

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

групий

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз процесу виробництва зубчастого
титану, відновлення титану титану
магнієм

Виконав: студент 2 курсу, групи МЕТ 18-2мз
спеціальності 136 металургія
(код і назва спеціальності)

освітньої програми _____
(код і назва освітньої програми)

спеціалізації металургія комарових мет.
(код і назва спеціалізації)

Кочев Роман Михайлович
(ініціали та прізвище)

Керівник доц. каф. мет. К.ТН Волер Р.М.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц. каф. мет. К.ТН Харченко О.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

20 20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Металургії
Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти другий
Спеціальність 136 металургія
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Терновий Юрій
« 10 » 01 20 20 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Конев Роман Миколайович

(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проекту) Аналіз процесу виробництва зубчастого титану, відновлення тетраклориду титану магнієм
керівник роботи доц. кафедри мет. кін. Волер Роман Миколайович,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом ЗНУ від « 10 » 01 2019 року № 1541-с
- Строк подання студентом роботи 30 грудня 2019 р.
- Вихідні дані до роботи Метод виробництва зубчастого титану – магнієтермічний, відновник магнієв МГ-96, тетраклорид титану особі зметоти.
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, аналітика, теоретика, дослідницька, частинка, висновок, перелік посилань.
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
1. Мегата збудована робота, 2. Схеми процесу відновлення титанової, 3. Термодинамічні розрахунки, 4. результати досліджень, 5. Зміни три фазності процесу, та розподіл мисок зубчастого титану, 6. Підготовка обладнання для виробництва, 7. Вміст домішок 8. Висновки.

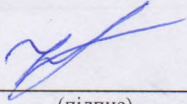
6 Консультанти розділів роботи

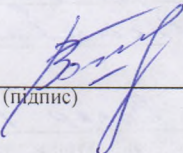
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Волер РМ доц. каф. мет К.Т.Н.	01.10.2019	
2	Волер РМ доц. каф. мет К.Т.Н.	01.10.2019	
3	Волер РМ доц. каф. мет К.Т.Н.	01.10.2019	
4	Волер РМ доц. каф. мет К.Т.Н.	01.10.2019	

7 Дата видачі завдання _____

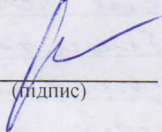
КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Аналіз виробництва губчастого титану.	01.11.2019	
2	Аналіз відпасти продуктів реакції	15.11.2019	
3	Аналіз попередньої підготовки елементів об'єкта.	01.12.2019	
4	Дослідження білсту дриснової рідких процесів старіння.	10.12.2019.	

Студент  Р. М. Кокев
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  Р. М. Волер
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  С. В. Банлій
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 90 с., 10 табл., 15 рис., 32 джерел.

КОМПЛЕКТ ВІДНОВЛЕННЯ, КОМПЛЕКТ СЕПАРАЦІЇ,
ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНУ, МАГНІЙ, ТИТАН, ТИТАНОВА ГУБКА,
ХЛОРИД МАГНІЮ.

Тема кваліфікаційна робота: Аналіз процесу виробництва губчастого титану, відновленням тетрахлориду титану магнієм

Мета роботи – Аналіз джерел потрапляння і впливу домішок кисню та азоту у блок титану губчастого під час вакуумної сепарації та відновлення з метою підвищення якості готової продукції

Методи досліджень – твердість титану губчастого за методом Брінелля, вміст домішок у губчастому титані визначали хімічними та аналітичними методами за стандартними методиками, термодинамічний Використанні сучасні методи статистичної обробки експериментальних даних з використанням прикладних комп'ютерних програм.

У першому розділі розглянуто методи виробництва, використання та основні властивості титану. Показано технологічні особливості виробництва губчастого титану магнійтермічним способом.

У другому розділі наведено основні матеріали що використовували під час досліджень та вимоги до них. Показані методики контролю визначення якості титану губчастого.

У третьому розділі наведено дослідження процесу відновлення та сепарації губчастого титану з верхньою та бічною відкачкою продуктів відновлення.

У розділі “Охорона праці та техногенна безпека” розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	11
1.1 Властивості титану та його сплавів	11
1.2 Виробництво титану губчастого	13
1.3 Методи виробництва титану губчастого	15
1.4 Виробництво титану магнієтермічним способом.....	18
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА	22
2.1 Характеристика сировини і матеріалів.....	22
2.2 Визначення газових домішок у титані губчастому.	27
3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА.....	31
3.1 Взаємодія титану губчастого з повітрям	31
3.2 Взаємодія металів з газами в процесі виробництва титану губчастого.	46
3.3 Дослідження процесу сепарації.....	50
3.2.1 Конструкція комплект сепарації з верхньою відкачуванням.....	54
3.2.2 Конструкція комплекту сепарації з боковим відкачуванням.....	55
3.2.3 Аналіз результатів процесів сепарації на комплектах напівсумісного типу з боковим і верхнім відкачуванням.....	63
3.3 Розрахунок термодинамічних параметрів сепарації	68
3.4 Дослідження процесу підготовки обладнання сепарації до процесу	73
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА.....	77

4.1 Охорони праці при проведенні досліджень при виробництві губчастого титану	77
4.2 Санітарія й гігієна	78
4.2.1 Перелік основних шкідливих факторів і речовин	78
4.2.2 Спецодяг, що видається робітникам	81
4.3 Вентиляція	83
4.4 Електробезпека.....	83
ВИСНОВКИ.....	85
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	87

ВСТУП

Актуальність теми. У наші дні до титану прикута увага багатьох учених, інженерів, конструкторів, дизайнерів. Титан завдяки унікальним властивостям став одним з найважливіших конструктивних матеріалів епохи. Його по праву можна назвати металом XXI в. Сьогодні не можна уявити собі ні однієї галузі народного господарства, яка могла б обійтися без титану, а в ряді випадків він незамінний – гарний і неповторний по своїх властивостях.

Титан і його сплави мають ряд примітних властивостей і, насамперед як конструкційний матеріал, що відрізняє його від багатьох металів: заліза, алюмінію, міді й інших. Титан має гарну комбінацію механічних і технологічних властивостей. Висока корозійна стійкість і міцність, у комбінації з низькою щільністю й теплопровідністю обумовлює його широке застосування в різних галузях промисловості.

На даний час титан – один з найважливіших конструкційних металевих матеріалів. Титан входить до складу приблизно вісімдесяти мінералів, в основному, у вигляді диоксиду титану й солей титанової кислоти. Однак внаслідок надзвичайно високої хімічної спорідненості титану до кисню, одержати титан прямим відновленням його диоксиду – завдання майже нездійсненне. У зв'язку із цим промислове поширення одержав магнієтермічний метод, заснований на відновленні тетраклориду титану, отриманого шляхом хлорування диоксиду титану, рідким магнієм. Відновлений титан осідає у вигляді титанової губки на стінках реактора. Метод був запропонований німецьким ученим Кролем наприкінці 30-х років XX в.

У зв'язку із цим спосіб Кролю визначив необхідність побудови технологічної схеми одержання титану з титанвмістовної сировини: рудно-термічна плавка ільменітового концентрату з одержанням титанового шлаку і чавуну; хлорування титанового шлаку з одержанням очищеного

чотирьоххлориду титану; відновлення чотирьоххлориду титану магнієм і наступна вакуумна сепарація реакційної маси. Необхідно відзначити необхідність створення паралельного процесу одержання магнію й хлору, що перебуває в замкненому циклі виробництва.

Мета і задачі роботи. Аналіз джерел потрапляння і впливу домішок кисню та азоту у блок титану губчастого під час вакуумної сепарації та відновлення з метою підвищення якості готової продукції

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- проаналізувати сучасний стан розвитку магнієтермічного способу виробництва титану губчастого, перспективи розвитку титанової галузі;
- аналіз джерела потрапляння азоту в процесі виробництва, фізико-хімічні властивості при відновленні і вакуумній сепарації ;
- дослідження процесу вакуумної сепарації губчастого титану з верхньою та боковою відкачкою продуктів відновлення;
- дослідити вплив попередньої обробки елементів обладнання комплексу відновлення та сепарації, кислотою на кількість небажаних домішок у блоці титану губчастого.

Об'єкт дослідження – відновлювання тетрахлориду титану магнієм та вакуумна сепарація отриманого блоку губчастого титану, напівсумісним способом.

Предмет досліджень – фізико-хімічні закономірності протікання процесу відновлення та вакуумної сепарації губчастого титану магнійтермічним способом.

Методи досліджень – твердість титану губчастого за методом Брінелля, вміст домішок у губчастому титані визначали хімічними та аналітичними методами за стандартними методиками, термодинамічний аналіз виконувався за методикою Темкіна-Шварцмана. Використанні сучасні методи статистичної обробки експериментальних даних з використанням прикладних комп'ютерних програм.

Новизна одержаних результатів. Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному.

1. Запропоновано конструкцію комплектів відновлення та сепарації з боковим відкачуванням продуктів відновлення.

2. Виконано порівняльний аналіз потрапляння домішок під час проведення процесів з верхнім і боковим відкачуванням продуктів відновлення.

3. Встановлено вплив попередньої обробки елементів обладнання кислотою на якість титанової губки.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Розроблено технологічні режими відновлення та вакуумної сепарації губчастого титану з боковою відкачкою продуктів відновлення, які дозволяють підвищити якість блоку губчастого титану.

2. Запропоновано технологію магнійтермічного виробництва губчастого титану з верхньою та боковою відкачкою продуктів відновлення і попередньої підготовки елементів обладнання до процесу, що дозволяє отримувати блок губчастого титану товарних марок з меншим вмістом домішок і малої твердості.

Особистий внесок дослідника. У магістерській роботі безпосередньо автором роботи сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. Виконано аналіз потрапляння домішок у блок губчастого титану під час сепарації та відновлення магній термічним способом. Запропоновано конструкцію кришки для бокового відкачування продуктів відновлення під час сепарації блоку губчастого титану. Встановлено дію попередньої обробки елементів обладнання на якість губчастого титану. На основі отриманих результатів автором показана можливість виробництва губчастого титану товарних марок з меншим вмістом домішок і малої твердості [1]–[3].

Апробація результатів роботи. Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на XXIV науково-

технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА «Металургія як основа сучасної промисловості» Запоріжжя: ІІ ЗНУ, 2019; всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених. Молода академія – 2019. “Вирощування монокристалів кремнію для сонячної енергетики” (2019 р., м. Дніпро)

Публікації. Основні результати роботи знайшли відображення у 3 публікаціях, серед них: 1 стаття у збірнику наукових праць магістрантів кафедри, 2 тези доповідей на конференціях.

1 АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Властивості титану та його сплавів

Високі темпи розвитку техніки обслуговують необхідність розширення застосування високоякісних конструкційних матеріалів з самими різними властивостями.

З кожним роком збільшується кількість металів і сплавів, використовуваних при створенні нових механізмів, машин і приладів.

Серед металів, на основі яких розробляються сплави з підвищеними механічними і корозійними властивостями, здатні працювати в складних умовах, важливе місце належить титану.

Поєднання високої міцності, малої щільності і високої корозійної стійкості роблять титан одним з кращих конструкційних матеріалів. Зараз вже є такі області техніки, які не можуть обходитися без титану. Це, перш за все суднобудування, хімія, авіабудування та ін. Таким є необхідним матеріалом при створенні космічних кораблів, літаків з надзвуковою швидкістю і інших літальних апаратів. З титану і його сплавів виготовляють деякі деталі суднового устаткування і обшивку морських суден. Висока корозійна стійкість робить титан 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, так як окупається тривалість його служби виготовленого з нього обладнання.

Особливі механічні властивості, мала щільність, жароміцність, стійкість в агресивних середовищах цього металу і сплавів на його основі незаперечну перевагу перед спеціальними сталями і легкими сплавами.

Титан є перспективним металом не тільки завдяки його якостям, а й тому, що запаси його в земній корі дуже великі. Вміст титану в земній корі

становить 0,61 %. За поширенням середовища він займає четверте місце після алюмінію (8,13 %), заліза (5 %) і магнію (2,1 %) [4].

Найбільш поширеними мінералами є ільменіт, титаномagnetит і рутил. Руди цих мінералів в основному використовуються для виробництва діоксиду і металевого титану. Родовище ільменіту зустрічаються в багатьох країнах. Виробництво ільменітових концентратів, які зазвичай містять 50...60 % діоксиду титану, в останні роки досягло майже 8,5 млн.т. на рік.

Рутил є більш високоякісну сировину для отримання титану, проте його родовища виявлено в небагатьох країнах. Найбільшими постачальниками рутилових концентратів є в даний час Австралія, США і Індія.

Споживання рутилових концентратів для виготовлення покриттів зварювальних електродів склало 21,7 тис.т. Пігментний двоокис титану використовується виготовлення білил: крім того, вона застосовується в паперовій, гумовій, текстильній та інших галузях промисловості.

У більшості країн, в тому числі і Україна, основним способом виробництва титану є магнієтермічного відновлення тетрахлориду титану магнієм.

Чистий титан – це яскравий сірувато-сріблястий метал, що має міцність легованої сталі, але удвічі легше за неї. На відміну від сталі в'язок, пластичний, тому добре піддається механічній обробці (прокату, куванню, різанню). Стійкий проти корозії, термостійкий (температура плавлення 1668 °С, температура кипіння 3260 °С). Щільність титану при нормальних умова складає 4,54 г/см³ [4].

Титан має атомний номер 22 і розташований в IV перехідній групі періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Атомна маса титану 47,90; атомний обсяг 10,7. Кларк титану в земній корі 0,45 %. Підвищених концентрацій його відзначаються в основних (0,9 %) і середніх (0,8 %) інтрузивних породах. Відомі п'ять ізотопів титану: 46 Ti...50Ti, з яких

найбільш поширений 48 Ti. У природних умовах титан має валентність чотири і зустрічається тільки в кисневих з'єднаннях.

Відносячись до "сімейства заліза" титан в той же час характеризується виразними літофільними властивостями. Він проявляє тенденцію до розсіювання в магнезійно-залізистих силікатах, концентруючись в габбро, горнблендитах і пироксенитах, а також в деяких лужних породах. У зоні гіпергенезу мінерали титану стійкі і можуть утворювати розсипи. В умовах вивітрювання і осадження він має геохімічну спорідненість з Al_2O_3 і концентрується в бокситах кори вивітрювання, а також в морських глинистих осіданнях.

Титан існує у двох кристалічних модифікаціях – α і β . Температура поліморфного перетворення титану залежить від кількості домішок у ньому; для чистого металу вона рівна $882,5$ °С. Низькотемпературна модифікація (α -титан) має гексагональні ґрати із щільним упакуванням атомів.

Щільність чистого α -титану при 25 °С рівна $4,507$ г/см³, β -титану при 900 °С $4,32$ г/см³, рідкого (технічного) при температурі кристалізації $4,11$ г/см³. Коефіцієнт лінійного розширення титану в інтервалі температур від 20 до 700 °С рівний $10,7 \cdot 10^{-6}$, в інтервалі від -190 до $+20$ °С він становить $6,8 \cdot 10^{-6}$ [5].

1.2 Виробництво титану губчастого

Україна є другою основною країною СНД по запасах титану. Розвідані запаси титану складають $40,5$ % від загальних запасів країн СНД. Основних запасів приурочені до великих ільменіт-рутил-цирконієвих розсипних родовищ - Малишевському і Іршинської групи розсипів. Значні запаси титану зосереджені в корі вивітрювання і корінних рудах. Нині експлуатуються тільки розсипні титан-цирконієві родовища (Вільногірський горно-металургійний комбінат і Іршинський ГЗК). Вміст ільменіту в родовищах

України, що розробляються, коливаються від 34,8 кг/м³ в Малишевському до 75,7 кг/м³ в родовищах Іршинської групи

В Україні кар'єр Вільногірського ГГМК, який переробляє руду Малишевського родовища, відпрацьовується двома ділянками: ділянка "Північ" і ділянка "Південь". На ділянках кар'єрів застосовується комбінована система розробки. Перед фронтом робіт по вскриттю автоскреперами знімається чорнозем з укладанням його в бурти уздовж відповідних бортів кар'єрів з наступним нанесенням на рекультивовану площу. Передові вскриття уступи відпрацьовується комплексом у складі роторного екскаватора, системи стрічкових конвеєрів, перевантажувача і отвалоутворювача з укладанням породи у внутрішній відвал.

Україна має потужну промислову базу титану. Рівень потенційних ресурсів титану й потужностей виробництва ільменітових концентратів України оцінюється в 20 % від світового балансу. Мінерально-сировинна база титану в Радянському Союзі формувалася в Україні, яка повністю задовольняла потреби країни в титанових концентратах. У колишньому Союзі частка України у виробництві ільменітових концентратів становила 90 %. У теперішній час частка України у світовому експорті титанових концентратів становить 8 %, в експорті титану 6 %. Розвідані запаси становлять 40,5 % загальних запасів країн СНД.

Мінерально-ресурсна база титану України представлена різними по масштабу оруднення й генезису родовищами, які перебувають на різних стадіях геологічного вивчення. Основні ресурси титану України зосереджені в більших ільменітових і ільменіт-рутил-цирконових розсипних родовищах. Крім того, у межах України розташоване найбільше в Європі Стремигородське корінне родовище, що також є комплексним. Відпрацьовування титанових об'єктів з позицій комплексності дозволить забезпечити їхнє раціональне освоєння й значно підвищити рентабельність їх подальшої розробки [6].

Стабільно зростаючий попит на титанову продукцію стимулює розвиток нових проектів у галузі. Враховуючи зростаючі потреби в титановій сировині, розвиток титанової промисловості, необхідно скоординувати зусилля країн СНД по насиченню ринку товарним ільменітовим концентратом і із цією метою здійснити переоцінку запасів титану в країнах СНД і дати їхню порівняльну характеристику.

Однак, незважаючи на весь комплекс перерахованих властивостей, титан має ряд недоліків, які стримують його широке застосування. У першу чергу, титан є дорогим матеріалом. Він дорожче таких розповсюджених матеріалів як сталі, алюмінієві сплави та сплави на нікелевій основі. У більшості випадків титан використовується замість інших матеріалів для зниження ваги конструкції.

1.3 Методи виробництва титану губчастого

Численні спроби створення безперервно діючих апаратів відновлення виявилися безуспішними. Зі значними труднощами зустрілися не тільки в зв'язку з тим, що в процес освіти титанової губки вона спікається і припікає до стінок реактора, а й головним чином у зв'язку з обставинами, що впливають з необхідності конкурувати з існуючим апаратом який має наступні притаманне тільки такої конструкції позитивні властивості :

- 1) простота конструкції;
- 2) в період відновлення здійснюються три процесу: рафінування магнію на початку процесу, відновлення, відділення переважної більшості хлористого магнію;
- 3) продуктивність апарату досить висока близько 50 кг/год. титану. Є можливості подальшого її підвищення;

4) процеси відновлення і сепарації добре поєднуються, здійснюються в одній і тій же реторти, можливе проведення обох процесів в одній і тій же печі.

Завдяки цим властивостям виходить титан високої якості, реакційна маса містить всього 4...6 % утворився при відновленні хлористого магнію.

Апарат безперервної дії значною мірою ускладнюється необхідністю рафінувати магній і відокремлювати від титану хлористий магній. Крім того, зустрічаються ускладнення у поєднанні процесів відновлення та сепарації і т.д. До переваг апарату безперервної дії можна віднести високу продуктивність, отримання губки, однорідної за складом і більш високий коефіцієнт використання магнію.

Складання переваг і недоліків, що існують у напівнеперервних і безперервних апаратах дуже ускладнює проблему створення безперервно діючих апаратів, здатних конкурувати з існуючими, можливостями яких вичерпані далеко не повністю. Основними параметрами технологічного процесу відновлення, від якого залежить годинна продуктивність апарату, є швидкість процесу і циклова продуктивність, що визначається величиною завантаження магнію і коефіцієнтом його використання. Конструктивно апарат складається з основних частин і вузлів: печі, реактора (або реторти), вузла введення $TiCl_4$, вузла введення магнію, вузла зливу хлористого магнію і приладів для контролю і регулювання процесу.

Реактор являє собою сталеву реторту зі сферичним днищем. Легована сталь необхідна головним чином для зменшення окислення зовнішніх стінок реактора, які тривалий час контактують з повітрям при високих температурах. Крім того, застосування легованої сталі трохи знижує небезпеку забруднення залізом. Застосування дешевих хромонікелевих сталей забезпечує отримання якісного металу і досить тривалу службу реактора. З точки зору необхідності отримання титану високої якості для виготовлення реакторів доцільно застосовувати двошарову сталь. Шар,

виконаний з титану, звернений усередину реактора, а шар з легованої сталі назовні.

Кришка реактора служить для герметизації реактора, що здійснюється за допомогою гумової прокладки, затиснутою між водо-охолоджувальними фланцями кришки і реактора. У реакторі небажано мати зони з низькою температурою, а при наявності водо-охолоджувальних фланців вони неминучі. Існує кілька конструкцій кришок відновлювальних реакторів; мета їх усунути або знизити вплив холодних зон. В одній з конструкцій кришки для зменшення впливу холодних зон між зоною реакції і холодної кришкою встановлені сталеві екрани. Така конструкція не може в достатній мірі забезпечити запобігання утворенню нижчих хлоридів, значна кількість яких осідає на поверхнях екранів кришки. Кілька кращої в цьому відношенні є конструкція кришки без водяного охолодження і без ущільнювача. 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 приварки кришки і зрізання швів.

Застосування конструкції увігнутою кришки зменшує можливість утворення нижчих хлоридів і їх осадження в холодних зонах. Монтаж і демонтаж цієї кришки нескладний. До переваг цієї конструкції слід віднести ту обставину, що через кришку можна відводити з реактора значна кількість тепла, що істотно дозволяє прискорити ведення процесу. Крім того, кришка розміщується в реакторі в тому ж місці, де повинні бути розташовані екрани в період сепарації. Ця конструкція кришки знайшла широке застосування в промисловій апаратурі для проведення металотермічних реакцій.

Титан губчастий отримують магнійтермічним і частково натрійтермічним відновленням тетрахлориду титану. Натрійтермічний спосіб є важливим у виробництві титану. Цей спосіб обґрунтований наступною екзотермічною (тобто проходить з виділенням тепла) реакцією[9]:



Натрієтермічний спосіб має певні переваги перед магнієтермічним (легкість транспортування натрію внаслідок низької (98 °С) температури його плавлення; висока швидкість реакції відновлення і проходження її зі 100 % коефіцієнтом використання натрію; відсутність складного і енергоємного переділу вакуумної дистиляції; можливість ведення напівнепреривного процесу. Разом з тим до цього методу властиві істотні недоліки. Натрій - дуже високоактивна речовина: на повітрі він швидко окислюється, а з водою реагує з вибухом. Все це вимагає дотримання спеціальних заходів безпеки. Негативними сторонами методу також є висока екзотермічність процесу відновлення, великий обсяг відновлення і продуктів реакції, що призводить до необхідності застосування громіздкої апаратури.

Магній - один з найбільш поширених в природі елементів. Зміст його в земній корі становить 2,35 %. Завдяки великим родовищам магнієвої сировини, високопродуктивної технології отримання металу електролізом і порівняно невеликій вартості металу, виробництво магнію здійснюється в великих промислових масштабах.

Магній відрізняється високою спорідненістю до хлору, що цілком достатньо для повного відновлення TiCl_4 магнієм. Співвідношення температур плавлення і кипіння магнію і утворюється в результаті відновлення MgCl_2 сприятливо для проведення процесу в інтервалі температур 720...900 °С. Магній і титан практично взаємно нерозчинні.

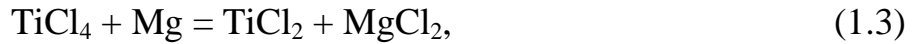
Все це, а також технологічні особливості процесу відновлення титану роблять магній одним з найбільш сприятливих відновників для організації великого виробництва титанової губки магнієтермічним способом.

1.4 Виробництво титану магнієтермічним способом.

Хімізм відновлення тетрахлориду титану магнієм може бути виражений рівнянням:

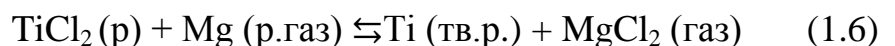
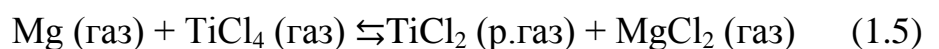


Реакція протікає східчасто, через ряд молекулярних стадій, основними з яких є наступні:



Якщо магній і тетрахлорид титану вступають в реакцію в газоподібних станах, то хлористий магній буде утворюватися у вигляді газу, перегрітої значно вище точки кипіння. У промисловому реакторі магній має температуру 850...900 °С, тетрахлорид титану подається при 25 °С. Якщо розглядати реакцію між рідким магнієм і рідким тетрахлоридом титану, то температура їх буде становити не вище 1418 °С. Але таким чином процес протікає, так як в реакторі завжди є деяка кількість парів магнію, а при зіткненні рідких реагентів відбувається інтенсивне випаровування TiCl_4 і, отже, взаємодія починається між газоподібними реагентами. У цьому випадку внаслідок виділення тепла реакції можуть розвиватися температури значно вище точки кипіння хлористого магнію. Припустимо, пари магнію і TiCl_4 вступають в реакцію при температурах кипіння цих речовин. При цьому ентальпія магнію дорівнюватиме 170662 кДж, TiCl_4 52714 кДж, сума складе 223376 кДж. Як впливає з діаграми, для отримання TiCl_2 і MgCl_2 у вигляді газу ентальпія вихідних продуктів повинна бути не менше 251220 кДж. Отже, навіть при протіканні реакції в адіабатичних умовах частина TiCl_2 утворюється в рідкому вигляді.

Виходячи з цього, механізм протікання можна представити таким чином [8]:



Реакція TiCl_4 з магнієм відноситься до гетерогенних. На її швидкість впливають насамперед фактори, що визначають рівновагу хімічного акту: температура, тиск, конденсація реагуючих речовин. Але оскільки реагенти знаходяться в різних фазах (TiCl_4 – пар, Mg – рідина) для взаємодії їм необхідно переміщатися до поверхні розділу фаз, то швидкість реакції залежить так само від фізичних факторів, що визначають масопередачу між фазами (величини поверхні розділу, параметрів дифузії реагенту до кордону розділу, дифузії продукту реакції з реакційної зони). У свою чергу ці параметри залежать від швидкості потоку парогазової суміші, присутності сторонніх домішок, гідродинаміки відстоювання хлористого магнію, які заповнюють реактор.

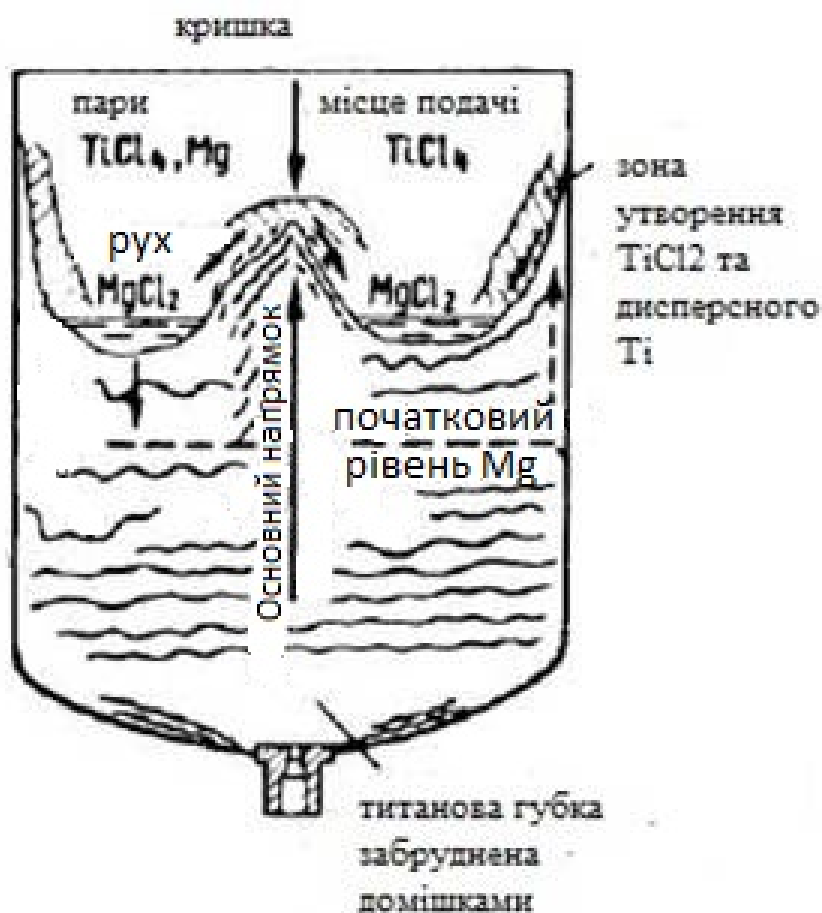


Рисунок 1.1 – Формування блоку реакційної маси в промисловому реакторі

Механізм формування блоку реакційної маси в промисловому реакторі можна представити таким чином (рис.1.1). У перший період титанова губка утворюється в основному на поверхні розплаву і опускається на дно разом з хлоридом магнію. Утворюючись на поверхні, губка "вбирає" в себе і магній, і хлорид магнію, конденсується внаслідок інтенсивного відводу тепла губкою в розплав. Тепло конденсації витрачається на випаровування магнію. Внаслідок нестачі відновника, який може виникнути починаючи з певного періоду процесу, губка "вбирає" і дихлорид титану, що розчиняється у хлориді магнію. Дихлорид титану може утворюватися в результаті вторинної реакції тетрахлориду титану з уже наявними в реакторі титаном. Потрапляючи під верхні шари реакційної маси, губка зустрічає потік магнію, спрямований в зону реакції. Магній відновлює дихлорид титану і витісняє хлорид магнію з дрібних пор губки. Це підтверджується співвідношенням кількості магнію і хлориду магнію; у верхній зоні воно становить 2:1, у середній 4:1, в нижній 10:1. Таким шляхом формується дрібнопориста губка. Незважаючи на наявність дрібних пор, реакційна маса з середньої зони сепарується швидше, ніж з верхньої зони. Дрібні пори в середній зоні заповнені в основному магнієм, а у верхній зоні - хлоридом магнію.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика сировини і матеріалів.

Під час проведення досліджень були використані наступні матеріали та сировина

Тетрахлорид титану – безбарвна рідина, в воді швидко гідролізується з утворенням ряду основних хлоридів: $TiCl_3OH$, $TiCl_2(OH)_2$, $TiCl(OH)_3$ і гідроксиду титану $Ti(OH)_4$, на повітрі димить в слідстві освіти туману з найдрібніших крапель соляної кислоти. Тетрахлорид титану, кипить при $136\text{ }^\circ\text{C}$. Розчинність в ньому більшості хлоридів інших елементів дуже мала. Більш нижчі валентності титану утворюють інші сполуки з хлором, тобто нижчі хлориди титану. Тетрахлорид титану має хімічний склад за ТУ У 24242-89, %: 24,78 Ti; 0,0012 Fe; 0,0008 V; 0,0009 Si; 0,0008 Al; 0,0009 C; 75,21436 Cl; 0,0004 O; 0,001 N;

Магній – легкий метал, елемент II групи, порядковий номер 12, валентність 2, атомна маса 24,312. Щільність при $20\text{ }^\circ\text{C}$ $1,74\text{ г/см}^3$, при температурі плавлення ($650\text{ }^\circ\text{C}$) $1,5712\text{ г / см}^3$, в рідкому стані при $700\text{ }^\circ\text{C}$ $1,544\text{ г / см}^3$, коефіцієнт об'ємного розширення рідкого металу при $650\dots 800\text{ }^\circ\text{C}$ $3,8 \cdot 10^{-4}$; температура кипіння $1 \cdot 10^2\text{ }^\circ\text{C}$. Швидкість випаровування [кг ($\text{м}^2 \cdot \text{год}$)] магнію при атмосферному тиску в інертному середовищі виражається рівнянням;

$$\lg V = 7,25 - \frac{7800}{T}, \quad (2.1)$$

енергія активації випаровування $35,6\text{ ккал / моль}$.

Промисловий магній містить наступні домішки,%:

0,03 – 0,05 Fe, 0,06 – 0,01 Si, 0,001 Ni, 0,003 – 0,006 Mn, 0,01 – 0,02 Al, 0,00005 Cr, 0,005 Ti, 0,002 – 0,003 K, 0,002 – 0,005 Cu, 0,001 – 0,004 S, 0,005 – 0,015 Cl, 0,002 – 0,02 N, 0,005 – 0,01 O, до $20\text{ см}^3\text{ Н}$ на 100 кг .

Існує думка, що нерозчинні в магнії оксиди знаходяться в розплавленому металі в підвішеному стані внаслідок того, що вони оточені найдрібнішими бульбашками водню. Отже, можливо, що однією з причин забруднення магнію киснем є водень. У чушкового магнії міститься водню 17...20 см³ на 100 г магнію. Рідкий магній, що контактує з воднем або парами води, містить 35...50 см³ на 100 г (кількість водню виражається рівнянням $I_{gM} = +2,390$). При затвердінні з магнію виділяється близько 20 % водню, що міститься в рідкому металі.

Хлоруванням (1 % хлору в газі) або продувкою інертного газу вміст водню знижують до 5...6 см³ на 100 г. Магній утворює сплави з алюмінієм, кремнієм, марганцем, цинком і багатьма іншими металами.

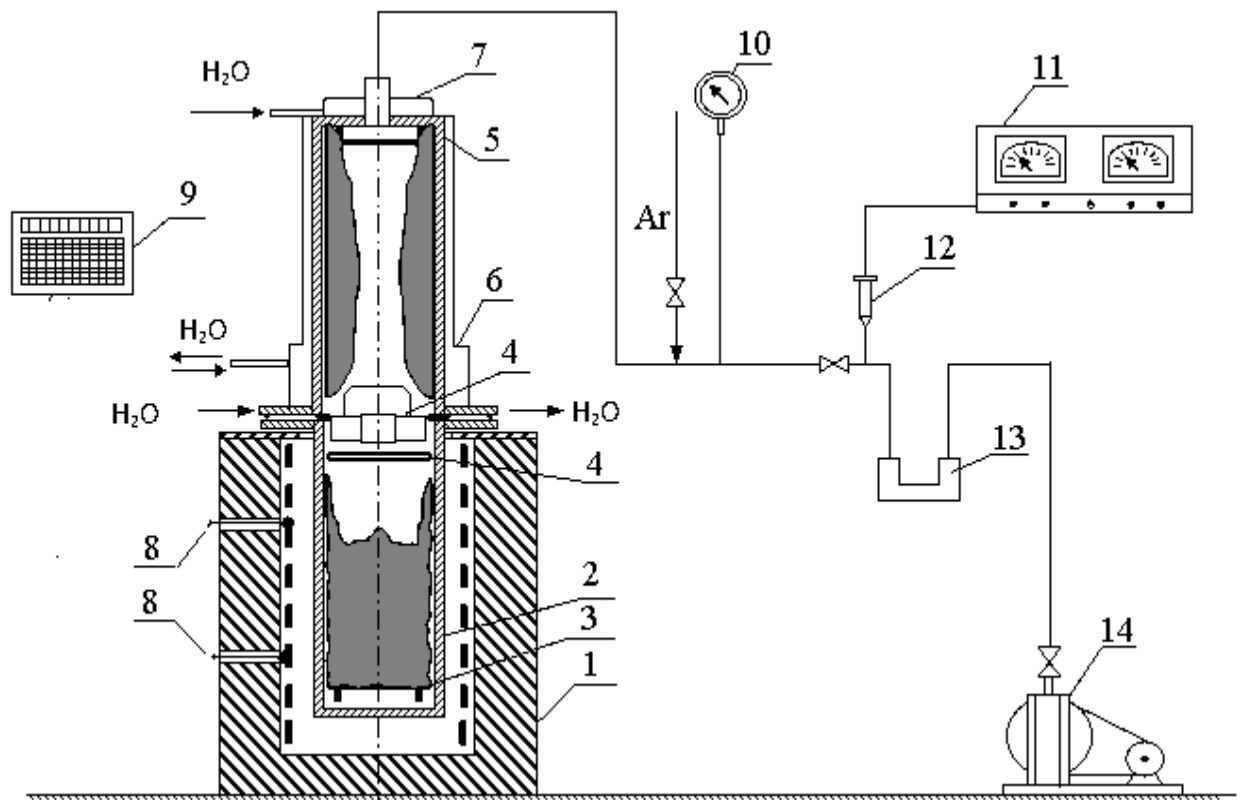
Існує кілька способів рафінування магнію: висаджування домішок охолодженням, екстрагування флюсами, дистиляція в вакуумі і висаджування домішок титаном і його сполуками. Рафінування титану магнієм і його хлоридами грає також істотну роль в процесі відновлення. Титан з більшістю з домішок утворює сполуки, нерозчинні в магнії, вони випадають в осад. Крім того, деякі домішки сорбуються на поверхні титану. Процес рафінування протікає досить швидко. Внаслідок цього при відновленні магній очищається першими порціями титану, а в що утворюється слідом за цим основну частину титанової губки домішки з магнію не надходять.

Хлористий магній – кристалічна речовина, температура плавлення 714 °С, теплота плавлення 10,33 ккал/моль, температура кипіння 1410 °С, теплота випаровування (при 1410 °С), 32,7 ккал / моль. На повітрі хлористий магній приєднує воду (гідратується), це властивість буде розглянуто далі.

Аргон - 18-й елемент періодичної таблиці Менделєєва, відноситься до благородних інертних газів. Дана речовина є третім після N (азоту) і O (кисню) за змістом в атмосфері Землі. У звичайних умовах - безбарвний, не горючий, не отруйний, без смаку і запаху. Домішки аргону, г/м³: 11,0 O; 15,0 N; 6,0 H.

Азот – безбарвний газ без запаху і смаку, легший за повітря. При – 195,8 °С зріджується. Малорозчинний у воді (при 20 °С у 100 г води розчиняється 15,4 мл. азоту).

До основних елементів апарату вакуумної сепарації відносяться реторта з реакційною масою, піч, конденсатор і теплоізоляційний екран [4]. Схему досліджуваного апарату показано на рисунку 2.1.



1 – піч електрична; 2 – реторта з реакційною масою; 3 – неправильне дно; 4 – тепловий екран; 5 – реторта-конденсатор; 6 – охолоджувач; 7 – зрошувач; 8 – термопары ХА; 9 – потенціометр КСП-4; 10 – мановакуумметр; 11 – вакуумметр ВТ-10; 12 – перетворювач термометричний ПМТ-2; 13 – вакуумна пастка; 14 – вакуумний насос

Рисунок 2.1 – Схема апаратури для дослідження процесу вакуумної сепарації титану губчастого

Реторта (або муфель) з реакційною масою є частиною апарата, що нагрівається. Висота муфеля повинна забезпечувати рівномірний розподіл температур по його робочій частині, тобто в зоні, де перебуває титанова губка. При невеликій висоті муфеля перепад температур, який повинен бути між муфелем і конденсатором, повинен бути створений на дуже невеликому відрізку висоти. Це можливо тільки при посиленому нагріванні верхньої частини муфеля поблизу холодного фланця, що спричиняє більші втрати тепла. При відсутності посиленого нагрівання верхньої частини муфеля тепловий екран заростає конденсатом.

Для печі сепарації найбільш доцільний електричний обігрів: муфель, що нагрівається електричним струмом зручніше поміщати у вакуумовану піч. Якщо застосовувати піч з газовим обігрівом, то в ній неможливо створити контрвакуум, і необхідно виготовляти товстостінний муфель із жароміцної сталі.

Розташування електричних нагрівачів у печі, системи контролю й регулювання температури повинні забезпечувати максимально рівномірний розподіл температури на робочій поверхні муфеля. Потужність печі повинна забезпечувати нагрівання стінки муфеля до температури витримки в можливо короткий строк. Найбільша потужність потрібна при нагріванні реакційної маси. У період постійної швидкості відгону споживання енергії трохи знижується, а потім у період зниження швидкості печі витрачає приблизно третину первісної потужності (потужність холостого ходу). Для сепарації 1 т губки теоретично потрібно ~ 1500 кВт·год електроенергії. Практично її витрачається в 3...4 рази більше. Такий низький к.к.д. печі пояснюється періодичністю процесу, а також тривалим відгоном останніх порцій хлориду магнію, коли майже вся енергія витрачається на заповнення втрат тепла через футеровку й конденсатор.

Екран є тепловою ізоляцією між реакційною масою й конденсатором. Він створює перешкоду випромінюванню тепла з муфеля в конденсатор і на фланці, якими конденсатор зв'язано з муфелем.

Охолоджувана поверхня конденсатора повинна бути достатньою для відводу тепла, принесеного осаджуваним магнієм і хлоридом магнію. Дуже інтенсивне охолодження поверхні осадження приводить до утвору тонкодисперсного магнію, який здатний до самозаймання. Уповільнення відводу тепла також небажане, оскільки відвід тепла є основною функцією конденсатора, що сприяє прискоренню процесу. Для зручності розвантаження й запобігання утвору самозаймистого конденсату іноді в конденсатор вставляють обичайку-осаджувач, де осаджується основна кількість пару.

У міру осадження пар і стовщення осаду охолоджувана поверхня нагрівається внаслідок затруднення відводу тепла.

Складною операцією є розвантаження конденсатора, тому в апаратах, де конденсат не розплавляється, безпосередньо в реторті-конденсаторі, передбачають пристосування обичайки, що спрощують розвантаження (сектору й ін.). При демонтажі реторти конденсат не повинен обсипатися в відсепаровану губку.

Вакуумне устаткування – невід’ємна складова частина апаратурного оформлення технологічного процесу одержання губчастого титану. Воно дозволяє відкачувати повітря й інші гази з апаратів відновлення й вакуумної сепарації. Тим самим запобігає контакт газів з губчастим титаном, магнієм і іншими речовинами, що беруть участь у процесі, створюються умови для одержання високоякісного продукту. Крім того, вакуум знижує температуру кипіння речовин, отже, прискорює їхнє випаровування, що має першорядне значення, наприклад, у процесі очищення губчастого титану від магнію й хлориду магнію.

Для створення вакууму використовують різні насоси, які серійно випускаються промисловістю. Часто користуються механічними обертальними насосами, у яких робочою рідиною є спеціальне вакуумне масло. Ці насоси застосовують для відкачки реакторів, у яких не потрібно високого вакууму або необхідно попереднє розрідження для роботи

високовакуумних бустерних насосів. У якості бустерних насосів звичайно застосовують паромасляні насоси великої продуктивності.

Згідно стандарту ДСТУ 9853.1-96, який установлює об'ємний метод визначення азоту в титані губчастому (при масовій частці азоту 0,005...0,5 %). Об'ємний метод заснований на розчиненні титану в сірчаної й фтористоводневої кислотах, у результаті чого в розчині утворюються амонійні солі. Останні розкладають гідроксидом натрію з виділенням аміаку, який поглинають слабокислим розчином індикатору Таширо й титрують розчином сірчаної кислоти [14].

2.2 Визначення газових домішок у титані губчастому.

Якість титану губчастого досягається, у першу чергу, за рахунок зниження вмісту таких домішок, як кисень, азот, вуглець і кремній. Джерела потрапляння домішок у титан губчастий представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Джерела попадання домішок у титан губчастий [6]

Джерела попадання	Кількість внесеної домішки, % від загального вмісту в титані губчастому				
	Азот	Кисень	Залізо	Вуглець	Кремній
Тетрахлорид титану	3	менше 1	1...2	60	20...30
Магній	10...15	45...60	70	25...30	60
Аргон	1	1	-	-	-
Негерметичність апаратури	35...45	4...6	-	-	-
Матеріал апаратури	-	-	25...30	-	-
Зволоження титану губчастого	-	7...10	-	-	-
Нерозшифровані	20...35	30...40	-	10...15	15

Згідно наведеним даним, основним джерелом потрапляння азоту в губчастий титан є негерметичність апаратури. Однак не розшифровано (20...35) % маси попадання в губку азоту.

Для визначення газових домішок у титані губчастому беруть навіску проби масою 1 г при масовій частці азоту (0,005...0,1) % поміщають у конічну колбу місткістю 250 см³, доливають 30 см³ сірчаної кислоти і закривають колбу затвором.

Пробу розчиняють спочатку при кімнатній температурі, а потім при помірному нагріванні до повного розчинення. Якщо на дні колби є темні частки осаду, котрий може містити нітриди и карбонітриди, розчин випаровують до появи парів сірчаної кислоти. Потім розчин прохолоджують, додають 1 г хлорату калію й повторюють розпарювання до виділення білих щільних парів.

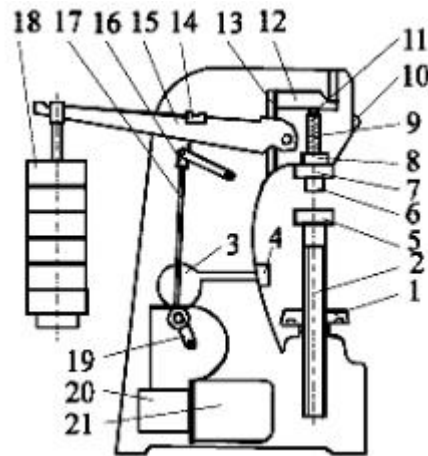
Колбу з розчином прохолоджують, затвор обмивають водою й приєднують її до розчину. У поглинач доливають (20...30) см³ індикаторної води, подають стиснене повітря в систему й воду в холодильник.

У реакційну колбу через лійку доливають 50 см³ розчину гідроокису натрію й аналізований розчин, після чого обмивають колбу й стінки лійки невеликими порціями води й нагрівають. У міру дистиляції аміаку й поглинання його індикаторною водою ведуть титрування розчином сірчаної кислоти молярної концентрації 0,0025 моль/дм³ до відновлення первісного слабкого фіолетово-червоного кольору індикаторної води. Щоб уникнути перетитрування, кислоту додають по краплях. Якщо індикаторна вода зберігає слабкий фіолетово-червоний колір протягом (3...5) хв, дистиляцію закінчують.

За обсягом розчину сірчаної кислоти молярної концентрації 0,0025 моль/дм³, витраченому на титрування, розраховують вміст азоту в аналізованій пробі.

Твердість титану губчастого за методом Брінелля визначають втискуванням у випробовувану поверхню під навантаженням титанової

кульки . Прилад для вимірювання твердості за Бінеллем зображено на рисунку 2.2



1 – маховик; 2 – підйомний гвинт; 3–шкала для завдання часу витримки під вантажем; 4 – кнопка–вимикач; 5 – опорний столик; 6 – шпindel для індентора; 7 – упорний чохол; 8 – втулка; 9 – пружина; 10 – шпindel; 11 – сигнальна лампа; 12, 15 – важелі; 13 – серга; 14 – мікроперемикач; 16 – вилка; 17 – шатун; 18 – вантажі; 19 – кривошип; 20 – редуктор; 21 – електродвигун

Рисунок 2.2 – Схема приладу для вимірювання твердості за Брінеллем:

Прилад змонтовано на масивній станині. На підйомному гвинті 2, який обертається маховиком 1, встановлюють змінні опорні столики 5 для зразків. У верхній частині станини розташований шпindel 6, в який монтують наконечники з кульками різних діаметрів. Шпindel опирається на пружину 9, яка призначена для прикладення попереднього навантаження 1000 Н. Попереднє навантаження потрібне для усунення зсуву зразка під час випробувань. Основне навантаження прикладають через систему важелів. На довгому плечі основного важеля 15 розташована підвіска, на яку встановлюють змінні вантажі 18. Обертання вала електродвигуна 21 через черв'ячну передачу йде на шатун 19, він опускається і навантаження передається на шпindel приладу. Коли шатун 17 доходить до перемикача

14, електродвигун 21 починає обертатися в зворотній бік, шатун піднімається і вантаж перестає діяти на шпindel. Після повернення шатуна в первинний стан двигун автоматично зупиняється.

Число твердості позначають HB (H від Hardness – твердість, B - методом Брінелля) і визначають відношенням навантаження P до сферичної поверхні відбитку лунки F кульового сегменту d . Діаметр кульки D , рівний 10; 5; 2,5 мм, вибирають залежно від товщини виробу, навантаження P – від діаметру кульки, твердості і товщини випробовуваного матеріалу.

3 ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

3.1 Взаємодія титану губчастого з повітрям

Чи не найважливішим чинником при проведенні вакуумної сепарації є герметичність комплексу сепарації. Як що комплект не є герметичним в нього попадає повітря. При безперервному натіканні розсіяного потоку повітря в апарат вакуумної сепарації титаном губчастим засвоюється близько 50 % введених домішок. Не дивлячись на відмінність у властивостях газоподібних азоту й кисню, можна припустити, що ступінь засвоєння азоту й кисню, які натікають в апарати повітрям при проведенні процесів відновлення й вакуумної сепарації буде така ж або трохи вище. Крім азоту, титан губчастий містить вуглець, який, як і азот і кисень, є стабілізатором α -фази, що, імовірно, також позитивно вплине на досягнення необхідних міцностних характеристик виплавлених титанових сплавів.

Вплив швидкості подачі чотирьоххлориду титану на вміст в одержуваному титані губчастому азоту й кисню проявляється диференційовано залежно від місця розташування титану губчастого в блоці (рисунок 3.1)

Таким чином, результати дослідно-промислових досліджень на апаратах середніх розмірів (0,9 т) якісно відтворюють дані лабораторних робіт: збільшення швидкості вступу в реактор чотирьоххлориду титану ($TiCl_4$) при регламентуванні температурного режиму процесу, що в певній мірі вдається здійснити на апаратах порівняно невеликих розмірів, дозволяє одержувати більш пористу структуру титану губчастого. У свою чергу це забезпечує можливість більш повного виведення домішок із хлоридом магнію, що приводить до зниження твердості титану губчастого. Збільшення при цьому вмісту азоту в периферійних зонах блоку можна розглядати як

наслідок більш високого ступеня азотування титану губчастого периферійної частини блоку в процесі вакуумної сепарації.

НВ	Fe
N ₂	O ₂

127	0,108	109	0,116		
0,036	0,054	0,032	0,044		
95	0,023	100	0,062	108	0,075
0,010	0,039	0,013	0,037	0,023	0,039
93	0,068	92	0,023	95	0,058
0,008	0,033	0,010	0,035	0,009	0,037
99	0,080	102	0,078	104	0,121
0,009	0,039	0,009	0,038	0,009	0,039

Рисунок 3.1 – Вміст азоту й кисню в блоці титану губчастого

Оскільки спорідненість азоту до титану нижче, чим кисню, поглинання його металом іде більш повільно. Утворений на поверхні нітрид титану має високу електропровідність. При підвищеній температурі (вище 700 °С) титану губчастого він реагує з киснем і азотом з утвором оксидів титану (TiO₂), і нітридів титану (TiN₂).

Титан для промислового використання одержують в основному магнієтермічним методом у вигляді губчастого металу. Титан губчастий має надзвичайно розвиту поверхню й тому адсорбує азот, кисень і пари води. Крім цього в титані губчастому завжди залишається деяка кількість хлористого магнію, що володіє великий гігроскопічністю. Адсорбція титаном

губчастим повітря й водяних парів протікає порівняно швидко навіть при кімнатній температурі, але як тільки на поверхні титану губчастого утворюється мономолекулярний шар, процес практично припиняється. Процес поглинання парів води хлоридом магнію, навпаки, протікає порівняно повільно й суттєво залежить від температури навколишнього середовища і її вологості.

Взаємодія титаном губчастим з повітрям не закінчується процесами, що відбуваються на поверхні їх безпосереднього зіткнення з повітряною атмосферою.

При відновленні чотирьоххлориду титану магнієм виходить губчаста маса титану, у яку вкраплені магнії й хлорид магнію, для видалення їх застосовують вакуумну сепарацію при температурі (980...1050 °C). У процесі вакуумної сепарації магній і хлорид магнію дифундують до поверхні маси й віддаляються з титану, а на їхньому місці утворюються відділені одна від іншої тонкими стінками титану порожнини, тиск усередині яких дуже малий. При зберіганні титану губчастого через найменші нещільності й тріщини в ньому, а до деякої міри й внаслідок термічної дифузії через масу титану, у ці порожнини, що перебувають під глибоким вакуумом, поступово натікає повітря й пари води. Чим довше зберігається титанова губка після виготовлення, тим більше заповнюються порожнини азотом, киснем і парами води. Інтенсивність цього заповнення, природно, залежить від умов зберігання губки. При плавці титану ці домішки можуть перейти в злиток. Оскільки азот, кисень і водень суттєво впливають на властивості титану і його сплавів, їх вміст у губці повинен строго контролюватися.

При вакуумній сепарації титану губчастого протікають процеси, які відбуваються при зберіганні її на повітрі. Насамперед з досить великою швидкістю видаляється основна маса повітря, адсорбованого на відкритій поверхні титану губчастого. Для цього процесу досить усього декількох хвилин. Однак повітря із внутрішніх порожнин титану губчастого видаляється порівняно повільно, що визначається тими ж факторами, як і

натікання повітря. У процесі вакуумної сепарації дегазація особливо інтенсивно протікає в перший момент, а потім швидкість процесу різко уповільнюється.

Також відзначимо, що значна частина вологи видаляється з титану губчастого в процесі вакуумування при 20 °С протягом 10 годин. Однак уся волога при кімнатній температурі не видаляється навіть при досить тривалому вакуумуванні, оскільки сили хімічної взаємодії, що втримують кристалізаційну воду, при кімнатній температурі значні. Із цієї причини кристалізаційна вода видаляється набагато повільніше, чим адсорбоване повітря, а з ним відповідно й азот.

Поступове підвищення температури титану губчастого вище 100 °С, коли $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ переходить у $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, приводить до різкого збільшення кількості екстрагованих парів води в титані губчастому. Трохи менше, але помітно підвищується кількість екстрагованих парів води при температурах від (120...200) °С. При подальшому підвищенні температури до 600 °С загальна кількість екстрагованої вологи змінюється мало.

Інша картина спостерігається в процесі ізотермічної вакуумної екстракції при різних температурах. У цій серії експериментів для більш швидкого досягнення потрібної температури кварцову трубку спочатку нагрівали до цієї температури, а потім завантажували в неї зразок. Це показало, що зменшення ваги титану губчастого після вакуумної екстракції при температурах від (20...100) °С приводить до різкого збільшення кількості газів, що видаляються вакуумною екстракцією з титану губчастого (0,0140...0,0470) %. Нагрівання вище 100 °С приводить до зниження кількості екстрагованих газів, чим вище температура, тем менше кількість екстрагованих газів. При кожній з досліджених температур у міру збільшення часу кількість газів, що видаляються, росте, причому при всіх температурах постійне значення ваги досягається практично після однієї години. Оскільки при температурах вище 100 °С кількість екстрагованих газів зменшується, взаємодія титану губчастого з вологою атмосферою,

очевидно, необоротна. Ця необоротність пов'язана з тим, що при підвищених температурах відбувається хімічна взаємодія титану губчастого з вологою. Чим вище температура, тем інтенсивніше ця взаємодія. Досить інтенсивній взаємодії титану губчастого з парами води також сприяють свіжі злами з мало окисненою поверхнею, які утворюються при пресуванні. Це вказує на повну оборотність процесу взаємодії титану губчастого з вологою в дослідженому інтервалі температур (20...100) °С, а також на відсутність хімічної взаємодії титану губчастого з вологою при температурах нижче 100 °С.

При підвищенні температури від (20...400) °С кількість газів, що видаляються з титану губчастого вакуумною екстракцією, безупинно збільшується, і, отже, процес взаємодії титану губчастого з вологою й повітрям до температур порядку 400 °С, очевидно, оборотний. Це, можливо, пов'язане з тим, що титан губчастий містив порівняно велику кількість кисню й мав на поверхні досить щільну окисну плівку.

В умовах вакуумної сепарації титан губчастий може розкладати воду з утвором рутилу й газоподібного водню. Таким чином, по кількості водню в газовій фазі можна судити про ступінь взаємодії титану губчастого з парами води. При вакуумній сепарації реакційної маси було встановлено, що до температури (330...350) °С відбувається витяг тільки парів води й, отже, титан не окислиться внаслідок взаємодії титану губчастого з парами води. Вище 350 °С з'являється водень, кількість якого зростає з підвищенням температури. Вище 480 °С газова фаза майже повністю складається з водню, тобто при цих температурах пари води повністю розкладають на водень, екстрагує у процесі вакуумної сепарації, і кисень, що переходить у титан губчастий і забруднюючий її.

З наведених експериментів впливає важливий для практики висновок. Якщо в процесі виробництва виникає необхідність видалення парів води з титану губчастого, то щоб уникнути забруднення її киснем температура екстрагування парів води не повинна перевищувати 350 °С.

Лише після дегазації титану губчастого при зазначених порівняно низьких температурах можна поступово підвищувати температуру для розкладання кристалізаційної вологи. Температуру слід підвищувати з такою швидкістю, щоб процес хемосорбції не превалював над швидкістю десорбції. При хемосорбції молекул газу наступна їхня десорбція надзвичайно утрудняється, а при температурах, що відповідають твердому стану, стає практично неможливою.

Первісна стадія процесу окиснення титану характеризується дисоціацією кисню й впровадженням атомів його в кристалічну решітку металу, причому металеві властивості титану в результаті цього повністю зберігаються [15]. При насиченні титану киснем у кількості, що перевищує граничну розчинність, у системі з'являється нова фаза, що представляє собою твердий розчин на основі з'єднання TiO . Далі при більшому зростанні вмісту кисню утворюється фаза, заснована на з'єднанні Ti_2O_3 . Нарешті, при високому вмісті кисню утворюється TiO_2 .

Отже окісна плівка, що виходить у результаті декількох стадій первісного процесу окиснення титану, характеризується в загальному випадку наявністю ряду окислів. У ній, крім відзначених уже з'єднань TiO , Ti_2O_3 і TiO_2 , можуть утримуватися окисли Ti_3O_5 , Ti_5O_9 , субоксиди Ti_6O , Ti_3O , а також ряд проміжних з'єднань змінного складу.

Однак практично можна вважати, що основою окисненого шару на титані служить з'єднання TiO_2 . Взаємодія титану з киснем, як відомо, супроводжується утвором не тільки окісної плівки, але й газонасиченого шару. Цим значною мірою ускладнюється кінетика процесу. Слід зазначити, що відомості по цьому питанню, часто виявляються суперечливими, що може бути пояснене неоднаковою чистотою досліджуваного титану, а також недоліками методики проведення досвідів. Разом з тим дані, що утримуються в літературі, дозволяють скласти досить об'єктивну виставу про кінетику й механізм взаємодії титану з киснем.

З аналізу про кінетику й механізм взаємодії титану з киснем можна бачити, що при знаходженні титану в атмосфері кисню швидкість окиснення його підкоряється параболічному закону. Криві окиснення, побудовані в напівквадратних координатах, після деякого початкового відхилення являють собою прямі лінії, що ілюструють параболічний характер закономірності, що виражається рівнянням (3.1):

$$Q^2 = K \cdot \tau + C, \quad (3.1)$$

де Q – кількість поглиненого газу, Дж;

K – константа швидкості взаємодії;

τ – тривалість взаємодії, год;

C – постійна величина.

По куту нахилу прямих, побудованих у напівквадратних координатах, можна обчислити значення константи K . На підставі аналізу кінетичних кривих і їх різновиди в напівквадратних координатах можна встановити, що при температурах до $800\text{ }^\circ\text{C}$ процес окиснення протягом усього випробовування підкоряється параболічній закономірності з постійною константою K при даній температурі, а при температурах вище $800\text{ }^\circ\text{C}$ після закінчення деякого часу може спостерігатися раптове збільшення швидкості окиснення. При цьому процес окиснення після зміни швидкості продовжує підкорятися параболічному закону, але має іншу константу швидкості взаємодії. Злами на кінетичних кривих окиснення титану при температурах вище $800\text{ }^\circ\text{C}$. Ці злами свідчать про збільшення швидкості окиснення, що відбувається в результаті руйнування окисної плівки на титані. Причиною руйнування є стискаючі напруги, що виникли в результаті значної різниці обсягів окисла й металу. Молярний обсяг окислини на титані, що полягає із двоокису титану, TiO_2 , в 1,6 рази більше, ніж атомний обсяг титану.

Процес взаємодії титану з киснем протікає в такий спосіб. Через виниклу на перших стадіях процесу плівку двоокиси титану TiO_2 , здійснюється дифузія кисню до границі розділу плівка-метал, де відбувається хімічна реакція й подальший ріст товщини плівки. Шар нижчих окислів титану, який повинен бути присутнім між шаром двоокису й металом, виявляється дуже тонким і звичайно не впливає на характер окиснення. Швидкість дифузії іонів титану через плівку в порівнянні зі швидкістю дифузії кисню дуже мала. Однак при підвищенні температури дифузія титану трохи збільшується.

При невеликій тривалості процесу, коли товщина плівки ще невелика, кількість потрапляння через плівку кисню виявляється достатнім для окиснення всього титану до його двоокису. Разом з тим у міру збільшення товщини плівки кількість вступника в зону кисню зменшується, а вступ титану залишається постійним, тому що реакція відбувається на границі розділу плівка-метал.

Азот, так само, як і кисень, – одна з найважливіших домішок, що втримуються в титані. За своїм впливом на титан він аналогічний кисню, але більш інтенсивно знижує пластичність, внаслідок чого максимальний вміст, що допускається, азоту в титані є значно меншим, ніж кисню.

По діаграмі стану «титан – азот» (див. рисунок 3.2), видно, що азот значно підвищує температуру алотропічного перетворення титану, сильно розширює область існування α -фази. Аналогічно кисню, азот добре розчиняється в α -твердому розчині. Максимальна розчинність азоту в α -фазі становить приблизно 6,85 % і сильно зменшується при температурах нижче 1050 °С. Розчинність азоту в β -твердому розчині значно менше й при перитектичній температурі 2020 °С становить усього лише 1,9 %. У системі «титан – азот» є широка область гомогенності твердих розчинів на основі нітриду титану TiN . Нітрид титану має дуже високу твердість при кімнатній температурі. Мікротвердість його рівна 2160 kG/mm^2 .

З підвищенням температури інтенсивність взаємодії й константа швидкості взаємодії значно зростає. Разом з тим швидкість взаємодії титану з азотом значно нижче, чим з киснем. При порівнянні відповідних констант можна бачити, що константа швидкості взаємодії кисню приблизно в 50 раз більше, ніж константа швидкості взаємодії азоту тобто при одній і тій же температурі швидкість поглинання титаном азоту приблизно в 7 раз менше, чим кисню.

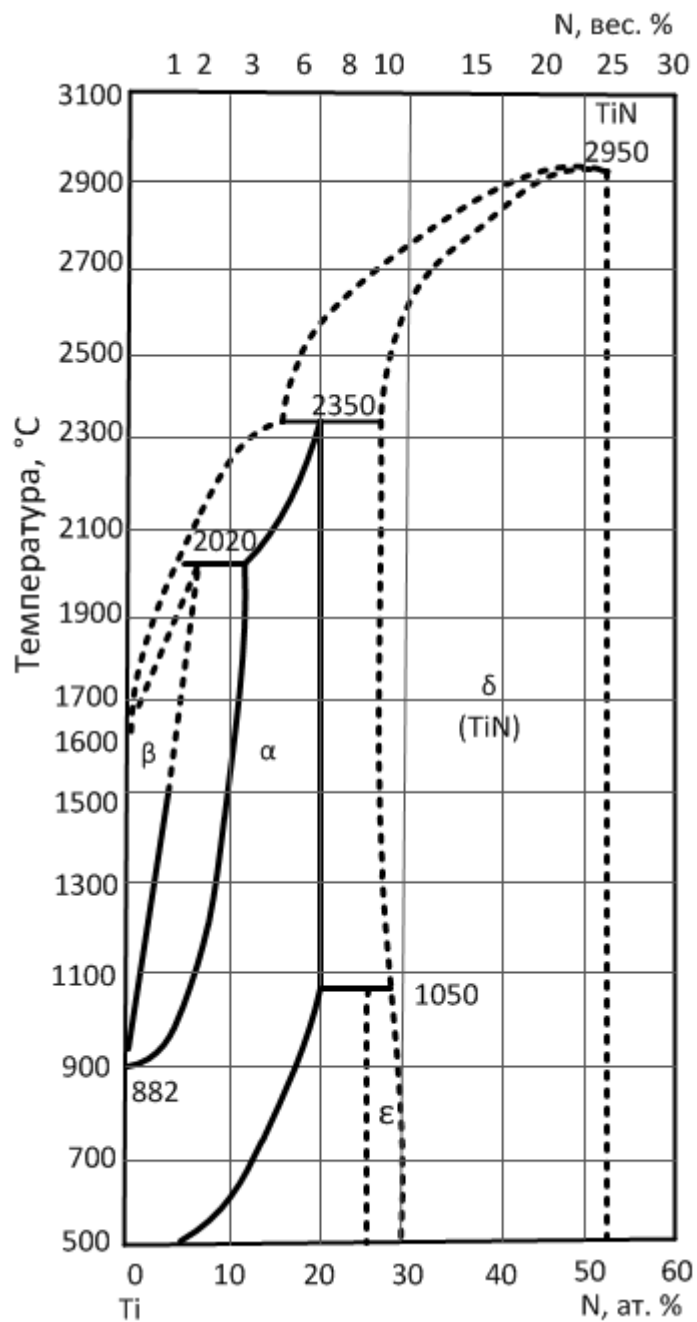


Рисунок 3.2 – Діаграма стану «титан – азот» [13]

Параболічний характер взаємодії титану з азотом свідчить про те, що в процесі його дифузії компонентів здійснюється через щільну нітридну плівку, що утворюється на поверхні титану, а швидкість взаємодії визначається інтенсивністю дифузії.

У результаті взаємодії титану з азотом поверхня металу покривається золотаво-жовтою плівкою.

Структура сплавів титану з азотом являє собою твердий розчин впровадження, якщо не вважати фаз, що утворюються на базі хімічних сполук, що розташовуються в плівці на поверхні металу. Азот змінює параметри кристалічної решітки титану [17, 18].

Особливо сильно при цьому збільшується параметр гексагональної решітки титану. Лінійна залежність між величиною параметра й вмістом азоту в межах до 0,5 % дозволяє робити кількісний аналіз вмісту азоту в титані.

Як і всі домішки впровадження, азот впливає на механічні властивості титану. При цьому вплив азоту в порівнянні з іншими домішками (киснем, вуглецем і воднем) виявляється значно більш сильним. В областях малих концентрацій 0,1 %. N_2 збільшує межу міцності титану приблизно на 20 кГ/мм².

Різниця значень межі міцності й відносного подовження сплавів титану з азотом різної концентрації при підвищенні температури хоча й зменшується, але до 400 °С виявляється досить істотною. Разом з тим при (500...600) °С ця різниця практично падає до нуля й властивості титану з різним вмістом азоту виявляються однаковими.

Особливо значний вплив азоту на пластичність титану. Наприклад, при введенні 0,05 % N_2 відносне подовження титану зменшується (53...38) %. При впливі кисню аналогічний вплив на пластичність досягається при введенні в титан більш 0,1 % O_2 .

У наслідку сильного зтендітненої дії азоту припустимий вміст його в титані й титанових сплавах менше відповідного кількості кисню 0,15 % і

становить не більш 0,05 %. Разом з тим це не заважає використовувати азот для поверхневого зміцнення титану і його сплавів при хіміко-термічній обробці.

На основі хімічного й електроннографічного дослідження окисних плівок встановлено, що вже при низьких температурах на нітриді утворюється щільний тонкий шар твердого розчину $\text{TiN} - \text{TiO}$, подібний псевдоморфним шарам, що спостерігаються при окисненні металів.

При досягненні певної критичної товщини цей шар у зовнішній своїй частині починає перетворюватися в Ti_2O_3 і TiO_2 . Першої стадії – утвору шару твердого розчину $\text{TiN} - \text{TiO}$ – відповідає початкова ділянка ізотерм (криволінійний), а другої стадії – прямолінійна ділянка.

Дифузія іонів кисню через шар твердого розчину $\text{TiN} - \text{TiO}$ зв'язана зі значною енергією активації, що становить 54,94 ккал/моль.

Вивчення окиснення дисперсного порошку (питома поверхня 1500 г/см^2) нітриду титану в сухому і вологому повітрі при (600...750) °С, складаються із двох ділянок – початкового прямолінійного, відповідного до хімічної взаємодії нітриду титану з киснем, і наступного – нелінійного, відповідного до дифузії кисню до нітриду титану через окисну плівку. Криві окиснення нітриду титану у вологій повітрі (до 6 об'ємних % водяних парів) практично збігаються із кривими окиснення в сухому повітрі, що вказує на принципово однаковий механізм окиснення. Енергія активації для першого етапу окиснення (хімічної взаємодії нітриду титану з киснем) становить 44,9 ккал/моль, для другого етапу (дифузія через окисну плівку) – 54,60 ккал/моль.

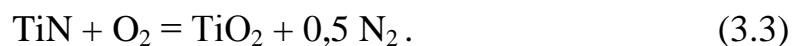
Технічно помітне окиснення нітриду титану починається при температурах вище (700...800) °С. Порошок нітриду титану при 850 °С повністю окислиться менше ніж за 10 хв.

Швидкості окиснення нітриду титану в інтервалі температур (625...1075) °С у чистому кисні при нормальному його тиску на зразках нітриду титану, нанесеного у формі шарів на алундові пластинки вміст азоту

в шарі становить (22,2...22,9) %. Форми ізотерм, отриманих при окисненні нітриду титану складаються із двох ділянок – параболічного й лінійного, яким відповідають енергії активації відповідно 46400 і 24500 кал/моль. У прийнятих межах температур ізотерми задовільно описуються рівнянням (3.2), вище 900 °С при більших періодах окиснення настають деякі відхилення.

$$t = ay^2 + by. \quad (3.2)$$

Поверхневий шар з нітриду титану товщиною менше 1 мк повністю руйнується на повітрі за кілька годин при 700 °С. Взаємодія нітриду титану з киснем при 1200 °С, у перші 15 хвилин тиск різко падає (приблизно у два рази), потім починається повільний ріст тиску. Аналіз залишкового газу показав, що атомне відношення поглиненого кисню до азоту, що виділився, рівно 1,7, у той час як для реакції (3.3) очікувалося відношення, яке дорівнює 2:



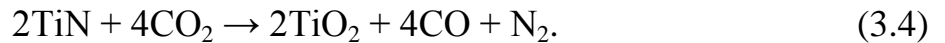
Падіння тиску в початковий період пояснене повільним видаленням азоту із решітки, а невідповідність кількостей поглиненого кисню та азоту – розчиненням кисню решіткою нітриду. В основному ці спостереження узгодяться по утвору при окисненні нітриду титану в початковий період шару твердого розчину TiN – TiO.

Порошкоподібний нітрид титану згоряє в струмі кисню вже при (700...800) °С.

Стосовно водню стехіометричний нітрид титану інертний. Так спечений нітрид титану до крапки плавлення зберігає в середовищі водню повний вміст азоту, також спостерігалось тільки невелике поглинання водню при нагріванні нестехіометричного нітриду при 1000 °С, а також дуже

незначне виділення аміаку. Суміші азоту й водню не взаємодіють із нітридом титану при 1200 °С.

Нітрид титану стехіометричного складу стійкий стосовно дії CO, нітрид з недоліком азоту легко розкладає CO і CO₂. Окиснення стехіометричного TiN вуглекислим газом йде повільно по реакції (3.4):



Водяні пари на нітрид титану практично не діють, спроба використовувати нітрид титану для одержання аміаку впливом на нього сумішами пари H₂O і кисню при зниженому тиску не дали позитивних результатів.

Константа швидкості яка виражається рівнянням (3.5)

$$K = \frac{4 \cdot \Delta p}{p \cdot \tau \cdot (p - 4 \cdot \Delta p)}, \quad (3.5)$$

де p – початковий тиск CO₂, Па/год;

Δp – зміна тиску за час реакції, Па/год;

τ – час реакції, год.

При низьких температурах до 270 °С на нітрид титану хлор не діє, а при температурах від (300...400) °С TiN хлорується газоподібним хлором. При нагріванні в струмі HCl при (600...650) °С нітрид титану кількісно переходить в TiCl₄.

Нітрид титану розкладає HCl (при температурах вище 1200...1300 °С) з утвором суміші газоподібного TiCl₄ з воднем і азотом. Поряд з TiCl₄ утворюються також нижчі хлориди титану TiCl₃ і TiCl₂. Ця суміш здатна взаємодіяти на металевих поверхнях з утвором знову нітриду титану.

При нагріванні нітриду титану в струмі водню з уведеними в останній парами сірки при температурі (700...800) °С нітрид перетворюється в сульфід титану.

Відношення нітриду титану до кислот і лужним речовинам найбільше детально досліджене в останні роки. TiN протягом 24 годин при кімнатній температурі практично не розчиняється в соляній, сірчаній, хлорній, фосфорній кислотах, сумішах хлорної й соляної, шавлевої й сірчаної кислот. Слабко діють на нього протягом 2 годин киплячі соляна, сірчана й хлорна кислоти, малостійкий на холоді проти дії розчинів їдкого натру.

Взаємодія нітриду титану з вуглецем по реакції (3.6) супроводжується збитком вільної енергії, залежно від температури:



Таким чином, при підвищенні температури стійкість нітриду стосовно вуглецю знижується, у зв'язку з його схильністю до дисоціації, і частково утворюється карбід. Це рівняння виведене без обліку утвору твердих розчинів TiN – TiC, утвір твердого розчину TiN – TiC мало впливає на взаємодію нітриду титану з вуглецем.

Також розглянемо залежність твердості титану від вмісту в ньому основних домішок – азоту, кисню, вуглецю й заліза – може бути виражена наступним наближеним емпіричним рівнянням (3.7):

$$\text{HB} = 196\sqrt{\% \text{N}} + 158\sqrt{\% \text{O}} + 45\sqrt{\% \text{C}} + 20\sqrt{\% \text{Fe}} + 57. \quad (3.7)$$

Із цього рівняння видно, що по ступеню впливу на твердість домішок на першому місці виходить азот, потім ідуть кисень, вуглець і залізо. Отримане із цього рівняння значення твердості дуже чистого титану $\text{HB} = 57$ (570 МПа) завищене. По екстраполяційній оцінці воно повинне становити близько $\text{HB} = 45$ (450 МПа).

Для спрощених розрахунків використовують звичайно відоме співвідношення між твердістю титану губчастого й міцністю (тимчасовим опором розриву, σ_B) плавленого металу $HV = 3,2 \cdot \sigma_B$. [16]. При цьому міцність титанового сплаву можна представити у виді співвідношення (3.8):

$$\sigma_B^{\text{расч.}} = A + \sum k_i C_i + \sum k_j C_j, \quad (3.8)$$

де $\sigma_B^{\text{расч.}}$ – розрахункова міцність сплаву, МПа;

A – міцність титанової матриці, МПа;

C_i – концентрація домішок (азот, кисень, вуглець, залізо, кремній і ін.), % мас.;

k_i – коефіцієнт зміцнення даним домішок, МПа/% мас;

C_j – концентрація легуючого елемента, що входить до складу сплаву, % мас;

k_j – коефіцієнт зміцнення даним легуючим елементом, МПа/% мас;

Кожна із домішок може розглядатися в якості легуючого елемента й у цьому випадку формально перейде з першої суми в другу суму емпіричного співвідношення. По існуючій системі розрахунків перші два члени цього співвідношення представляють так звану «міцність основи сплаву». Міцність основи для будь-якого титанового сплаву залежно від виду напівфабрикату фіксується на постійному рівні, оскільки в зворотному випадку не можна забезпечити постійний рівень механічних характеристик [16].

Для досягнення стабільності й зменшення дисперсії механічних властивостей вміст елементів, що перебувають у розряді домішок, доцільно обмежувати не тільки верхньою, але й нижньою межею.

Аналіз наведених закономірностей дозволив установити, що міцнісні характеристики титану можна підвищити, уводячи в шихту кисневмістовні з'єднання. При цьому вміст інших домішок, що становлять міцностну основу

сплаву, повинні перебувати на колишньому рівні. До таких домішок можна віднести, насамперед, азот, вуглець і залізо. У той же час, спосіб уведення кисневмістовних з'єднань, а також їх фізичні й хімічні властивості, впливають на якість злитків титану й, як наслідок, на механічні властивості сплавів.

На повітрі до 300 °С титан незначно взаємодіє з азотом. Цей факт підтверджує, що на повітрі насамперед утворюється окісна плівка, яка в значній мірі захищає титан від взаємодії з азотом. При підвищенні температури до 400 °С починається деяке розчинення окісної плівки в глиб металу, відбувається порушення структури поверхневої плівки, у результаті чого взаємодія титану з азотом повітря інтенсифікується. У середовищі азоту взаємодія титану з азотом при 20 °С виявляється тільки по зміні кольору поверхні металу.

3.2 Взаємодія металів з газами в процесі виробництва титану губчастого.

У ході процесу взаємодії металів з газами, що починається з дисоціації газів, необхідно розрізняти, принаймні, дві його стадії: по-перше, реакцію між ними з утвором шару продуктів взаємодії, і по-друге, дифузію через цей шар іонів і електронів. Ці стадії є найважливішими, тому що вони найбільш повільно протікають і визначають швидкість усього процесу [12].

Взаємодія металів з газами в сильному ступені залежить від властивостей утворених продуктів, зокрема від їхньої термодинамічної стабільності, особливостей кристалічної будови, а також об'ємної й кристалохімічної відповідності цих продуктів металу, на поверхні якого вони відкладаються.

Залежно від умов (головним чином, від температури й тиску) закон взаємодії, металів з газами, що виражається тимчасовою залежністю кількості пов'язаних з металом газів, може бути параболічним, кубічним, логарифмічним, зворотно логарифмічним або лінійним.

Параболічний закон має місце у випадку підвищених температур процесу й високих тисків газу, взаємодіючого з металом. При середніх температурах діє – кубічний закон, а при низьких – логарифмічний і зворотно логарифмічний. Зазначена залежність не є безумовною й може бути порушена. Реалізація того або іншого закону відбувається за певних умов і залежить від властивостей шару одержуваних продуктів і деяких інших факторів.

Взаємодія металів з газами в більшості випадків являє собою процес окиснення й супроводжується утвором окалини. Слід зазначити, що в ряді випадків процес окиснення має дві або кілька закономірностей. Можливий, наприклад, такий випадок, коли метал починає окислитися але параболічному закону, а продовжує окислитися – по лінійному. Така залежність іноді називається паралінейною.

У ряді випадків можливий асимптотичний хід кривих окиснення. Багато металів в атмосфері кисню при кімнатній температурі протягом перших декількох хвилин окисляться швидко, а потім у результаті утвору стійкої плівки швидкість окиснення їх сильно знижується.

Зі зміною товщини плівки окиснення може протікати по лінійній, параболічній або кубічній закономірності. Сам процес взаємодії при наявності щільного шару окислів відбувається за наступною схемою. Спочатку компоненти газового середовища адсорбуються зовнішньою поверхнею цього шару. Далі впливає дифузійний процес, можливий завдяки наявності в решітках окалини різних недосконалостей, наприклад вакансій, а також у результаті переміщення іонів. У ряді випадків окалина, може дисоціювати, а іони, що утворювалися при цьому, – дифундувати в глиб металу, утворюючи твердий розчин.

Таким чином, процес взаємодії компонентів газового середовища з металом, або процес окиснення, протікає як у напрямку формування окалини, так і в напрямку утвору сплаву – твердого розчину.

У цей час в основі вивчення кінетики окиснення лежить, зокрема, висунута Вагнером теорія, відповідно до якої через кристалічні решітки окалини дифундують не атоми речовин, а катіони, аніони й електрони. При цьому механізм переносу залежить від типу дефектів решітки окісного шару й різниць хімічних потенціалів між окислом і газом, а також окислом і металом.

Швидкість дифузії, що визначає інтенсивність утвору продуктів взаємодії металу з газами, залежить від ступеня й природи недосконалості кристалічної будови окалини.

Крім дефектів і недосконалості кристалічної будови окалини, на швидкість дифузії через окалину впливають і багато інші фактори, зокрема наявність в окалині всіляких порожнеч, пор і тріщин, що сприяють проникненню через неї молекул газу.

Не виключене, що дифузія кисню має місце також уздовж дислокаційних каналів. Швидкість дифузії в різних кристалографічних напрямках може бути однаковою, наприклад у металах з кубічною решіткою, або різної – в усі інших кристалічних системах.

Залежність швидкості дифузії від температури носить експонентний характер. Разом з тим механізм дифузії різний при низьких і високих температурах. Зокрема, можливо, що при низьких температурах швидкість дифузії визначається головним чином переміщенням часток уздовж границь, а при високих – через самі зерна. Температура переходу від одного механізму дифузії до іншого у металів і їх окислів, що є звичайно більш тугоплавкими, дифузія виявляється суттєво різною. У випадку окислів дифузія уздовж границь може переважати навіть при порівняно високих температурах. На процеси взаємодії металів з газами певний вплив повинні виявляти відхилення складу, що утворюються хімічних сполук від них стехіометричного співвідношення, що мають місце в результаті дефектів у кристалічних решітках цих з'єднань.

Істотний вплив на хід окиснення й характер закономірності його виявляє величина так званого об'ємного відношення окислів, що представляє собою відношення обсягу окислів до обсягу металу, витраченого на їхній утвір. Ця величина може бути більше й менше одиниці. У випадку малої величини об'ємного відношення окисли, що утворюються, не здатні створити щільну плівку й закрити поверхню металу. При цьому зберігається оголена поверхня й окиснення протікає за лінійним законом.

При дуже великій величині об'ємного відношення окиснення протікає по лінійному й параболічному законам, тому що окалина, що утворюється, закриває поверхню тільки в початковий період процесу, а потім під дією значних внутрішніх напружень руйнується й оголює метал.

В обох зазначених випадках, тобто як при дуже малої, так і при дуже великій величині об'ємного відношення окислів, в основному окиснення відбувається в результаті безпосереднього контакту металу з газом.

При об'ємному відношенні середньої величини, що небагато перевищує одиницю плівка, що утворюється, окислів виявляється досить міцної й щільною. Вона не допускає безпосереднього контакту кисню з металом, внаслідок чого процес окиснення в цьому випадку протікає при обов'язковій дифузії через цю плівку.

Таким чином, визнати правильної оцінку стійкості металу проти окиснення по величині об'ємного відношення окислів, тобто прийняти в якості критерію захисної здатності окалини величину її об'ємного відношення. Тимчасові закономірності окиснення визначаються механізмом, що виявляються за допомогою теорії окиснення.

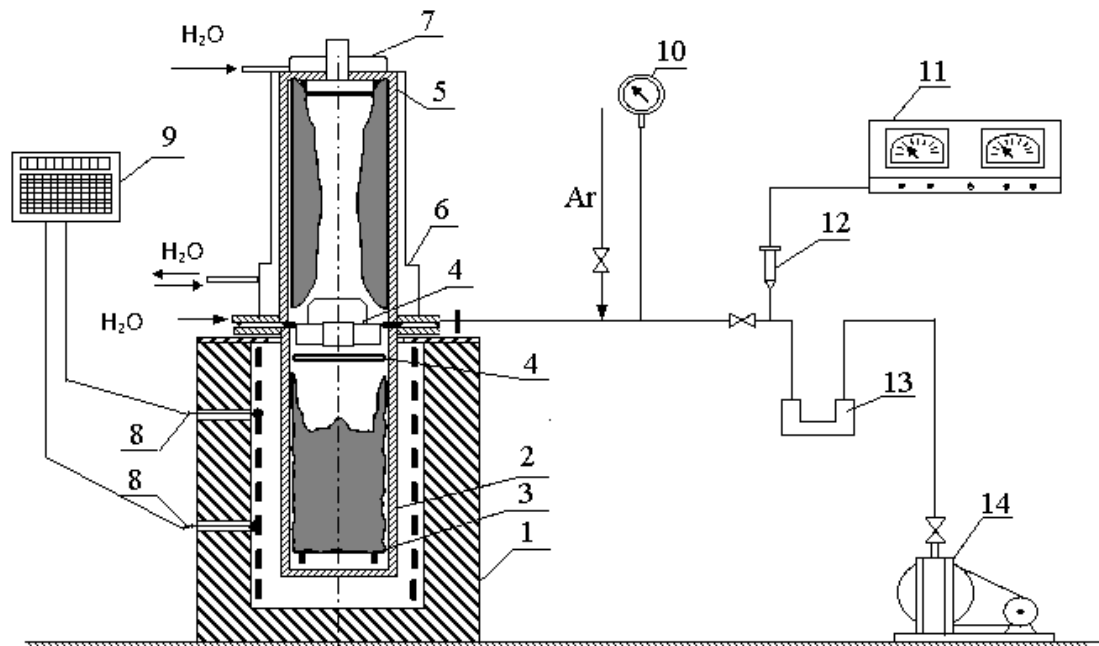
Тому що теорія окиснення не є метою моєї роботи, ми не будемо розглядати це питання глибше, а перейдемо до основного дослідження.

Однією з основних цілей цього дослідження є розгляд впливу температури на взаємодію титану губчастого з азотом у процесі вакуумної сепарації. Розрахунки термодинамічних параметрів процесів взаємодії титану губчастого з повітрям робочого приміщення дасть можливість більш

поглибленого розгляду проблеми забруднення титану губчастого шкідливими домішками, такими як азот, кисень і одержуваних при взаємодії з титаном губчастим їхніх з'єднань у вигляді оксидів, нітридів і окислів.

3.3 Дослідження процесу сепарації

До основних елементів апарату вакуумної сепарації відносяться реторта з реакційною масою, піч, конденсатор і теплоізоляційний екран. Загальний вигляд апарату і ділянки вакуумної сепарації наведено на рис.3.3 . Реторта з реакційною масою є нагрівається частиною апарату. Висота реторти повинна забезпечувати рівномірний розподіл температур по його робочій частини, тобто в зоні, де знаходиться титанова губка.



1 – піч електрична; 2 – реторта з реакційною масою; 3 – неправильне дно; 4 – тепловий екран; 5 – реторта-конденсатор; 6 – охолоджувач; 7 – зрошувач; 8 – термопари ХА; 9 – потенціометр КСП-4; 10 – мановакуумметр; 11 – вакуумметр ВТ-10; 12 – перетворювач термометричний ПМТ-2; 13 – вакуумна пастка; 14 – вакуумний насос

Рисунок 3.3 – Принципова схема апарату і електропечі вакуумної сепарації з боковим відкачуванням

При невеликій висоті реторти перепад температур, який повинен бути між муфелем і конденсатором, повинен бути створений на дуже невеликому відрізку висоти. Це можливо тільки при посиленому нагріванні верхній частині муфеля поблизу холодного фланця, що тягне за собою великі втрати тепла. При відсутності ж посиленого нагріву верхній частині реторти тепловий екран заростає конденсатором.

Піч. Для сепараційної печі найбільш доцільний електричний обігрів: нагрівається електричним струмом муфель зручніше поміщати в вакуумовану піч. Якщо застосовувати піч з газовим обігрівом, то в ній неможливо створити контрвакуум, і необхідно виготовляти товстостінний муфель з жароміцної сталі.

Розташування електричних нагрівачів в печі, система контролю і регулювання температури повинні забезпечувати максимально рівномірний розподіл температури на робочій поверхні муфелі. Потужність печі повинна забезпечувати нагрівання стінки муфеля до температури витримки в якнайкоротший термін. Найбільша потужність потрібно при нагріванні реакційної маси. У періоді постійної швидкості відгону споживання енергії дещо знижується, а потім в періоді падаючої швидкості піч витрачає близько однієї третини первісної потужності (потужність холостого ходу),

Екран є тепловою ізоляцією між реакційною масою і конденсатором. Він створює перешкоду випромінювання тепла з муфелі в конденсатор і на фланці, якими конденсатор зістикований з муфелем.

Конденсатор. Його охолоджувальна поверхня повинна бути достатньою для відведення тепла, принесеного осаджувати магнієм і хлоридом магнію. Дуже інтенсивне охолодження поверхні осадження призводить до утворення тонкодисперсного магнію, який здатний до самозаймання. Уповільнення відведення тепла також небажано, оскільки відведення тепла є основною функцією конденсатора, що сприяє прискоренню процесу.

У міру осадження парів і потовщення осаду охолоджувальна поверхня нагрівається внаслідок труднощів відводу тепла. Складною операцією є розвантаження конденсатора. Тому в апаратах, де конденсат не розплавляється безпосередньо в конденсаторі-реторти, передбачають пристосування, що спрощують розвантаження обичайки. При демонтажі реторти конденсат не повинен обсіпатися в відсепарировану губку.

При виборі конструкції сепараційного апарату важливе значення має положення конденсатора; він може бути розташований зверху, знизу або збоку по відношенню до печі і муфелем. Конденсатор, розташований збоку, має серйозний недолік: в цьому випадку необхідний обігрівується паропровід, за яким пари магнію і хлориду магнію повинні надходити з муфеля в конденсатор. Вакуумні ущільнення повинні бути також обігрівуються, що ускладнює конструкцію конденсатора.

В апараті з нижнім конденсатором частина магнію і хлориду магнію з реакційної маси можна виплавити. На це потрібно менше тепла і часу, ніж на випаровування в разі сепарації в апараті з верхнім конденсатором. При розвантаженні немає небезпеки забруднення губки обсіпаються конденсатором. Однак вигреш у витраті електроенергії і в продуктивності апарату виходить не таким значним, як видається, тому що основна частина часу в процесі сепарації витрачається на відгонку останніх порцій хлориду магнію, а цей період в обох апаратах за тривалістю однаковий.

Істотний недолік апаратів з нижнім конденсатором полягає в необхідності застосування колпакових знімних печей складної конструкції.

Вакуумне обладнання – невід'ємна складова частина апаратурного оформлення технологічного процесу отримання губчастого титану. Воно дозволяє відкачувати повітря та інші гази з апаратів відновлення та вакуумної сепарації. Тим самим запобігає контакт газів з губчастим титаном, магнієм і іншими речовинами, які беруть участь в процесі, створюються умови для отримання високоякісного продукту. Крім того, вакуум знижує температуру кипіння речовин, отже, прискорює їх випаровування, що має

першорядне значення, наприклад, в процесі очищення губчастого титану від магнію і хлориду магнію.

Для створення вакууму використовують різні насоси, серійно випускаються промисловістю. Часто користуються механічними обертовими насосами, в яких робочою рідиною є спеціальне вакуумне масло. Ці насоси застосовують для відкачування реакторів, в яких не вимагається високого вакууму або необхідно попереднє розрідження для роботи високовакуумних бустерних насосів. Як бустерних насосів зазвичай застосовують паромасляні насоси великої продуктивності.

Механічні насоси відкачують гази, що знаходяться при атмосферному тиску, створюючи тиск, що дорівнює в кращому випадку 0,5 Па, при цьому продуктивність насоса різко падає. Тому установку таких насосів розраховують на досягнення залишкового тиску порядку 1,3 Па, вище якого насос працює стійко з високою продуктивністю. В сучасних механічних роторних насосах є газобаластний пристрій, що виконує напуск баластного повітря в камеру стиснення, що перешкоджає розведенню і окисленню вакуумного масла конденсатною вологою.

У паромасляних насосах утворюються при нагріванні пари масла. Вони проходять послідовно через кілька сопел, з яких закінчуються з надзвуковою швидкістю, захоплюючи і захоплюючи надходить в насос газ. Пари масла конденсуються на охолоджуваних стінках, а газ відкачується форвакуумним насосом. Попередня відкачування необхідна тому, що паромасляні насоси починають надійно працювати при досягненні на впускному патрубку тиску менше 53 Па.

Схема під'єднання вакуумної системи приведена на рис.3.3. До складу вакуумної системи входять, крім механічних і бустерних насосів, трубопроводи, пастки, вакуумні вентиля, компенсатори, штуцери для підключення мановакуумметрів. Вакуумну систему зазвичай виготовляють з корозійностійких сталей, вона термостійка, надійна, зручна в експлуатації і профілактичних ремонтах. Фланцеві з'єднання між ділянками системи мають

зазвичай гумові ущільнення, хоча для цієї мети можна застосовувати також фторопласт, поліетилен, поліхлорвініл.

Для проведення досліджень використовувалися комплекти з верхньою та бічною відкачкою. Для цього були внесені зміни до конструкції крики, реторти конденсатора і несправжнього днища комплекту з боковим відкачуванням.

3.2.1 Конструкція комплект сепарації з верхньою відкачуванням.

Реторта, після доставки її з ділянки обробки титанової губки надходить на переділ монтажу. Її прочистили від гарнісажу з внутрішньої поверхні реторти. Допускається гарнісаж, який не очищається скребком, не більше 5 мм. Сферичне днище реторти очищають до повного видалення всього гарнісажу титанової губки; зчищення з реторти видаляють скребком через отвір в сферичній частині реторти. Несправжнє днище встановили на спеціальну підставку, очистили від гарнісажу попереднього процесу поверхню, вікна, ребра жорсткості. Підготовлене несправжнє днище за допомогою спеціального стропа встановили в реторту. На сферичній частині реторти приварена пластина (напрямна) для фіксації положення несправжнього днища, через горловину патрубку поставили тягу із захопленням за вушко несправжнього днища, встановлюють опорну планку з шайбою на тягу з гайкою. Краном встановили реторту-конденсатор на контувальний стенд так, щоб не погнути тягу кріплення несправжнього днища, для запобігання обриву несправжнього днища, після установки реторти-конденсатора на контувальний стенд, провели огляд і додаткову обтяжку гайки, перекантували реторту-конденсатор на фланець.

При монтажі комплекту сепарації реторту з реакційною масою краном встановили в стенд для монтажу комплекту сепарації. На поверхню кришки встановили тепловий екран, попередньо просушивши його на газовому

кільці. Зібрану реторту-конденсатор встановили на реторту з реакційної масою. Скріпили болтами фланці реторти з реакційної масою і реторти-конденсатора. Болти по черзі затягують протилежно один одному.

Перед монтажем охолоджувача з вакуумною лінією перевірили стан охолоджувача і вакуумної лінії. Очистили фланець вакуумної лінії. Встановили підготовлений охолоджувач з вакуумної лінією на фланець реторти-конденсатора, відцентровують його. Гусак вакуумної лінії підняли краном. Потім фланець вакуумної лінії і фланець реторти з'єднали трьома болтами за допомогою розрізної скоби. Змонтований комплект сепарації краном подали на стенд відкачування комплекту сепарації.

Недоліком даного апарату є його низька продуктивність через те, що на реторту-конденсатор відразу подають воду після початку нагрівання реторти-реактора, щоб не сплавити гумову прокладку між донним патрубком і вакуум проводом. При цьому пари магнію і його хлориду осідають в холодних монтажних зазорах між кришкою і тепловим екраном, між тепловим екраном і ретортою-конденсатором. Це ускладнює демонтаж апарату вакуумної сепарації, знижуючи його продуктивність і збільшуючи трудовитрати при його демонтаж.

3.2.2 Конструкція комплекту сепарації з боковим відкачуванням.

Для усунення недоліків комплектів з верхнім відкачуванням, було проведено дослідження процесу сепарації з боковим відкачуванням. Конструкція кришки і апарату сепарації з боковим відкачуванням наведено на рисунку 3.3 Для цього було замінено конструкцію кришки , а саме на фланці кришки було встановлено пристрій (Ду 50) для підключення вакуумної системи. Було змінено конструкцію несправжнього днища і процес його встановлення . Сам комплект сепарації також змінили прибрали громіздку вакуумну лінію (гусак) ,що використовувалась для під'єднання

комплекту сепарації верхнім відкачуванням до вакуумної системи . Також змінили процес монтажу і демонтажу комплектів відновлення і сепарації .

Порядок оцінки якості і технологія використання магнієвого конденсату

Час перебування конденсату на повітрі - від демонтажу реторти з титанової губкою до закриття реторти з конденсатом кришкою - не повинно перевищувати 30 хвилин.

Конденсат на вигляд підрозділяється на 3 сорти:

- 1 сорт - конденсат від білого до світло - сірого кольору (від процесу, який пройшов без відхилень, що впливають на його якість);
- 2 сорт - конденсат від процесів, при сепарації яких були виявлені підсоси повітря і зі слідами горіння конденсату;
- 3 сорт - загорання конденсату по внутрішній поверхні з утворенням нітридів магнію; наявність адсорбованих парів вакуумного масла - розплавляється і передається на ділянку електролізу.

Монтаж комплекту відновлення

Після оцінки якості конденсату в реторті провели чистку фланця реторти, а також паза під вакуумну прокладку, обдувають повітрям готують прокладку з вакуумної трубки вкласти її в паз фланця реторти, встановили змонтовану і просушену кришку комплекту відновлення на фланець реторти , краном встановили комплект в заварювальний стенд і провели приварювання дна до патрубку реторти .

Під час монтажу комплекту відновлення (КВ) з конденсатом в стенд монтажу встановили на фланець реторти без направляючого ребра з конденсатом кондуктор рис.3.4. За кондуктором встановили несправжнє днище на конденсат. Місце установки кондуктора на фланець реторти і положення помилкового днища при монтажі комплекту відновлення представлені на рис.3.4.

Схема монтажу днища несправжнього в реторту.

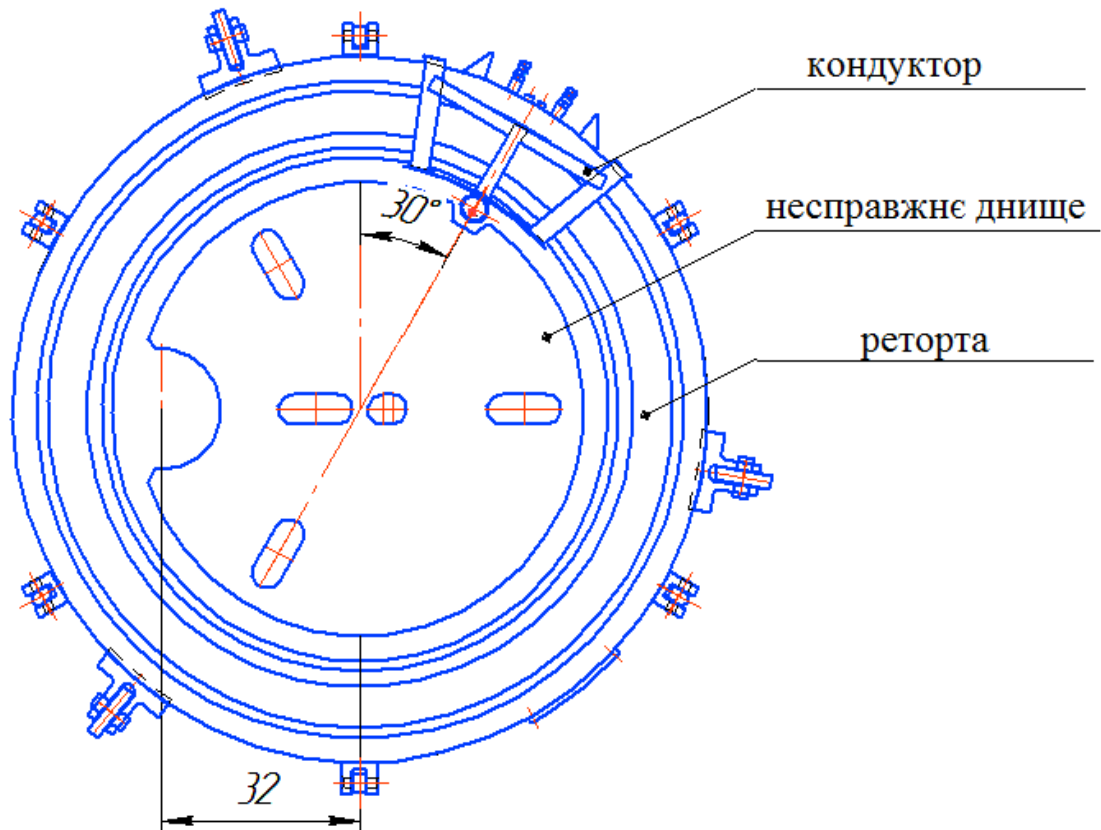


Рисунок 3.4 – Установка кондуктора на фланец реторти і положення несправжнього днища в реторті при монтажі комплекту відновлення.

Уклали в паз фланця реторти з конденсатом прокладку з вакуумної трубки і змонтували підготовлену кришку на реторту з конденсатом. Далі провели перевірку герметичності комплекту відновлення, падіння тиску в комплекті не допускається. На змонтований комплект відновлення заповнили режимну карту, після чого комплект виставили в виставковий стенд для змонтованих комплектів або в піч розігріву.

Змонтований комплект відновлення з монтажного переділу краном транспортували на ділянку відновлення для установки в піч розігріву. Під'єднали шланги подачі води на охолодження кесонів фланців реторти і кришки, заземлення. Перевірили працездатність вакуумної системи

(можливо, забитий трійник, штуцер на вакуумній лінії, запірний вентиль), під'єднали комплект до вакуумної системи, відкрили струбцину для відкачування комплекту. Відкачування комплекту з розігрівом проводили протягом 1 години, після чого перекрили вентиль на лінії відкачування і відкрили струбцину на лінії аргону. У комплект задали аргон до надлишкового тиску від $0,05 \text{ кгс/см}^2$ до $0,2 \text{ кгс/см}^2$;

Комплект з конденсатом розігрівали 4,5 години до повного розплавлення конденсату. Під час розігріву необхідно стежити за тиском в комплекті, не допускаючи перевищення надлишкового тиску більше $0,4 \text{ кгс/см}^2$, а в разі перевищення тиску стравити його до $0,1 \text{ кгс/см}^2$;

Перед заливкою магнію в комплект, потрібно зменшити тиск у комплекті через штуцер на кришці. Зняти заглушку з горловини центральної труби і відрегулювати подачу аргону «на проток», зробити вимір рівня магнієвого конденсату у комплекті. Замір рівня магнієвого конденсату в комплекті виконують прогрітою мірною лінійкою через горловину центральної труби кришки комплекту. Поділу на мірної лінійці розташовані з інтервалом 85 мм, які відповідають 100 кг магнію. Прогріти лінійку. На протоці аргону опустити лінійку через центральну горловину до упору і почекати від 2 с до 3 с;

Встановили в комплект, через патрубок кришки, підготовлений зливний стояк, довжина якого підбирається з урахуванням циклу реторти. Зливний стояк за допомогою крана опустили в розплав конденсату поступово і обережно і повинен увійти в виріз помилкового днища. На зливний стояк встановили суху зливну трубу і притиснули її через «стакан» до фланця патрубку кришки спеціальною скобою, використовуючи для ущільнення кільця з листового азбесту, встановлюють на зливну трубу замок.

Процес відновлення проводили за програмою відновлення наведений в таблиці 3.1

Таблиця 3.1 – Програма ведення процесу відновлення

Номер зливу	Витрата $TiCl_4$, кг/год	Кількість $TiCl_4$, кг		Зливо $MgCl_2$, кг		Час від зливу до зливу
		до зливу	від початку процесу	під час зливу	від початку процесу	
1	110	200	200	300	300	1год 55 хв
2	160	500	700	500	800	3год 15 хв
3	160	600	1300	550	1350	3 год 50хв
4	160	650	1950	600	1950	4 год 10хв
5	140	700	2650	600	2550	5 год 05хв
6	140	700	3350	300	2850	5 год 05хв
7	110	200	3550	700	3550	1 год 50 хв + 30 хв 2 год 20 хв
Всього						25год 40хв

Після проведення процесу відновлення і установки заглушки на зливний патрубок кришки комплекту відновлення його перевіряємо його на герметичність, зміна тиску протягом 5 хвилин при закритих струбцинах в комплекті не допускається. У разі поганої прохідності аргону через аргону патрубку на кришці потрібно прочистити штирем патрубку «під протокою» аргону на кришці комплекту відновлення.

Задаємо в комплект відновлення надлишковий тиск аргону. Комплект від'єднуємо від комунікацій (лінії подачі аргону і лінії подачі води) і краном направляємо в піч сепарації (ПС).

Для реторти-конденсатора використовуємо порожню реторту після вилучення блоку з реторти або після ремонту. При необхідності робимо

сушку реторти в печі сепарації або печі відновлення. Реторту встановлюємо в горизонтальному положенні краном на кантувач. У кантувачі реторту повертаємо на 90° краном в положення реторта фланцем вниз.

Перед установкою реторти на стенд перевірки реторт і кришок очищаємо фланець і стенд перевірки реторт і кришок від пилу і залишків титану губчастого; - укладаємо прокладку з вакуумної гуми в паз на фланець стенду перевірки реторт і кришок.

Реторту-конденсатор фланцем вниз краном направляємо в стенд перевірки реторт і кришок. Встановлюємо краном реторту-конденсатор через прокладку з вакуумної гуми на стенд перевірки реторт і кришок і змонтувати реторту-конденсатор на всі болти до стенду. Реторту-конденсатор вакуумуємо насосом НВЗ-300 до залишкового тиску 300 мкм рт. ст. (40 Па), далі вакуумування продовжували насосом НВБМ-2,5 в парі з насосом АВЗ-20Д до залишкового тиску не більше 50 мкм рт. ст. (6,7 Па).

Реторту-конденсатор краном направили на монтаж комплекту сепарації в піч сепарації. Тепловий екран піддаємо чищенню і сушці. Охолоджувач після кожного технологічного циклу необхідно оглядати на цілісність. Вентиль Ду-50 направляють на ревізію після кожного процесу сепарації.

Перед початком монтажу комплекту сепарації провели перевірку працездатності насосів НВЗ-300, НВБМ-2,5 і АВЗ-20Д в режимі «на себе» і перевірку вакуумної системи на герметичність. Під'єднали комунікації.

При перевірці роботи «на себе» насос повинен забезпечувати залишковий тиск не більше: НВЗ-300 – 80 мкм рт. ст. (10,67 Па); НВБМ-2,5 – 5 мкм рт.ст. (0,67 Па); АВЗ-20Д – 20 мкм рт.ст. (2,67 Па).

При перевірці вакуумної системи на герметичність залишковий тиск має бути не більше 70 мкм рт.ст. (9,3 Па). Зміна залишкового тиску в вакуумній системі протягом 5 хвилин не повинно перевищувати 10 мкм рт.ст. (1,33 Па).

Монтаж комплекту сепарації проводили в печі сепарації без охолодження комплекту відновлення. Встановили краном на кришку

комплекту тепловий екран. Встановили краном реторту-конденсатор через прокладку з вакуумної трубки і змонтувати на фланець кришки, потім встановили охолоджувач на реторту-конденсатор, перевірили якість монтажу, а саме: наявність і стан всіх вушок на фланцях реторт, затяжку болтів, їх кількість, наявність справних пальців, стан штуцерів.

Перед вакуумуванням комплекту сепарації в печі сепарації з перевіркою його на герметичність комплект сепарації під'єднали до вакуумної системи до перехідного коліна через прокладку з вакуумної гуми, на патрубках «вакуумування» кришки встановити відрізок з вакуумної трубки зі струбциною і лампою ПМТ-2. Підключили фланець реторти-конденсатора і охолоджувач до лінії подачі води без підключення зрошення хвостовика реторти-конденсатора

При зміні залишкового тиску більш допустимого необхідно з'ясувати причину. Комплект сепарації, встановлений в печі сепарації продовжують вакуумувати реторту-конденсатор. Процес вакуумної сепарації проводили за програмою сепарації.

Після закінчення охолодження комплекту сепарації в холодильнику: від'єднали фланці комплекту сепарації від лінії подачі води; продувають кесони реторти з ТГ, реторти-конденсатора і кришки. Видалений з холодильника комплект сепарації краном направили в стенд демонтажу. Після цього зняли охолоджувач. Переставили краном з траверсою комплект у поворотний стенд. Встановили комплект на нижні лапи поворотного стенда, так щоб, стропи траверси були між відкидними лапами поворотного стенду (рис 3.4). Повернути комплект на 180° .

Після повороту комплекту на 180° в поворотному стенді, комплект краном з траверсою встановили в стенд демонтажу. У стенді демонтажу провели пасивацію возгонів (нижчих хлоридів титану) на фланцях комплекту.

Пасивацію проводять на повітрі з витримкою не менше 10 хвилин. У разі загоряння нижчих хлоридів титану на фланцях кришки і реторти з ТГ,

реторту опускають і в комплект задають аргон. Операцію пасивації нижчих хлоридів на повітрі після кожного підйому із загорянням повторюють не менше двох разів. При підйомі реторти з ТГ допускається іскріння. Під «іскрінням» мається на увазі короткочасне займання, що не викликає горіння.

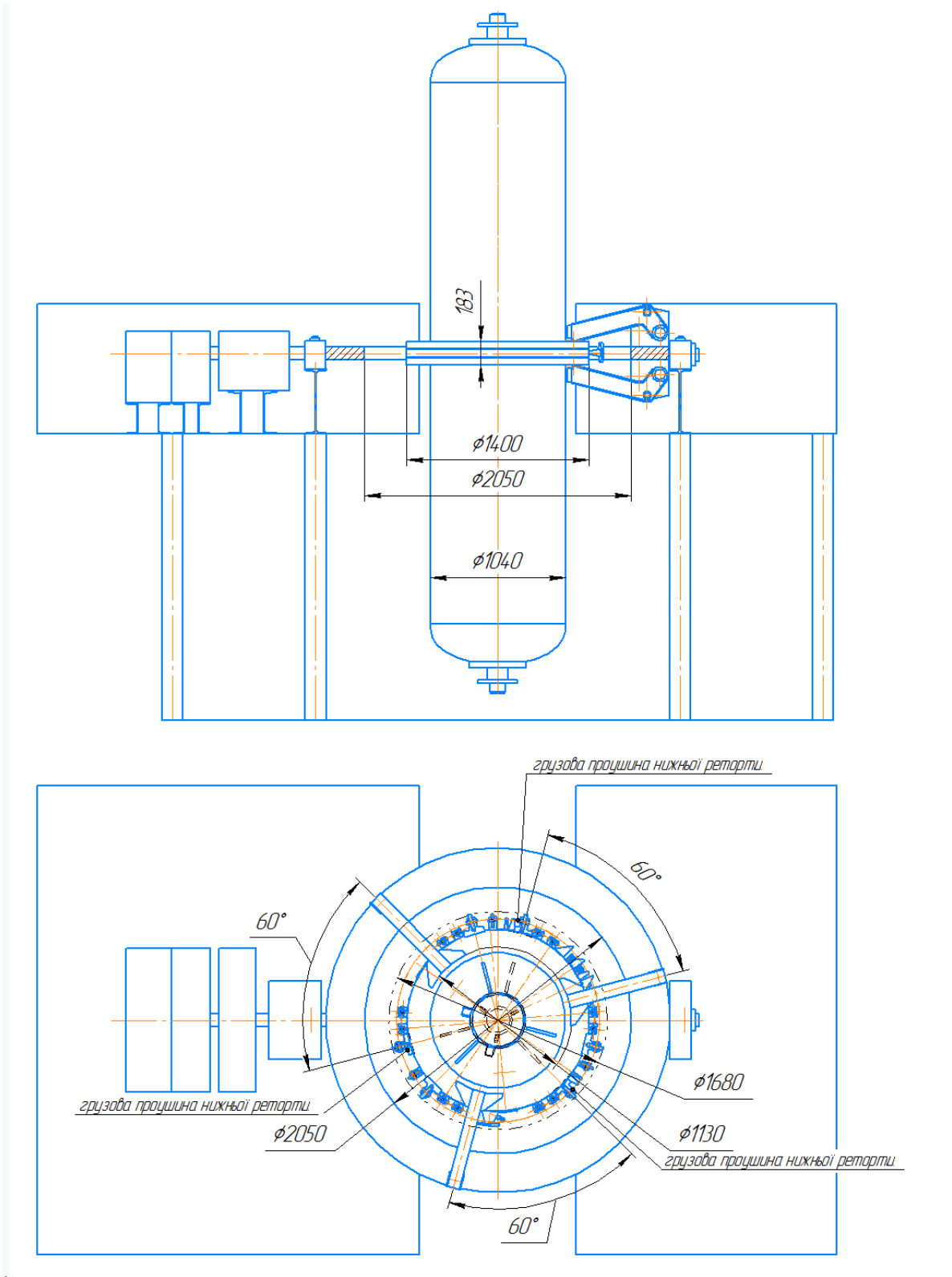


Рисунок 3.5. – Установка комплекта у поворотному стенді.

Після пасивації реторту з конденсатом змонтували і відправили в піч розігріву, для розігріву і використання у наступному процесі відновлення. Реторту з титановою губкою після доочищення передали на ділянку обробки титанової губки.

3.2.3 Аналіз результатів процесів сепарації на комплектах напівсумісного типу з боковим і верхнім відкачуванням.

Для проведення порівняльного аналізу були проведені десять процесів на комплектах сепарації напівсумісного типу з боковим відкачуванням і верхнім відкачуванням. Результати виконаних досліджень вказані у таблиці 3.2

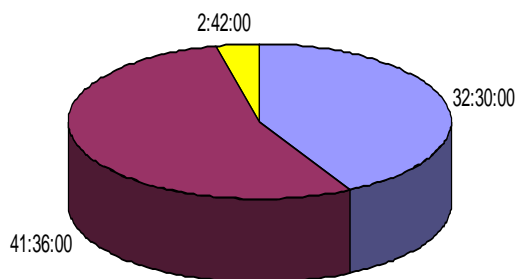
Таблиця 3.2 – Результати досліджень сепарації на комплектах напівсумісного типу з боковим і верхнім відкачуванням.

	№ проц.	Тривалість проц. відновлення, год:хв	Тривалість сепарації (від вакуумір. КС до відкл. нагрів.), год:хв	Монтаж КС, год:хв	Категорія блока	Вага блоку ТГ, кг
з боковою відкачкою	1	31:20:00	42:25:00	1:20:00	A00	938
	2	32:48:00	42:39:00	1:02:00	A00	932
	3	33:35:00	43:05:00	1:00:00	A00	926
	4	32:55:00	41:55:00	0:55:00	A00	912
	5	31:20:00	47:15:00	2:15:00	A00	940
	6	32:15:00	41:50:00	2:00:00	A00	940
	7	32:50:00	42:25:00	1:20:00	A00	908
	8	32:15:00	41:45:00	1:10:00	A00	938
	9	31:15:00	41:40:00	2:05:00	A00	932
	10	31:15:00	41:45:00	1:00:00	A00	916
	середнє	32:16:00	41:58:00	1:36:00		928

Продовження таблиці 3.2

з верхньою відкачкою	1	33:33:00	40:50:00	01:07:00	A00	952
	2	31:55:00	41:05:00	02:25:00	A00	952
	3	32:40:00	41:30:00	03:10:00	A00	954
	4	31:35:00	43:05:00	02:45:00	A00	956
	5	32:25:00	43:10:00	03:15:00	A00	950
	6	32:23:00	41:40:00	01:17:00	A00	964
	7	31:41:00	41:55:00	01:04:00	A00	954
	8	34:44:00	41:05:00	01:27:00	A00	941
	9	31:45:00	40:50:00	01:30:00	A00	947
	10	32:25:00	40:55:00	02:05:00	A00	950
	середнє	32:30:00	41:36:00	02:42:00		952

З верхньою відкачкою



З боковою відкачкою

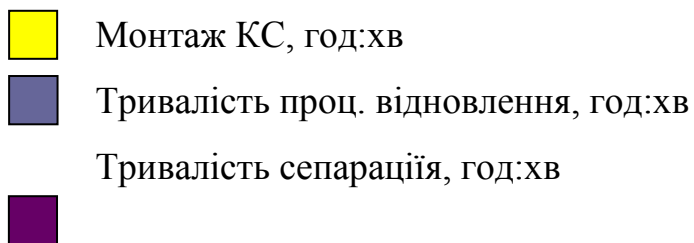
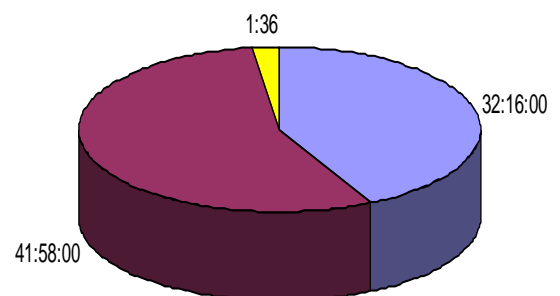


Рисунок 3.6 – Тривалість процесу

Як видно з діаграми час затрачений на процес відновлення скоротився на 0,5 % , а час вакуумної сепарації збільшився на 0.5%, але час затрачений на монтажні і демонтажні роботи при сборці комплектів з боковим

відкачуванням порівняно з комплектом з верхнім відкачуванням скоротився на понад 56 % .

Залежно від хімічного складу і механічних властивостей встановлюють такі марки губчастого титану[2]: ТГ-90, ТГ-100, ТГ-110, ТГ-120, ТГ-130, ТГ-150 і ТГ-Тв.

Хімічний склад і твердість по Брінеллю губчастого титану повинні відповідати вимогам, зазначеним у таблиці 3.3, результати проведених досліджень сепарації губчастого титану з верхнім відкачуванням 3.4, а результати проведених досліджень сепарації губчастого титану з боковим відкачуванням 3.5

Таблиця 3.3 – Вимоги до якості титанової губки по ДСТУ 17746-96.

Марка	Хімічний склад, %								Твердість, НВ, 10/1500/30, не більше
	Титан, не менше	Масова доля домішок не більше							
		Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O	
ТГ-90	99,74	0,05	0,01	0,04	0,02	0,08	0,02	0,04	90
ТГ-100	99,72	0,06	0,01	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04	100
ТГ-110	99,67	0,09	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	110
ТГ-120	99,64	0,11	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,06	120
ТГ-130	99,56	0,13	0,03	0,04	0,03	0,10	0,03	0,08	130
ТГ-150	99,45	0,20	0,03	0,04	0,03	0,12	0,03	0,10	150
ТГ-Тв	97,75	1,90	-	-	0,10	0,15	0,10	-	-

Примітка 1. Результати аналізу округлюються до останнього знака, зазначеного в таблиці.

Примітка 2. Масова частка титану визначається по різниці: 100% мінус сума масових часток регламентованих домішок.

Примітка 3. За погодженням між виробником і споживачем в губчастому титані, крім марки ТГ-Тв, визначають масові частки нерегламентованих домішок: водню, магнію, алюмінію, ванадію, хрому, марганцю, міді, цирконію, ніобію, молібдену, паладію, олова, танталу, вольфраму .

Таблиця 3.4 – Якість губчастого титану комплекту сепарації з верхнім відкачуванням продуктивністю 1 т/цикл

Процес	Хімічний склад							Твердість, НВ	Марка ТГ
	Масова частка домішок, %								
	Fe	Si	Ni	C	Cl ₂	N ₂	O ₂		
1	0,050	0,002	0,040	0,005	0,090	0,030	0,023	98	130
2	0,23	0,02	0,023	0,005	0,114	0,005	0,035	98	150
3	0,02	0,003	0,028	0,005	0,075	0,006	0,036	93	100
4	0,05	0,002	0,025	0,005	0,058	0,006	0,040	94	100
5	0,06	0,04	0,016	0,005	0,047	0,006	0,036	93	100
6	0,034	0,002	0,010	0,005	0,046	0,005	0,035	89	90
7	0,02	0,002	0,018	0,005	0,049	0,006	0,034	85	90
8	0,056	0,002	0,025	0,006	0,066	0,009	0,038	95	100
9	0,02	0,002	0,022	0,005	0,069	0,005	0,039	94	100
10	0,023	0,002	0,030	0,005	0,112	0,005	0,037	99	150
Середнє	0,034	0,002	0,024	0,005	0,068	0,008	0,036	90,4	

Таблиця 3.5 – Якість губчастого титану з комплекту сепарації з боковим відкачуванням продуктивністю 1 т/цикл

Процес	Хімічний склад							Твердість, НВ	Марка ТГ
	Масова частка домішок, %								
	Fe	Si	Ni	C	Cl ₂	N ₂	O ₂		
1	0,04	0,002	0,040	0,006	0,080	0,030	0,013	91	100
2	0,03	0,003	0,023	0,005	0,014	0,005	0,025	94	130
3	0,02	0,003	0,028	0,005	0,065	0,006	0,036	92	100
4	0,05	0,002	0,025	0,005	0,058	0,006	0,040	92	100
5	0,05	0,004	0,016	0,005	0,047	0,006	0,036	89	90
6	0,021	0,002	0,010	0,005	0,046	0,005	0,035	89	90
7	0,03	0,002	0,018	0,005	0,049	0,006	0,034	88	90
8	0,06	0,002	0,025	0,006	0,066	0,009	0,038	98	150
9	0,02	0,002	0,022	0,005	0,069	0,005	0,039	93	100
10	0,033	0,002	0,030	0,005	0,102	0,005	0,037	91	100
Середнє	0,038	0,002	0,026	0,004	0,060	0,007	0,033	90,4	

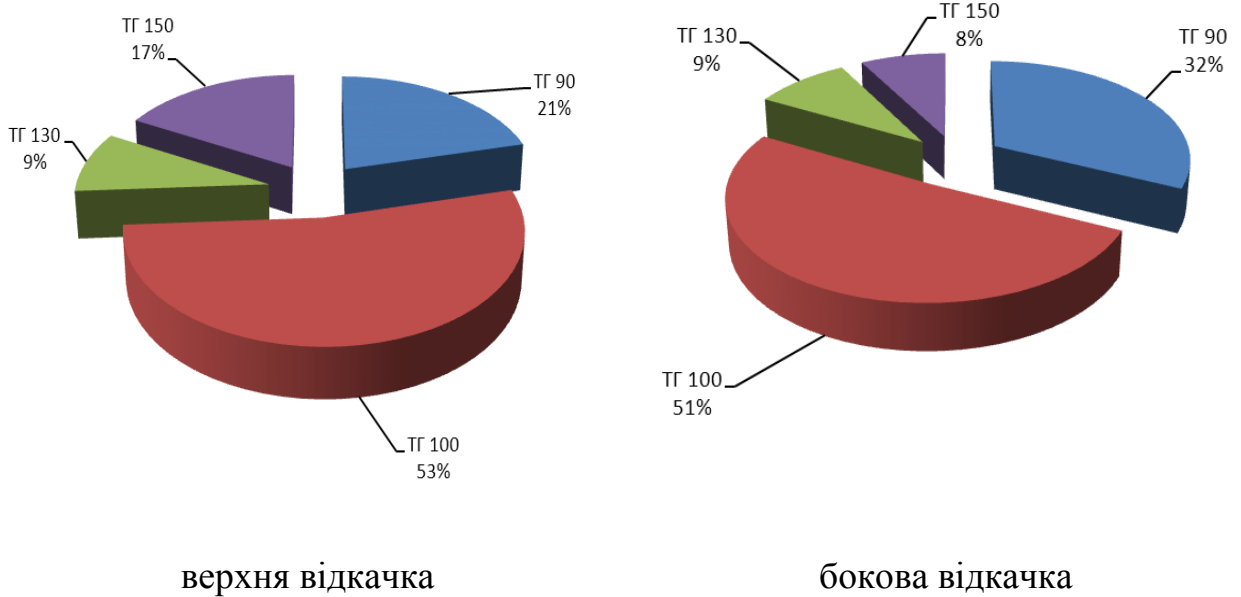


Рисунок 3.7 – Розподіл марок губчастого титану при проведенні сепарації.

Порівнюючи технології процесів вакуумної сепарації з верхньою і боковою відкачкою, а також данні з таблиці видно що процес отримання блоку ТГ, що включає в себе такі етапи як монтаж комплекту відновлення, проведення процесу відновлення, монтаж комплекту сепарації, вакуумну сепарацію та демонтаж комплекту сепарації, в середньому значно скорочується час при проведенні процесу з боковою відкачкою, він є простішим у монтажі і обслуговуванні. Також видно що якість блоків А00 що є найвищою категорією. Вага блоків зменшилась в середньому на 0,3%, при проведенні всіх процесів за однією програмою відновлення і використанні однакої кількості сировини, що свідчить про більш якісну очистку в період вакуумної сепарації.

Таким чином :

- виключається операція зрізання після вилучення ТГ і приварювання перед процесом відновлення патрубку на зовнішній стороні дна реторти що підвищує герметичність в комплекті відновлення і комплекті сепарації .

- виключається вакуум провід з комплекту сепарації .

- виключається прокладка між вакуум проводом і ретортою конденсатором що підвищує герметичність

- виключається необхідність охолоджувати прокладку між вакуум проводом і ретортою конденсатором що полегшує обслуговування комплекту сепарації .

- виключається операція кріплення несправжнього днища до реторти конденсатору .

- виключається операція демонтажу крюка і планки кріплення несправжнього днища .

- спрощення конструкції несправжнього днища.

Виходячи з цього можна зробити висновки що зміна конструкції кришки і апарата дає можливість відійти від громіздкого обладнання. Скоротити час на монтажні роботи. А також дає можливість проведення більшої кількості процесів та підвищити якість титану губчастого.

3.3 Розрахунок термодинамічних параметрів сепарації

Термодинамічними параметрами є:

1. Ентальпія – параметр стану, тобто його зміна повністю визначається початковими й кінцевими станами системи й не залежить від шляху переходу (ΔH , кДж);

2. Ентропія – це координата стану термічної взаємодії системи з навколишнім середовищем (ΔS , Дж/міль·К);

3. Енергія Гібса – це один з термодинамічних потенціалів, обумовлений як різниця між ентальпією і добутком ентропії на температуру (ΔG , кДж/міль). Потенціал визначає умови протікання реакції;

4. Константа рівноваги – величина, що визначає для даних хімічних реакцій співвідношення між термодинамічними активностями (залежно від умов протікання реакції) вихідних речовин і продуктів у стані хімічної рівноваги. Знаючи константу рівноваги реакції, можна визначити напрямок протікання реакції.

Для розрахунків залежності термодинамічних параметрів від температури (Т): ентальпії (ΔH), ентропії (ΔS), енергії Гібса (ΔG) і константи рівноваги (K_p) для реакцій



З довідника [34] знаходимо термодинамічні коефіцієнти речовин, які беруть участь у реакціях (3.9, 3.10, 3.11), знайдені дані підставляємо у формули (3.12, 3.13, 3.14, 3.15).

Ентальпію (ΔH) реакції знаходимо по формулі (3.12):

$$\Delta H_T^P = \Delta H_{298}^0 + a \cdot (T - 298) + \frac{b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) + d \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (3.12)$$

Ентропію (ΔS) реакції знаходимо по формулі (3.13):

$$\Delta S_T^P = \Delta S_{298}^0 + a \cdot \ln \frac{T}{298} + b \cdot (T - 298) + \frac{c}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{d}{2} \cdot \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right). \quad (3.13)$$

Енергію Гібса (ΔG) реакції знаходимо по формулі (3.14):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^p - T \cdot \Delta S_T^p. \quad (3.14)$$

Константу рівноваги (K_p) знаходимо по формулі (3.15):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{2,3 \cdot R \cdot T}. \quad (3.15)$$

Термодинамічні параметри речовин розраховані у формулах (3.14, 3.15) (на мій погляд ΔG , K_p є основними у визначенні взаємодії титану губчастого зі шкідливими включеннями) відобразимо їх на рисунках: 3.8 для реакції (3.9), 3.9 для реакції (3.10) і 3.10 для реакції (3.11).

На підставі отриманих результатів розглянемо для кожної реакції окремо: можливість взаємодії включень, що утворилися, з титаном губчастим, а так само які із включень і на якій стадії обробки (залежно від температури) є більш шкідливими для титану губчастого.

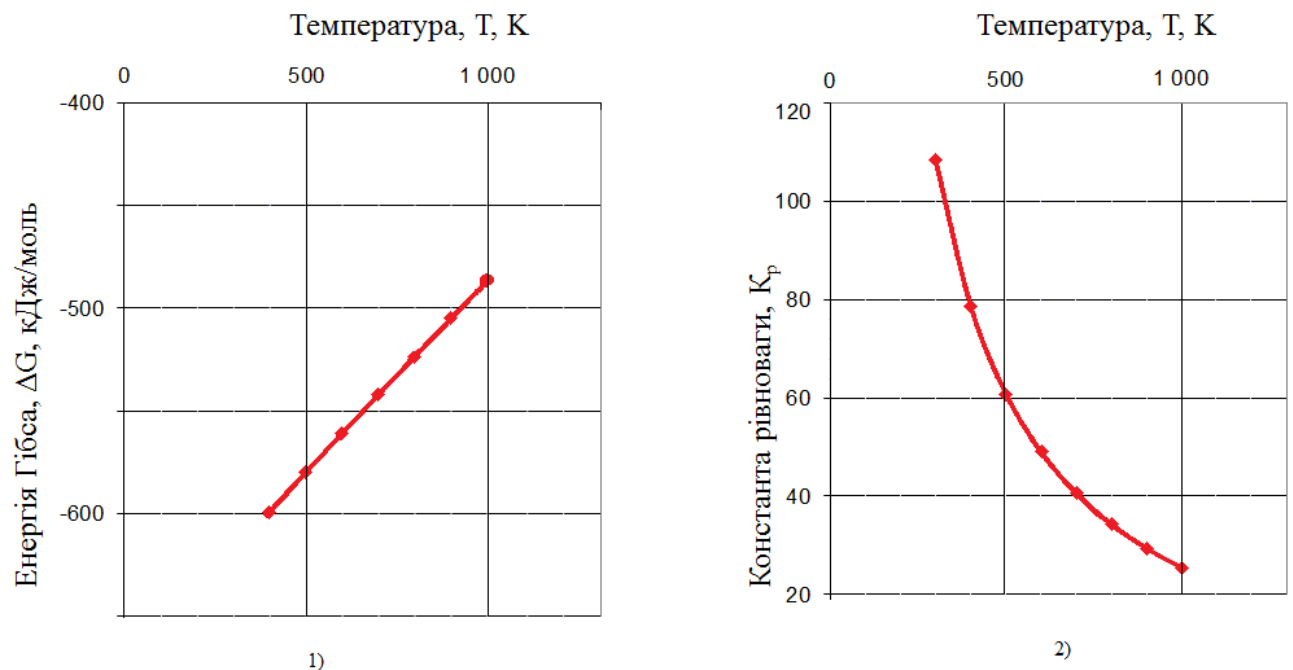


Рисунок 3.8 – Залежність від температури ΔG і K_p для реакції (3.9)

Вивчивши зображену на рисунку (3.8.1) залежність енергії Гібса від температури досягнув такого висновку, що чим від'ємніші значення ΔG тим можливість протікання реакції більш сприятлива, а значить при температурах (298...598) К титан поглинає азот з навколишнього повітря, а з підвищенням температури до (1198...1273) К поглинання переходить у фазу утвору TiN_2 . Цьому висновку також свідчить і константа рівноваги рисунок (3.8.2). При температурі (298...598) К рівновага втримує сильні позиції й має високі значення (Ti поглинає N_2), але при підвищенні температури рівновага різко слабшає й при температурах (1198...1273) К титан губчастий з азотом починає утворювати тверду речовину – нітрид титану TiN_2 .

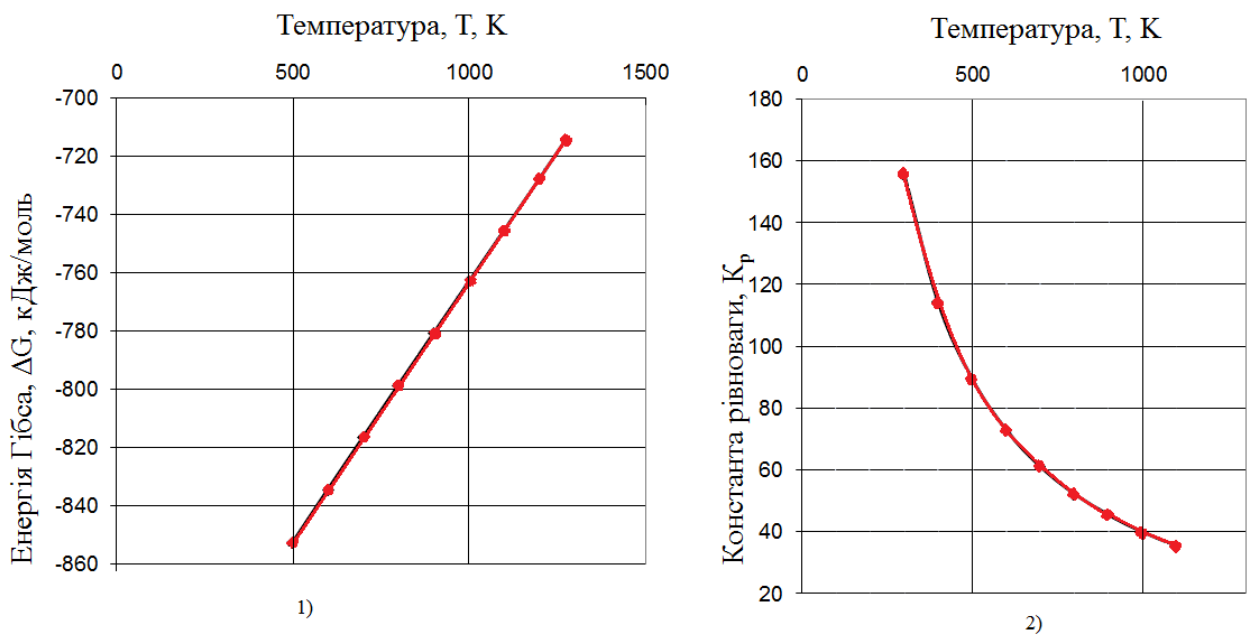


Рисунок 3.9 – Залежність від температури ΔG і K_p для реакції (3.10)

На рисунку (3.9.1) залежність енергії Гібса від температури, так само як і на попередньому розглянутому рисунку (3.8.1), має від'ємні значення і виходить, можливість протікання реакції є сприятливою.

Так само звернувши увагу на від'ємність ΔG вона набагато вище, ніж на рисунку (3.8.1), а значить при температурах (298...598) К титан губчастий

буде поглинати кисень у ще більшому ступені з навколишнього повітря, ніж азот. Як відомо, з раніше розглянутих даних, спорідненість кисню до титану ближче чим азоту, а значить вже починаючи з температури 298 К кисень переходить у титан утворюючи оксидну плівку і досягаючи температури 598 К утворює з титаном оксид титану TiO_2 . Це також підтверджує й константа рівноваги рисунок (3.9.2). При температурі (298...598) К рівновага втримує сильні позиції й має високі значення K_p (250...120), Ti поглинає O_2 , але при підвищенні температури вище 598 К рівновага різко слабшає й титан губчастий з киснем починає утворювати TiO_2 .

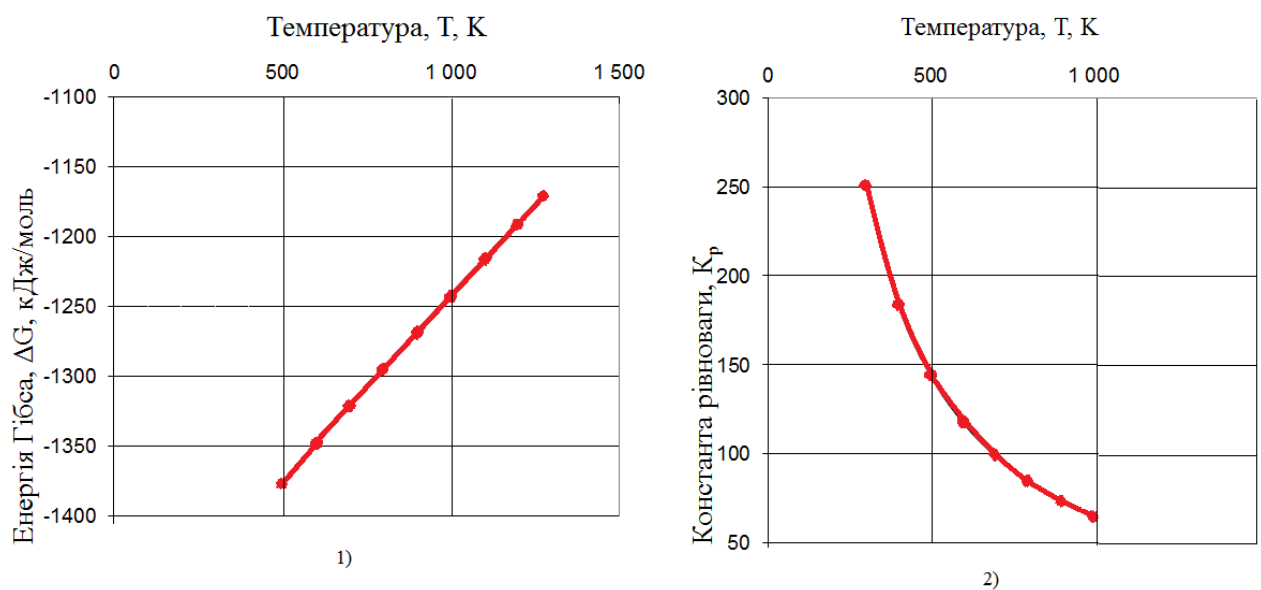


Рисунок 3.10 – Залежність від температури ΔG і K_p для реакції (3.11)

На рисунку (3.10.1) видно, що з ростом температури енергія Гібса стає менш від'ємною й це говорить про сприятливу можливість протікання реакції утворення окислу Ti_2O_3 . Так у процесі оброблення при температурах (298...598) К відбувається поглинання титаном губчастим кисню з утворенням окислу Ti_2O_3 . Також і константа рівноваги на рисунку (3.10.2) показує, що при температурах (298...598) К відбувається більше насичення металом окислу, тому як рівновага системи набагато вище, чим при температурах (1198...1273) К.

Розглянувши всі отримані результати можна зробити висновок, що в процесі оброблення титан губчастий взаємодіє зі шкідливими включеннями й

вони впливають на якість титану губчастого. У процесі оброблення реакційної маси після відновлення вплив кожного із включень, що утворилися, має свій характер: усі включення поглинаються титаном губчастим, а точніше хлоридом магнію й магнієм, що перебувають у блоці реакційної маси. При вакуумній сепарації блоку реакційної маси при підвищенні температури із хлоридом магнію й магнієм на перших стадіях процесу ці включення відходять у конденсатор, але включення, що перебувають у порах видаляються тільки після нагрівання блоку до температури вище 1253 К й судити про те видаляються ці включення повністю не можна, тому що невідомо прогрів блоку здійснився повністю чи ні (немає можливості зробити вимір температури блоку у внутрішній частині). Після вакуумної сепарації (усі шкідливі включення видалені у конденсат), при обробленні блоку титан губчастий починає поглинати з повітрям робочого приміщення нові порції шкідливих домішок, які на мій погляд і впливають на його якість.

3.4 Дослідження процесу підготовки обладнання сепарації до процесу

Після проведення процесів відновлення і сепарації обладнання забруднюється нижчими хлоридами і залишками $MgCl_2$. Якщо реторту, після доставки її з ділянки обробки титанової губки очищають від гарнісажу з внутрішньої поверхні, допускається гарнісаж, який не очищається скребком, не більше 5 мм. Сферичне днище реторти очищають до повного видалення всього гарнісажу титанової губки; зчищення з реторти видаляють скребком. То кришка після механічного очищення скребком потребує більш ретельного очищення. Раніше кришки після механічного очищення обмивали напором води, але повністю видалити все забруднення такою процедурою не вдавалось .

З метою вдосконалення очистки обладнання провели модернізацію виробничого переділу травлення і мийки обладнання. В приміщенні було

встановлено дві ємності об'ємом 10 м^3 кожна. Одна ємність використовується для промивання обладнання. Її заповнюють водою, яка постійно знаходиться під протоком, так як ця ємність забезпечена пристроєм який запобігає переливу води через борти ємності. Цей пристрій знаходиться за 30 см від верхньої частини ємності. Друга ємність такого пристрою не має. Вона заповнюється HCl 12% на $2/3$ об'єму щоб запобігти переливу кислоти.

Мийка і травлення обладнання відбувається наступним чином, після механічного очищення кришку транспортують до переділу травлення і мийки обладнання. Кран-балкою кришку за монтажне вушко опускають у ємність для промивання обладнання, витримують продовж двох хвилин, після підіймають дають воді стекти. Потім кришку переміщують у ємність з кислотою, витримують протягом 15 – 30 хв, час витримки залежить від концентрації HCl , після вилучення кришки дають кислоті стекти. Далі промивають її у першій ємності і відправляють на сушку і подальшого використання при монтажі комплектів відновлення. Концентрацію HCl перевіряє лабораторія комбінату три рази на тиждень. Повну заміну кислоти проводять один раз на два тижні



а



б

Рисунок 3.11 – Процес мийки і травлення обладнання для виробництва титану губчастого

На рисунку 3.11 а зображена кришка після очищення скребком ,до обробки кислотою . На рисунку 3.11 б зображена кришка після обробки кислотою . Як ми бачимо , що видимі забруднення з допомогою кислоти можливо прибрати . Але як таке очищення впливає на якість титанової губки? Ми порівняли хімічний склад гарнісажу з процесу проведеного з кришкою яка пройшла мийку і травлення кислотою і з процесу з кришкою яку просто промили водою

На рисунку 3.12.зображені блоки титану губчастого у ретортах і рівень забрудненості блоку домішками заліза ,кисню та азоту. Рисунок 3.12.а це процес проведений з кришкою яку просто промили водою , а рисунок 3.12.б з кришкою яка пройшла мийку і травлення кислотою. З рисунку видно що рівень домішок зменшився у випадку коли обладнання проходило мийку і травлення кислотою.

<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">НВ</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">Fe</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">N₂</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">O₂</td></tr> </table>	НВ		Fe	N ₂		O ₂	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">НВ</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">Fe</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">N₂</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">O₂</td></tr> </table>	НВ		Fe	N ₂		O ₂																								
НВ		Fe																																			
N ₂		O ₂																																			
НВ		Fe																																			
N ₂		O ₂																																			
<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">127</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,108</td><td style="padding: 2px;">109</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,116</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,036</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,054</td><td style="padding: 2px;">0,032</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,044</td></tr> </table>	127		0,108	109		0,116	0,036		0,054	0,032		0,044	<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">117</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,108</td><td style="padding: 2px;">109</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,115</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,34</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,053</td><td style="padding: 2px;">0,033</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,035</td></tr> </table>	117		0,108	109		0,115	0,34		0,053	0,033		0,035												
127		0,108	109		0,116																																
0,036		0,054	0,032		0,044																																
117		0,108	109		0,115																																
0,34		0,053	0,033		0,035																																
<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">95</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,023</td><td style="padding: 2px;">100</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,062</td><td style="padding: 2px;">108</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,075</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,010</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,039</td><td style="padding: 2px;">0,013</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,037</td><td style="padding: 2px;">0,023</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,039</td></tr> </table>	95		0,023	100		0,062	108		0,075	0,010		0,039	0,013		0,037	0,023		0,039	<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">95</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,020</td><td style="padding: 2px;">100</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,052</td><td style="padding: 2px;">100</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,055</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,010</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,030</td><td style="padding: 2px;">0,01</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,030</td><td style="padding: 2px;">0,022</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,030</td></tr> </table>	95		0,020	100		0,052	100		0,055	0,010		0,030	0,01		0,030	0,022		0,030
95		0,023	100		0,062	108		0,075																													
0,010		0,039	0,013		0,037	0,023		0,039																													
95		0,020	100		0,052	100		0,055																													
0,010		0,030	0,01		0,030	0,022		0,030																													
<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">93</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,068</td><td style="padding: 2px;">92</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,023</td><td style="padding: 2px;">95</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,058</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,008</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,033</td><td style="padding: 2px;">0,010</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,035</td><td style="padding: 2px;">0,009</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,037</td></tr> </table>	93		0,068	92		0,023	95		0,058	0,008		0,033	0,010		0,035	0,009		0,037	<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">94</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,069</td><td style="padding: 2px;">93</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,024</td><td style="padding: 2px;">96</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,059</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,009</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,034</td><td style="padding: 2px;">0,011</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,036</td><td style="padding: 2px;">0,010</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,038</td></tr> </table>	94		0,069	93		0,024	96		0,059	0,009		0,034	0,011		0,036	0,010		0,038
93		0,068	92		0,023	95		0,058																													
0,008		0,033	0,010		0,035	0,009		0,037																													
94		0,069	93		0,024	96		0,059																													
0,009		0,034	0,011		0,036	0,010		0,038																													
<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">99</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,080</td><td style="padding: 2px;">102</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,078</td><td style="padding: 2px;">104</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,121</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,009</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,039</td><td style="padding: 2px;">0,009</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,038</td><td style="padding: 2px;">0,009</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,039</td></tr> </table>	99		0,080	102		0,078	104		0,121	0,009		0,039	0,009		0,038	0,009		0,039	<table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="padding: 2px;">98</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,079</td><td style="padding: 2px;">103</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,079</td><td style="padding: 2px;">105</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,122</td></tr> <tr><td style="padding: 2px;">0,008</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,038</td><td style="padding: 2px;">0,010</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,039</td><td style="padding: 2px;">0,010</td><td style="padding: 2px;"> </td><td style="padding: 2px;">0,040</td></tr> </table>	98		0,079	103		0,079	105		0,122	0,008		0,038	0,010		0,039	0,010		0,040
99		0,080	102		0,078	104		0,121																													
0,009		0,039	0,009		0,038	0,009		0,039																													
98		0,079	103		0,079	105		0,122																													
0,008		0,038	0,010		0,039	0,010		0,040																													
а	б																																				

Рисунок 3.12 – Вміст домішок у губчастому титані

Таким чином можна зробити висновок що попередня обробка обладнання кислотою перед процесом відновлення і сепарації, знижує вміст небажаних домішок у титані губчастому і сприяє отриманню більш якісної продукції. Це забезпечується видаленням кислотою з поверхні обладнання шкідливих домішок які залишаються з попередніх процесів і їх не можливо видалити механічним способом.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Охорони праці при проведенні досліджень при виробництві губчастого титану

Досліджуваною технологією є виробництво титану губчастого магнієтермічним способом, а саме процес вакуумної сепарації, при якому із блоку з реакційною масою видаляють магній і хлорид магнію шляхом термовакuumної обробки й одержують товарний титан губчастий.

Досліджувана ділянка є однією з основних у виробництві товарного губчастого титану й згідно НАПББ.03.002-2007 [17] належить до категорії «Г»: Негорючі речовини й матеріали в гарячому, розпеченому або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор і полум'я; горючі гази (ГГ), рідини й тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо (титан губчастий, магній і хлорид магнію, масло вакуумне, вакуумна гума).

По електробезпеці, згідно із Правилами обладнання електроустановок (ДНАОП 0.00-1.32-01), досліджувана ділянка вакуумної сепарації відноситься до приміщень із підвищеною небезпекою, що характеризуються наявністю в них однієї з наступних умов, що створюють підвищену небезпеку:

1. вогкість (вологість більше 75 %);
2. металева струмопровідна підлога;
3. висока температура (вище 30 °С);
4. можливість одночасного дотику людини до металоконструкцій, що мають з'єднання із землею, технологічними апаратами, механізмами з одного боку, і до металевих корпусів електроустаткування – з іншого.

По санітарно-гігієнічних вимогах до повітря робочої зони відповідно ДСТУ 12.1005-88 «Загальні санітарно-гігієнічні вимоги до повітря робочої зони» досліджуваний процес відноситься до середньої важкості фізичних робіт (категорія II): види діяльності з витратою енергії в межах (151...250) ккал/год. До цієї категорії належать роботи, пов'язані з ходінням, переміщенням і перенесенням вантажів масою до 10 кг, та супроводжуються помірною фізичною напругою [18]. За характером зорових робіт освітлення робочої поверхні по СНиП II-4-79 відноситься до 8 розряду.

4.2 Санітарія й гігієна

Магністермічному способу виробництва титану губчастого належить провідна роль у виробництві титану губчастого. Завдяки ряду принципових особливостей цей спосіб пристосований для одержання титану губчастого високої якості. Підвищення якості при цьому досягнуте, у першу чергу, за рахунок зниження вмісту таких домішок, як кисень, азот і вуглець.

Для створення нормальних санітарно-гігієнічних умов праці в досліджуваному виробництві згідно із правилами безпеки необхідно передбачати:

1. дотримання й недопущення перевищення шкідливих факторів виробництва, таких як рівень шуму, вібрація, фізичні навантаження (розділ 4.2.1);
2. мікроклімат приміщення, система вентиляції, у відповідності із санітарними нормами проектування промислових підприємств (розділ 4.3);
3. електробезпечність (розділ 4.4);

4.2.1 Перелік основних шкідливих факторів і речовин

Технологічний процес досліджуваного виробництва пов'язаний з цілою низкою небезпечних і шкідливих виробничих факторів, а також з

використанням і одержанням пожежовибухонебезпечних речовин і матеріалів [19]. Умови праці в досліджуваному виробництві характеризуються виразністю на багатьох робочих місцях таких факторів виробничого середовища, як підвищена температура (процес сепарації проводиться при 980...1050 °С), висока напруга (устаткування під напругою 380 В).

Виконання ряду операцій пов'язано з важкою фізичною працею (заміна масла, обтягування болтових з'єднань, переміщення металевих сходів). Ділянка вакуумної сепарації належить до приміщень із інтенсивним шумом і вібрацією (робота вакуумних насосів). Розглянемо деякі шкідливі фактори, представлені в таблиці 4.1:

Таблиця 4.1 – Шкідливі фактори

Шкідливий фактор	Припустимий ГДР в робочій зоні	ГДР в робочій зоні	Ознаки впливу	Наслідки тривалого впливу на організм людини	Заходи боротьби із впливом шкідливого фактора
1	2	3	4	5	6
Підвищений рівень шуму на робочому місці (ДСТУ12.1.003-83)	80 дБ	не більше 80 дБ	Поразка органів слуху	Глухота, головний біль	Вкладиші противошумні «беруши»
Підвищений рівень вібрації (ДСТУ12.1.012-90)	112 дБ	не більше 112 дБ	Порушення фізіологічного й функціонального стану людини	Віброхвороба	Передбачити динамічне гасіння, віброізоляція
Освітлення (СНиП II-4-79)	300-150 лк	300-150 лк	Стомлення органів зору й організму в цілому	Підвищується потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків	Введення додаткових штучних джерел освітлення

Продовження таблиці 4.1

1	2	3	4	5	6
Підвищена температура повітря робочої зони (ДСТУ12.1.005-88)	не більше 30 °С влітку	не більше 30 °С влітку	Погіршення самопочуття	Тепловий удар, опіки дихальних шляхів	Загальнообмінна приточно-втяжна вентиляція, забезпечення підсоленою газ. водою
Напруга в електрично-му колі (ДНАОП 0.00-1.32-01)	380 В	380 В	Електричний удар, електротрав-ма, електричний опік	Електрометалізація шкіри, електроофтальмія	Огородження, блокування, що попереджають знаки електробезпечності
Фізичні навантаження (ДСТУ12.1.005-88)	201-250 ккал/год	201-250 ккал/год	Порушення фізіологічно-го й функціонального стану людини	Підвищується потенційна небезпека помилкових дій і нещасних випадків	Дотримання регламентованих перерв у роботі

Перелік основних шкідливих речовин, використовуваних та одержуваних в технологічних процесах досліджуваного виробництва представлено в таблиці 4.2:

Таблиця 4.2 – Перелік основних шкідливих речовин

Шкідлива речовина	ГДК шкідливих речовин у повітрі робочої зони, мг/м ³	Вміст у повітрі робочої зони, мг/м ³	Ознаки отруєння	Наслідки тривалого впливу на організм людини	Заходи боротьби із впливом шкідливого фактора
1	2	3	4	5	6
Тетрахлорид титану (TiCl ₄)	1 (по HCl)	1 (по HCl)	Дратує верхні дихальні шляхи	Викликає хімічні опіки, кашель, першіння в горлі, хрипоту, віддишку. Розвиток бронхіту, набряк легенів	Організація загальнообмінної приточно-втяжної вентиляції

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4	5	6
Дихлорид магнію (MgCl ₂)	5 (по HCl)	5 (по HCl)	Шкірний покрив (можливий хімічний опік)	Порушення функцій верхніх дихальних шляхів, слизної оболонки	Необхідно передбачити місцеві відсоси
Хлор (Cl ₂)	1	0,03	Фіброгенно-канцерогенний	Порушення функцій верхніх дихальних шляхів	Загальнообмінна приточно-витяжна вентиляція
Титан губчастий (Ti)	10	10	Фіброген	Порушення функцій верхніх дихальних шляхів	Система відсоса пилю, збирання пилю, приточно-витяжна вентиляція
Масло вакуумне	5	5	Роздратування слизистих очей і носа	-	Загальнообмінна приточно-витяжна вентиляція

4.2.2 Спецодяг, що видається робітникам

Робітники: пічовий відновлення й дистиляції титану й рідких металів, електромонтер з ремонту й обслуговування електроустаткування, слюсар-ремонтник на досліджуваній ділянці забезпечуються засобами індивідуального захисту відповідно до норм, затверджених Наказом Державного комітету України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду від 27.08.2008р. № 187 «Про затвердження Норм безплатної видачі спеціального одягу, спеціального взуття та інших засобів індивідуального захисту працівникам металургійної промисловості» [8], представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Перелік спецодягу

Професія, код професії по ДК 003-2005	Найменування одягу (взуття)	ДСТУ(ТУ)	Строк, на який видається
1	2	3	4
Дослідник, пічовий відновлення й дистиляції титану й рідких металів, 8122.2	Костюм сукняний	ДСТУ12.4.045-87	6 міс.
	Білизна натільна	ДСТУ20462-87	6 міс.
	Костюм брезентовий з вогнезахисним просоченням	ДСТУ 12.4.045-87	18 міс.
	Черевики шкіряні клейове кріплення	ДСТУ12.4.138-84	9 міс.
	Вачеги	ДСТУ17-535-75	45 днів
	Рукавиці сукняні	ДСТУ12.4.010-75	45 днів
	Рукавички КР (кислотозахисні рукавиці)	ДСТУ12.4.010-75	1 міс.
	Шолом-маска	ДСТУ12.4.166-85	6 міс.
	Каска захисна з підшоломником	ДСТУ12.4.128-83	до зносу
	Окуляри захисні	ДСТУ12.4.153-85	до зносу
Електромонтер з ремонту й обслуговуванню електроустаткув ання, 7241.2	Респіратор пилегазозахисний	ДСТУ17269-71	до зносу
	Костюм х/б з вогнезахисним просоченням	ДСТУ27575-87	24 міс.
	Костюм сукняний	ДСТУ12.4.045-87	24 міс.
	Білизна натільна	ДСТУ20462-87	6 міс.
	Каска захисна з підшоломником	ДСТУ12.4.128-83	до зносу
	Рукавички КР (кислотозахисні рукавиці)	ДСТУ12.4.010-75	1 міс.
	Окуляри захисні	ДСТУ12.4.153-85	до зносу
Слюсар- ремонтник, 7233.1	Черевики шкіряні без цвяхового кріплення	ДСТУ5394-89	12 міс.
	Респіратор пилегазозахисний	ДСТУ17269-71	до зносу
	Костюм сукняний	ДСТУ12.4.045-87	24 міс.
	Рукавиці брезентові	ДСТУ12.4.010-75	15 днів
	Рукавички КР (кислотозахисні рукавиці)	ДСТУ12.4.010-75	1 міс.
	Каска захисна з підшоломником	ДСТУ12.4.128-83	до зносу
	Окуляри захисні	ДСТУ12.4.153-85	до зносу
	Костюм х/б з вогнезахисним просоченням	ДСТУ27575-87	24 міс.
Черевики шкіряні із гладким верхом	ДСТУ5394	12 міс.	
Респіратор пилегазозахисний	ДСТУ17269-71	до зносу	

4.3 Вентиляція

Завдання вентиляції – забезпечення чистоти повітря й заданих метеорологічних умов (мікроклімат) у виробничих приміщеннях. За допомогою вентиляції видаляється забруднене або нагріте повітря із приміщення й подається свіже.

Суттєвий вплив на стан організму працівника, його працездатність здійснює мікроклімат у виробничих приміщеннях, під яким розуміють клімат внутрішнього середовища цих приміщень, що визначається діючою на організм людини сукупністю температури, вологості, руху повітря та теплового випромінювання нагрітих поверхонь.

В основу принципів нормування параметрів мікроклімату покладена оцінка оптимальних допустимих метеорологічних умов в робочій зоні в залежності від категорії робіт за ступенем важкості.

Для ефективної роботи персоналу (пов'язаної з фізичною напругою) у холодну пору року при русі допоміжного транспорту через ворота застосовуються двосторонні повітряні завіси.

4.4 Електробезпека

При експлуатації електрифікованого устаткування персонал зазнає небезпеки поразки електричним струмом і одержанню електричних травм. Небезпека поразки електрострумом на печах вакуумної сепарації, на електроприводах усіх механізмів ділянки, що запитані електрострумом з напругою 380 В або 220 В, порушення правил технічної експлуатації електроустановок може привести до травмування електрострумом.

Згідно ДНАОП 0.00-1.32-01 на досліджуваній ділянці перебувають приміщення й зовнішні установки які залежно від здатності до утвору вибухонебезпечних сумішей або загорянню матеріалів діляться на вибухонебезпечні (В) і пожежонебезпечні (П).

Приміщення й зовнішні установки по характеру вибухонебезпечності й пожежонебезпеки представлено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Характер об'єктів по вибухонебезпечності й пожежонебезпеки

Найменування об'єкта	Категорія пожежної небезпеки	Клас зони приміщення по ПОЕ
1	2	3
Ділянка вакуумної сепарації	Г	В-II а
Пічні й трансформаторні підстанції	В	П-I
Мастилонасосна цеху	В	П-I
Побутові приміщення	Д	-
Кабельні тунелі	В	П-II а

Розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення. Наведено заходи по протипожежній безпеки, заходи з електробезпеки та виробничої санітарії. Розроблено заходи з поліпшення умов праці.

ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто фізико-хімічні властивості титану та його сплавів, вміст титану у зимній корі та його мінерали. Основні властивості титану наступні: температура плавлення 1668 °С, температура кипіння 3260 °С, щільність при нормальних умовах складає 4,54 г/см³. Найбільш поширеними мінералами є ільменіт, титаномагнетит і рутил.

Наведено галузі використання титану та його сплавів. Завдяки високій міцності, малої щільності і високої корозійної стійкості роблять титан одним з кращих конструкційних матеріалів, а саме у суднобудуванні, хімії, авіабудуванні та ін.

Розглянуто особливості виробництва титану губчастого та характер ведення процесу на усіх його стадіях та встановлено шляхи потрапляння домішок з повітрям робочої зони навколо комплекту сепарації та відновлення у губчастий титан.

Під час проведення досліджень і порівнюючи данні отриманні при проведенні процесів вакуумної сепарації з верхньою і боковою відкачкою, виявлено що час на монтаж та демонтаж комплекту відновлення і сепарації значно скорочується, він є простішим у монтажі і обслуговуванні. Також видно що якість блоків що підвищилась, а вага блоків зменшилась в середньому на 0,3 %, при проведенні всіх процесів за однією програмою відновлення і використанні однакої кількості сировини, що свідчить про більш якісну очистку в період вакуумної сепарації.

Було встановлено, що при проведенні процесу вакуумної сепарації в апарат сепарації через негерметичність апаратури натікає певна кількість повітря, з яким у блок титану губчастого надходить певна частка газових домішок кисню та азоту. Також вони потрапляють в титан губчастий з повітря при розбиранні апаратів відновлення і вакуумної сепарації. Це підтверджують розрахунки термодинамічних величин (енергія Гібса,

константа рівноваги) реакцій взаємодії титану губчастого з повітрям робочого приміщення (кисень, азот). Під час розглянутих операцій крім азоту титан губчастий забруднюється і іншими шкідливими домішками – киснем та одержуваних при взаємодії з ними їхніх з'єднань у вигляді оксидів (TiO_2), нітридів (TiN_2) і окислів (Ti_2O_3). Тому можна сказати, що процес вакуумної сепарації потребує значної модернізації, як і виробництво титану губчастого взагалі.

Розглянуто основні шкідливі та потенційно небезпечні чинники при проведенні досліджень, а також розроблені заходи що до їх усунення. Наведено заходи по протипожежній безпеці, заходи з електробезпеки та виробничої санітарії. Розроблено заходи з поліпшення умов праці.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Конев Р. М., Воляр Р. М. Виробництво губчастого титану відновленням тетраклориду титану магнієм. Матеріали XXIV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. Металургія як основа сучасної промисловості. Запоріжжя: ІІ ЗНУ, 2019. Том 1 С. 17.
2. Конев Р. М., Воляр Р. М. Підвищення витягання титану в реакційну масу під час магнійтермічного відновлення. Збірка тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених. Молода академія – 2019. Дніпро: НМетАУ, 2019. С. 32.
3. Конев Р. М., Воляр Р. М. Аналіз процесу виробництва губчастого титану відновлення тетраклориду титану магнієм // Збірник наукових праць магістрів факультету металургії. Запоріжжя: ІІ ЗНУ, 2019. Випуск (1) 15. С. 152-161.
4. Товарна продукція ТОВ «ЗТМК» [Електронний ресурс] / ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат». – Режим доступу: <http://www.ztmc.zp.ua/>
5. Технологія ТОВ «ЗТМК» [Електронний ресурс] / ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат». Режим доступу: <http://www.ztmc.zp.ua/ru/o-kombinate/tekhnologiya-proizvodstva>
6. Рабочая инструкция РИ 07.11.05-2017. Рабочая инструкция печевому на восстановлении и дистилляции титана и редких металлов печного участка корпуса 1 цеха № 7/ ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат.»[Текст] - Запоріжжя: ТОВ «ЗТМК», 2017-315с.
7. Мальшин В.М. Металлургия титана, [Текст]. Мальшин В.М Заводовская В.Н., Пампушко Н.А. М.: Металлургия, 1991. - 208 с.

8. Гармата В.А. *Металлургия титана*, [Текст]. Гармата В.А. Гуляницкий Б.С. Крамник В.Ю. Липкес Я.М. Серяков Г.В. Сучков А.Б. Хомяков П.П. . М.: *Металлургия*, 1967. - 643 с.
9. Сергеев В.В. *Металлургия титана*, [Текст]. Сергеев В.В. Галицкий Н.В. Киселёв В.П. Козлов В.М. . М.: *Металлургия*, 1971. - 320 с.
10. Лебедев В.В. *Металургія рідкісних металів* Лебедев В.В. Запоріжжя 2005-72 с.
11. Родякин В.В. *Магниетермическое производство губчатого титана* . [Текст]. Родякин В.В. Гегер В.Э. Скрипнюк В.М. . М.: *Металлургия*, 1971. - 216 с.
12. *Способ получения губчатого титана* [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://edrid.ru/rid/217.015.7880.html>
13. Галецкий Л.С. *Минерально-ресурсный потенциал титана Украины в мире* / Л.С. Галецкий, С.Г. Грищенко, Е.А. Ремезова // *Титан*. – 2009. – № 3. – С. 9-12.
14. *Титан губчатый. Метод определения азота: ДСТУ9853.1-96*. – [Введен с 2000-07-01]. – Минск, 1996. – 10 с.
15. Пульцин Н.М. *Взаимодействие титана с газами* / Н.М. Пульцин. – М.: *Металлургия*, 1969. – 216 с.
16. *Титан* / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий [и др.] – М.: *Металлургия*, 1983. – 559 с.
17. Болгар А.С. *Термодинамические свойства нитридов* / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко. – К.: *Наукова думка*, 1980. – 284 с.
18. *Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник* / [Верятин У.Д., Маширев В.П. и др.]; под ред. А.П. Зефирова. – М.: *Атомиздат*, 1965. – 256 с.
19. Колобов Г.А. *Основные тенденции совершенствования магниетермического способа производства титана губчатого* / Г.А. Колобов, К.А. Печерица, С.В. Прохоров // *Теория и практика металлургии*. – 2010. – № 5-6. – С. 43-45.

20. Жидецкий В.Ц. Основы охорони праці / В.Ц. Жидецкий, В.С. Джигирей, О.В. Мельников. – [5-те вид.]. – Львів: Афіша, 2000. – 350 с.
21. Тарасов А.В. Metallургия титана / А.В. Тарасов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2003. – 328 с.
22. Береславский А.Л. Обеспечение прочностных характеристик промышленных сплавов при использовании высших сортов губчатого титана / А.Л. Береславский, Э.А. Карасев, А.С. Кудрявцев, В.П. Сорокин // Титан. – 2004. – №1. – С. 30-34.
23. Критерии выбора конструкции аппаратов магниетермического получения губчатого титана для нового или реконструкции действующего производства / А.Н. Петрунько, А.П. Яценко, А.Е. Андреев [и др.] // Международная конференция «Ti – 2009 в СНГ»: материалы конференции. – К.: РИО ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 2009. – С. 141-147.
24. Физико-химические методы исследования металлургических процессов: [учебник для вузов] / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев., М.Г. Крашенников [и др.] – М.: Metallургия, 1988. – 511 с.
25. Эшбах Г.Л. Практические сведения по вакуумной технике / Г.Л. Эшбах; пер. с нем. под ред. Р.А. Нилендера. – М.: Энергия, 1966. – 296 с.
26. Королев Б.И. Основы вакуумной техники / Б.И. Королев. – [3-е изд.]. – М.: Государственное энергетическое издательство, 1957. – 250 с.
27. Пульцин Н.М. Взаимодействие титана с газами / Н.М. Пульцин. – М.: Metallургия, 1969. – 216 с.
28. Болгар А.С. Термодинамические свойства нитридов / А.С. Болгар, В.Ф. Литвиненко. – К.: Наукова думка, 1980. – 284 с.
29. Лахтин Ю.М. Metallоведение и термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин. – [2-е изд.]. – М.: Metallургия, 1977. – 408 с.
30. Григоренко Г.М. Изучение кинетики растворения включений нитрида титана в расплаве титановых сплавов / Г.М. Григоренко, В.Ю. Орловский, С.В. Анохин, Ю.М. Помарин // Титан. – 2009. – №2. – С. 24-29.

31. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / [Верягин У.Д., Маширев В.П. и др.]; под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 256 с.

32. Нормы определения категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: НАПББ.03.002-2007. – [Введен с 2007-12-03]. – Киев, 2007. – 27 с.