрацією до 1 % він є стійким навіть за температури розчину до 50-95 °С [2,4].

У розплаві багатьох металів чистий титан виявляє добру стійкість. У рідких гарячих магнії, олові, галії, ртуті, літії, натрії, калії, у розплавленій сірці титан практично не кородує, і лише при дуже високих температурах розплавів (понад 300-400 °С) швидкість його корозії в них може досягати 1 мм/рік [3]. Проте є чимало агресивних розчинів і розплавів, у яких титан розчиняється дуже інтенсивно. Головний «ворог» титану – плавикова кислота (HF). Навіть у 1 %-му її розчині швидкість корозії титану дуже висока, а в більш концентрованих розчинах титан «тане», як лід у гарячій воді. Не може протистояти титан кремнієфтористоводневій і фосфорній кислотам навіть слабкої концентрації, перекису водню, сухим хлору і брому, спиртам, у тому числі спиртовій настойці йоду, розплавленому цинку.

Фізичні і механічні властивості титану. Титан дуже тугоплавкий метал. Температура плавлення титану склала 1668±3° С, кипіння – 3300 $^{o}$С [2]. За тугоплавкістю титан поступається лише таким металам, як вольфрам, тантал, ніобій, реній, молібден, платиноїди, цирконій.

Найважливішою особливістю титану як металу є його унікальні фізико-хімічні властивості: низька щільність, висока міцність, твердість та ін.

Титан – легкий метал, його щільність при температурі 0 °С складає всього 4,517 г/см$^3$, а при 100 °С – 4,506 г/см$^3$ [2,3]. Титан відноситься до групи легких металів з питомою масою менше 5 г/см$^3$, до якої входять усі лужні метали (натрій, кадмій, літій, рубідій, цезій) з питомою масою 0,9–1,5 г/см$^3$, магній (1,7 г/см$^3$), алюміній (2,7 г/см$^3$) та ін. Титан більше, ніж у 1,5

рази є важчим за алюміній, і в цьому він, зазвичай йому програє, проте в 1,5 рази є легшим за залізо (7,8 г/см$^3$) [3].

Титан має значну твердість: він у 12 разів твердіше за алюміній [3,5]. Ще одна важлива характеристика металу – межа плинності. Чим вона є вищою, тим краще деталі з цього металу пручаються експлуатаційним навантаженням. Межа плинності в титану майже в 18 разів є вищою, ніж в алюмінію. Питома міцність сплавів титану може бути підвищена в 1,5–2 рази [2,3]. Його високі механічні властивості добре зберігаються при температурах до кількох сотень градусів.

Чистий титан придатний для будь-яких видів обробки в гарячому і холодному стані: його можна кувати, як залізо, витягати і навіть робити з нього дріт, прокочувати в аркуші, стрічки, у фольгу товщиною до 0,01 мм [2].

Титан має ще одну чудову властивість – виняткову стійкість в умовах кавітації, тобто при посиленій «бомбардуванні» металу в рідкому середовищі пухирцями повітря, що утворяться при швидкому русі чи обертанні металевої деталі в рідкому середовищі.

Температурні, електричні і магнітні властивості титану. Титан має порівняно низьку теплопровідність, близько 22,07 Вт/(м·К), що приблизно в 3 рази нижче за теплопровідність заліза, у 7 разів – магнію, у 17–20 разів – алюмінію і міді [2]. Коефіцієнт лінійного термічного розширення відповідно у титану є нижчим, ніж в інших конструкційних матеріалів: при температурі 20 °С він у 1,5 рази нижче, ніж у заліза, у 2 – у міді і майже в 3 – в алюмінію [3]. Таким чином, титан є поганим провідником електрики і теплоти. Титан є парамагнітним металом: він не намагнічується, як залізо, у магнітному полі, але і не виштовхується з нього як мідь. Його магнітна сприйнятливість дуже слабка.

На відміну від більшості металів титан володіє значним електроопором: якщо електропровідність срібла прийняти за 100, то електропровідність міді дорівнює 94, алюмінію – 60, заліза і платини –15, а титану – близько 3,8 [2,3].

Напрями застосування титану різноманітні. Основна частина його витрачається на потреби авіаційної і ракетної техніки (рис.1.1), морського суднобудування. Титан (у вигляді феротитану) використовують як легуюча добавка до якісних сталей і як розкислювач. Технічний титан застосовують для виготовлення ємностей, хімічних реакторів, трубопроводів, арматури, насосів, клапанів та інших виробів, що працюють в агресивних середовищах [1-4]. З компактного титану виготовляють сітки та інші деталі електровакуумних приладів, що працюють при високих температурах.

По використанню як конструкційний матеріал титан знаходиться на 4-му місці, поступаючись лише Al, Fe і Mg. Алюмініди титану є дуже стійкими до окислення і жароміцні, що в свою чергу визначило їх використання в авіації і автомобілебудуванні в якості конструкційних матеріалів [1,3]. Біологічна нешкідливість титану робить його чудовим матеріалом для харчової промисловості і відновної хірургії.

Титан і його сплави знайшли широке використання в техніці через свої високі механічні міцності, яка зберігається при високих температурах, корозійної стійкості, жароміцності, питомої міцності, малої щільності й інших корисних властивостей. Висока вартість титану та його сплавів у багатьох випадках компенсується їх більшою працездатністю, а в деяких випадках вони є єдиним матеріалом, з якого можна виготовити обладнання або конструкції, здатні працювати в даних конкретних умовах.

Титанові сплави відіграють велику роль в авіаційній техніці, де прагнуть отримати найбільш легку конструкцію у поєднанні з необхідною міцністю (рис.1.1). Титан є легким металом порівнянно з іншими металами, здатним в той же час працювати при високих температурах. З титанових сплавів виготовляють обшивку, деталі кріплення, силовий набір, деталі шасі, різні агрегати.

Матеріали з титанових сплавів застосовують в конструкціях авіаційних реактивних двигунів, що дозволяє зменшити їх масу на 10-25 % [3]. З

титанових сплавів виготовляють диски і лопатки компресора (рис. 1.2, а), деталі повітрозабірника і направляючого апарату, кріплення.



а б

Рисунок 1.1 – Титан в авіаційній техніці (а) та ракетобудуванні (б) [2,7]

Також титан і його сплави використовують в ракетобудуванні (рис.1.1, б). Зважаючи короткочасної роботи двигунів і швидкого проходження щільних шарів атмосфери в ракетобудуванні значною мірою знімаються проблеми втомної міцності, статичної витривалості і частково повзучості.



а б в

Рисунок 1.2 – Титанові лопатки компресора (а), конденсаторні труби (б) і труби для теплообмінних апаратів (в)

Технічний титан завдяки високому опору корозії в ряді випадків незамінний у хімічній промисловості (рис.1.2, б і в) та суднобудуванні (рис.1.3). Так його застосовують при виготовленні компресорів і насосів для

перекачування таких агресивних середовищ, як сірчана і соляна кислоти та їх солі, трубопроводів, запірної арматури, автоклав, різного роду ємностей, фільтрів та ін. [2-4]. Титан володіє корозійною стійкістю в таких середовищах, як вологий хлор, кислі водні розчини хлору, тому з цього металу виготовляють обладнання для хлорної промисловості. З титану роблять теплообмінники, що працюють в корозійно-активних середовищах, наприклад. в азотній кислоті [2]. У суднобудуванні титан використовується для виготовлення гребних гвинтів, обшивання морських суден, підводних човнів, торпед тощо (рис.1.3).



а б

Рисунок 1.3 – Титан у суднобудуванні (а) і медицині (б,в)



Рисунок 1.4 – Титанові відводи і трійники

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, товарах споживчого призначення.

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. [1-4]. Тому титанові сплави знаходять широке застосування в авіабудуванні, суднобудуванні, хімічному машинобудуванні, нафтогазовій промисловості (рис.1.4) 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 [2,4].

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 [4]. 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].

У промисловості використовують ливарні та деформівні титанові сплави. Незалежно від призначення по класифікації С. Г. Глазунова їх

поділяють за структурою на п’ять груп: α-сплави; псевдо-α-сплави; β-сплави; псевдо-β-сплави; (α+β)-сплави [1,4].

Хімічний склад вітчизняних промислових ливарних титанових сплавів приведений в табл. 1.1, граничний вміст домішок в цих сплавах – в табл. 1.2.

Таблиця 1.1– 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<br>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 | | | | | | |

Таблиця 1.2 – Граничний вміст домішок у складі ливарних титанових сплавів [1,4]

| 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 %. | | | | | | | | |

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. Як і в сплавах на основі заліза, легуючі елементи дуже впливають на поліморфні перетворення титану.

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.

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.

## 1.2 Джерела та обсяги утворення відходів титану і його сплавів

З початку промислового виробництва титану як нового конструкційного металу, регулярно підраховували загальну орієнтовну кількість відходів, що утворюються щорічно. З цією метою систематично складали щороку баланси витрати металу на всіх операціях за видами виробництва. Кількість відходів підраховували за серійними сплавами. Шихту, що йде на виплавку злитків, приймали за 100 %. Вихід придатного металу, кількість відходів та безповоротні втрати обчислювали у відсотках щодо шихти для плавлення. Оскільки виходи придатного металу на різних підприємствах та в різних цехах, а також по різних сплавах дещо різнилися, підсумкові цифри усереднювали відповідно до продуктивності цехів та випуску сплавів.

Існуюча технологія виробництва титанових виробів характеризується дуже низьким коефіцієнтом використання металу [11,16.]: вихід придатного із шихти коливається від 7,5 % при виробництві дрібних деталей до 28 % при

виробництві великих деталей (табл.1.3). Вихід титану у готові вироби становить у середньому близько 25 %. Таке становище зумовлює утворення безлічі відходів: для виробництва 1 т готових виробів утворюється близько 2,7 т відходів

Таблиця 1.3 – Вихід придатного металу на різних стадіях виробництва при виготовленні деталей складної форми, % [16]

| Найменування стадії | Дрібні деталі зі штампувань | Великі деталі зі штампувань | Деталі з листів |
|---|---|---|---|
| Шихта | 100 | 100 | 100 |
| Злиток діаметром 820-620 мм | 94 (6) | 94 (6) | 94 (6) |
| Катана заготівля | 67 (33) | 70 (30) | - |
| Сляби | - | - | 88 (12) |
| Прутки | 48 (52) | - | - |
| Штампування | 38 (62) | 50,5 (49,5) | - |
| Листи | - | - | 56 (44) |
| Готові деталі | 7,5 (92,5) | 12,6 (87,4) | 28 (72) |

Низький вихід придатного металу при виготовленні виробів з титанових сплавів зумовлений областями їх застосування у новій техніці та у тих галузях машинобудування, де однією з основних вимог є мінімальна маса конструкцій. Ця особливість характерна не тільки для титану, але й для інших металів, що застосовуються у сучасній техніці. Так, під час використання алюмінієвих сплавів у виробництві авіаційних двигунів вихід придатного сплаву становить 27 % [17].

Загальні ресурси металевих відходів титану та його сплавів складаються з відходів, що утворюються під час виробництва губчастого титану, злитків, напівфабрикатів і виробів, а також амортизаційного брухту. Середній баланс утворення відходів у переробній титановій промисловості (рис.1.5) показує, що зі 100 % шихти, запущеної у виробництво, утворюється близько 70 % відходів, які можна утилізувати [11,16]. Ця цифра за останні десятиліття практично не змінилася, що пояснюється тим, що, з одного боку, покращується технологія виробництва злитків і напівфабрикатів (і, отже,

збільшується вихід придатного металу), але з іншого боку, з титанових сплавів виготовляють дедалі складніші деталі та вироби, що супроводжується збільшенням кількості відходів, що утворюються.

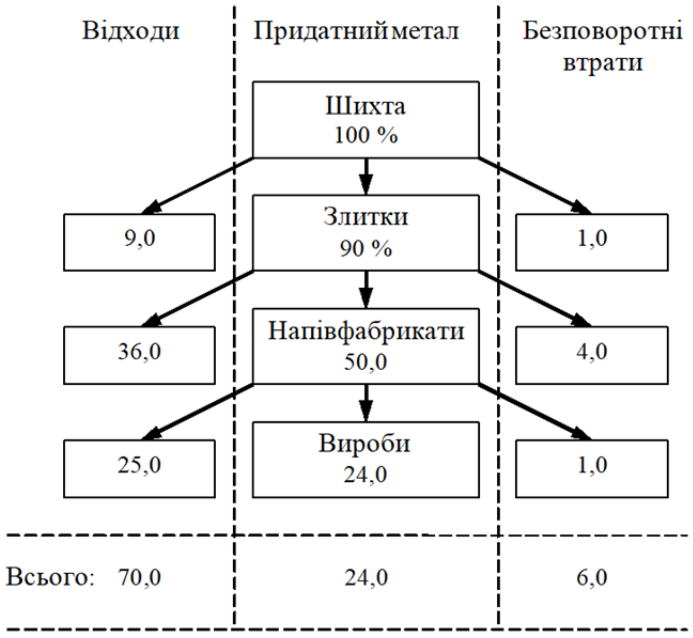



Рисунок 1.5 – Баланс утворення титанових відходів [16]

Якщо цю кількість відходів прийняти за 100 %, тоді при виробництві злитків утворюється 20−22 % відходів за переробкою [6-8]. Від загальної кількості відходів, що утворюються, частка кускових відходів складає 25 %, листових − 20−30 % і стружки 45−55 % (табл.1.4).

Таблиця 1.4 – Кількість відходів титану на 1 кг готової продукції різних стадіях виробництва [5,7]

| Джерело утворення відходів | Кількість відходів, кг | | |
|---|---|---|---|
| | що утво-рюються | що регене-рується | 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 |

Дуже важливе значення має якість титанових відходів. Відходи титанових сплавів, зазвичай, мають більшу концентрацію домішок застосування, ніж вихідна титанова губка. Це пояснюється тим, що, хоча виплавка титанових сплавів і проводиться у вакуумі (або в атмосфері розрідженого нейтрального газу), в атмосфері печі завжди є деяка кількість кисню і азоту, що потрапляють до неї через натікання та виділення газів, адсорбованих на електроді, що витрачається, і на внутрішніх стінках печі. Ці гази майже повністю поглинаються розплавленим металом під час плавки.

Таким чином, домішок застосування у титановому злитку завжди більше, ніж у вихідній титановій губці. При ділянці перероблляння злитка на напівфабрикати метал нагрівають в атмосфері повітря до 700-1200 °С, внаслідок чого відбувається окислення поверхні напівфабрикатів. Отже, і окислення відходів, що утворюються при їх виробництві [2,11]. До введення у шихту відходи піддаються очищенню, проте у виробничих умовах очищення відходів ніколи не буває абсолютно повним, внаслідок чого на поверхні залишається деяка частина забруднень киснем.

### 1.3 Характеристика титанових відходів

Титанові відходи утилізувалися по двох напрямах. Кондиційні титанові відходи у вигляді чистої неокисленої стружки, обрізків та інших видів дрібного скрапу шихтуються разом з губчастим титаном для виплавки злитків. Некондиційні титанові відходи у вигляді окисленої або змішаної за марками сплавів стружки та обрізків, основна маса ливарних сплавів використовуються у виробництві феротитану, для розкислювання і легування сталі та в деяких інших сферах застосування титану, що вилучають метал із сфери його обороту [4-6]. Частина некондиційних титанових відходів переводиться в кондиційні відходи спеціальною обробкою.

Головна відмінність відходів титану та його сплавів від відходів інших металів і сплавів у тому, що вони у процесі утворення при високих

температурах активно і технологічно незворотно забруднюються газовими домішками, по перше киснем і азотом. Крім того, титанові відходи часто є засміченими іншими металами і неметалевими домішками, а відходи різних титанових сплавів можуть бути перемішаними між собою.

В основу якісної класифікації титанових відходів покладено принцип можливості або неможливості за їх якістю використовувати у шихті для виплавки злитків [2,3].

Відходи, які після відповідної підготовки (або навіть без неї) можна використовувати для підшихтування в плавку, вважаються кондиційними. До них відносяться відходи, не змішані за марками сплавів та окислені лише з поверхні.

Некондиційними називають відходи, які при існуючих методах підготовки відходів до плавки не можуть бути переплавленими в метал, що відповідає вимогам, що висуваються стандартами до серійних титанових сплавів.

Співвідношення обсягів кондиційних і некондиційних відходів, що утворюються, становить приблизно 2:1 [1,4,11]. Проте внаслідок виявлення прихованих дефектів при ретельному контролі це співвідношення змінюється завдяки переходу частини кондиційних брухту і відходів у розряд некондиційних.

З іншого боку, вдосконалення технологій плавлення та обробки титану, а також підготовки відходів дозволить використовувати у шихті відходи, які раніше вважалися некондиційними. Великі резерви збільшення виходу кондиційних титанових відходів є також упорядкування системи збирання, зберігання і транспортування відходів.

За подібним принципом у США титанові відходи поділяють на два сорти [7]: придатні для виробництва злитків (сорт «повітряний») та сорт «залізо» − для виробництва феротитану, що отримують переплавленням титанового та сталевого брухту в індукційних печах.

Характеристика та вимоги до стружки титану і титанових сплавів за ДСТУ 3211 приведено в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 − Характеристика та вимоги до стружки титану і титанових сплавів [12]

| Вид металобрухту | Характеристика | Показники | Норма |
|---|---|---|---|
| Титан 5 | Стружка титану і титанових сплавів<br><br>Марки:<br>ВТ 1-00, ВТ 1-0,<br>ОТ 4-0, ОТ 4-1,<br>ОТ 4, ВТ 5,<br>ВТ 5-1, ВТ 6,<br>ВТ 6С,<br>ВТ 3-1, ВТ 9,<br>ВТ 14, ВТ 16,<br>ВТ 20, ВТ 22,<br>ПТ-7М, ПТ 3,<br>ПТ-1М, ВТ 5-1,<br>ВТ 18У, ТС 5 | Без чорних металів, уламків, немагнітних різців, оливи, емульсій і вологи.<br>Без видимих кольорів мінливості.<br>Вміст металів за масою, %,<br>не менше<br>Засміченість за масою, %,<br>не більше<br>Довжина витка, мм<br><br>Хімічний склад представницької проби за масою, %:<br>титан, не менше<br>алюміній, не більше<br>ванадій, не більше<br>молібден, не більше<br>цирконій, не більше<br>кремній, не більше<br>залізо, не більше | <br><br><br><br><br>99<br><br>1<br>20−100<br><br><br><br>76,8<br>7,0<br>5,5<br>5,5<br>3,0<br>0,4<br>1,5 |

Стружка є найбільш окисленим видом відходів. Вона утворюється при механічній обробці (обточування, струганні, різанні, фрезеруванні, свердлінні) злитків, напівфабрикатів, заготівок та виробів. Стружка, в порівнянні з вихідним металом, збагачена залізом, алюмінієм, кремнієм, вуглецем. Підвищений вміст перших трьох з цих елементів у стружці є наслідком її забруднення під час збирання та зберігання. Вуглець потрапляє в стружку у разі застосування емульсії, яка охолоджує різець, а також при забрудненні стружки оливою [5,12,14].

У роботі [5] досліджено вид, структуру та властивості титанової стружки, отриманої при різних режимах різання сплавів ВТ1-1, ВТ3-1, ВТ8 та ВТ6. За результатами роботи зроблено такі висновки:

- обробка титанових сплавів зі швидкістю різання не більше 15-25 м/хв супроводжується утворенням зливної стружки. Під час різання з більшою швидкістю зливна стружка перетворюється на елементну;

- на окислення титанової стружки найбільше впливає швидкість різання, меншою мірою – подавання металу на обробку. Великий вплив має також затупленість ріжучого інструменту;

- відзначено зміну мікроструктури (виявлено текстуру деформації) та появу біля поверхні різання шару (глибиною до 10 мкм) з різко підвищеною мікротвердістю, що утворюється внаслідок значного окиснення.

Кондиційні відходи після відповідної підготовки можна використовувати для підшихтування в плавку для отримання титанових злитків. До них відносять відходи, що не змішані за марками сплавів і не мають на поверхні окисленого шару у вигляді кольорового забарвлення.

Некондиційні відходи − відходи, що є змішаними за марками сплавів, а також відходи, що є окисленими по усьому перерізу або більшій його частині: кускові з глибокими розшаруваннями і тріщинами. З таких відходів поверхневою обробкою неможливо видалити поверхневі оксиди, також через складну конфігурацію такі відходи складно подрібнювати до потрібних розмірів.

Із загальної кількості титанового брухту, відходів і стружки, що утворюється, у некондиційні відходи потрапляють [2,8,11]:

− окислена і дуже дрібна стружка (відсівання);

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

У титанових відходах класу Г, тобто шлаки від вогневого оброблення продукції виробництва і споживання допускається наявність окремих

відходів інших класів, таких як [5]: відходи, одержані від плавки, різки, зачистки напівфабрикатів із титанових сплавів, окалина, «корони» ливарного виробництва, відсіви стружки титану і титанових сплавів. На пробку постачаються шлаки без упаковки і тари. Вимоги до титанових шлаків та інших відходів титану і титанових сплавів наведено у ДСТУ 3211: засміченість не більше 30 %; масова частка титану не менше 50 %, масова частка окремого куска не більше 500 кг [5].

### 1.4 Підготовка титанових відходів до переробки

Внаслідок підвищеного вмісту домішок в ливарних відходах (кисню, азоту, водню, вуглецю та ін.) додавання їх в шихту призводить до забруднення розплаву. Забруднення виливки домішками з титанового брухту і відходів значно скорочує можливість використання останніх в шихті. Тому до введення у шихту відходи очищають від поверхневого забруднення. При цьому особливо тонкостінні відходи (товщина стінки менше 20 мм) вимагають більш глибокого очищення, оскільки вони мають більш розвинену забруднену ливарну поверхню порівняно з товстостінними [6-9]. Перед очищенням відходи подрібнюють до розмірів, що забезпечують їх компактне укладання при переплавленні. У разі використання відходів другого сорту виконують додатково операцію розшихтування до необхідного хімічного складу.

Для подрібнення відходів застосовують різання вулканітовими колами, а також механічну, анодно-механічне, плазмове і ацетилено-кисневе різання. Для подрібнення ливарних кондиційних відходів (елементів литниково-живильної системи виливків) запропоновано використовувати локальне водневе окрихлення [10,11]. Перевагами цього методу є мінімально можливі енергетичні витрати, скорочення в 10-20 разів витрат водню порівняно з об’ємним насиченням воднем (наводненням), виняток операції вакуумної дегазації подрібнених відходів перед повторним переплавом і відсутність

безповоротних втрат дефіцитного матеріалу порівнянно з вогневим різанням. Подрібнення тонкостінних відходів може проводитися під пресом в броньованій камері.

Для видалення з їх поверхні відходів поверхневих забруднених шарів, а також залишків матеріалу ливарної форми застосовують механічне і хімічне очищення. Механічне очищення проводять в галтувальних барабанах, на дробильно-струменевих і дробометних установках, в дробометних барабанах і на дробоструминних установках з обертовим дзвоником [12].

Тривалість очищення відходів на глибину близько 0,1 мм в галтувальних барабанах типу ОБ-780 або ОБ-800 становить 8 години при завантаженні барабанів на 75 % за обсягом [6-8,10]. Для поліпшення якості очищення разом з відходами рекомендується завантажувати биті абразивні круги в кількості 5 % від маси відходів. Тривалість такого ж очищення в дробометних барабанах моделей 323, 324М або 324 і на дробоструминних установках з обертовим дзвоником становить 1,0−1,5 год [9]. Тривалість очищення на дробоструминних установках зі стаціонарним (моделі 334М) або обертовим (моделі 345) столом можна визначити, виходячи з середньої швидкості очищення литої поверхні 0,04 мм/хв з урахуванням співвідношення площ поверхні відходів, що очищаються, і факела дробу на цій поверхні [7,9].

Галтуванням очищують відкриті поверхні відходів і, по-перше, від залишків матеріалу ливарної форми, а також від шлаку і оксидів, що утворюються при газовому різанні. Незалежно від тривалості галтування практично не очищаються закриті і важкодоступні поверхні. Обробка галтуванням не забезпечує видалення пригару навіть з відкритих поверхонь. Вона счищує лише верхні, слабо пов’язані шари пригару, згладжуючи його.

Дробоструминна або дробеметна обробка очищає литу поверхню титанових відходів більш ефективно, ніж галтування [9]. Проте для видалення пригару з відкритих поверхонь потрібно значно збільшити тривалість обробки. Пригар, що утворився в піднутреннях і глибоких

кишенях, так само як при галтуванні, практично не видаляється. Тому ділянки, уражені пригаром, повинні бути видалені різанням або зачищенням на наждакових колах.

Після механічного очищення роблять розпушення окислених поверхневих шарів відходів в розчинах таких складів, г/л: 600-650 NaOH; 200-250 $NaNO_3$ і 50-60 $NaNO_2$ або 500-700 NaOH і 150-250 $NaNO_2$; температура розчину 130-145 °С, час обробки від 20-30 хв до 2 год [13,14].

Після цього відходи промивають у теплій і холодній воді, а потім піддають травленню в кислотному розчині складу, мл/л: 60-70 $H_2SO_4$ (щільність 1,84 г/см$^3$) і 60-140 HF (щільність 1,13 г/см$^3$) при кімнатній температурі. Швидкість травлення становить 0,2-0,5 мм/год [14]. Очищені відходи промивають в холодній воді і сушать при температурі 110-150 °С, після чого збирають в тару з щільно закриваються кришками і направляють на шихтовий двір. Хімічним травленням відходів досягається рівномірне знімання поверхневого шару металу, віддаляється наліт заліза і абразиву. Відходи після травлення набувають характерного сріблястий колір.

### 1.5 Способи переробки титанових відходів

Титанові відходи знаходять застосування в чорній металургії для легування, розкислення і модифікування сталей, а також у виробництві стандартного і високопроцентного феротитану [1-3,11-16]. Такі відходи використовують у кольоровій металургії при виробництві титанового шлаку і тетрахлориду титану, для легування алюмінієвих сплавів, у виробництвах вторинних титанових сплавів, заготівельного і фасонного лиття, а також для отримання порошків титану, гідриду титану і тугоплавких сполук титану.

Вибір технологічної схеми переробки титанових відходів залежить від багатьох чинників. Проте, перш за все, виходять з оцінки фізико-хімічних властивостей сполук і ступеня складності апаратурного оформлення.

*Використання титанової стружки в чорній металургії*

У чорній металургії відходи титанових сплавів використовуються для виробництва стандартного і високопроцентного феротитану, а також для легування, розкислювання і модифікування сталей [11,12]. Втрати титану при такому використанні складають 40−45 %, а при легуванні сталей титановою стружкою, яку як присадку додають в ківш, втрати досягають 65 %.

*Виробництво лігатур для модифікації алюмінієвих сплавів*

В алюмінієвій промисловості титан застосовується як елемент, що підвищує твердість модифікатора, що подрібнює зерно [1,2]. 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 [4].

*Виробництво діоксиду титану*

Для дослідно-промислового випробування технології вибілювання гідратованого діоксиду титану була розроблена, виготовлена і випробувана установка отримання сульфату титану. За результатами проведених досліджень 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 [6,9]. Якість діоксиду титану, отриманого таким способом, не змінюється порівнянно з традиційною технологією.

*Виробництво карбідів і силіцидів*

У інституті тонкої хімічної технології проведено дослідження процесів отримання карбіду титану з титанової стружки [7]. 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 [3,7].

*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 [7]:

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

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, отже, знижується пилеунесення і втрати шлаку з газами, що відходять [7,8].

*Електролітичне рафінування*

Дослідження [14] електролітичного рафінування відходів титанових сплавів у вигляді стружки встановлено, що в електроліті, основою якого є еквімолярний розплав солей KCl−NaCl, що містить 2−5 % йонів титану, при температурі 750−850 °C, 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 [3,14]. Технологія другої стадії термічного рафінування повністю відповідає технології металотермічного отримання титану.

*Хлорування - відновлення*

За даними американської фірми «Chemical and Metallurgical Inc.» [2,11], найбільш перспективною та економічно ефективною є хлорування титанових відходів тетрахлоридом титану у розплаві хлоридів лужних металів або хлориду магнію з подальшим металотермічним відновленням нижчих хлоридів титану, що утворюються. Технологія, яка передбачає двостадійну обробку титанових відходів з отриманням губчастого титану [3]. Цей спосіб є аналогічним 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 [6,11].

Шихта вторинних титанових сплавів складається з відходів первинних сплавів (у тому числі стружки), губчастого титану і оборотних відходів вторинних титанових сплавів [15]. 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 відходів 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 [2,3,14]:

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

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 [16]. 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» травильним розчином, тобто гідрометалургійним способом [17]. 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 [17].

*Кальцієтермічна деоксидація*

Кальцієтермічна деоксидація (або ДОСС-процес) − промисловий процес для видалення кисню з відходів титанової стружки [18,19]. Технологічна схема ДОСС-процесу складається з таких операцій (рис.1.6):

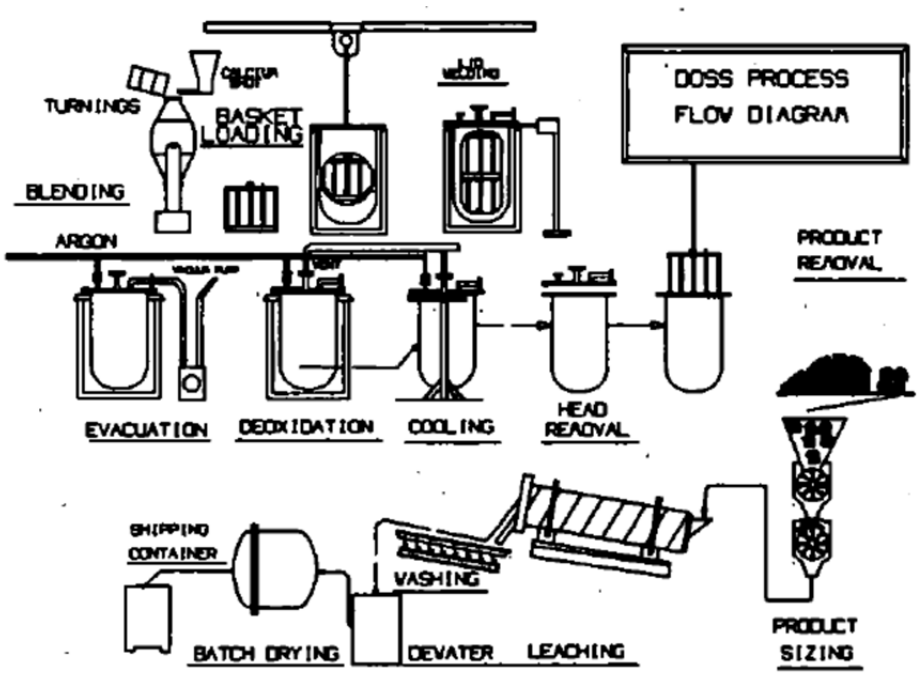



Рисунок 1.6 – Апаратурно-технологічна схема ДОСС-процесу [18]

− змішування титанової стружки з кальцієвим дробом в «сухій» кімнаті;

− завантаження шихти в перфорований реакційний стакан;

− встановлення стакана з шихтою в реторту для кальцієтермічного відновлення діоксину титану $TiO_2$;

− монтаж апарату деоксидації, його вакуумування і заповнення аргоном;

− встановлення апарата в піч деоксидації, розігрівання до температури 925−950 °С і витримування титанової стружки при цій температурі протягом 14 годин для відновлення поверхневих оксидів титану кальцієм;

− охолодження апарату в печі для запобігання гартування і змінення структури сплаву;

− вивантаження реакційної маси;

− дроблення спека;

− вилуговування в 1,5 % розчином соляної кислоти для видалення оксидів кальцію і залишків кальцію;

− зневоднення на фільтрі;

− сушіння деоксидованої стружки.

ДОСС-процес видаляє з титанової стружки 70−75 % кисню [19]. Після деоксидування очищену стружку в подальшому використовують для виплавлення злитків в електронно-променевій печі.

Висновки. Некондиційні відходи повертають в оборот титану такими способами:

- залучення відходів у шихту для виробництва вторинних титанових сплавів та фасонного лиття;

- рафінування відходів для одержання якісних продуктів;

- переробка відходів різними способами на порошки та хімічні сполуки титану;

- використання відходів у виробництві губчастого титану.

Інші методи виводять некондиційні відходи межі обороту титану. До них відносяться:

- використання відходів у чорній металургії, у тому числі у виробництві феротитану;

- використання відходів для легування алюмінієвих сплавів;

- деякі способи використання губчастого титану марки ТГ-Тв.

## 1.6 Теоретичні основи процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

Титанові сплави є менш пластичними, 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 [10-12]. Таким чином, при різанні титану створюються умови, які сприяють окисленню титанової стружки під час її утворення.

При окисленні на поверхні титанової стружки 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 [6]. 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 [10]. 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 [3,10]. 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 [3,10].

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 [11].

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 [12]. Знежирення стружки ускладено, якщо відношення площі поверхні стружки до її маси є значною величиною.

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 [12,14]. Після очищення підготовлена титанова стружка мала матово-блискучу поверхню.

Для очищення окислених титанових відходів від поверхневого шару оксидних плівок і подальшого повернення в оборот титану вибрано спосіб високотемпературного відновлення $TiO_2$ кальцієм [12], названий кальцієтермічною деоксидацією (або ДОСС-процес).

Деоксидація окислених титанових відходів кальцієм є перспективним і новим підходом до розробки технології раціонального використання окисленої металевої титанової сировини, зокрема окисленої титанової стружки і окислених титанових відходів у вигляді стрічки.

У Канаді цей спосіб відновлення оксидів титану використовують для напівзаводських промислових випробувань [18].

Відновлення титану кальцієм відбувається за екзотермічною реакцією [12]:

$$TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO + 102{,}7 \text{ кДж}. \qquad (1.3)$$

Реакцію (1.3) зазвичай проводять при температурі 1000 °С. При цьому спорідненість кальцію до кисню становить близько $\Delta G_0 = 502{,}8$ кДж/г-атом, а спорідненість титану до кисню ($\Delta G_0 = 439{,}9$ кДж/г-атом) в найбільш міцному оксиді $TiO_2$ при цій же температурі нижче на 62,9 кДж/г-атом [12]. Це

свідчить про термодинамічні можливості протікання реакції відновлення $TiO_2$ кальцієм до кінця.

Кальцій через його високу спорідненість до азоту ($\Delta G^0$ = 213,7 кДж/г-атом при 1273 °С) активно поглинає його при контактуванні з повітрям. Металевий титан має ще більшу, ніж кальцій, спорідненість до азоту ($\Delta G^0$ = 83,8 кДж/г-атом при 1000 °С) [12]. Тому при відновленні оксидів титану кальцієм практично весь азот, який міститься в кальції, переходить в титан, що різко погіршує його якість.

Таким чином, в очищеному титані вміст азоту зростає на 0,05−0,15 %.

Для уникнення окислення і нітрування кальцію і титану процес відновлення $TiO_2$ кальцієм слід проводити зазвичай в герметичному реакторі. Після завантаження шихти і відкачування повітря в реактор слід задавати аргон та створювати надлишковий тиск аргону.

Порівняння масової частки домішок у складі титанової стружки до та після деоксидації кальцієм у напівпромислових випробуваннях приведено у таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 – Масова частка домішок у складі титанової стружки до та після деоксидації (напівпромислові випробування) [18]

| Вид стружки | Масова частка домішок, % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $O_2$ | $N_2$ | C | Ca |
| Вихідна | 0,240 | 0,016 | 0,025 | 0,002 |
| Партія 1 (після деоксидації) | 0,037 | 0,016 | 0,036 | 0,0132 |
| Партія 2 (після деоксидації) | 0,055 | 0,013 | 0,035 | 0,0060 |

За даними таблиці 1.6 можна побачити, що після деоксидації масова частка кисня зменшується до нормативної величини. Проте збільшується масова частка азоту.

Отже, деоксидація окисленої стружки кальцієм дозволяє використовувати стружку як сировину для отримання порошків методом гідрування-дегідрування.

# 2 ТЕХНОЛОГІЧНА ЧАСТИНА

## 2.1 Технологічна схема деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

Технологічна схема процесу деоксидації окислених титанових відходів складається з таких операцій [12]: приймання і складування окислених відходів (у тому числі кускових відходів, стружки); подрібнення та розсівання; магнітної сепарації; знежирення і промивання; сушіння; змішування компонентів шихти і завантаження в реторту; деоксидації та різання спеку; вилуговування і промивання стружки; сушіння; затарювання і відвантаження очищених відходів і стружки споживачу (рис.2.1).

Титанові відходи та стружка, що знаходиться в сталевих бочках місткістю 0,25 м$^3$ (ДСТУ 15908) автомобільним або залізничним транспортом завозиться на приймальний склад металургійного підприємства. Кожну партію кускових відходів або стружки піддають піротехнічному і радіаційному контролю, у стружці також визначається вміст мастила, води і засмічення для сертифікації. Стружка з вмістом мастила понад 0,5 %, а також в'юноподібна і змішана по марках сплавів надходять на ділянку первинної обробки, де подрібнюються стружкодробильним агрегатом СМД-7[19] до крупності −50 мм. Далі стружка знежирюється і відмивається від засмічення на мийному агрегаті. У разі виявлення у стружці залізних приробок, до знежирення стружка піддається магнітній сепарації на сепараторі 2ЕВ-30/100 з напруженістю магнітного поля 1200 кА/м [20]. Очищені відходи і стружка, а також стружка з приймального складу, яка відповідає вимогам до сировини для деоксидації, завозяться у витратний склад титанових відходів і стружки, розташований на території ділянки деоксидації.

Приготування шихти для деоксидації відбувається на ділянці підготовки, розташованій в «сухій» кімнаті – ізольованому приміщенні, де підтримується постійний режим температурної вологості за допомогою

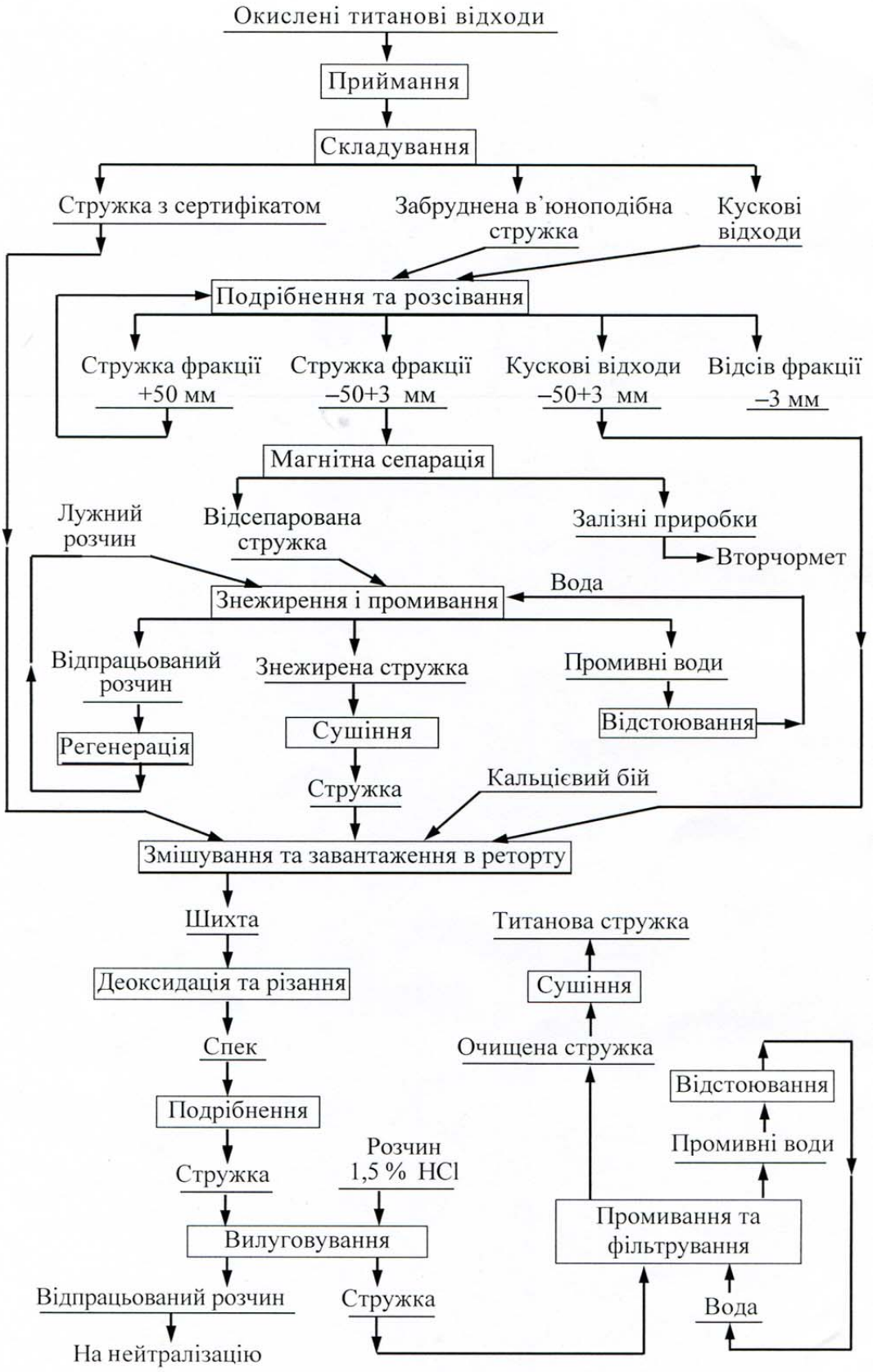



Рисунок 2.1 – Технологічна схема процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

кондиціонерів. Відносна вологість атмосферного повітря не повинна перевищувати 70 %, щоб запобігти окислення кальцію атмосферною вологою, що сконденсувалася. Приготування шихти порційне. На кожен процес надходять 1000 кг титанових відходів, стружки і 15 кг металевого кальцію, які завантажуються в змішувач типу бетономішалки і усереднюються впродовж 10 хв. Підготовлена шихта вивантажується зі змішувача і затарюється в кошики для встановлення в реторту.

На монтажній ділянці порожня і чиста реторта встановлюється в випробувальний стенд і перевіряється на герметичність шляхом відкачування вакуумним насосом НВЗ-180 до залишкового тиску 10 Па і визначення натікання. Натікання не повинне перевищувати 0,4 Па/хв [21]. Перевірена на герметичність реторта із випробувального стенду надходить до «сухої» кімнати для затарювання титановими відходами, стружкою.

На монтажній ділянці мостовим краном реторта з приготованою шихтою переміщається в монтажний стенд для заварювання кришки реторти методом АДС [19]. На аргоновий штуцер, вваренный у фланець реторти, натягається відрізок трубки з вакуумної гуми завдовжки 250 мм, який пережимається струбциною. Змонтований апарат деоксидирования в монтажному стенді перевіряється на герметичність опресовуванням стислим осушеним повітрям. Надмірний тиск повітря при пресуванні 0,15 МПа. Допустиме зменшення тиску не повинно перевищувати 0,001 МПа/год [19,20]. Виявлення негерметичної здійснюється шляхом нанесення мильного розчину на зварні шви кришки і інші потенційні місця негерметичності. У разі виявлення негерметичних ділянок, вони усуваються шляхом заварювання.

Змонтований і перевірений на герметичність апарат мостовим краном переміщається на ділянку деоксидації і встановлюється в вільну піч, а при відсутності такої – в виставковий стенд до звільнення печі.

Кошик з реакційної масою (спеком), що надійшла до ділянки травлення, поміщається на вібростенд і струшується 3-5 хв для відокремлення спека від стінок кошика. Потім кошик краном переноситься до приймального бункера прес-ножиць і вивантажується в бункер. Звільнений кошик надходить на демонтажний ділянку ділянки деоксидації, піддається очищенню металевими щітками на механізованому стенді. Очищений кошик повертається на ділянку підготовки шихти і заповнюється шихтою для проведення наступного процесу.

Різка спека перед дробленням дозволяє зменшити ступінь скорочення на операції дроблення, що сприяє збільшенню продуктивності обладнання дроблення і її ефективності.

На ділянці використовуються прес-ножиці фірми «Беккер» [15]. Спек з приймального бункера подається засобами завантаження на повзун поперечної підпресування. Під час руху повзуна до крайнього заднього положення спек затримується зіштовхувачем і потрапляє в камеру, де здійснюється його підпресування. Після чого за допомогою механізму поздовжньої подачі спек направляють в робоче вікно під ніж. Різка пакету повторюється до повертання механізму подачі в крайнє переднє положення. Розмір шматків на виході -200 мм.

Фрагментовану стружку (пакети) з розміром фрагментів −200 мм завантажують через люк приймальної камери і ротором вона захоплюється до колосникових граток молоткової дробарки СМД-135 [18]. Руйнування відбувається ударом молотків по відходам, а також під час ударяння стружки по броньованим плитам або зрізування, коли метал зрізається крізь елементи колосникових граток і молотки. Заміна молотків та інших швидкозношуваних елементів дробарки виконується поворотом кришки відносно корпусу навколо вісі. При цьому камера дроблення стає відкритою для проведення ремонтних робіт.

Подрібнений до крупності -50 мм кальцієтермічний спек самопливом надходить у встановлені під дробаркою кюбелі, зважується і подається на вилуговування.

Для вилуговування кальцієтермічного спека використовують 1,5 %-ий розчин соляної кислоти [18]. У бак, футерований гумою, заливається вода і 37 %-ий розчин соляної кислоти в кількості, що забезпечує задану концентрацію розчину для вилуговування. Кількість розчину для заповнення бака визначається за допомогою рівноміру.

Кальцієтермічний спек вилуговують в 1,5 %-му розчині соляної кислоти в барабанному обертовому апараті для вилуговування. Тривалість вилуговування 3 год, співвідношення т:р=1:3 [12,18]. Спек надходить безперервно крізь порожнисту цапфу і рухається назустріч розчину. Таким чином, стружка, що вивантажується, омивається новою порцією розчинного реагенту (розчину). Стружка також безупинно видаляється через розвантажувальну порожнисту цапфу.

Після вилуговування стружку промивають у апараті, конструкція якого є аналогічною апарату для вилуговування. Тривалість промивання 10 хв, кількість води, яку заливають в барабан, дорівнює об’єму розчину кислоти при вилуговуванні. Під час промивання вода без відстоювання декатирується на нутч-фільтрі до повного зливу з поверхні металу. Дрібні частинки титанової стружки частково зневоднюються на нутч-фільтрі [17].

Після закінчення фільтрації осад направляють на сушіння для залишкового видалення вологи.

Сушіння стружки відбувається у циліндричній вакуумній шафі типу ЦВШ [16]. Шафа має полки, що обігріваються паром. Сушіння проводиться під вакуумом, який створює вакуумний насос РМК-2. Тривалість сушіння при температурі 80 °С становить 4−6 год. Вологий метал завантажується на деко (листи) сушарки: маса матеріалу на одному деко 15-16 кг. На кожній полиці встановлюється один ряд деко.

## 2.2 Технологія деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

Реторту встановлюється в піч деоксидації, за допомогою аргонного штуцера приєднується до аргонно-вакуумної лінії ділянки і починається вакуумування апарата. При досягненні залишкового тиску в апараті 10 Па на нагрівники печі подається напруга і починається розігрів печі до температури 650 °С [18,21]. При температурі 650 °С проводиться витримка протягом 0,5 год, після чого в апарат задається аргон до надлишкового тиску 0,105 МПа і апарат розігрівається до температури 925−950 °С.

При цій температурі проводиться витримка протягом 16 год. За цей час розплавлений кальцій (температура плавлення 851 °С, температура кипіння 1482 °С) обволікає поверхню стружки і взаємодіє з діоксидом титану за реакцією [3,12]:

$$TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO,$$

і видаляє практично весь оксидний кисень з титанової стружки. По закінченні процесу деоксидації апарат охолоджується разом з піччю протягом 22 годин до температури на стінці реактора не вище 50 °С [12]. У процесі охолодження надлишковий тиск в апараті підтримується на рівні 0,105 МПа шляхом подачі аргону з лінії через аргоновий штуцер.

Охолоджений апарат від’єднується від аргонно-вакуумної лінії і витягується з печі мостовим краном і переноситься в демонтажний стенд. Після установки в демонтажний стенд через аргоновий штуцер стравливается надлишковий тиск і зрізається кришка. Кришка мостовим краном знімається з апарату і оглядається. При наявності нальоту кальцію, його оксиду або забруднення внутрішньої поверхні сажистий нальотом, кришка транспортується на ділянку травлення та мийки. Після очищення і сушки кришка надходить на монтажну ділянку.

З реторти витягуються кошика з реакційної масою, яка представляє собою слабо спечений матеріал, який ущільнився на 1/3. Спек складається з деоксидованої стружки, оксиду кальцію і залишкового надлишку кальцію.

Кошики з реакційної масою мостовим краном встановлюються на електрокару і транспортуються в ділянку вилуговування. Порожня реторта перевертається мостовим краном, витрушує і при необхідності піддається очищенню металевими щітками на механізованому стенді. Очищена реторта направляється на монтаж апарата деоксидації для наступного процесу (циклу).

Очищена і підготовлена титанова стружка є сировиною для отримання порошків методом гідрування-дегідрування.

## 2.3 Розрахунок матеріального балансу процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

Серед різних класів окислених титанових відходів (клас А – кусковий брухт і відходи, клас Б – стружка, клас З – обріз; клас Г – шлаки) найбільша поверхнева забрудненість у вигляді шару оксидної плівки та залишків змащувально-охолоджувальних рідин, вологи характерна для титанової стружки, що володіє розвиненою поверхнею. Тому для складання матеріального балансу процесу деоксидації як титанові відходи вибираємо окислену титанову стружку.

В основу процесу деоксидації титанової стружки покладено спосіб, розроблений американською титановою компанією RMI [11]. Спосіб полягає в кальцієтермічному відновленні оксидів титану, сконцентрованих в поверхневому шарі титанової стружки, за температур 925−950 °С [12,18]. Процес деоксидації відбувається в твердому стані, під час якого видаляють 70-75 % кисню. Для деоксидації використовують реторти з нержавіючої сталі, які дозволяють за 1 цикл отримати 1,0-1,2 т титанової стружки. Реторти занурюють в шахтну електричну піч. За умов інтенсивного перебігу процесу теплота від реактора, що знаходиться в печі, відводять шляхом обдування його повітрям.

Приймаємо за практичними даними, що у виробництво надходять

вихідні матеріали такого складу:

- титанова стружка містить, %: 93,5 Ti; 0,5 O; 6,0 мастило;

- кальцієвий бій містить, %: 99,957 Ca; 0,001 Fe; 0,001 Si; 0,001 Cu; 0,010 O; 0,010 N; 0,010 H; 0,010 C;

- домішки аргона містять, %: 11 O; 15,0 N; 6,0 H.

Передбачається отримати титановий спек, що містить, %: 99,885 Ti; 0,050 O; 0,013 Ca; 0,016 N; 0,036 C.

Розрахунок матеріального балансу процесу деоксидації окисленої титанової стружки складаємо на 100 кг титану в очищеній стружці.

За практичними даними приймаємо, що втрати титану на кожній операції технологічної схеми очищення окисленої стружки деоксидацією кальцієм від поверхневого шару оксидної плівки становлять:

- при відбиранні проб – 0,5 % ($x_3 = 0,005$);

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

- при змішуванні та завантаженні − 1 % ($x_7 = 0,010$).

Масу окисленої титанової стружки, що витрачається для отримання 100 кг очищеної стружки, визначаємо, враховуючи кількості втрат титану (коефіцієнти втрат титану $x_3$, $x_5$, $x_7$), тобто коефіцієнти вилучення титану на кожній технологічній операції:

$$x_2 = 1 – x_3 = 1 − 0,005 = 0,995;$$

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

$$x_6 = 1 – x_7 = 1 − 0,010 = 0,990;$$

де $x_2$, $x_4$, $x_6$ – коефіцієнти вилучення титану для і-ої технологічної операції, частка;

$x_3$, $x_5$, $x_7$ − коефіцієнти втрат титану для і-ої операції технологічної схеми, частка.

Отже, для отримання 100 кг очищеної стружки потрібно вихідної стружки

$$100 : (0,995 \cdot 0,995 \cdot 0,99) = 102,040 \text{ кг.}$$

Кількості втрат титану на кожній технологічній операції визначаємо аналогічно, складаємо для деоксидації стружки по елементний матеріальний

баланс по титану та записуємо в таблицю 2.1.

За даними хімічного аналізу сировини масова частка кисню в окислених титанових відходах становить 0,5 %. Отже, на гідрометалургійну деоксидацію надходять титанові відходи (вихідна сировина), що містить

$$102{,}040 \cdot 0{,}5 : 99{,}5 = 0{,}546 \text{ кг кисню.}$$

Хімічний склад окислених титанової стружки, що надходить на деоксидацію, наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 – Матеріальний баланс по титану

| Надходження | | | Витрачання | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Найменування | Кількість | | Найменування | Кількість | |
| | кг | % | | кг | % |
| Кількість титану у вихідній сировині | 102,040 | 100,00 | Втрати титану при:<br>- відбиранні проб | 0,510 | 0,50 |
| | | | - складуванні | 0,510 | 0,50 |
| | | | - завантаженні | 1,020 | 1,00 |
| | | | Кількість титану в очищених відходах | 100,00 | 98,00 |
| Усього | 102,040 | 100,00 | Усього | 102,040 | 100,00 |

Розрахунок матеріального балансу процесу кальцієтермічної деоксидації передбачає обчислення кількості кальцію, потрібного для деоксидації титанової відходів.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад титанових відходів

| Компонент | Масова частка | |
|---|---|---|
| | кг | % |
| Титан | 102,040 | 93,50 |
| Кисень | 0,546 | 0,50 |
| Мастило | 6,548 | 6,0 |
| Усього | 109,134 | 100,00 |

Визначаємо кількість металевого кальцію, якщо витрата його становить 1,5 % від маси сухої стружки:

$$109{,}134 \cdot 0{,}015 = 1{,}637 \text{ кг.}$$

Оскільки кальцієвий бій містить 99,957 % кальцію, тоді витрата дробі складає

$$11{,}637 : 99{,}957 \cdot 100 = 1{,}63770 \text{ кг.}$$

Після деоксидації стружка містить 0,05 % залишкового кисню або

$$100{,}00 \cdot 0{,}05 : 99{,}885 = 0{,}05006 \text{ кг.}$$

Тому під час деоксидації видалятиметься

$$0{,}546 - 0{,}05006 = 0{,}49594 \text{ кг кисня,}$$

що знаходиться на поверхні стружки як оксидна плівка. Кількість діоксиду титану, що відновився під час деоксидації, визначаємо за реакцією:

$$Ti + O_2 = TiO_2 \qquad (2.1)$$

$$0{,}49594 \cdot 80/32 = 1{,}23985 \text{ кг.}$$

При деоксидації в твердому стані відбувається реакція:

$$TiO_2 + 2Ca = 2CaO + Ti. \qquad (2.2)$$

Для відновлення 1,23985 кг $TiO_2$ до титану за реакцією (2.2) потрібно витратити

$$1{,}23985 \cdot 2 \cdot 40/80 = 1{,}23985 \text{ кг кальцію}$$

або $$1{,}23985 : 0{,}99957 = 1{,}24038 \text{ кг кальцієвого дробу.}$$

При деоксидації утвориться

$$1{,}23985 \cdot 2 \cdot 56/80 = 1{,}73579 \text{ кг оксиду кальцію.}$$

Таким чином, залишок кальцію, що не прореагував, становить

$$1{,}6370 - 1{,}23985 - 0{,}01301 = 0{,}38414 \text{ кг кальцію.}$$

Приймаємо, що у кальцієтермічному виробництві на 1 т титану в очищеній стужці витрачається 10,6 $м^3$ аргону. З аргоном вноситься домішок:

$$0{,}1 \cdot 10{,}6 \cdot 11/1000 = 0{,}01166 \text{ кг кисня;}$$

$$1{,}06 \cdot 15/1000 = 0{,}01590 \text{ кг азоту;}$$

$$1{,}06 \cdot 6/1000 = 0{,}00636 \text{ кг водня.}$$

Додаткова кількість кальцію, що окислиться киснем, що міститься в аргоні, визначаємо за реакцією:

$$2Ca + O_2 = 2CaO \qquad (2.3)$$

$$0{,}01166 \cdot 2 \cdot 40/32 = 0{,}02915 \text{ кг кальцію}$$

та утвориться 0,04081 кг оксиду кальцію.

Отже, до кальцієвого зв'язуючого потрапить

$$1{,}73579 + 0{,}04081 = 1{,}77660 \text{ кг CaO}$$

та $0{,}38414 - 0{,}02915 = 0{,}35499$ кг Ca.

Результати розрахунків зводимо в таблицю 2.3.

Таблиця 2.3 – Матеріальний баланс деоксидації титанової стружки кальцієм

| Надходження | | | Витрачання | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Речовина | Кількість | | Речовина | Кількість | |
| | кг | % | | кг | % |
| Окислена титанова стружка, в тому числі: | 109,134 | 100,00 | Титановий спек, в тому числі: | 102,24730 | |
| Ti | 102,040 | 93,50 | Стружка, в тому числі: | 100,11513 | 100,00 |
| $O_2$ | 0,546 | 0,50 | Ti | 100,000 | 99,885 |
| мастило | 6,548 | 6,00 | $O_2$ | 0,05006 | 0,050 |
| Кальцієвий бій, втому числі: | 1,63770 | 100,00 | Ca | 0,01301 | 0,013 |
| | | | $N_2$ | 0,01602 | 0,016 |
| Ca | 1,63700 | 99,957 | C | 0,03604 | 0,036 |
| Fe | 0,00002 | 0,001 | Кальцієве в'яжу-че, втому числі: | 2,13217 | |
| Si | 0,00002 | 0,001 | | | |
| Cu | 0,00002 | 0,001 | CaO | 1,77660 | |
| $O_2$ | 0,00016 | 0,010 | Ca | 0,35499 | |
| $N_2$ | 0,00016 | 0,010 | Fe | 0,00002 | |
| $H_2$ | 0,00016 | 0,010 | Si | 0,00002 | |
| C | 0,00016 | 0,010 | Cu | 0,00002 | |
| Домішки аргона, в тому числі: | 0,03392 | 100,00 | $O_2$ | 0,00016 | |
| | | | $N_2$ | 0,00004 | |
| | | | $H_2$ | 0,00016 | |
| $O_2$ | 0,01166 | | C | 0,00016 | |
| $N_2$ | 0,01590 | | Перегони мастила | 6,51832 | |
| $H_2$ | 0,00636 | | Втрати титану при відбиранні проб, складуван-ні, завантаженні | 2,040 | |
| Усього | 110,80562 | – | Усього | 110,80562 | – |

За даними матеріального балансу визначаємо витратний коефіцієнт для відновника-кальцію на 1 кг окисленої титанової стружки:

$$1{,}63770 : 109{,}134 = 0{,}0150 \text{ кг/кг стружки.}$$

# 3 КОНСТРУКЦІЙНА ЧАСТИНА

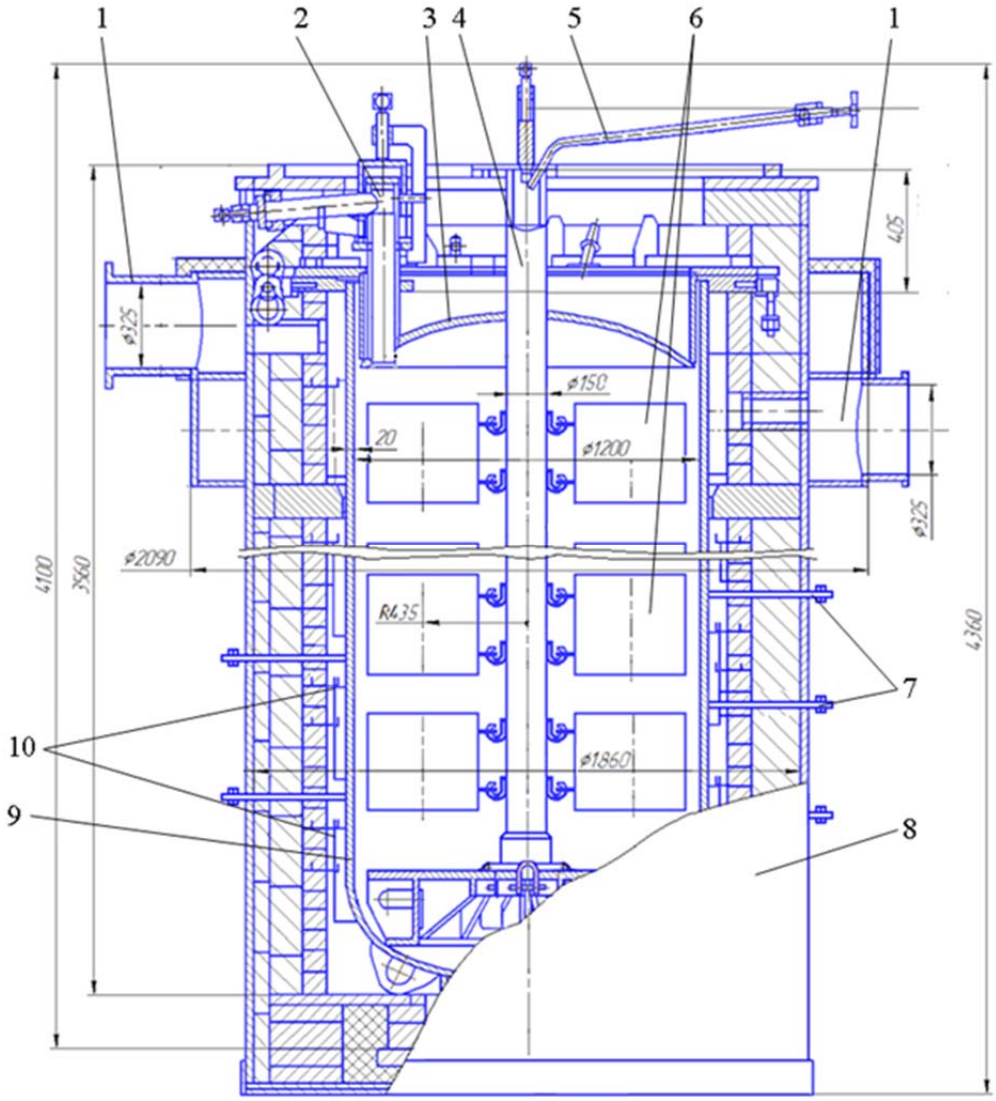
## 3.1 Конструкція апарата деоксидації

Апарат деоксидації складається з шахтної печі та реторти (реактора), що вставлена в робочий простір печі (рис.3.1). Реторта є сталевим циліндром зі сферичним днищем [2,3,20]. Легована сталь необхідна головним чином для зменшення окислення зовнішніх стінок реактора, які тривалий час контактують з повітрям за високих температур. Крім того, застосування легованої сталі трохи знижує небезпеку забруднення залізом вихідної сировини (тобто окислених титанових відходів). Застосування дешевих хромонікелевих сталей забезпечує отримання якісного металу і досить тривалий термін роботи реактора.

Для уникнення забруднення титану матеріалом реторти використовується система внутрішніх кошиків. Кошики для титанових відходів захищають шихту від контакту зі стінками реторти і зводять до мінімуму труднощі при видаленні очищених відходів. Після нагрівання, зазвичай пухкі, легко рухомі вихідні титанові відходи формується в щільну спечену масу. Пневматичні відбійні молотки, призначені для видалення реакційної маси, що утворилася, із реторт, непридатні для видалення спечених титанових відходів, що утворюються під час деоксидації кальцієм. Внутрішня система вставок оформлюється у вигляді сегментованих кошиків. Кошики можна укладати навколо центральної опорної труби. Ця труба використовується також для того, щоб закріпити два кошики, встановлені один над другим. Кошики розділені на вісім клиновидних секцій.

Кришка реактора призначена для герметизації реактора, який заварюється аргонним зварюванням [20]. У кришку вставлено вузол для вакуумування і підведення аргону, аварійний штуцер. Така кришка приварюється до реактору перед кожним процесом, а після процесу зварювальні шви зрізаються. Застосування кришки, що приварюється до

реторти, дозволяє ліквідувати холодні зони в реакторі. Недоліком її є деяка складність операцій приварювання кришки і зрізання швів.




1 – колектори для надходження повітря; 2 – штуцер; 3 – кришка реторти; 4 – вал; 5 – вузол вакуумування та підведення аргону; 6 – кошики; 7 – термопари; 8 – шахтна електропіч; 9 – реторта; 10 – електронагрівники

Рисунок 3.1 – Апарат деоксидації

Відведення теплоти з реактора здійснюють шляхом обдування його стінок повітрям через фурми, встановлені в футеровці печі. Розташовані на одній висоті фурми приєднані до одного з колекторів, приварених до кожуха печі. Крізь ці колектори повітря нагнітається в піч або відводиться з неї. Відведення теплоти проводиться на тому горизонтальному рівні, в районі якого в даний час процес відбувається найбільш інтенсивно [21]. Зона реакції визначається за температурою стінки реактора, яка вимірюється контактними термопарами.

Правильне розташування охолоджувальних пристроїв, точність вимірювання температури стінок реактора і герметичність пічного простору є важливими обставинами для управління процесом [3,20]. Герметизація необхідна в місці зіткнення фланця реактора з верхом печі. В іншому випадку кришка апарата буде омиватися холодним повітрям, в той час як в реакційну зону попрямує тільки частина охолоджуючого повітря.

Потужність нагрівачів повинна забезпечувати швидкий розігрів реактора до початку процесу.

### 3.2 Розрахунок апарата деоксидації

До установки приймаємо реактор з внутрішнім діаметром 1200 мм, виготовлений зі сталі 12Х18Н10Т, продуктивністю 1000 кг окислених титанових відходів за цикл. Розрахунок проведено за методикою, наданою в [21].

Визначаємо об’єм $V_{ср}$, що займають титанові відходи при цикловому завантаженні:

$$V_{ср} = M / \rho = 1000 : 280 = 3,57 \text{ м}^3,$$

де M – маса одночасного завантаження, кг;

$\rho$ – насипна щільність відходів, кг/м$^3$.

Приймаємо робочий об’єм реактора $V_р$ з запасом 40 %. Тоді об’єм реактора становить

$$V_р = 1,4 \cdot V_{ср} = 1,4 \cdot 3,57 = 5,0 \text{ м}^3.$$

Визначаємо висоту робочої частини реактора [21]

$$h_р = 4 \cdot V_р / (\pi \cdot d_{вн}^2) = 4 \cdot 5{,}0 / (3{,}14 \cdot 1{,}2^2) = 4{,}3 \text{ м}.$$

де $d_{вн}$ – внутрішній діаметр реактора, м.

Радіус кошику визначаємо за формулою:

$$R_k = (d_{вн} – (0{,}03 + d_в + 2\delta_1):2 = 0{,}435 \text{ м},$$

де $d_в$ – внутрішній діаметр реактора, м;

$\delta_1$ – відстань між валом і кошиком, 0,075 м;

0,03 – компенсаційна відстань, м.

Визначаємо висоту кошику $h_k$, якщо відомо об’єм відходів і відновника:

$$h_k = 4V / [2 \cdot \pi (d_{вн} – 0{,}03)^2 – (d_в + 2\delta_1)^2] = 1{,}7 \text{ м}.$$

Визначаємо площу бічної поверхні одного кошику, якщо в одному ряду розташовано 8 кошиків:

$$S_б = 2S_{б1} + S_{б2} + S_{б3} + S_{ос} = 2 \cdot R_k \cdot h_k + 2\pi \cdot (d_{вн} – 0{,}03)/2 \cdot 8 \cdot h_k +$$

$$+ 2\pi(d_в + \delta_1)/2 \cdot 8 \cdot h_k + + \pi \cdot ([(d_{вн} – 0{,}03) / 2]^2 – [(d_в + 2\delta_1)/2]^2 / 8 = 2{,}585 \text{ м}^2.$$

Тоді визначаємо масу одного кошику за формулою [21]:

$$m_k = \rho \cdot V_k = \rho \cdot S_б \cdot \delta_2 = 2{,}585 \cdot 0{,}005 \cdot 7800 = 100{,}8 \text{ кг},$$

де $\delta_2$ – товщина стінки кошику,м;

$\rho$ – щільність сталі, кг/м$^3$.

Визначаємо масу реактора з валом без кошиків

$$m_р = \pi \cdot h_{об} \rho \cdot (d_н^2 – d_{вн}^2)/4 + \pi \cdot h_{об} \rho \cdot d_в^2)/4, \qquad (3.1)$$

де $h_{об}$ – загальна висота реторти, м;

$d_в$ – діаметр валу, м.

Тоді за формулою (3.1) маса реактора з валом становить

$$m_р = 3{,}14 \cdot 4{,}7\ 7800 \cdot (1{,}22^2 – 1{,}2^2)/4 + 3{,}14 \cdot 4{,}7\ 7800 \cdot 0{,}15^2)/4 = 2040{,}4 \text{ кг}.$$

Отже, загальна маса реактора становить

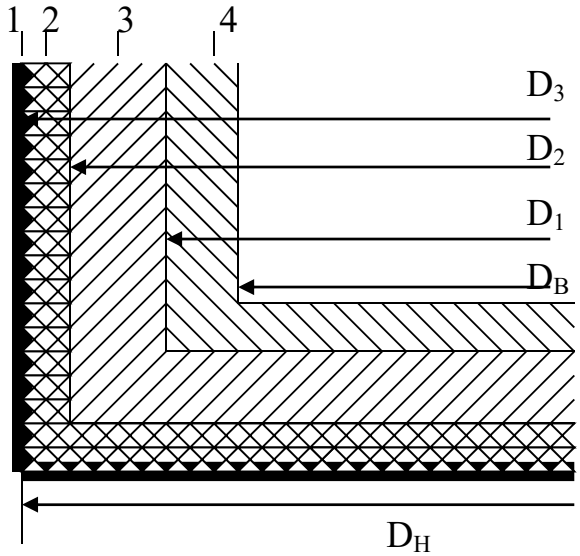
$$2040,4 + 16 \cdot 100,8 = 3653,2 \text{ кг.}$$

На підставі основних габаритних розмірів приймаємо такі дані, що характеризують реактор:

Діаметр, мм:

| | |
|---|---|
| внутрішній | 1200 |
| зовнішній | 1860 |
| фланця (дорівнює діаметру кришки) | 2090 |
| Висота робочої частини, мм | 4100 |
| Загальна висота, мм | 4300 |
| Товщина кришки, мм | 10 |
| Відстань від верхнього ряду кошиків до кришки, мм | 500 |
| Маса реактора з валом, кошиками, кг | 3653,2 |

Для розрахунку розмірів печі приймаємо структуру футерування, наведену на рис. 3.2.




1 – залізний кожух; 2 – азбестове набивання; 3 – шамотна ультра легковага цегла; 4 – шамотна легковага цегла.

Рисунок 3.2 – Структура футеровки печі деоксидації

Приймаємо,що футеровка стін і череня печі є однаковими.

Товщину шарів футеровки і кожуха, приймаємо: $S_1 = 20$ мм; $S_2 = 50$ мм; $S_3$=250 мм; $S_4$=230 мм.

Відстань від зовнішньої стінки реактора до гачків підвіски нагрівників 100 мм. Гачки підвіски нагрівників виступають з футерування на 32 мм.

Відстань від череня печі до днища реактора становить 40 мм.

Внутрішній діаметр печі деоксидації знаходимо за формулою [21]:

$$D_в = d_{ср} + 2c + 2l = 1050 + 2\cdot100 + 2\cdot40 = 1314 \text{ мм},$$

де $d_{ср} = (d_в + d_н)/2$ – середній діаметр реактора, м;

c – відстань від зовнішньої стінки реактора до гачків підвіски нагрівників, 0,1 м;

$l$ – висота виступу гачків підвіски нагрівників з футерування, 0,028 м.

$$D_в = (1{,}246 + 1{,}226)/2 + 2\cdot0{,}100 + 2\cdot0{,}028 = 1{,}500 \text{ м}.$$

Зовнішній діаметр печі знаходимо за формулою:

$$D_н = D_в + 2S_1 + 2S_2 + 2S_3 + 2S_4, \quad (3.2)$$

де $S_1$, $S_2$, $S_3$ – товщина шарів футеровки печі, мм;

$S_4$ – товщина кожуха печі, мм.

$$D_н = 1{,}500 + 2\cdot(0{,}02 + 0{,}050 + 0{,}250 + 0{,}23) = 2{,}6 \text{ м}.$$

Загальну висоту печі визначаємо з виразу:

$$H = h + l_g + h_п + h_ф, \quad (3.3)$$

де h – висота реактора, мм;

$l_g$ – відстань від череня печі до днища реактора, 0,300 м;

$h_п$ і $h_ф$ – відповідно товщини череня печі і фланця реактора, м.

Тоді за формулою (3.3) отримаємо:

$$H = (4{,}1 - 0{,}05) + 0{,}3 + 0{,}01 + 0{,}02 + 0{,}05 + 0{,}25 + 0{,}23 + 0{,}03 = 4{,}94 \text{ м}.$$

### 3.3 Розрахунок теплового балансу апарата деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

Складаємо тепловий баланс деоксидації окисленої титанової стружки в апараті деоксидації за один цикл за методикою [21].

Витрати теплоти.

Потужність печі розрахуємо по періоду початкового розігріву від 300 до 865 ºС, який повинен забезпечити найбільшу швидкість розігріву. Тривалість розігрівання 2 години.

Під час розігріву печі мають місце такі тепловтрати:

- тепло, яке акумульовано кладкою печі, $Q_1$;
- тепло, що витрачається на нагрів реактора, $Q_2$;
- тепло, що втрачається через кришку реактора, $Q_3$;
- тепло, що втрачається в навколишній простір, $Q_4$;
- тепло, що витрачається на нагрів води, що охолоджує фланці, $Q_ф$.

1. Визначаємо кількість теплоти, яка акумульована футеровкою печі:

$$Q_1 = Q_л + Q_а + Q_у + Q_з ,$$

де $Q_л$ – тепло, що акумульоване легковагою цеглою;

$Q_а$ – тепло, що акумульоване азбестовим засипанням;

$Q_у$ – тепло, яке акумульоване ультролегковагою цеглою;

$Q_з$ – тепло, яке акумульоване залізним кожухом.

Для розрахунків приймаємо на початку розігріву печі температуру, °С:

| | |
|---|---|
| внутрішньої поверхні кладки | 300 |
| зовнішньої поверхні кожуха | 30 |
| на межі легковагої - ультралегковагої цегли | 160 |
| на межі ультра легковагої цегли - азбест | 90 |
| на межі азбест-залізо | 30. |

В кінці розігріву печі відповідно до наведеного, °С: 865; 50; 700; 100; 50.

Визначаю середню температуру вогнетривких шарів:

- на початку розігріву:

$$t'_{ср.л} = \frac{(300+160)}{2} = 230^0 C;$$

$$t'_{ср.у} = \frac{(160+90)}{2} = 125^0 C;$$

$$t'_{ср.м} = \frac{(90+30)}{2} = 60^0 C;$$

- в кінці розігріву:

$$t''_{ср.л} = \frac{(865+700)}{2} = 780^0 C;$$

$$t''_{ср.у} = \frac{(700+100)}{2} = 400^0 C;$$

$$t''_{ср.м} = \frac{(100+50)}{2} = 75^0 C;$$

Знаходимо масу легковагої цегли при її щільності $\rho_л$ = 1000 кг/м$^3$:

$$m_л = \frac{\left(\pi \cdot D_л^{\,2}\right) - \pi D_в^{\,2}}{4} H \cdot \rho_л = \frac{\left(3{,}14 \cdot 1{,}45^2\right) - 3{,}14 \cdot 1{,}314^2}{4} \cdot 1 \cdot 3{,}05 = 0{,}898; \quad (3.3)$$

Встановлюємо зміну середньої температури легковагої цегли за період розігріву печі:

$$\Delta t_{ср.л} = t''_{ср.л} - t'_{ср.л} = 780 - 230 = 550\ ^oC. \quad (3.4)$$

Теплоємність легковагої цегли (при а = 1,046 і в = 0,00092) визначаємо за формулою:

$$C_л = a + вt_{ср.} = 1{,}046 + 0{,}00092 \cdot 550 = 1{,}553\ кДж/кг{\cdot}К. \quad (3.5)$$

Кількість теплоти, яке акумулюється легковагою цеглою:

$$Q_л = m_л \cdot C_л\,(t_2 - t_1) = 898 \cdot 1{,}553 \cdot 550 = 767027\ кДж. \quad (3.6)$$

Знаходимо масу ультра легковагої цегли при його щільності 0,33 т/м$^3$:

$$m_y = \left(\frac{\pi D_2^{\,2}}{4} - \frac{\pi D_1^{\,2}}{4}\right) H \cdot \rho_y = \left(\frac{3{,}14 \cdot 2{,}27^2}{4} - \frac{3{,}14 \cdot 1{,}45^2}{4}\right) \cdot 0{,}33 \cdot 3{,}05 = 2{,}41і \quad (3.7)$$

Встановлюємо зміни середньої температури залізного кожуха за період розігріву печі:

$$\Delta\, t_{ср.з} = t''_{ср.з} - t'_{ср.з} = 50 - 30 = 20\ ^oC.$$

Приймаємо теплоємкість заліза 0,51 кДж/(кг·К).

Кількість теплоти, що акумулюється залізом, знаходимо за формулою:

$$Q_з = m_з \cdot C_з \cdot \Delta t = 2872 \cdot 0{,}51 \cdot 20 = 30298 \text{ кДж}.$$

Всього теплоти, що акумулюється футеровкою печі:

$$Q_1 = 86702 + 324085 + 13461 + 30298 = 897738{,}16 \text{ кДж}.$$

$$Q_1 = 897738{,}16 : 4 = 224434{,}54 \text{ кДж/год}.$$

2. Кількість тепла, що йде на нагрів реактора, визначаємо таким чином. Реактор встановлюють у піч після попереднього нагрівання до 700 °С з подальшим розігрівом у печі до температури 865 °С. Приймаємо теплоємність заліза при 865 °С рівною 0,67 кДж/кг·К.

Знаходимо різницю температур при нагріванні реактора:

$$\Delta t = 865 - 700 = 165 \text{ °C}.$$

Визначаємо теплоту, що йде на нагрів реактора:

$$Q_2 = m_р \cdot C_з \cdot \Delta t = 3850 \cdot 0{,}67 \cdot 165 = 220612 \text{ кДж/год}.$$

3. Для визначення теплоти через кришку реактора від розплаву приймаємо: коефіцієнт випромінювання абсолютно чорного тіла 5,7 Вт/м$^2$·К$^4$; коефіцієнт діафрагмування 0,75; температура поверхонь розплаву і кришки 0,8; температуру навколишнього середовища 293 К ($t_1$ = 20 °С); коефіцієнт конвекції у горизонтальній площині вгору 2,8; коефіцієнт випромінювання

4. Визначаємо теплоти, що йде на нагрівання кошиків:

$$Q_6 = 16 \cdot m_к \cdot C_{кр} \cdot (t_к - t_п) = 16 \cdot 100{,}8 \cdot 0{,}586 \cdot (950 - 20) = 735566 \text{ кДж}.$$

або

$$Q_6 = 735566 : 4 = 183891{,}5 \text{ кДж/год}.$$

5. Визначаємо тепло, що йде на нагрівання титанових відходів:

$$Q_7 = m_{стр} \cdot C_т \cdot \Delta t = 1000 \cdot 0{,}656 \cdot (950 - 20) = 610080 \text{ кДж/год}$$

або $$Q_7 = 610080 : 4 = 152520 \text{ кДж/год}.$$

Загальні втрати теплоти в період деоксидації:

$$Q_{вит} = 224434{,}54 + 220612 + 183891{,}5 + 152520 + 104962{,}3 +$$
$$+ 80340{,}73 = 966761{,}07 \text{ кДж/год}.$$

Частина втрат компенсується за рахунок тепла, що вноситься реактором і піччю, нагрітими до 700 і 300 °С відповідно.

6. Кількість теплоти, яка повинна бути підведена за рахунок електричного нагрівання:

$$Q_{ел} = 1246708 – 619850 – 236484 = 922317 кДж/год.$$

Необхідну електричну потужність печі при коефіцієнті запасу потужності К = 1,15 знаходимо з виразу:

$$P = \frac{K * Q_{эл}}{3600} = \frac{1,15 \cdot 50205}{3600} = 160 \text{ Вт.}$$

7. Визначаємо кількість теплоти, що внесено нагрітим реактором:

$$Q_р = m_р \cdot c_{ст} \cdot t_п = 3479,8 \cdot 0,46 \cdot 700 = 35494 \text{ кДж.}$$

Прихід теплоти за 1 годину розігріву печі:

$$Q_р = 35494 : 4 = 2281 \text{ кДж/год.}$$

8. Визначаємо кількість теплоти, що внесено стружкою:

$$Q_{ст} = (m_{ст} \cdot c_{ст} + \cdot m_к \cdot c_к + c_м\, m_м) \cdot t_п =$$

$$= (1000 \cdot 0,935 \cdot 0,515 + 1000 \cdot\cdot\, 0,005 \cdot 0,94 + 1000 \cdot 0,06 \cdot 1,38) \cdot 20 =$$

$$= 11381 \text{ кДж} \quad \text{або} \quad 11381 : 16 = 711 \text{ кДж/год.}$$

Прихід теплоти за 1 годину розігріву печі:

$$Q_{над} = 922317 + 2281 + 711 + 3861 + 123183 =$$

$$= 966761,07 \text{ кДж/год.}$$

Результати розрахунків теплового балансу наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Тепловий баланс апарата деоксидації

| Надійшло | | | Отримано | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Стаття | Кількість | | Стаття | Кількість | |
| | кДж/год | % | | кДж/год | год |
| Теплота електрич-ного нагріву | 851420,4 | 88,07 | Теплота, що акумулюється футеровкою печі | 224434,54 | 23,21 |
| Теплота, що вно-ситься реактором | 1892,7 | 0,19 | Теплота, що витрачається на нагрів реактора | 220612,0 | 22,82 |
| Теплота, що вно-ситься відходами | 700,47 | 0,07 | | | |
| Теплота екзотер мічних реакцій | 3861 | 0,41 | Теплота, що ви-трачається на нагрів кошиків | 183891,5 | 19,02 |
| Теплота нагрітих кладки та кожуха печі | 108886,5 | 11,26 | Теплота, що ви-трачається на нагрів відходів | 152520,0 | 15,78 |
| | | | Втрати теплоти через футеровку печі | 104962,3 | 10,86 |
| | | | Теплота, що втра-чається через кришку реактора | 80340,73 | 8,31 |
| Усього | 966761,07 | 100,00 | Усього | 966761,07 | 100,00 |

# 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

## 4.1 Шкідливі та небезпечні фактори при деоксидації окислених титанових відходів кальцієм

Під час кальцієтермічної деоксидації в процесі очищення титанових відходів від надлишкового кисню шляхом його відновлення кальцієм за високих температур у герметичному апараті деоксидації існує небезпека травмування працівників:

- наявність рухомих частин машин, зіткнення з якими викликає механічні ураження;

- наявність електричного устаткування, контакт з яким може привести до поразки електричним струмом;

- наявність високих температур (наприклад, розплав, нагрітий до 1200-1000 °С) може привести до опіку. Окрім цього, відсіви титанової стружки можуть самозайматися.

Виробничі травми можуть бути: механічні; теплові; електричні; хімічні; комбіновані (наприклад, одночасно механічна і теплова травми).

Вібрації, що виникають при дробленні та розсіванні відходів і стружки, 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 [24].

## 4.2 Заходи щодо усунення шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища при деоксидації окислених титанових відходів

Для створення сприятливих умов праці важливе значення має раціональне освітлення. Незадовільне освітлення утруднює проведення робіт, веде до зниження продуктивності праці і може стати причиною нещасних ви-

падків і захворювань очей.

Поліпшення світлових умов надає сприятливої загальної психофізіологічної дії на працездатність і активність людини.

Природне освітлення приміщень може бути [25]:

- бічне - через вікна в зовнішніх стінах;

- верхнє - через світлові ліхтарі і отвори в покритті, а також в місцях перепадів висот суміжних прольотів будівлі;

- комбіноване - верхнє освітлення і бічне одночасно.

Природне освітлення здійснюється через віконні прорізи в бічних стінах будівель і через верхні світло-аераційні ліхтарі.

Електричне освітлення необхідне для проведення робіт у темний час доби або в місцях без достатнього природного освітлення.

Виробництво відноситься до розряду грубих зорових робіт (табл.4.1). Відповідно до будівельних норм і правил норм освітленості робочих місць для грубих робіт VI розряду становить 50 Лк [26].

Таблиця 4.1 – Значення к.е.о. для виробничих приміщень [26]

| Характеристика зорової роботи | Найменьший розмір об’єкта розрізнення, мм | Розряд зорової роботи | Знання к.е.о. при природному освітленні | |
|---|---|---|---|---|
| | | | верхньому | боковому |
| Виконувана робота: груба | Більше 5 | VI | 2 | 0,5 |

Штучне освітлення робочих місць в темний час доби, а також при нестачі природного світла відповідають нормі освітленості [25].

Для створення необхідної освітленості в зоні роботи мостового крана і компенсації затінення краном основних світильників встановлюються світильники з живленням від кранової мережі (табл.4.2).

Таблиця 4.2 – Норми освітленості робочих поверхонь у виробничих приміщеннях [25]

| Розмір объекта розріз-нення, мм | Харак-тер роботи | Розряд роботи | Газорозрядні лампи, Лк | | Лампи накалювання, Лк | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Комбінова-не освіт-лення | Загальне освіт-лення | Комбіноване освітлння | Загальне освітлен-ня |
| Більше 5 | груба | VI | - | 100 | - | 50 |

Деоксидація кальцієм титанових відходів має на увазі постійне спостереження за ходом виробничого процесу. При цьому пропонуються до застосування: газорозрядні лампи (загальне освітлення) - 75 Лк; лампи розжарювання (загальне освітлення) - 30 Лк.

Електричні пристрої представляють пожежну небезпеку у разі перевантаження проводки або короткому замиканні. З урахуванням того, що у цеху є присутнім струмопровідний вибухонебезпечний пил титану – виконання електродвигунів повинно бити пожежевибухонебезпечним.

При кальцієтермічній деоксидації окислених титанових відходів використовують, зокрема, циліндричні вакуум-сушильні шафи ЦВШ, які обігріваються гарячою водою, що рухається по змійовиках усередині шафи. При сушінні стружки імовірно утворення надмірного тиску усередині ЦВШ, тому в цілях безпеки запобігання вибуху використовується підривний клапан. Також в процесі виробництва можливий спалах дрібних частинок титану. У такому разі для гасіння вогнища використовують поварену сіль NaCl або пісок.

Використані електроустановки відносяться до установок до 1000 В, що примушує звертати увагу на профілактику електротравматизма. Електрозахисні заходи повинні прямувати на забезпечення безпеки як при нормальному режимі роботи, так і при аварійній ситуації.

Небезпека поразки електричним струмом посилюється умовами зовнішнього середовища. У гарячих цехах тяжкість поразки збільшується тому, що при перегріві організму знижується його опір.

Для захисту від поразки електричним струмом необхідно прийняти заходи безпеки при роботі з електрообладнанням. Для цього конструктивні деталі електрообладнання виконуються з ізолюючих матеріалів. Вживані дроти і кабелі повинні відповідати умовам експлуатації. Для захисту від дотику здійснюють недоступне розташування токоведущих частин. Застосовують огорожі і заземляють електроустаткування. Як захисна ізоляція застосовують теплостійкі лаки, електроізолюючі плівки, емалеві і масляні фарби. Покриття повинні швидко сохнути, добре зв'язуватися з поверхнею, що покривається, утворювати струмонепровідну, вологонепроникну і механічно міцну плівку.

При аварійній ситуації для захисту від короткого замикання використовують швидкодіючий релейний захист, вимикачі, встановлені автомати і плавкі запобіжники.

Дотримання всіх норм і правил електробезпеки, залучення навченого і атестованого персоналу призводить до значного зниження випадків поразки електричним струмом

Вентиляція. Ефективним засобом забезпечення необхідних гігієнічних якостей повітря є вентиляція. Вентиляція досягається переміщенням повітря: забрудненого повітря – з приміщення і свіжого – у приміщення.

За використаним способом переміщення повітря вентиляція може бути природною і механічною. При змішаній вентиляції поєднується природна і механічна вентиляція у різних варіантах. Природна вентиляція здійснюється завдяки різниці температур повітря у приміщенні і поза ним (тепловий натиск) і дії вітру (вітровий натиск). Механічна вентиляція має на увазі циркуляцію повітря за допомогою спеціальних механізмів і пристосувань (вентиляторів і ежекторів). За призначенням вентиляція буває: припливною,

витяжною, витяжною для приточування; а за місцем дії: загальною і місцевою.

Побутові і допоміжні приміщення. До побутових відносяться приміщення для задоволення санітарних і побутових потреб робітників під час перебування їх на роботі: приміщення для прийому їжі; вбиральні; душові; убиральні; вмивальні; курильні; пральні; кімнати особистої гігієни жінок; кімнати для обігріву тих, що працюють. Допоміжні ділянки цеху деоксидації мають побутові приміщення, що складаються з кімнати для переодягання; душової кімнати; кімнати для вживання їжи, санвузли.

Індивідуальний захист працівників має допоміжний характер. До індивідуальних захисних засобів належать прилади і пристосування для захисту органів дихання, зору, слуху, голови, рук, ніг, шкіри та ін. Індивідуальними засобами захисту органів дихання є респіратор «Пелюсток», протигаз з коробкою БКФ [25]. Захистом від ураження кальцієвими розплавами є носіння суконного спецодягу та капелюхи, валянок, спецрукавиц, одягання протигазу.

# ВИСНОВКИ

1. Досліджено властивості титану і сплавів на його основі. Титанові сплави знаходять широке застосування в авіа-, ракето- і суднобудуванні, хімічному машинобудуванні, медицині та інших галузях техніки.

2. Титанові відходи, які при існуючих методах підготовки відходів до плавки не можуть бути переплавленими в метал, що відповідає вимогам до серійних титанових сплавів, вважаються некондиційними. Співвідношення обсягів кондиційних і некондиційних відходів, що утворюються, становить приблизно 2:1. Від загальної кількості відходів, що утворюються, частка кускових відходів складає 25 %, листових – 20-30 % і стружки 45-55 %. Стружка є найбільш окисленим видом титанових відходів.

3. Проаналізовано способи переробки титанових відходів. Очищення окислених титанових відходів від оксидів кальцієм (названий деоксидація кальцієм) є перспективним і новим підходом до розробки технології раціонального використання некондиційних титанових відходів. У Канаді спосіб відновлення оксидів титану використовують для напівпромислових випробувань.

4. Складено матеріальний баланс процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм та визначено витратні коефіцієнти. Для деоксидації 1 т окислених титанових відходів потрібно 0,015 т Ca; 11 м$^3$ Ar.

5. Для деоксидації окислених титанових відходів вибрано апарат деоксидації та виконано його конструктивний розрахунок.

6. Виконано розрахунок теплового балансу процесу деоксидації окислених титанових відходів кальцієм. Визначено потужність печі деоксидації.

7. Досліджено особливості та розроблено технологію деоксидації окислених титанових відходів кальцієм. Очищені титанові відходи є сировиною для отримання титанових порошків методом гідрування-дегідрування або виплавлення титанових злитків.

8. Проведено аналіз шкідливих і небезпечних факторів виробничого середовища під час деоксидації окислених титанових відходів кальцієм. Розроблено заходи щодо поліпшення умов праці печевих.

## 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. 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.

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. 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.

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. 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

10. 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.

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

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. 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.

14. 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.

15. 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.

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

17. (102) 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.

18. Fisher R. L., Stau R. S. DOSS, an industrial process for removing oxygen from titanium furnings scrap. *Titanium 92: Sci. and Technol.* : Proc. Symp.

7th World Titanium Conf., San Diego, Calif. Warrendale (Pa), 1992. P. 2265–2272.

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

20. 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.

21. 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.

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

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

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

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

26. Бедрій Я. І. Основи охорони праці : навч. посіб. 4-те вид., перероб. та доп. Тернопіль: Навчальна книга: Богдан, 2014. 240 с.