

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

Другий магістерський

(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз впливу технологічних параметрів  
на якість титану шогостого

Виконав: студент II курсу, групи 8.1363-МКМ  
спеціальності 136-металургія  
(код і назва спеціальності)

спеціалізації \_\_\_\_\_  
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми МКМ  
(назва освітньої програми)

Ковальов В.О.  
(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н., доцент Березна О.Р.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.к.м., проф. Трушчак Д.В.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут \_\_\_\_\_  
Кафедра металургії  
Рівень вищої освіти другий магістерський  
Спеціальність 136 - металургія  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
Освітня програма металургія кольорових металів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри [підпис]

« 02 » вересня 20 20 року

ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Ковальову Владиславу Александрівну  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Аналіз впливу технологічних параметрів на якість титану чистоти

керівник роботи к.т.м. доцент Березна О.Р.  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 25 » 05 2020 року № 596 Г

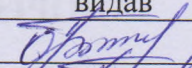
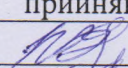
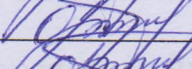

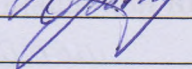
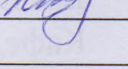
2 Строк подання студентом роботи 01 грудня 2020 року

3 Вихідні дані до роботи Реактор для відновлення  $TiCl_4$  від продуктів та домішок, хімічний склад зливу

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Знайти частину технологічних особливостей процесу відновлення тетрахлориду титану до впливу тех. пер. на отр.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Тех. схема вир. титану чистоти кроєм; апар.-тех. схема проц. відновлення; тех. хар. апаратів і вміст отр. чист. титану; графік змісту вмісту заліза в тов. чист. тит. від цих процесів

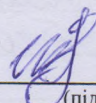
6 Консультанти розділів роботи

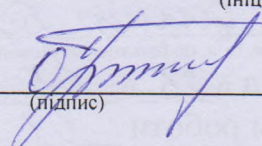
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1.	доцент Беретма О.Р.		
2.	доцент Беретма О.Р.		
3.	доцент Беретма О.Р.		

7 Дата видачі завдання 2 вересня 2020 року

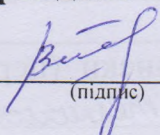
**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Залазьма гостима	20.09-2020	
2.	Технологічні особливості процесу відновлення тетраоксиду титану	02.10-2020	
3.	Дослідження впливу параметрів на якість титану чубоастому	30.11.2020	

Студент  В.О. Ковальов  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту)  О.Р. Беретма  
(підпис) (ініціали та прізвище)

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер  Р.М. Волер та \_\_\_\_\_ прізвищ  
(підпис) (ініціали)

## РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 80 сторінок, 19 рисунків, 8 таблиць, 34 джерел літератури.

ТИТАН, ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНУ, МАГНІЙ, ВІДНОВЛЕННЯ, СЕПАРАЦІЯ, ЦИКЛОВА ПРОДУКТИВНІСТЬ

Тема магістерської роботи: «Аналіз впливу технологічних параметрів на якість титану губчастого».

У першій частині представлено аналіз особливих властивостей, характеристик титану та його сплавів. Розглянуто способи використання титану та його сплавів. Достатньо повно розглянуто особливості виробництва титану губчастого.

У другій частині представлено технологічні особливості процесу відновлення тетрахлориду титану. Проведено розрахунок матеріального балансу процесу відновлення й сепарації.

В третій частині досліджено вплив технологічних параметрів на якість титану губчастого.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА.....	9
1.1 Титан та його характеристики.....	9
1.1.1 Титан та його сплави.....	9
1.1.2 Застосування титану та його сплавів.....	11
1.2 Особливості виробництва титану.....	13
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ.....	28
2.1 Процес відновлення тетрахлориду титану.....	28
2.2 Матеріальний баланс процесу відновлення й сепарації.....	42
2.3 Технологія отримання губчастого титану.....	46
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЯКІСТЬ ТИТАНУ ГУБЧАСТОГО.....	60
3.1 Вплив технологічного обладнання на якість титану губчастого.....	60
3.2 Вплив технологічних режимів на властивості титану губчатого.....	65
3.3 Вплив температурно – часових режимів та параметрів тиску на якість титану губчастого.....	68
3.4 Методи та технології сортування титану губчастого.....	71
ВИСНОВКИ.....	76
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	77

## ВСТУП

Високі темпи розвитку техніки обумовлюють 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.

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

Титан є перспективним металом не тільки завдяки його якостям, але і тому, що запаси його в земній корі дуже великі. Вміст титану в земній корі складає 0,61 %. По розповсюдженню середовища він займає четверте місце після алюмінію (8,13 %), заліза (5 %) і магнію (2,1 %).

Титан і його сплави знаходять вживання в багатьох галузях промисловості завдяки високій питомій міцності і корозійній стійкості в багатьох агресивних середовищах. Особливо яскраво вказані властивості титану виявляються при використанні в конструкціях морського призначення, в яких відносно висока вартість титану компенсується зниженням ваги конструкцій і збільшенням їх експлуатаційного ресурсу. Титанові сплави застосовуються для устаткування, використовуваного для видобутку вуглеводнів на великій глибині, а також для споруди глибоководних апаратів. Вживання титану дозволяє вирішувати проблеми надглибокого буріння не лише завдяки зниженню ваги устаткування, але і високій стійкості в таких корозійних середовищах, як нафта, газ, буровий розчин і інших.

Матеріали з титану і сплавів на його основі знаходять широке вживання в космічній техніці. Титан і його сплави використовують в ракетобудуванні. Зважаючи на короткочасну роботу двигунів і швидкого проходження щільних шарів атмосфери в ракетобудуванні значною мірою

знімаються проблеми втомної міцності, статичній витривалості і частково повзучості.

*Мета роботи:* встановити комплекс технологічних параметрів, які впливають на кількісні та якісні показники титану губчастого.

*Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:*

1. Надати аналіз технологічних параметрів та їх вплив на якісні показники титану губчастого.
2. Визначити якісний вплив основних параметрів технології на збільшення виходу більш якісних марок титану губчастого.
3. Запропонувати технологічні рішення, які направлені на збільшення продуктивність.

*Об'єкт дослідження:* фізико – механічні закономірності на основних технологічних стадіях процесу виробництва титану губчастого.

*Предмет дослідження:* технологія виробництва та вплив технологічних параметрів на якість титану губчастого.

*Методи дослідження:* розрахункові методи оцінки впливу параметрів технологічного обладнання на продуктивність та вихід високо сортових марок титану губчастого, оцінка впливу додаткових методів очищення титану губчастого від домішок.

*Наукова новизна:*

1. Проведена оцінка впливу геометричних параметрів обладнання на збільшення продуктивності та якості титану губчастого.
2. Встановлено основні джерела утворення домішок та їх вплив на функціональні властивості титану губчастого.
3. Встановлено вплив температурно – часових режимів та робочого тиску на якість титану губчастого.

*Практичне значення:*

1. Встановлення видів джерел утворення домішок та зниження їх впливу нададуть можливість значно збільшити вихід високо сортових марок титану губчастого.

2. Відпрацьовані режими в технології відновлення титану та вибраковки блоку титану губчастого завжди будуть корисні в практичному процесі виробництва.

*Апробація результатів роботи:* результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургії.

*Відомості про публікації:*

Ковальов В.О. Аналіз впливу технологічних параметрів на якість титану губчастого/ В.О. Ковальов, О.Р. Бережна / Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. ІННІ ЗНУ. – Запоріжжя:ЗНУ. – 2020 р. С.24.

*Структура і об'єм роботи.* Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 34 найменувань, викладена на 80 сторінках машинописного тексту, включаючи 19 рисунків, 8 таблиць.



## 1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

### 1.1 Титан та його характеристики

#### 1.1.1 Титан та його сплави

Механічні властивості титану залежать від його чистоти. Титан і багато його сплавів добре зварюються. За вмістом в земній корі (0,6 %) серед основних металів титан поступається тільки алюмінію та залізу.

За пластичністю титан не поступається іншим металам. Чистий титан піддається всім видам холодної та гарячої обробки тиском, аж до отримання фольги товщиною 0,01...0,10 мм. Сплави титану відрізняються термостійкістю і високою питомою міцністю при температурах до 600 °С.

Титан має вдалі поєднання високих механічних властивостей з порівняно невеликою щільністю (4,5 г/см<sup>3</sup>) [1]. Переваги титану значно збільшуються у спеціальних сплавах, питома міцність яких може бути підвищена в 1,5...2,0 рази і зберігається при підвищеній температурі.

Титан має значну твердість: він у 12 разів твердіше алюмінію, в 4 рази – заліза і міді. Межа текучості титану у 18 разів вище, ніж у алюмінію.

Більшість титанових сплавів переносять, не руйнуючись, температуру до -196 °С, деякі вільно витримують температуру рідкого водню (-253 °С).

Титан має значний електроопір: якщо електропровідність срібла прийняти за 100, то електропровідність міді дорівнює 94, а титану – всього 3,8. Титан також є немагнітним елементом.

Титан стійкий проти корозії [2]. На пластинці з цього металу за 10 років перебування в морській воді не з'явиться і слідів корозії. Титан стійкий в азотній кислоті, у всьому інтервалі її концентрацій до 100 °С. При високих температурах у чистій азотній кислоті інтенсивно кородує. У середовищах, що містять іони хлору, при кімнатній температурі в присутності окислювачів титан не кородує. Титан стійкий у водних розчинах, що містять гіпохлоратнатрію, діоксид хлору або хлор. Він стійкий в середовищі вологого

хлору і бром, при вмісті вологи  $<0,01$  % титан може прореагувати з хлором або бромом зі спалахом. Луги високої концентрації при нагріванні руйнують титан. Титан нестійкий в безкисневих мінеральних кислотах при підвищених концентраціях і підвищених температурах. Титан взаємодіє з органічними кислотами – щавлевою, мурашиною, оцтовою. Холодна деформація не впливає на його корозійну стійкість.

Кожен грам-атом титану здатний сорбувати до 2 г-атомів водню, але швидко ця сорбція здійснюється лише за високих температур. У звичайних умовах  $TiH_2$  стійкий на повітрі (але при підпалюванні загоряється). Він досить інертний по відношенню до більшості речовин, що не є сильними окислювачами.

З'єднуючись при високих температурах з вуглецем, титан утворює карбід  $TiC$ . Карбід титану плавиться при температурі понад  $3000$  °C. Присутність карбіду титану в інструментальних сталях зменшує їх розтріскування при загартовуванні у воду.

При взаємодії титану з киснем на його поверхні утворюється плівка оксидів [3]. При нагріванні до  $400...500$  °C починається окислення титану. Частина кисню розчиняється в металі (до 20 %), інші 80 % йдуть на формування окалини. До  $800$  °C окислений шар складається з  $TiO_2$  зі структурою рутилу, а метал на кордоні з оксидом збагачений киснем. Вище  $800$  °C додатково утворюються фази  $TiO$  і  $Ti_2O$ . Чистий  $TiO_2$  – це білий порошок, що при нагріванні жовтіє, не має запаху, смаку, не розчиняється у воді. Він стійкий до впливу слабких мінеральних і концентрованих органічних кислот, порівняно стійкий в лугах.

Взаємодія титану з фтором починається вже при  $150$  °C, з іншими галогенідами при  $300...400$  °C. У кисні порошок титану загоряється понад  $600$  °C, у азоті – понад  $800$  °C.

З азотом титан взаємодіє при високих температурах, утворюючи нітрид  $TiN$  – речовину жовтого кольору, з температурою плавлення  $2925\pm 25$  °C. Нітрид титану одна з найміцніших хімічних сполук, і має високу електричну

провідність. Домішки азоту в сталі роблять її надто пористою. Вступаючи в реакцію з азотом, титан зменшує загальний його вміст у сталі.

### 1.1.2 Застосування титану та його сплавів

Застосування титану як конструкційного матеріалу обумовлено сприятливим поєднанням його високої механічної міцності, корозійної стійкості, жароміцності і малої щільності. Значно покращує механічні і корозійні властивості титану легування його марганцем, хромом, алюмінієм, молібденом, кремнієм і бором.

В даний час титан – один з найважливіших конструкційних металевих матеріалів [4]. Для цього титану протягом 200 років довелося пройти шлях від визнання його непридатним у конструкційних цілях до визнання його одним із найбільш перспективних і вічних металів.

Кожна деталь літака повинна з гарантією витримувати певне навантаження, бути досить міцною для цього. Титан декілька важче алюмінію, але він і набагато міцніше його, і для тих самих деталей літака титану потрібно менше, ніж алюмінію, конструкція стає легшою.

Заміна сталі титаном зменшує масу кріпильних деталей на одну третину. Чим більше літак, тим відчутніше заміна.

Завдяки використанню титану замість алюмінію масу літака вдається зменшити на 20...25 %. Авіація зацікавлена у використанні титану при виготовленні реактивних двигунів, кожухів камер згорання, капотів, роторів турбін, деталей планера – скрізь, де можливо, аж до таких виробів, як гайки і болти. У результаті заміни сталі та алюмінію титаном, маса літака знижується на сотні кілограмів, а нерідко і тони.

Більша, ніж у алюмінію, міцність титану дозволила зменшити діаметр заклепок, внаслідок чого конструкції літака в змозі нести більш високі динамічні навантаження, так як втомна міцність титану вище, ніж алюмінію або сталі.

Титан застосовується в медицині [2]. Лікарі-травматологи та ортопеди широко застосовують у своїй практиці титанові конструкції самого різного призначення – для з'єднання роздроблених кісток при переломах, для скелетного витягнення, для заміни частин організму. Титан не руйнується в шлунковому соку та в інших рідинах і тканинах людського організму. Конструкції з титану добре переносяться організмом. У медицині використовують також і титанові інструменти. Вони довговічні, легкі й стійки не тільки в рідинах людського тіла, але і в лікарських і фізіологічних розчинах.

З титану виготовляють безліч дослідно-експериментальних виробів, що випускаються в невеликих кількостях: інвентар для учасників антарктичних експедицій, спорядження для пожежних і альпіністів, тенісні ракетки, лижні палиці, садові інструменти.

Діоксид титану застосовують в різних галузях промисловості. Титанові білила перевершують всі інші білі фарби по цілому ряду переваг. За своєю покриваючою здатністю діоксид титану в декілька разів перевершує інші білила, що дозволяє істотно знизити витрату матеріалів і витрати праці. Цей барвник підкреслює яскравість насичених кольорів і яскравіше відтіняє пастельні тони. Завдяки не токсичності титанові білила можна застосовувати для забарвлення іграшок, на підприємствах харчової індустрії, в лікарнях, ресторанах, при отриманні паперу для упаковки харчових продуктів.

Титанові сплави застосовують для виготовлення каркаса фюзеляжу, шпангоутів, трубопроводів, елементів жорсткості. Заміна титаном алюмінієвих сплавів трохи знижує жорсткість конструкції, тому що застосовують листи тонші, ніж раніше. Завдяки високій опірності окислюванню і достатній жароміцності титан використовують замість сталі для виготовлення протипожежних перегородок [5].

## 1.2 Особливості виробництва титану

Способи отримання титану умовно діляться на чотири групи:

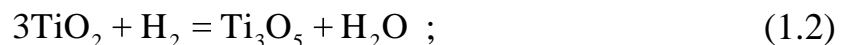
- одностадійне відновлення двоокису титану до чистого металу;
- двохстадійне відновлення двоокису титану (відновлення до металу, забрудненого домішками, а потім переробка його на чистий метал або сплав);
- електроліз з'єднань титану (діоксиду титану);
- отримання чистого тетрахлориду титану, а потім відновлення його металом.

Отримання титану з його двоокису може бути виконане з використанням декількох відновників [6]:

– вугіллям:



– воднем:



(цей спосіб можна використовувати для отримання титану високої чистоти);

– кремнієм:



– натрієм:



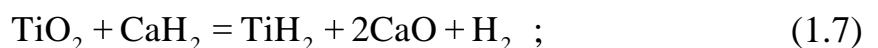
– магнієм:



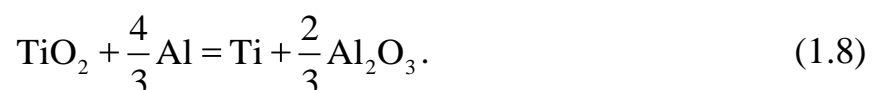
– кальцієм:



– гідридом кальцію:



– алюмінієм:



Друга група способів отримання титану ґрунтується на переробці деяких сполук титану – карбідів, нітриду та фтористих солей. Двоокис титану технічно може бути перероблений у хлориди, фториди, нітриди і карбіди. А чистий метал з цих сполук може бути отриманий відновленням, електролізом, або комбінованим методом. Основним недоліком цього способу є складність високопродуктивної апаратури.

Самий поширений промисловий метод виготовлення титану – це отримання тетрахлориду титану, а потім відновлення його за допомогою метала-відновника. У якості відновників використовують Mg, Na, I.

Вперше металевий титан був отриманий Хантером у сталій бомбі – реагенти завантажувались у герметичний посуд, та розігрівались – при цьому тетрахлорид відновлювався натрієм із значним виділенням тепла (тепловий вибух).

Процес Хантера (натрієтермічний спосіб) [7] був розроблений раніше процесу Кроля. Процес Хантера ґрунтується на натрієтермічному відновленні тетрахлориду титану. Пізніше процес Хантера був модифікований в двоступінчате відновлення. На першій тетрахлорид титана і розплав натрію взаємодіють в реакторі при перемішуванні з утворенням діхлориду титану при температурі близько 200 °С. Після цього реторту з сумішшю нагрівають до температури 1000 °С і додають необхідну кількість натрію, щоб завершити процес відновлення. Оскільки порошок титану розчинний в NaCl, продукти взаємодії неможливо розділити звичайним зливом того, що утворилося під час відновлення NaCl. Кінцевий продукт в реторті містить суміш з однієї частини титану і чотирьох частин NaCl, отже, кількість титану, проведеного по процесу Хантера, набагато менше, ніж може бути вироблено в такій само реторті по методу Кроля. Після того, як суміш NaCl-Ti витягнута з реторти, з неї вилуговують NaCl розчином соляної кислоти. При цьому виходить дрібний порошок, який може бути використаний як недорога сировина для порошкової металургії. Хоча процеси Кроля і Хантера постійно удосконалюють і вони мають ще деякий

потенціал для модернізації, проте маловірогідно, що ці модифікації дозволять значно понизити собівартість титану і підвищити продуктивність за цими технологіями.

Використовуючи парофазні реагенти, намагаються зробити процеси відновлення по методах Кроля і Хантера безперервними. Наприклад, в американському Гірському бюро пропонують безперервно подавати пари тетрахлориду титану і магнію в трубчасту піч при температурі 850 °С. Магній відновлює тетрахлорид титану в газовому середовищі достатньо швидко, при цьому утворюється дрібний порошок титану, а також розплав хлориду магнію. Важкість відділення хлориду магнію приводить до високого вмісту кисню в одержаному порошок титану [8].

Натрієтермічний спосіб має переваги перед магнієтермічним: легкість транспортування натрію внаслідок низької (190 °С) температури його плавлення; висока швидкість реакції відновлення та винесення її зі стовідсотковим коефіцієнтом використання натрію; відсутність складного і енергоємного переділу вакуумної сепарації; можливість ведення напівбезперервного процесу. Разом з тим, цьому методу властиві недоліки: натрій дуже активний на повітрі, швидко окислюється, а з водою реагує з вибухом. Все це вимагає вжиття спеціальних заходів безпеки. Негативними сторонами цього методу також є висока екзотермічність процесу відновлення, великий обсяг продуктів відновлення і реакції, що призводить до необхідності застосування громіздкої апаратури.

Плазмові процеси можливі в двох варіантах. Перший і найпростіший заснований на використанні енергії високотемпературної плазми, завдяки якій можна розділити молекули. Використовуючи тетрахлорид титану як джерело титану і розкладаючи його в плазмі, необхідно було охолодити титан на підкладці раніше, ніж він повторно прореагує з хлором. Практично виявилось, що неможливо охолодити титан достатньо швидко, щоб запобігти зворотній реакції більшої частини одержаного титану, і у результаті,

одержували дуже дрібний порошок з низьким виходом і незадовільною чистотою.

Процес аерозолію ґрунтується на технології Хантера і є також безперервним. Було продемонстроване парофазне відновлення тетрахлориду титану як перша частина процесу з двох стадій. Друга стадія, що полягає в конденсації пари на холодній стінці індукційної печі, так і не була проведена [9].

Другий підхід полягає в тому, що компонент-відновник, такий як водень або натрій, складав потік плазми, але застосування плазми як джерела теплоти виявилось нераціональним [10].

Алюмотермічний процес відрізняється від більшості інших процесів, оскільки це безхлорний процес, в якому використовують ільменіт ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ільменіт обпалюють з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  для отримання  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ , який взаємодіє з алюмінієм у ванні з розплавленим цинком. Цинк і алюміній потім видаляють вакуумною сепарацією. Серед проблем, які призвели до закриття дослідної установки, було забруднення титану кремнієм з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  і киснем з ільменіту. Крім того, титан не міг бути повністю очищений від цинку вакуумною сепарацією. Інші підходи для очищення титану, такі як вилуговування і пірометалургія також не принесли очікуваних результатів [11].

Водневе, вуглецеве і інші способи відновлення були запропоновані як для діоксиду титану, так і для тетрахлориду титану. Концептуально такий метод правильний, оскільки єдина тверда речовина, що одержується в результаті реакцій при даних температурах, це титан, тому проект реактора безперервної дії з такими відновниками теоретично можливий. Термодинамічно можливо відновити воднем діоксид титану до  $\text{TiO}_{1,75}$ , а відновити тетрахлорид титану до металевого титану воднем термодинамічно неможливо при температурах нижче  $3500\text{ }^\circ\text{C}$ . Карботермічне відновлення діоксиду титану термодинамічно можливо. Проте температура повинна бути



вище 1800 °С; крім того, відновлення неминуче призводить до утворення TiC.

CaH<sub>2</sub> був запропонований як відновник і для діоксиду титану і для тетраклориду титану. Було показано, що TiO<sub>2</sub> відновлюється CaH<sub>2</sub> при температурі 1100 °С, причому ця реакція призводить до утворення TiH<sub>2</sub> який при дегідратації перетворюється на порошок. Крупномаштабний завод, який виготовляв порошки високої чистоти, був закритий в 90-і роки: CaH<sub>2</sub> став дуже дорогим, а для процесів відновлення необхідно застосовувати рутил високої чистоти, щоб зменшити вміст домішок в одержаному титані. Порошкова металургія є перспективним направленням виробництва виробів з титану. Ця технологія застосовується для виготовлення «чистових» деталей, що вимагають мінімальної механічної обробки. Габарити одержуваних виробів варіюються в дуже широких межах, важлива також висока відтворюваність і гомогенність виробів не тільки по складу, а і по механічних властивостях. Проте економічна доцільність цієї технології залежить від існування постійного джерела дешевого порошку, якого на даний момент не існує.

Іодідний метод розроблений вченими Ван Аркелем і де Буром, застосовується для здобуття більш чистого титану. Металотермічний губчастий титан перетворюють на іодид TiI<sub>4</sub>, який потім переганяють у вакуумі. На своїй дорозі пари йодида титану зустрічають розжарений до 1400°С титановий дріт. При цьому йодид розкладається, і на дроті наростає шар чистого титану. Цей метод виробництва титану малопродуктивний і дорогий, тому в промисловості він застосовується у край обмежено [12].

Всі ці методи застосовуються обмежено і за своїми масштабами значно поступаються магніє- і натрієтермічному способам.

Безперервне електролітичне відновлення тетраклориду титану – єдиний процес, який дійсно міг би замінити процес Кроля. Коли Кроль відвідав Японію в 1953 р. він передбачив, що здобуття титану проводитиметься

електролітичним шляхом протягом найближчих 15 років. Проте навіть через 57 років електроліз не використовується для проведення відновлення тетраклориду титану. На початку 80-х років компанія «D-N Titanium» побудувала завод продуктивністю 90 т/рік, на якому тетраклорид титану відновлювали у ванні з KCl і LiCl при температурі 520 °C. У приблизно той же самий час «Timet» проводив електроліз, для якого використовували ванну з NaCl при температурі 900 °C. Обидві спроби згодом були закриті, очевидно, із-за нездатності управляти зворотними реакціями титану з хлором. Другий, радикальніший підхід до електролітичного відновлення, полягає в прямому відновленні діоксиду титану. У цьому підході рутил (96 %-й  $TiO_2$ ) спочатку очищають і потім проводять процес при температурі 1667 °C, це створює значні труднощі у виборі матеріалів. Технологічні складнощі створила можливість титану утворювати з'єднання змінної валентності в електролітичних осередках.

Дуже перспективний електролітичний спосіб виробництва титану. Головна його перевага – відсутність металевого відновлювача. Досягнуто значних успіхів з розробки та вдосконалення цього методу. Ідея методу вже використовується в промисловій практиці при електротехнічному рафінуванні титану (наприклад, неякісного губчастого титану, відходів плавки титану і його сплавів). У цьому процесі анодом виступає забруднений титан, занурений в розплав електроліту. Останній містить хлориди лужних металів і нижчі хлориди титану. При електролізі, що проходить при 800...850 °C титан переходить в електроліт і осідає на катоді. Катодний осад після гідрометалургійної обробки, просівання, служить відмінною сировиною для порошкової металургії.

Процес Кроля (магнійтермічний спосіб виробництва титану) розроблений в 1940 році американським вченим Кролем. Він виявився більш досконалим, ніж процес Хантера, тому що Кроль запропонував подавати тетраклорид у реактор поступово, та у якості відновника використовувати магній [11].

Процес Кроля ґрунтується на відновленні тетраклориду титану розплавленим магнієм в герметичній реторті (з нержавіючої сталі), заповненій аргоном (або гелієм) і нагрітою до температури 800...900 °С. Надлишок магнію складає 35...40 %, він необхідний для максимально повного відновлення тетраклориду титану. Хоча велика частина хлориду магнію (частково з магнієм) зливається під час процесу, на момент завершення відновлення губка містить в своїх порах залишковий магній і його хлорид. Щоб витягнути магній і хлорид магнію з пор губки, проводять вакуумну сепарацію (або вилуговування). При такій технології частина губки забруднюється під час контакту із стінками реактору.

На перших етапах розвитку магнієтермічного виробництва титану для очищення титанової губки від хлориду магнію і магнію застосовували гідрометалургійний спосіб, який полягає в обробці реакційної маси розведеною (одновідсотковою) хлороводневою кислотою на холоді для отримання основної кількості магнію і його хлориду. Залишкова кількість, після мокрого подрібнення губки в кульовому млині, вилуговується десятивідсотковою хлороводневою кислотою при 45 °С. Готовий титановий порошок містить (0,1...0,3) % водню та 1 % кисню.

Також розроблено спосіб вилуговування магнієтермічної реакційної маси в насичених розчинах хлориду магнію. Цей метод дозволяє регламентувати швидкість процесу розчинення хлористих солей зміною їх концентрації в розчині.

Реалізація цього способу можлива двома технологічними варіантами процесу вилуговування:

– в заздалегідь приготовлений насичений розчин хлориду магнію одночасно вводяться реакційна маса і хлороводневий водний розчин у такому співвідношенні, щоб рідка фаза, що утворюється в результаті вилуговування, також представляла собою насичений або близький до насиченого розчин хлориду магнію. При цьому швидкість введення речовин регламентується забезпеченням ізотермічності процесу вилуговування;

– в заздалегідь приготовлений насичений розчин хлориду магнію одночасно або великими порціями вводиться реакційна маса, а потім проводиться регламентоване введення хлороводневого водного розчину.

Проведені дослідження показали практичну можливість реалізації обох варіантів очищення реакційної маси. Однак, гідрометалургійні способи мають ряд недоліків:

- при вилуговуванні реакційної маси втрачається метал-відновлювач;
- у разі переробки магнієтермічної реакційної маси хлорид магнію при вилуговуванні частково гідролізується і залишки гідратів, які не можуть бути повністю видалені з титанової губки при вилуговуванні при подальшій плавці, взаємодіють з титаном, забруднюючи його киснем, воднем і ін.

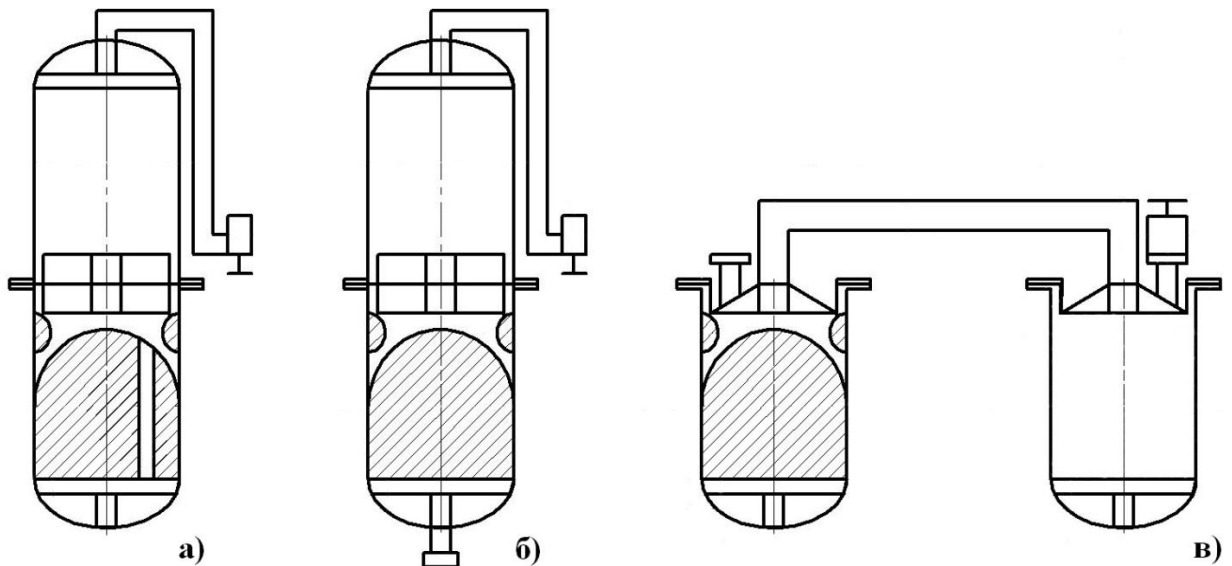
Для поліпшення якості титану був розроблений спосіб вакуумного відгону (сепарації) магнію і магнію хлориду з реакційної маси, який в даний час став домінуючим [13-16].

Вакуумна сепарація заснована на різниці пружності пари титану, магнію і магнію хлориду. Так, температура кипіння при атмосферному тиску у титану магнію і магнію хлориду відповідно 3260, 1107, 1417 °С. Однак, максимальна температура на стінці реторти не повинна перевищувати 1085 °С. При цій температурі залізо помітно взаємодіє з титаном з утворенням легкоплавкого з'єднання – евтектики. Тому для більш повного видалення магнію і магнію хлориду, для зниження температури процесу, сублимацію ведуть під глибоким вакуумом.

Переділ вакуумної сепарації пов'язаний з переділом відновлення і може мати різне апаратурно-технологічне оформлення. При так званому роздільному способі магнієтермічного отримання титанової губки процес відновлення ведуть в окремому апараті і окремій печі. Після закінчення процесу апарат відновлення охолоджують, передають на інший переділ, розкривають, очищають, переобладнують на апарат вакуумної сепарації і встановлюють в іншу електротермічну піч для проведення високотемпературної вакуумної сепарації. При такому роздільному способі

апарат відновлення з печами розміщують в одному приміщенні чи корпусі, а апарати сепарації з печами – в іншому. Окремий процес найменш економічний і практично не використовується.

При сполученому способі отримання титанової губки апарати відновлення і сепарації зібрані в один агрегат, і процеси відновлення і сепарації можна проводити в одній печі або в різних печах, але в одному корпусі (рис. 1.1 поз. в). Сполучений процес був розроблений в СРСР, і в різні роки був випробуваний на Запорізькому та на Усть-Каменогорському титано-магнієвих комбінатах. На той період він не показав помітних переваг перед напівсполученим процесом і не знайшов промислового застосування. Сполучений процес має ряд переваг: зниження енерговитрат, трудовитрат, підвищення якості титану. Крім того сполучений процес дає додаткові переваги, що підвищують ефективність його використання: значне зниження маси і висоти апарату сепарації, що транспортується. Це дозволяє при існуючих висотах будівель і мостових кранів експлуатувати апарати великої циклової продуктивності. Поряд з рядом переваг, сполучений процес має ряд істотних недоліків, пов'язаних з більш складними конструкціями апаратів і печей, не досить ефективним використанням обладнання, приладів контролю і управління, вакуумних насосів і вентиляторів. При використанні апаратів з бічним конденсатором знижується коефіцієнт використання виробничих площ. За існуючої конструкції сполучених апаратів з верхнім конденсатором гарячий демонтаж апаратів сепарації неможливий.



а) – роздільний з верхнім конденсатором; б) – напівсполучений з верхнім конденсатором; в) – сполучений з бічним конденсатором

Рисунок 1.1 – Конструкції апаратів вакуумної сепарації

В СНД, в основному, застосовується напівсполучений спосіб отримання титанової губки (рис. 1.1 поз. б). Відмінність від роздільного полягає в тому, що після процесу відновлення апарат не охолоджують і не розбирають, а в гарячому стані в кришці монтують легкоплавку магнієву заглушку. На апарат з магнієвою заглушкою зверху монтують оборотну реторту-конденсатор і в зібраному вигляді апарат сепарації встановлюють в піч сепарації в іншому корпусі. При напівсполученому способі витрата електроенергії нижче, а якість титанової губки краще, ніж при роздільному.

При роздільному і напівсполученому способах переділи відновлення і сепарації розміщуються в різних корпусах, а між ними організовується переділ підготовки апаратів відновлення і сепарації (монтажна ділянка). Це викликано однотипністю устаткування і технології.

В процесі вакуумної сепарації хлорид магнію і магній випаровуються і осідають в конденсаторі. Конденсат випаровується і частина самозаймається в контакті з повітрям при демонтажі апарату сепарації. Швидкість зволоження і вірогідність спалаху зростають зі збільшенням питомої поверхні і вмісту дисперсного магнію. Оскільки конденсат є оборотним,

кисень, що міститься в продуктах зволоження і горіння, потрапляє в титанову губку, погіршуючи її якість. Тому на монтажній ділянці застосовується аргон – інертний газ, який витісняє повітря з реторти-конденсатора при монтажі апарату відновлення.

Одним з основних факторів, що визначають умови конденсації і структури конденсату, є тепловий режим конденсатора, обумовлений швидкістю відгону магнію і хлориду магнію з титанової губки, конструктивними особливостями, габаритами апарату сепарації і режимом охолодження поверхні конденсатора. В даний час застосовується водне і повітряне охолодження, інтенсивність якого, в основному, задається на початку сепарації і не змінюється в ході процесу, це призводить до утворення рихлого конденсату в апаратах великої циклової продуктивності та характеризується підвищеним тепловим навантаженням на конденсатор.

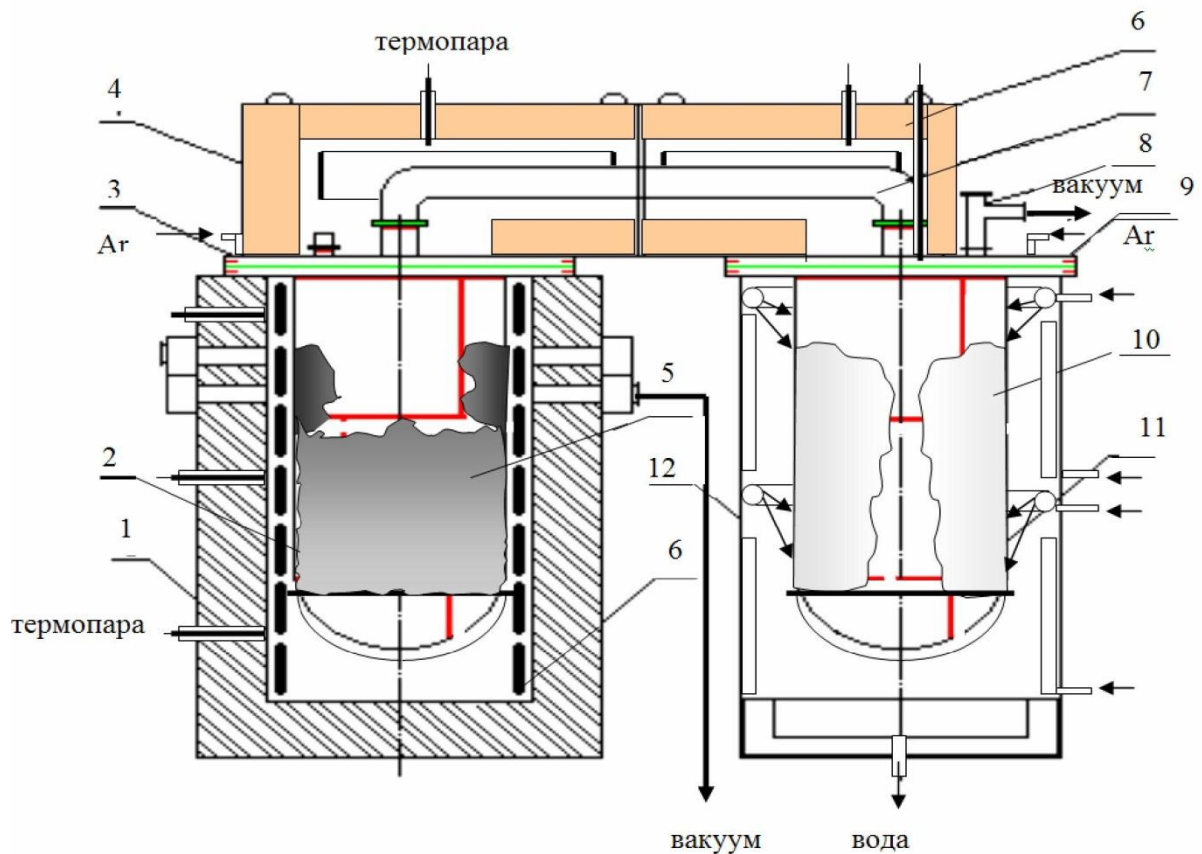
Найбільш щільний конденсат утворюється при охолодженні конденсатора водою протягом 10...15 год в момент встановлення апарату в піч. Однак, встановлений режим виявився неприйнятним для даної конструкції апарату, оскільки створювалася небезпека проплавлення гумової прокладки між фланцем апарату і патрубком, через який здійснюється відкачка речовин. Магній і хлорид магнію конденсується в зоні поділу нижньої реторти і конденсатора, у тому числі і на екрані, де починається переважне осадження конденсату, коли екран не встигає прогрітися до початку періоду бурхливої сублімації.

Також існує конструкція апарату з нижнім розташуванням конденсатора. Принципово ця конструкція аналогічна апарату сепарації з верхнім розташуванням конденсатора. Проте, в цьому апараті застосовується ковпакова знімна піч. Апарат встановлюється на спеціальний стенд. Враховуючи специфіку процесу, нижню частину збірки для конденсатора роблять нероз'ємною у вигляді усіченого конуса, а верхню частину конденсатора – роз'ємною. На поверхню екрана встановлюють спеціальну кільцеву підставку, яка перешкоджає опусканню блока реакційної маси в

процесі сепарації. Між стінками екрану і реторти при монтажі апарату засипають шар хлориду магнію, який створює гідравлічний затвор, і перешкоджає проникненню розплавленого магнію. Такі реторти не застосовуються на заводах із-за складного апаратурного оформлення та складності робіт, що проводяться.

Проводилися дослідження по конструкції апаратів сепарації з поруч стоячим конденсатором (рис. 1.2). Такий апарат складається з реактора з заглибленою кришкою, встановленого в електропіч, конденсатора, який поміщений у поруч стоячий з піччю холодильник, сполучені між собою обігрівачим паропроводом і вакуумпроводом. Холодильник встановлений у візку з можливістю переміщення в горизонтальному напрямку для компенсації температурного розширення матеріалу трубопровода. Недоліком установки є складність і громіздкість конструкцій, що забезпечують пересування конденсатора в горизонтальній і вертикальній площинах при стикуванні патрубків паропроводу. Наявність великої кількості деталей вимагає значного часу на підготовку пристрою і монтаж, на їх ремонт, підвищує ймовірність їх поломки під час експлуатації, що знижує продуктивність пристрою з-за непродуктивних простоїв.





1 – електрод; 2 – реторта-реактор; 3 – кришка реторти-реактору; 4 – електрод колпакова реактору; 5 – блок реакційної маси; 6 – електрод колпакова; 7 – паропровід; 8 – патрубок для вакуумування; 9 – кришка реторти-конденсатору; 10 – блок конденсату; 11 – реторта-конденсатор; 12 – холодильник

Рисунок 1.2 – Установа апарату вакуумної сепарації губчастого титану з поруч стоящим конденсатором

Аналогічні апарати на АТ «УКТМК» були випробувані, а на ДП «ЗТМК» зараз використовуються. Основними недоліками є заростання внутрішнього перетину зливного стояка, заростання паропроводу на виході в конденсатор, опалювальний паропровід та колпакова піч, які споживають дуже багато електроенергії.

Якщо розглядати конструкцію здійснення компенсації розширення матеріалів паропроводу за рахунок переміщення холодильника на візку, то

конструкція візка настільки металоємка, що вона не дозволить здійснити переміщення щодо осі паропроводу, що ускладнює стиковку фланців патрубків при монтажі установки, тим самим підвищує трудомісткість обслуговування. Ведуть до зниження продуктивності процесу, як наслідок, непродуктивні простої при зборці пристрою, при проведенні процесу сепарації і при його розбиранні після процесу.

Завдяки дослідженням, проведеним в області вакуумтермічного очищення титанової губки, встановлено, що пристрій, що складається з реторт, одна з яких є термостатованим конденсатором, створює сприятливі умови для досягнення необхідного температурного градієнта між номерами випаровування та конденсації. Пари магнію і магнію хлориду, потрапляючи в термостатований конденсатор різко не втрачають свою температуру. Конструкція вертикального обігріваного паропроводу, в порівнянні з горизонтальним по прототипу, забезпечує максимально вільний доступ парогазового потоку до поверхні конденсації за рахунок скорочення довжини шляху з парами магнію і магнію хлориду. Використання пристрою дозволяє підвищити продуктивність, додатково знизити витрати електроенергії за рахунок скорочення тривалості високотемпературної витримки.

З метою підвищення продуктивності апаратів, застосовуваних у виробництві губчастого титану проводили дослідження з використанням індукційного нагріву.

Це пояснюється тим, що в цьому випадку значна частина енергії виділяється в безпосередньо нагріваному тілі. Зміна виду нагріву буде полягати в тому, що замість резисторного нагрівача в печі буде встановлене джерело електромагнітної енергії – індуктор.

При використанні резисторно-індуктивного нагрівача істотна частина енергії повинна виділятися безпосередньо в блоці реакційної маси[16]. Частково буде нагріватися сталеві стінки реактора, в якому знаходиться реакційна маса, за рахунок радіаційного випромінювання нагрівача. Виділення теплової енергії відбувається безпосередньо в блоці реакційної

маси, тобто джерело теплової енергії переміщується всередині блоку, що сприяє збільшенню теплового коефіцієнта корисної дії процесу сепарації. Поліпшення якості титанової губки досягається дією динамічних сил в блоці реакційної маси. Індуктор розташовується в просторі між ретортою і внутрішньою стінкою печі. Індуктор виконується трьох-чотирьохсекційним, перемиканням яких можна регулювати розмір електромагнітного поля і тепловий режим печі. Секції бувають підключені паралельно, послідовно або змішано, що дає змогу отримати широкий діапазон регулювання температури.

## 2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ

### 2.1 Процес відновлення тетрахлориду титану

Вибрана для дипломного проекту технологічна схема циклічна (рис. 2.1). Передбачає використання конденсатного магнію в процесі відновлення. Тому базовим для процесу відновлення є апарат конденсації після демонтажу апарату сепарації. Якщо по якійсь причині немає конденсату або він використовується повторно монтується порожній апарат [22].

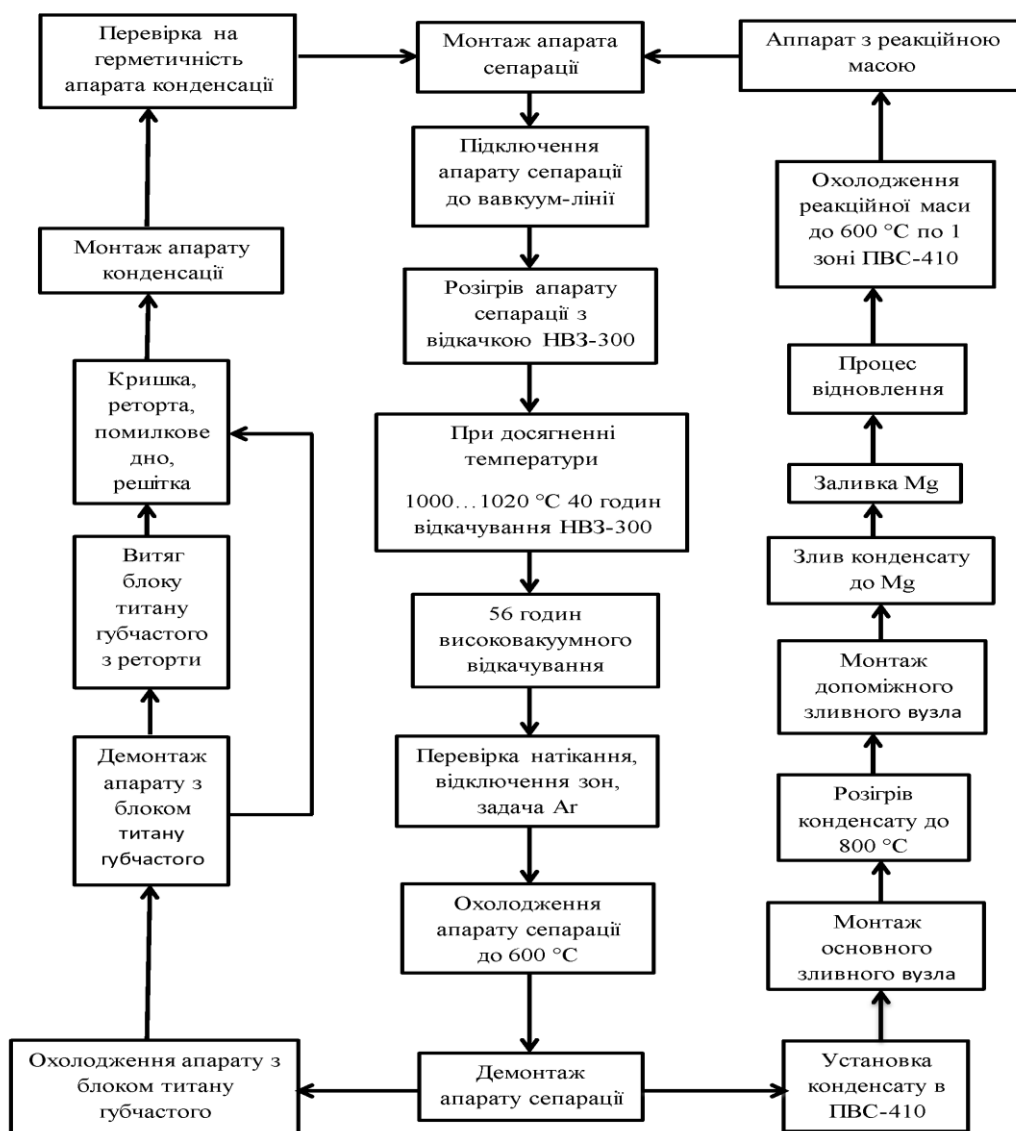


Рисунок 2.1 – Блок-схема процесу отримання титану губчастого

Монтаж апарату відновлення (порожнього):

– встановити порожню просушену реторту електромостовим краном в стенд монтажу;

– за допомогою електромостового крану встановити в реторту помилкове днище в зборі з риштічкою так, щоб вирізи в його тілі збігалися з направляючими ребрами на реторті та закріпити помилкове днище клином. Очистити паз фланця реторти спеціальним скребком і продути його стислим повітрям;

– укласти в паз реторти прокладку з вакуумної трубки (10x10) мм так, щоб в місці її склеювання кінці знаходилися один над іншим. Встановити електромостовим краном підготовлену кришку на фланець реторти, з'єднати фланці реторти і кришки при допомозі болтом М-24.

Монтаж основного реконструйованого зливного вузла:

– встановити 3 прокладки з листового азбесту 10 мм на фланець зливного патрубка реторти;

– встановити на фланець зливного патрубка підготовлене сухе зливне коліно, так, щоб вісь його горизонтальної частини проходила у вертикальній площині, умовно проведеної через осьові лінії горловини кришки і зливного патрубка. На бобишку встановити захисний стакан і за допомогою струбцини притиснути зливне коліно до фланця патрубка кришки;

– встановити на торець зливного коліна замочний пристрій і ущільнити його за допомогою гумової прокладки.

Монтаж дублюючого зливного пристрою:

– підмотати три витки азбошнура діаметром 10 мм під обичайку зливного стояка. Встановити за допомогою електромостового крану підготовлений стояк в реторту через зливний патрубок кришки так, щоб зріз нижньої його частини був направлений до центру реторти, а не до її стінки;

– намотати азбошнур діаметром 10 мм три витки над обичайкою довкола патрубка один над іншим встановити 3...4 прокладки з листового азбесту 10 мм на фланець зливного патрубка кришки (одну в паз і 2...3

зверху). Встановити на фланець зливного патрубку підготовлене сухе зливне коліно, так, щоб вісь його горизонтальної частини проходила у вертикальній площині, умовно проведеної через осьові лінії горловини кришки і зливного патрубку;

– на бобишку встановити захисний стакан і за допомогою струбцини притиснути зливне коліно до фланця патрубку кришки. Встановити на торець зливного коліна замочний пристрій і ущільнити його за допомогою гумової прокладки;

– укласти на фланець горловини прокладку з вакуумної трубки діаметром (8x8) мм, встановити заглушку і зафіксувати її за допомогою струбцини.

Монтаж апарату відновлення з конденсатом:

– перевірений на герметичність апарат встановлюють в заздалегідь підготовлену піч ПВС-410. Апарат під'єднують до системи водяного охолодження фланців, системи подачі аргону, заземлюють, термощупи притискають до стінки реторти, стравлюємо надлишковий тиск аргону з апарату через аргоний штуцер;

– зняти заглушку з основного зливного патрубку. Встановити 3 прокладки з листового азбесту 10 мм на фланець зливного патрубку реторти;

– встановити на фланець зливного патрубку підготовлене сухе зливне коліно так, щоб вісь його горизонтальної частини проходила у вертикальній площині, умовно проведеної через осьові лінії горловини кришки і зливного патрубку. На бобишку встановити захисний стакан і за допомогою струбцини притиснути зливне коліно до фланця патрубку кришки;

– встановити на торець зливного коліна замочний пристрій і ущільнити його за допомогою гумової прокладки. Змонтований апарат відновлення перевірити на герметичність, для чого в апарат задати аргон через штуцер на кришці до надлишкового тиску. Після чого включають нагрівачі зон печі ПВС-410 апарат з конденсатом розігрівають до температури 800 °С.

Злив конденсату (рис. 2.2). З апарату з розплавленим конденсатом зтравлюється надлишковий тиск аргону. Злив конденсату виробляється через основний вдосконалений зливний пристрій. У апарат задають аргон до надлишкового тиску не більше 67,7 кПа (0,69 кгс/см<sup>2</sup>) і виробляють злив конденсатного діхлориду магнію в заздалегідь підготовлений ківш. Після зливу солі для визначення маси конденсатного магнію в апараті відновлення через центральний патрубок кришки за допомогою сухої прогрітої лінійки виробляють вимір рівня конденсатного магнію.

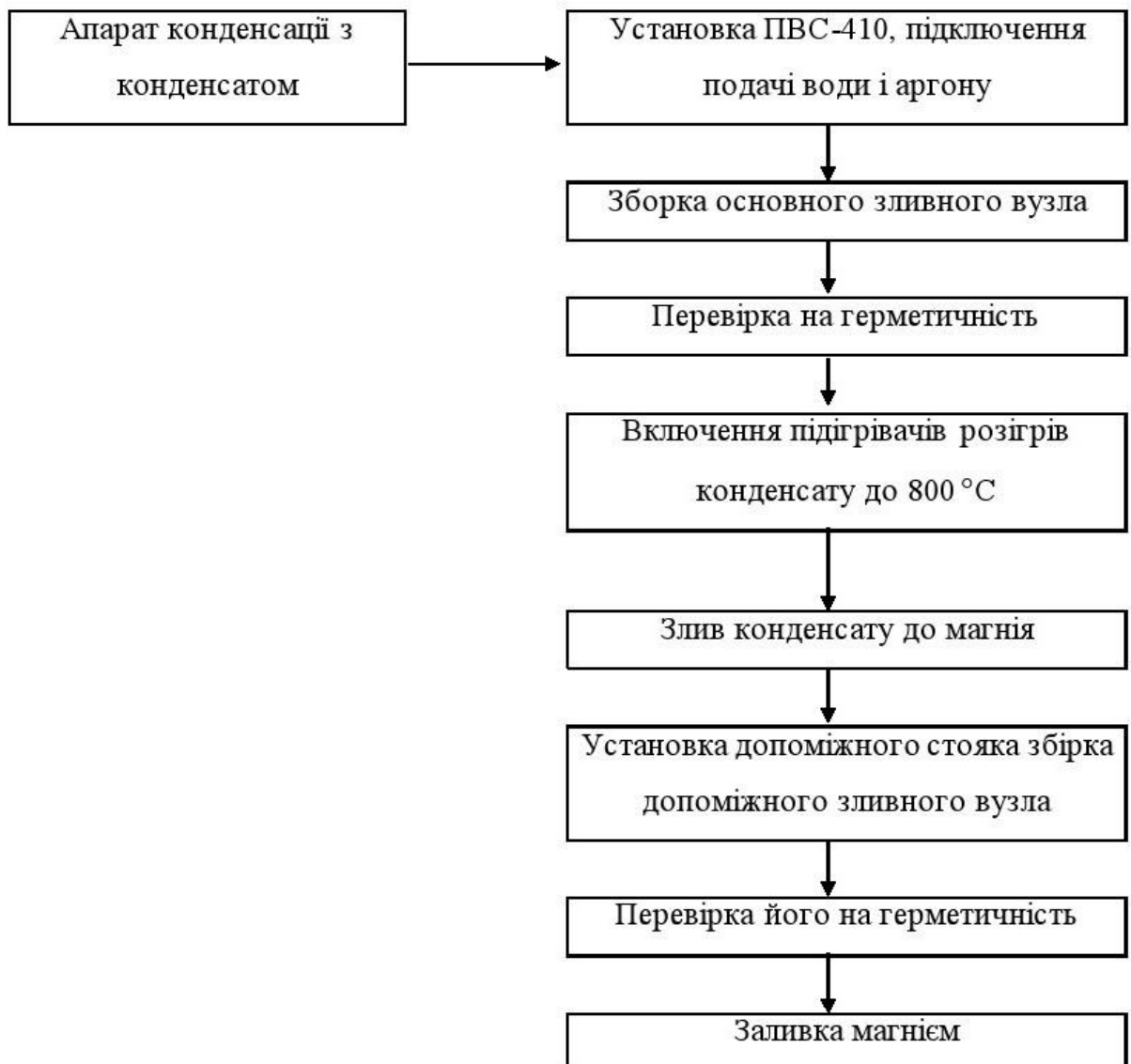


Рисунок 2.2 – Блок-схема зливу конденсату

Заливка магнію (рис. 2.3). Магній купується в чушках завантажується в піч переплавки магнію. З печі магній набирається у вакуум ківш. Для заливки магнію вакуум-ківш із заданою масою магнію транспортують до апарату мостовим краном. З розігрітого до 800 °С (1073 К) апарату стравлюють надлишковий тиск аргону, з центрального патрубка кришки знімають заглушку. До ніпеля вакуум-ковша приєднують заливальну трубу.

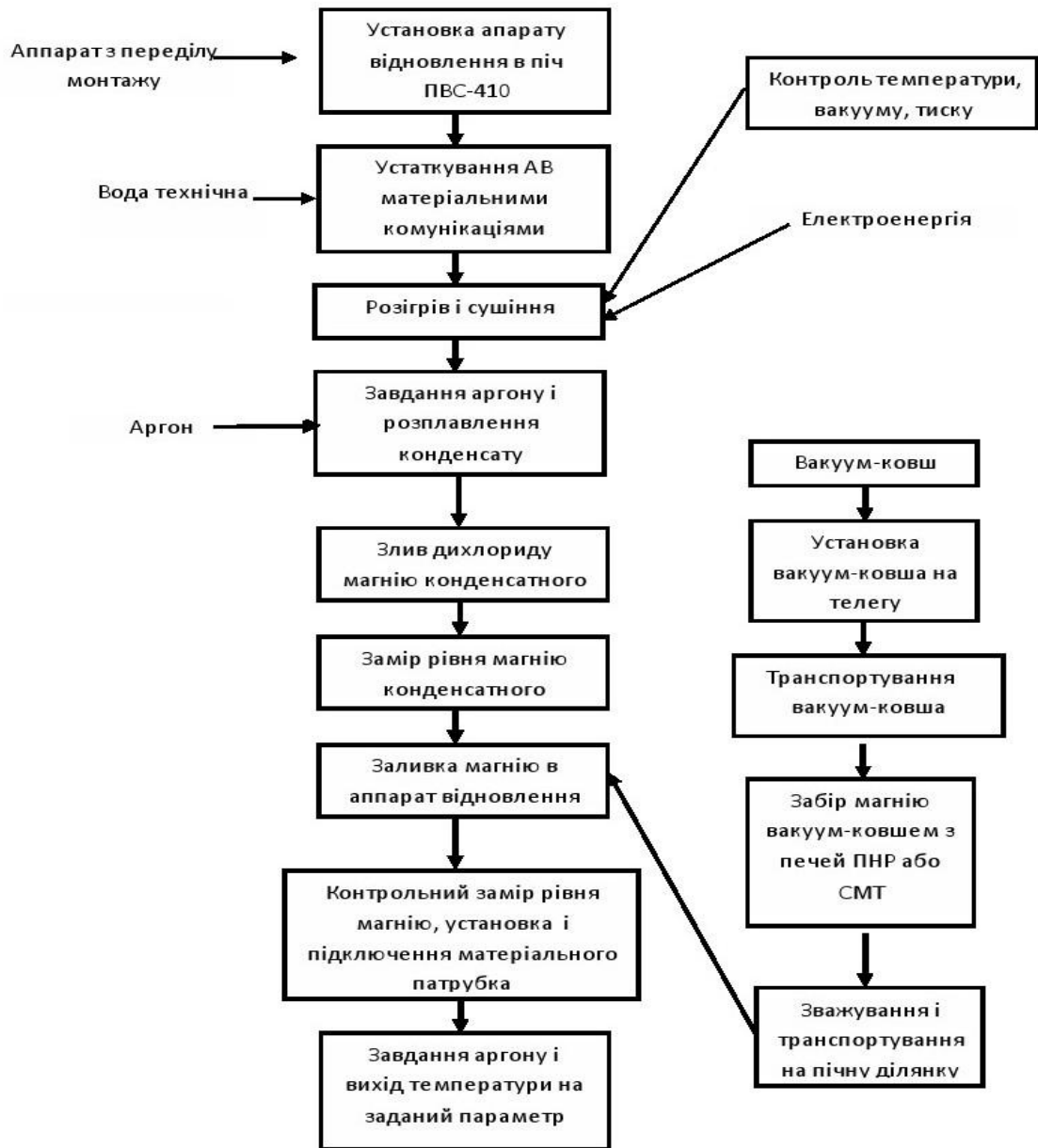


Рисунок 2.3 – Блок-схема розігріву апарату відновлення, заливки магнієм



У вакуум-ківш з магнієм задають аргон до надлишкового тиску 19,6...49,0 кПа (0,2...0,5 кгс/см<sup>2</sup>), а в апарат – аргон на потоку і роблять злив магнію з вакуум-ковша в апарат (рис. 2.4). Закінчення зливу магнію визначають по продувці аргону з вакуум-ковша.

Після зливу магнію вакуум-ківш із заливальною трубою піднімають за допомогою мостового крану до виходу заливальної труби з центрального патрубка кришки апарату. Центральний патрубок герметизують заглушкою на період транспортування чергового ковша з магнієм. Після заливки заданої кількості магнію визначають загальне завантаження магнію в апарат відновлення виміром рівня магнію за допомогою сухої прогрітої лінійки. Загальна маса магнію, що заливається в апарат, складає 7300 кг. Маса магнію, що заливається в апарат з оборотним конденсатом, складає 4000 кг. Після заливки магнію встановлюють матеріальний патрубок на центральний патрубок кришки. Апарат під'єднують до системи подачі тетрахлориду титану, задають аргон до надлишкового тиску 4,9...24,5 кПа (0,05...0,25 кгс/см<sup>2</sup>) і розігрівають до 800...850 °С (1073...1123 К). Регулювання температури і тиску при розігріванні здійснюється електронікою.

Процес відновлення. Процес протікає при температурі 750...880 °С (1023...1153 К). Надлишкове тепло, що виділяється в процесі відновлення, відводиться із зони реакції примусово за допомогою обдування дут'євим вентилятором. В результаті процесу відновлення в апараті накопичується реакційна маса, що складається з губчастого титану, магнію і діхлориду магнію.

Процес відновлення починають досягнувши заданої температури по зонах печі 800...850 °С (1073...1123 К) подачею тетрахлориду титану в апарат за заданою програмою. Після пропуску 200 кг припиняють подачу тетрахлориду титану, роблять витримку протягом 0,5 години при температурі 800...850 °С (1073...1123 К), потім відновлюють подачу тетрахлориду титану до пропуску заданої кількості тетрахлориду титану за програмою (табл. 2.1), здійснюють витримку протягом 0,5 години при температурі 800...850 °С

(1073...1123 K), потім роблять перший злив діхлориду магнію до появи слідів магнію.

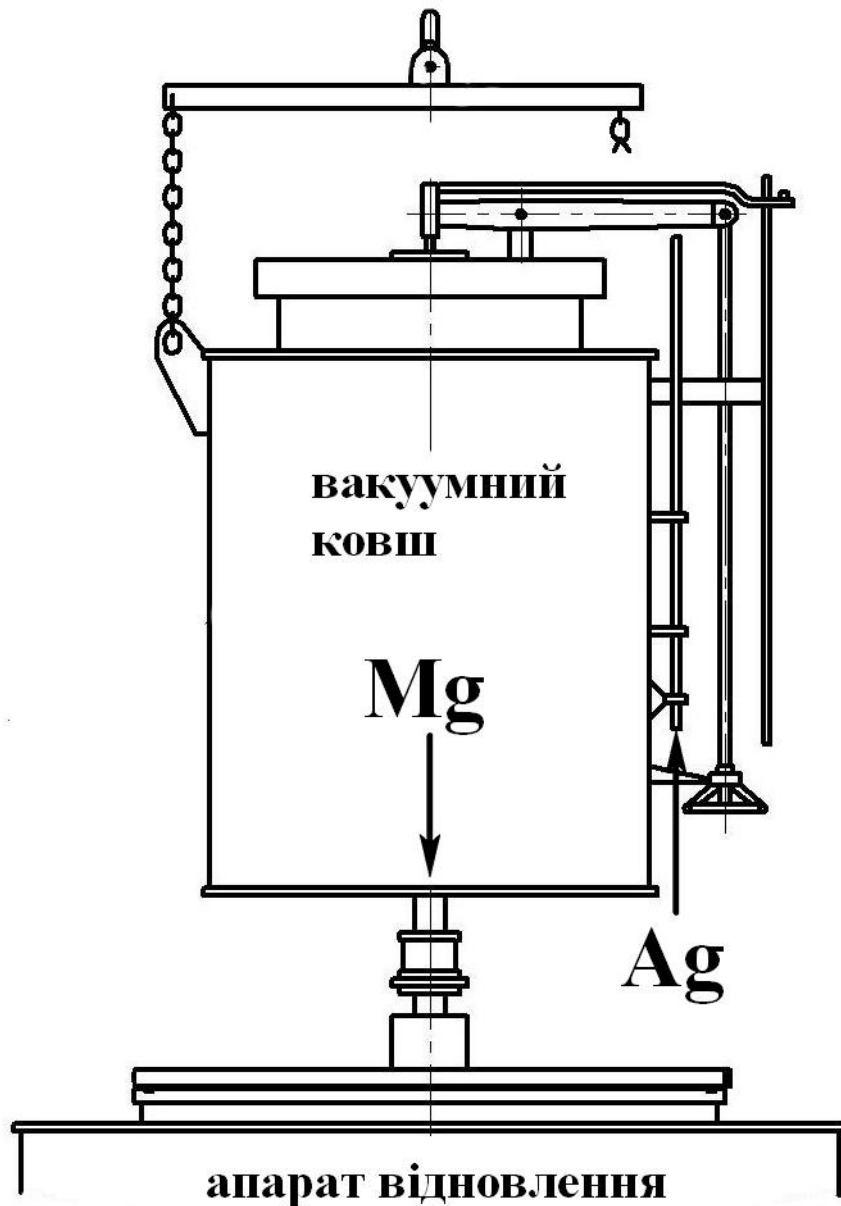


Рисунок 2.4 – Заливка магнію в апарат відновлення

Свідченням нормального ходу процесу відновлення є стабільний тиск в апараті в межах 4,9...24,5 кПа (0,05...0,25 кгс/см<sup>2</sup>). Режим тиску регулюється автоматично. Регулювання температури здійснюється автоматично включенням-відключенням відповідних зон печі ПВС-410, а в зоні реакції включенням-відключенням вентилятора, що нагнітає охолоджуюче повітря в

піч. Діхлорид магнію, що утворюється під час процесу відновлення, періодично зливають в задалегідь підготовлений ківш.

Таблиця 2.1 – Програма ведення процесу відновлення на ПВС-410 при заливці магнію 7300 кг

№ злива	Швидкість подачі $TiCl_4$ кг/час	Пропущено $TiCl_4$ , кг		Зливо $MgCl_2$ , кг		Тривалість подачі, години-хвилини	ПРИМІТКА
		За злив	Всього	За злив	Всього		
1.	200	500	500	500	600	3-00	1. Після пропуску 200кг виробити витримку 20 хв. 2. Температурний режим: 1 зона – 790...820°C; 2 зона – відкл.; 3 зона – 840...850°C; 4 зона – 850...860°C 3. Режим роботи вентилятора: включення – 845°C; виключення – 840°C. 4. Витримка перед останнім зливом 30хв., при температурі 880...900°C по всіх зонах. 5. Час зливу – 5 хв.
2.	250	500	1000	500	1000	2-00	
3.	250	600	1600	600	1600	1-53	
4.	320	700	2300	700	2300	2-22	
5.	320	800	3100	800	3100	2-30	
6.	320	900	4000	900	4000	2-50	
7.	320	1100	5100	1000	5000	3-26	
8.	320	1200	6300	1100	6100	3-45	
9.	320	1200	7500	1100	7200	3-45	
10.	320	1200	8700	1100	8300	3-45	
11.	320	1200	9900	1100	9200	3-45	
12.	320	1100	11000	1000	10200	3-26	
13.	300	1100	12100	1100	11300	3-40	
14.	300	1100	13100	1100	12400	3-40	
15.	250	1000	14200	900	13300	4-00	
16.	250	1000	15200	900	14200	4-00	
17.	220	900	16100	800	15000	4-05	
18.	200	900	17000	2000	17000	5-00	
ВСЬОГО:		–	17000	–	17000	60-50	

Зливи проводять після пропуску заданої кількості тетрахлориду титану за програмою. Тетрахлорид титану до апарату відновлення поступає по витратній лінії із замочною і регулюючою арматурою. Для витрати тетрахлориду титану використовують дозатор агресивних рідин типа ДЗЖ, сполучений з вторинним приладом на щиті управління. Подачу тетрахлориду титану починають досягнувши температури стінки апарату на рівні реакційної зони 800...850 °С (1073...1123 К) і продовжують при температурі по висоті апарату 780...880 °С (1053...1153 К). Швидкість подачі тетрахлориду титану підтримують в межах 200...400 кг/год за програмою.

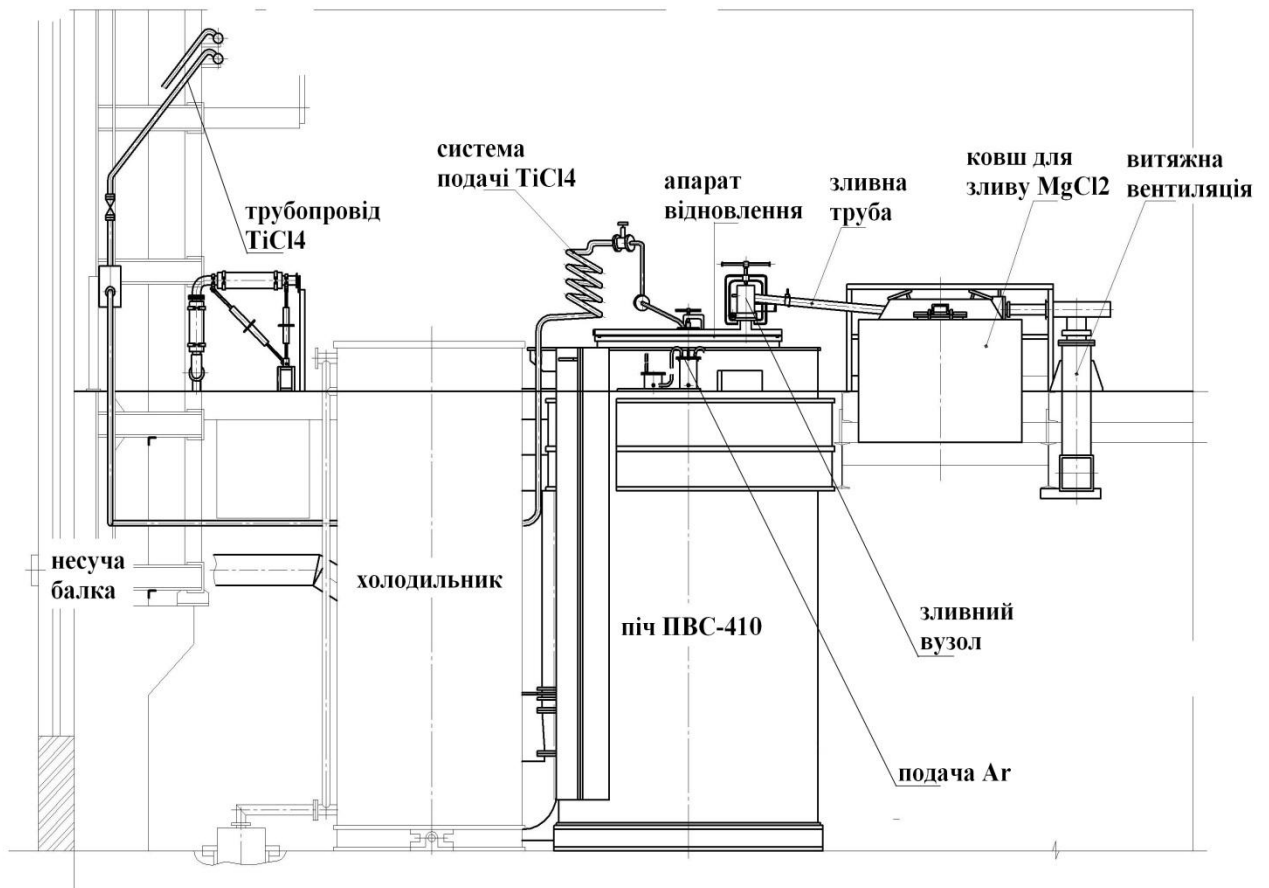


Рисунок 2.5 – Злив хлористого магнію з апарату відновлення

При використанні реконструйованого зливного пристрою сливи хлористого магнію з апарату відновлення здійснюють створенням надлишкового тиску аргону в апараті при відключеній подачі тетрахлориду

титану в апарат. З метою запобігання освіті при здійсненні процесу відновлення в зливній трубі магнієвих або хлоридних пробок створюють в зливній трубі в проміжках між сливами тиск по величині рівний тиску в апараті відновлення при подачі тетрахлориду титану. Для цього після установки змонтованого апарату в електропіч один з штуцерів Г на кришці апарату приєднують до ліній контролю тиску, завдання і стравлювання аргону, а другий штуцер Г за допомогою шланга з вакуумної трубки – до штуцера В на вертикальній трубі відведення для зливу хлористого магнію. При цьому газовий об'єм в зливній трубі сполучається з газовим об'ємом апарату і утворюється т.з. «дихальна» система.

У процесі відновлення, при подачі в апарат тетрахлориду титану, «дихальна» система має бути відкритою, а при подачі аргону в апарат для здійснення зливу хлористого магнію – закритою. Для забезпечення працездатності «дихальної» системи здійснюється періодичний контроль прохідності штуцерів Г і В разі їх забивання перегонами вони прочищаються. Для здійснення зливу діхлориду магнію ківш за допомогою мостового крану встановлюють в приямок біля печі ПВС-410. Апарат відключають від подачі тетрахлориду титану, відключають нагрівачі печі ПВС-410. З апарату стравлюють надлишковий тиск аргону, зливне коліно апарату сполучають з ковшом за допомогою зливної труби-жолоби. У апарат задають аргон до надлишкового тиску не більше 67,7 кПа (0,69 кгс/см<sup>2</sup>) і роблять злив діхлориду магнію в ківш.

При забиванні зливної труби і неможливості здійснення зливу хлористого магнію з апарату відновлення за допомогою реконструйованого зливного пристрою скидається надлишковий тиск аргону з апарату, демонтується відведення для зливу хлористого магнію, встановлюється заглушка на зливному патрубку, перекривається за допомогою струбцини «дихальна» система між зливною трубою і апаратом, здійснюється перехід на сливи за допомогою резервного зливного пристрою. При неможливості проведення зливу діхлориду магнію з апарату з допомогою дублюючого

зливного пристрій стравлюють надлишковий тиск, в апарат задають аргон на «протоку». Зливний стояк прочищають штирем, після цього роблять злив діхлориду магнію завданням в апарат аргону до надлишкового тиску не більше 67,7 кПа (0,69 кгс/см<sup>2</sup>). У випадку якщо прочищення зливного стояка виконати неможливо, виробляють заміну зливного стояка. Контроль зливної маси діхлориду магнію з апарату відновлення здійснюють за допомогою електронних вагів кранів зважуванням ковша з діхлоридом магнію, що злило.

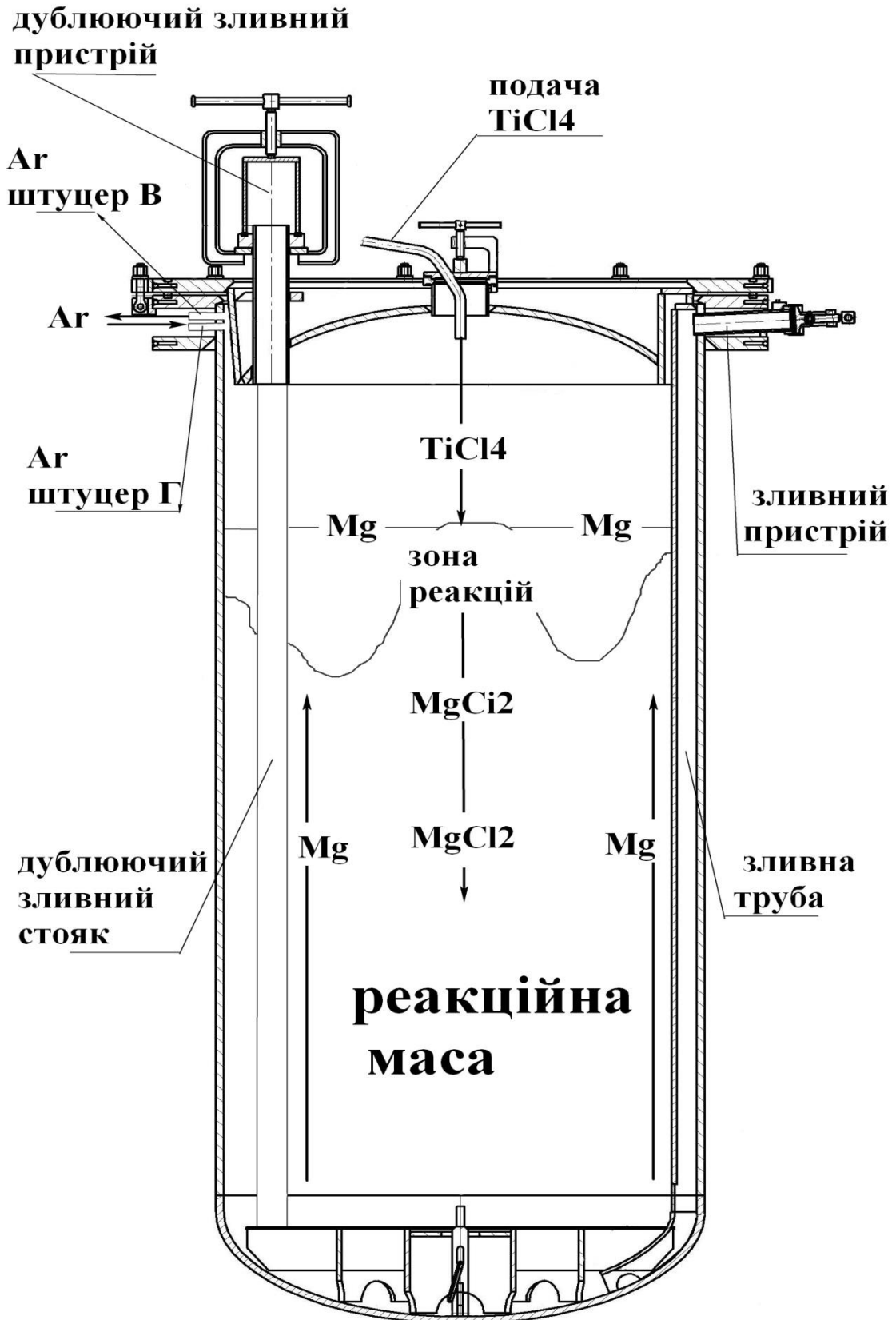


Рисунок 2.6 – Апарат відновлення

Після зливу з апарату заданої за програмою (табл. 2.1) кількості діхлориду магнію з нього стравлюють надлишковий тиск аргону, знімають зливну трубу-жолоб, на зливне коліно встановлюють замок, потім включають нагрівачі печі ПВС-410 і відновлюють подачу тетрахлориду титану в апарат. Ківш з розплавом хлориду магнію піднімають мостовим краном з приямка, і перевозять до прогрітої виливниці і зливають. Після чого виливниця герметизується і задаються надлишковий тиск аргону. Ізложницю з хлоридом магнію відправляють на завод-виробник магнію.

Після пропуску заданої за програмою кількості тетрахлориду титану або при різкому підвищенні частоти стравлювання тиску з апарату подачу тетрахлориду титану припиняють. Роблять витримку апарату в печі ПВС-410 при температурі 900...920 °С протягом 0,5...1,0 год, після чого роблять злив діхлориду магнію з апарату в ківш до появи в зливаній солі магнію або до продувки аргону. Після закінчення витримки відключають нагрівачі печі ПВС-410, на апараті відновлення демонтують зливне коліно, за допомогою мостового крану витягують зливний стояк, на зливний патрубок кришки апарату встановлюють через гумову прокладку заглушку. Апарат від'єднують від системи подачі тетрахлориду титану, демонтують матеріальний патрубок і встановлюють заглушку на центральний патрубок кришки, охолоджують до температури 600 °С по першій і другій зонах печі ПВС-410 під надлишковим тиском аргону 4,9...24,5 кПа (0,05...0,25 кгс/см<sup>2</sup>). Тиск аргону підтримується автоматично. Реконструйований зливний пристрій дозволяє повніший злив хлориду магнію. Це дає додатковий об'єм, який може використовуватися при перепропуску тетрахлориду титану. Так як реконструйований зливний патрубок знаходиться нижче чим звичайний, він дозволяє більше злити розплаву при кінцевому зливі. Це дозволяє зменшити час сепарації.



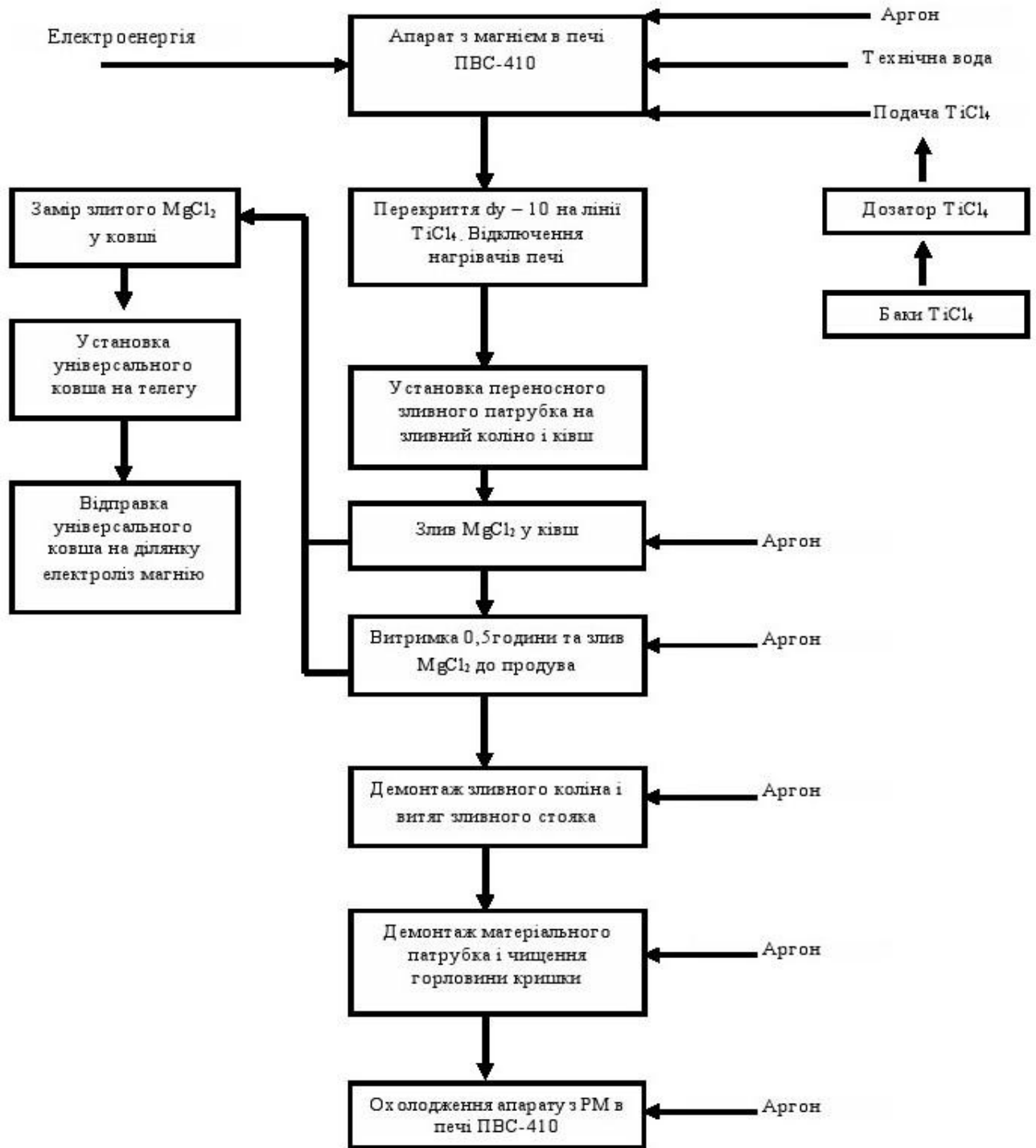


Рисунок 2.7 – Блок-схема процесу відновлення

## 2.2 Матеріальний баланс процесу відновлення й сепарації

Процес відновлення протікає по такій реакції (2.1):



Процес відновлення протікає в інертному середовищі, тобто в середовищі аргону.

Розрахунок ведемо на 1 т губчастого титану з подальшим перерахуванням на циклову продуктивність апарату. У розрахунку приймається наступний склад:

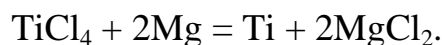
– склад очищеного тетрахлорид титану, %:  $\text{TiCl}_4$  – 99,98;  $\text{FeCl}_3$  – 0,003;  $\text{SiCl}_4$  – 0,005;  $\text{AlCl}_3$  – 0,005;  $\text{VOCl}_3$  – 0,0034; O – 0,0006.

– склад магнію-відновлювача марки, %: Mg – 99,832; O – 0,02; Fe – 0,05; N – 0,02; Ni – 0,05; Cl – 0,008.

– домішки аргону, %: O – 0,005; N – 0,002.

Відновлення йде по реакції (2.1):

$$3960,54 \quad 1014,82 \quad 1000 \quad 3975,36$$



$$189,72 \quad 48,61 \quad 47,9 \quad 190,42$$

На 47,9 кг титану потрібно 189,71 кг тетрахлориду титану. На 1000 кг титану потрібно x кг тетрахлориду титану.  $x = 3960,54$  кг тетрахлориду титану.

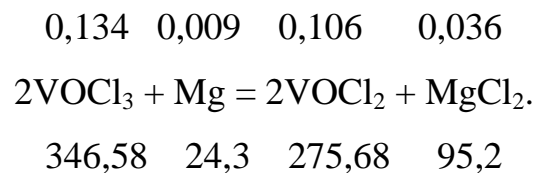
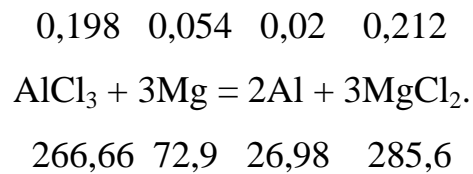
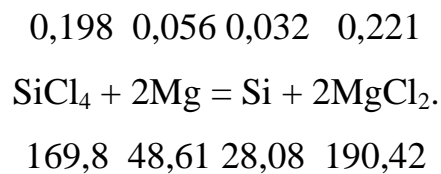
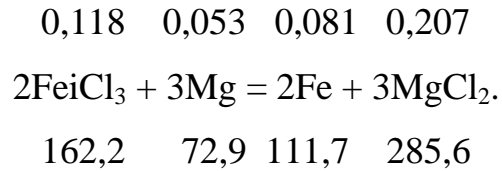
Знаходимо кількість тетрахлориду титану з домішками:

$$3960,54 / 0,99983 = 3961,21 \text{ кг},$$

в тому числі:

$$\text{FeCl}_3: 3961,21 \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 0,118 \text{ кг};$$

$$\begin{aligned} \text{SiCl}_4: 3961,21 \cdot 5 \cdot 10^{-5} &= 0,198 \text{ кг}; \\ \text{AlCl}_3: 3961,21 \cdot 5 \cdot 10^{-5} &= 0,198 \text{ кг}; \\ \text{VOCl}_3: 3961,21 \cdot 3,4 \cdot 10^{-5} &= 0,134 \text{ кг}; \\ \text{O}: 3961,21 \cdot 0,6 \cdot 10^{-5} &= 0,023 \text{ кг}. \end{aligned}$$



Загальна кількість магнію становить:

$$1014,84 + 0,053 + 0,056 + 0,054 + 0,009 = 1015,012 \text{ кг.}$$

Кількість магнію з домішками:

$$1015,72/0,99832 = 1016,72 \text{ кг.}$$

Коефіцієнт використання Mg приймаємо рівним 60 %:

$$1016,72 / 0,6 = 1694,533 \text{ кг.}$$

Надлишок Mg:  $1694,533 - 1016,72 = 677,813 \text{ кг.}$

$$\text{Mg} = 1694,533 \cdot 0,99832 = 1691,686 \text{ кг,}$$

$$\text{Fe} = 1694,533 \cdot 0,0005 = 0,847 \text{ кг,}$$

$$\text{Ni} = 1694,533 \cdot 0,0005 = 0,847 \text{ кг},$$

$$\text{O} = 1694,533 \cdot 0,0002 = 0,338 \text{ кг},$$

$$\text{N} = 1694,533 \cdot 0,0002 = 0,338 \text{ кг},$$

$$\text{Si} = 1694,533 \cdot 0,0002 = 0,338 \text{ кг},$$

$$\text{Cl} = 1694,533 \cdot 0,00008 = 0,135 \text{ кг}.$$

Загальна кількість  $\text{MgCl}_2$ , що утворюється під час відновлення:

$$3975,36 + 0,207 + 0,221 + 0,212 + 0,036 = 3976,036 \text{ кг}.$$

За даними практики титано-магнієвих заводів для отримання однієї тони губки витрачається  $7 \text{ м}^3$  аргону.

Кількість домішок перехідних з аргону у титанову губку [3]:

$$P = \frac{V \cdot a \cdot m}{22,4 \cdot 10^4}; \quad P = \frac{V \cdot a \cdot m}{22,4 \cdot 10^4} \quad (2.2)$$

де  $V$  – витрата  $\text{Ar}$  на 1 т титанової губки;

$a$  – зміст домішок у  $\text{Ar}$ , загальний %;

$m$  – молекулярна маса домішок.

$$P_{N_2} = \frac{7 \cdot 10^3 \cdot 0,008 \cdot 28,014}{22,4 \cdot 10^4} = 0,0017 \quad P_{N_2} = \frac{7 \cdot 10^3 \cdot 0,008 \cdot 28,014}{22,4 \cdot 10^4} = 0,0017 \text{ кг},$$

$$P_{O_2} = \frac{7 \cdot 10^3 \cdot 0,005 \cdot 31,998}{22,4 \cdot 10^4} = 0,005 \quad P_{O_2} = \frac{7 \cdot 10^3 \cdot 0,005 \cdot 31,998}{22,4 \cdot 10^4} = 0,005 \text{ кг}.$$

Титан має здатність активно взаємодіяти в нагрітому стані з багатьма елементами і матеріалами. В процесі магниєтермічного отримання титану утворюється інтерметалеві з'єднання. Основними каналами надходження домішок є  $\text{Mg}$ ,  $\text{TiCl}_4$  і  $\text{Ar}$ . Головною складовою, що забруднює титан залізом, є магній. Залізо легко витягується з магнію першими порціями  $\text{TiCl}_4$  і

концентрується в донній і гарнісажній частинах блоку. Загальна кількість домішок, що переходять в титанову губку:

Таблиця 2.2 – Матеріальний баланс процесу відновлення тетрахлориду титану магнієм

Прихід			Витрата		
Найменування	Кількість		Найменування	Кількість	
	кг	%		кг	%
1	2	3	4	5	6
Тетрахлорид титана, у тому числі:	3961,21	100	Реакційна маса, у тому числі:	1836,854	100
TiCl <sub>4</sub>	3960,54	99,983	Ti	1000	54,44
FeCl <sub>3</sub>	0,118	0,003	N	0,339	0,018
SiCl <sub>4</sub>	0,198	0,005	O	0,366	0,019
AlCl <sub>3</sub>	0,198	0,005	Si	0,370	0,02
VOCl <sub>3</sub>	0,135	0,0034	Cl	0,135	0,007
O	0,023	0,006	Fe	0,928	0,05
Магній-відновлювач, у тому числі:	1694,533	100	Ni	0,847	0,046
Mg	1691,686	99,832	Al	0,02	0,001
Fe	0,847	0,05	Надлишок магнію	677,813	36,9
Ni	0,847	0,05	Хлорид магнію, що залишився	159,041	8,658
O	0,338	0,02	Злив магнію хлориду, у тому числі:	3817,1	100
N	0,338	0,02	MgCl <sub>2</sub>	3816,994	99,997
Si	0,338	0,02	VOCl <sub>2</sub>	0,106	0,003
Cl	0,135	0,008			
Домішки аргону, у тому числі:	0,0067	100			
O	0,0005	74,62			
N	0,0017	25,37			
Нев'язка	1,795	0,03	–	–	–
Разом	5655,749		Разом	5653,954	

Таблиця 2.3 – Матеріальний потік відновлення і сепарації за 1 добу

Поступило		Одержано	
Найменування	Кількість, т/добу	Найменування	Кількість, т/добу
Чотирхлористий титан	108,5	Титан губчастий	27,4
Товарний магній	40,9	Злив хлористого магнію	104,6
Домішки аргону	0,18	Конденсат	17,58
<b>Разом</b>	<b>149,58</b>	<b>Разом</b>	<b>149,58</b>

$$(0,338 + 0,0017) + (0,338 + 0,023 + 0,005) + (0,338 + 0,032) + 0,135 + (0,847 + 0,081) + 0,847 + 0,02 = 3,005 \text{ кг.}$$

Кількість губки разом з домішками:  $1000 + 3,005 = 1003,005$  кг. З практики випливає, що під час процесу відновлення зливається 96 %  $\text{MgCl}_2$ :

$$3976,036 \cdot 0,96 = 3816,994 \text{ кг.}$$

В реакційній масі залишається  $\text{MgCl}_2$ :

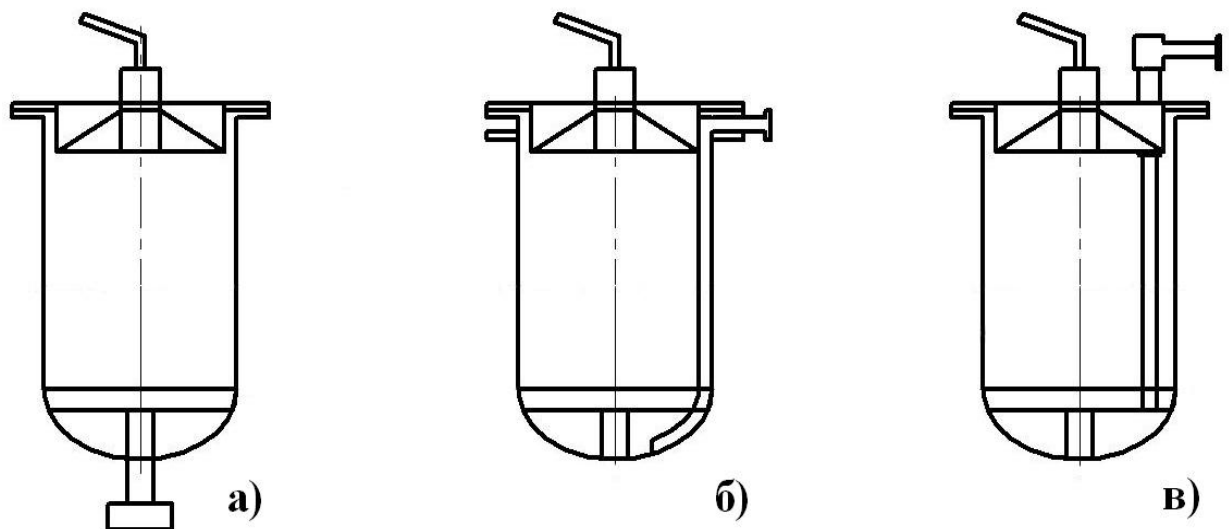
$$3976,036 - 3816,994 = 159,041 \text{ кг.}$$

На основі отримання даних складемо таблицю 2.2 матеріального балансу процесу відновлення, в якому представлений склад реакційної маси.

### 2.3 Технологія отримання губчастого титану

Процес сепарації ведеться в спеціалізованій електропечі, при цьому на переділі вакуумної сепарації застосовується напівсполучена схема отримання титанової губки, при якій монтаж апарату сепарації здійснюється без охолодження апарату відновлення. Після процесу сепарації реторта-конденсатор з магнієм з хлоридом магнію відправляється на процес відновлення.

Відновлення тетрахлориду титану розплавленим магнієм в герметичній реторті (з нержавіючої сталі), заповненій аргоном (або гелієм) і нагрітою до температури (800...900) °С є процесом Кроля . Надлишок магнію складає (35...40) %, він необхідний для максимально повного відновлення тетрахлориду титану. На момент завершення відновлення губка містить в своїх порах залишковий магній і його хлорид , хоча велика частина хлориду магнію (частково з магнієм) зливається під час процесу. Вакуумну сепарацію (або вилуговування) , проводять щоб витягнути магній і хлорид магнію з пір губки. При такій технології частина губки забруднюється під час контакту із стінками реактору. Схеми конструкцій апаратів відновлення наведені на рис. 2.8.



а) – з нижнім зливом солі; б), в) – з верхнім зливом солі

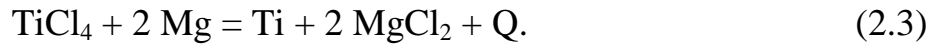
Рисунок 2.8 – Схеми конструкцій апаратів відновлення

Відновлення тетрахлориду титану магнієм здійснюється із здобуттям титану губчастої будови, в порах якого залишаються утримувані капілярними силами діхлорид магнію і магній, так звана «реакційна маса» (РМ).

Найбільш поширеною комерційною технологією виробництва титанової губки в даний час є процес Кроля, а також є стандартом для

порівняння з новими технологіями. Це єдина технологія, по якій отримують титан в Україні.

Відновлення тетрахлориду титану протікає по основній реакції (2.3):



Одночасно з одним об'ємом Ti у процесі відновлення утворюється 12 об'ємів хлористого магнію. При цьому титан має вигляд міцно зрослих дендритів. Ці обставини підтверджують, що титан у момент утворення мав високу температуру, а хлористий магній був газоподібним. Якби  $\text{MgCl}_2$  утворювався в рідкому стані, то найімовірніше, титан виходив би у вигляді дендритних кристалів.

Формуванню кристала в якому-небудь певному напрямку перешкоджає конденсація хлористого магнію. Необхідно врахувати, що на процес дендритоутворення впливає також можливість відводу тепла конденсації й кристалізації по якому-небудь напрямку в кристалі.

На швидкість гетерогенної реакції  $\text{TiCl}_4$  з магнієм впливають насамперед фактори, що визначають рівновагу хімічного процесу: температура, тиск, концентрація реагуючих речовин. Але, оскільки реагенти перебувають у різних фазах ( $\text{TiCl}_4$  – пара, Mg – рідина) і для взаємодії їм необхідно переміщатися до поверхні розподілу фаз, то швидкість реакції залежить так само від фізичних факторів, що визначають масопередачу між фазами (величини поверхні розділу, параметрів дифузії реагенту до границі 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, що заповнює реактор і т.п.

На початку процесу температура становить 750...800 °C. Цей інтервал визначається двома чинниками – при меншій температурі реакція (2.3) не одержує розвитку, при тривалому перебуванні апарату з магнієм при



температурі більш 800 °С інтенсифікується розчинність заліза, нікелю і хрому з стінок реактора.

У процесі відновлення температура визначається швидкістю подачі тетрахлориду титану. Чим вище швидкість подачі  $TiCl_4$ , тим інтенсивніше протікає процес. Процес ведуть із заданою швидкістю подачі  $TiCl_4$ , а стінку апарату в зоні реакції охолоджують примусовою подачею повітря. Температуру стінки реактора підтримують в межах 780...880 °С. Зниження температури нижче вказаної межі сприяє утворенню нижчих хлоридів титану, а підвищення температури – до інтенсифікації переходу домішок заліза, нікелю і хрому з матеріалу реактора в губчастий титан.

Процес відновлення тетрахлориду титану магнієм у промисловому реакторі можна умовно розбити на 2 періоди, що показує аналіз температурних полів у центрі криці.

*Перший період* починається з початку процесу до зникнення дзеркала магнію (коефіцієнт використання 30...35%) і характеризується великою швидкістю подачі чотирьоххлористого титану, позитивними умовами відводу тепла (головним чином, через розплав) і внаслідок цього відносно низьким перепадом температур по висоті реактора. Зона переважного протікання реакції розташована поблизу поверхні розплаву магнію й переміщується разом з ним нагору й униз при зливах. Температура в цій зоні змінюється від 950 до 1050 °С (окрім процесів з низькою питомою швидкістю подачі  $TiCl_4$ ).

Утворена в цей період за приблизно однакових температурних умов і при наявності дзеркала магнію титанова губка, має однорідну структуру. Спостереження за промисловими блоками показали, що будова нижньої частини їх, яка утворюється в перший період відновлення, не має якої-небудь спрямованості.

*Другий період* йде з моменту зникнення дзеркала магнію й появи блоку над розплавом. Він характеризується зміною умов підведення відновника в зону реакції, погіршенням відводу тепла із зони реакції й високою

температурою. У цей період верхня частина блоку має найвищу температуру (1100 °С і вище). Зміна режиму зливів  $MgCl_2$  і спостережуване в реальному процесі зниження рівня розплаву не знижують температуру у верхній частині реактора, а лише розширюють зону взаємодії  $TiCl_4$  і магнію на поверхні реакційної маси.

У міру надходження магнію по капілярах умови утворення губки і її структура в цей період залежать від ступеня використання магнію, швидкості подачі  $TiCl_4$  і режиму зливів  $MgCl_2$ , внаслідок того що взаємодія  $TiCl_4$  з магнієм йде головним чином на відкритій поверхні реакційної маси. Губка, що утворюється в таких умовах, має будову, що відрізняється від губки нижньої частини блоку (вертикально-орієнтована), що характеризується більшою кількістю закритих пор.

Для додаткового відновлення нижчих хлоридів титану і повнішого розділення магнію і діхлориду магнію в кінці процесу відновлення температуру короткочасно підвищують до 880...920 °С.

Оскільки тетрахлорид титану знаходиться в газоподібному стані, а продукти реакції – в твердому і рідкому, реакція відновлення (2.3) протікає із зменшенням об'єму. Підвищення загального тиску визначається позитивно на збільшенні швидкості процесу, який протікає достатньо швидко і при тиску в реакторі нижче за атмосферний. Проте, з пониженням тиску починається інтенсивне випаровування магнію і хлоридів титану, які можуть конденсуватися в холодних зонах реактору. Тиск в апараті підтримують в межах  $1,03 \cdot 10^5 \dots 1,27 \cdot 10^5$  Па подачею аргону. Тиск вище за атмосферний слід підтримувати і для того, щоб виключити попадання в апарат відновлення (АВ) атмосферного повітря, яке приводить до утворення оксидних і нітридних плівок на поверхні розплаву магнію (утворення «шламу»).

Але, всі основні показники процесу погіршує подальше збільшення тиску в інтервалі від  $1,17 \cdot 10^5 \dots 1,27 \cdot 10^5$  Па – падає ступінь використання магнію, вихід металевого титану, зменшується швидкість процесу, росте кількість дрібних фракцій титанової губки, вміст заліза в титані, кількість

нижчих хлоридів титану. Також сприяє формуванню титанової губки на стінках реактору підвищення тиску.

Необхідно підтримувати високу концентрацію в реакторі тетрахлориду титану і магнію для забезпечення високої швидкості процесу відновлення. З урахуванням цього заливку магнію в апарат здійснюють понад стехіометрично необхідну кількість і встановлюють швидкість подачі в апарат  $TiCl_4$ , залежно від ступеня використання магнію і режимів зливів діхлориду магнію.

На кожну одиницю маси губчастого титану в процесі магнієтермічного відновлення, утворюється 3,98 одиниць маси діхлориду магнію. Для повнішого використання робочого об'єму апарату, діхлорид магнію періодично зливають за заданим режимом, що забезпечує його накопичення до кінця процесу і надходження магнію в зону реакції, що також сприяє підтримці високої швидкості реакції відновлення.

*Механізм формування блоку титанової губки в промисловому реакторі можна представити таким чином [19]: тетрахлорид титану, перебуваючи на поверхні розплаву у вигляді киплячих крапель й вогнищ, випаровуючись, вступає у взаємодію з газоподібним магнієм. Утворюється двохлористий титан, що конденсується на поверхні розплаву й відновлюється до металу.*

Титанова губка у початковий період утворюється в основному на поверхні розплаву й опускається на дно з діхлоридом магнію. Ця частина губки найбільш забруднена домішками. Деяке загальмування в перший період можна пояснити, по-перше, малою кількістю пари магнію над поверхнею рідкого металу, по-друге, недостатньою кількістю титанової губки на поверхні розплаву. Також загальмувати процес можуть оксидні плівки на поверхні дзеркала магнію, якщо вони є. Це – так званий «індукційний період». Надалі наявність губчастого титану сприяє прискоренню процесу, оскільки по губці подається магній з розплаву до поверхні й відводиться частина тепла з зони реакції, крім того, на ній

конденсується двохлористий титан і кристалізується метал, що утворився. У цей період утворюється губка, що має невелику кількість дрібних пор.

Процес розшаровування розплавлених магнію й хлористого магнію загальмовується у міру нагромадження губки в реакторі. Однак хімічний процес при цьому не сповільнюється, тому що із самого його початку поступово збільшується можливість транспортування магнію до поверхні за рахунок капілярних сил змочування титанової губки магнієм. Магній підіймається в основному там, де блок монолітний, губка найбільш щільна й де він швидко витрачається, тобто в центральній частині реактору. Тут процес протікає найбільш інтенсивно тому, що в центрі температура значно вище, ніж у периферійних зонах. Окрім того, тут найбільш висока концентрація тетрахлориду титану, що звичайно подається в центральну зону реактору.

Далі іде наступна стадія процесу, що характеризується утворенням дрібнопористої губки. Очевидно, цьому сприяє ступінчасте протікання процесу, тому що в цій стадії на поверхні може не виявитися магнію в кількості, достатній для повного відновлення всього тетрахлориду титану.

Хлористий магній, що конденсується внаслідок інтенсивного відводу тепла губки в розплав, губка, утворюючись на поверхні, усмоктує в себе. Тепло конденсації витрачається на випар магнію. У випадку недоліку відновника, що може мати місце, починаючи з певного періоду процесу, двохлористий титан, що розчиняється в хлористому магнію губка усмоктує також.

Губка, потрапляючи під верхні шари реакційної маси, зустрічає потік магнію, спрямований у зону реакції. Магній відновлює двохлористий титан і витісняє хлористий магній із дрібних пір губки. Це підтверджується співвідношенням вмісту магнію й хлористого магнію: у верхній зоні воно становить 2:1, у середній – 4:1, у нижній – 10:1. Незважаючи на наявність дрібних пір, реакційна маса середньої зони сепарується швидше, ніж

реакційна маса верхньої зони. Дрібні пори в верхній зоні заповнені в основному хлористим магнієм, а у середній зоні – магнієм.

В результаті вторинної реакції, у міру ущільнення губки доступ магнію в зону реакції утрудняється й процес поступово сповільнюється. Крім того, у кінці процесу майже весь магній, що залишився, перебуває в порах губки й утримується в них силами змочування, що впливає на загасання процесу.

Відзначена складність механізму взаємодії компонентів при дослідженні процесів відновлення, у якому фізичні процеси змочування, випару, конденсації, дифузії, розчинення й кристалізації або передують хімічному перетворенню  $TiCl_4$  у металевий титан, або завершують його. Значно утруднюють дослідження механізму відновлення екзотермічність, динамічна нерівномірність і періодичність відновлення.

Весь перетин реактору займає блок губки. У центрі – це монолітна маса, більше рихла, шарувата біля стінок. Це означає, що процес протікає не тільки в центрі, але й по всьому перетину. Формування периферійних зон блоку відбувається, по-перше, по тій же схемі, що й центральних, тільки магнію сюди надходить звичайно менше. У цих зонах розташовані основні русла, по яких стікає хлористий магній. По-друге, у період деяких зливів відбувається порушення структури блоку – осідання губки. Внаслідок цього на периферії утворюються русла, по яких магній інтенсивно надходить до поверхні губки. Таке положення підтверджується тим, що в період процесу відновлення спостерігається різкий підйом температури в окремих місцях периферійної зони.

Подачу тетрахлориду титану припиняють й апарат витримують у печі при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  для завершення відновлення після використання магнію до 58...60 %.

В реакторі після процесу відновлення залишається спечений блок реакційної маси, що представляє собою титанову губку, просочену магнієм і хлорид магнію. Склад реакційної маси (середній по блоку) приблизно наступний: 55...60 % титану, 25...35 % магнію, 8...12 % магнію хлориду,

0,01...0,1 % нижчих хлоридів титану. Блок міцно спаяний зі стінками реактора у верхній зоні, і його неможливо отримати без руйнування місця спаю. Метою переділу вакуумної сепарації є очищення титанової губки від магнію, магнію хлориду і нижчих хлоридів титану [20].

Вакуумна сепарація реакційної маси заснована на різній пружності пари титану, магнію і магнію хлориду. Так, температури кипіння у титану, магнію і магнію хлориду відповідно рівні 3260, 1107 і 1417 °С. Отже, при 1417 °С і атмосферному тиску від титану відганяються магній і хлорид магнію. Однак, при цих умовах, практично неможливо домогтися повного відділення магнію і магнію хлориду від титану. Крім того, при температурі 1085 °С залізо стінки реторти інтенсивно взаємодіє з титаном з утворенням легкоплавкого речовини – евтектики. Швидкість випаровування магнію і магнію хлориду з реакційної маси залежить від пружності пари, загального тиску над реакційною масою і температури. Як показали дослідження, залежності тиску парів магнію і магнію хлориду від температури, при 900 °С ці величини відповідно рівні  $0,13 \cdot 10^5$  Па. Для титану швидкість випаровування близька до нуля.

Це означає, що вже при 900 °С над реакційною масою знаходяться пари магнію і магнію хлориду в кількості, пропорційній тиску їх парів. Якщо ці пари відводити, то з реакційної маси будуть випаровуватися нові порції. Для відведення пари магнію і магнію хлориду в апараті сепарації застосовують конденсатор, в якому, за допомогою охолодження, створюється низька температура, отже, більш низький тиск пари магнію і магнію хлориду. Таким чином, рух пари з реактора в конденсатор відбувається внаслідок різниці тиску в цих зонах апарату.

Швидкість випаровування магнію або діхлориду магнію визначається по рівнянню (2.4):

$$W = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot \left( p_0 - p_1 \right) \cdot F \sqrt{\frac{M}{T}} \quad W = 5,833 \cdot 10^{-2} \cdot (p_0 - p_1) \cdot F \sqrt{\frac{M}{T}}, \quad (2.4)$$

де  $P_0$  – тиск насиченої пари випаровуваної речовини (Mg і  $MgCl_2$ ), Па;

$P_1$  – тиск пари речовини над поверхнею випаровування, Па;

$F$  – поверхня випаровування,  $m^2$ ;

$M$  – молекулярна маса випаровуваної речовини, *а.о.м.*;

$T$  – температура, *K*.

Швидкість випаровування речовин залежить від температури і різниці тиску в реторті-реакторі і в конденсаторі.

В апараті сепарації для відведення пари магнію і діхлориду магнію застосовується конденсатор, в якому за допомогою охолодження створюється низька температура, отже, нижчий тиск пари магнію і діхлориду магнію. Таким чином, рух пари з реактору в конденсатор відбувається внаслідок різниці тиску в них.

В період сепарації з реакційної маси виділяються і інші гази (головним чином водень). Ці гази безперервно відкачуються вакуумним насосом через конденсатор. Коли йдеться про тиск у реторті в період сепарації, то під цим мається на увазі тиск газів (водню, парів води, пари хлоропривідної кислоти та інші), що заміряється на виході з конденсатора. Вимірювання парів магнію і магнію хлориду не виробляють, так як в місце виміру тиску ці речовини можуть потрапити лише в конденсованому стані. Коли йдеться про температуру сепарації, то під цим мається на увазі температура зовнішньої стінки реторти, реакційна маса протягом процесу прогрівається від стінки до центру.

Технологічна схема відділення вакуумної сепарації представлена на рис. 2.9.

Вакуумні насоси можуть відкачати гази з реторти до залишкового тиску 0,13...13,3 Па, проте, внаслідок інтенсивного виділення газів в початковий період сепарації тиск підвищується до 133...138 Па.



Рисунок 2.9 – Технологічна схема переділу вакуумної сепарації

Процес сепарації має три основні стадії. У першій стадії відбувається дегазація реакційної маси і її нагрів. У разі швидкого нагріву частина газів (в основному води і адсорбуючого стінками реактора повітря) поглинаються титаном. У другій стадії відбувається інтенсивне випаровування магнію і



магнію хлориду з відкритої поверхні і з великих пір. У третій стадії випаровується, в основному, хлорид магнію і залишився в дрібних порах магній. З діаграм сепарації випливає, що найтривалішим періодом є третій. Тривалість відгону основного кількості конденсату складає 25...35 % загального часу сепарації. Тривалість третього періоду різко збільшується при збільшенні довжини шляху парів з хлоридом магнію. В аналогічних умовах знаходиться губка в центральних зонах промислового блоку. Тому дослідження процесу в третьому періоді – відгін останніх 2...3 % магнію хлориду – є основним напрямком при вивченні процесу сепарації. Тиск майже не впливає на швидкість процесу у першій і другій стадіях сепарації.

Інтенсивність випаровування визначається кількістю тепла, що підводиться до матеріалу, і швидкістю відведення маси пара [21]. У другій стадії випаровування відбувається інтенсивно, отже, тепло підводиться в достатній кількості. У цей період видалення магнію хлориду відбувається шляхом поглиблення поверхні випаровування всередину тіла (всередині великих пір). У третій стадії процесу умови для підведення тепла залишаються такими ж, однак, швидкість випаровування різко падає, процес лімітується зростаючим коефіцієнтом опору перенесення пара. Зниження швидкості процесу відбувається в результаті наявності дрібних пір, в яких залишається 2...3 % магнію хлориду.

Процес сепарації різко сповільнюється при залишковому вмісті магнію хлориду близько 2 %.

У губці, що розташована у верхній половині центральної зони блоку підвищений вміст хлору пояснюється не тільки тим, що ця зона прогрівається в останню чергу, але головним чином тим, що губка, що формується в цій зоні, має структуру, несприятливу для сепарації. Іншим істотним фактором, що впливає на швидкість процесу сепарації, є відстань від зони випаровування до поверхні блоку губки. Цей фактор визначається співвідношенням маси блоку і його поверхні у випадку, якщо блок має просту геометричну форму: циліндр, паралелепіпед і т.п..

З викладеного випливає, що тривалість процесу сепарації визначається температурою, тиском, геометричною формою і розмірами блоку, структурою губки.

Створюваний в апараті залишковий тиск, визначається можливістю вакуумних насосів. Застосовуються в промисловості вакуумні насоси АВЗ-20Д в поєднанні з бустерними насосами 2НВБМ-160, які створюють в кінці процесу залишковий тиск порядку 1 Па. Зниження тиску нижче 1 Па несуттєво впливає на швидкість процесу, створення більш низького тиску вельми складно. Тому створюваний існуючим вакуумним обладнанням залишковий тиск можна вважати прийнятним.

Коли вся губка прогрівається до температури 940...960 °С процес сепарації закінчується. Виходячи з цього, параметрами для визначення закінчення процесу могли б служити досягнення цієї температури в тій точці реакційної маси, яка прогрівається в останню чергу. Такою точкою зазвичай є середина поверхні блоку реакційної маси. Проте, цей параметр, по-перше, важко виміряти, по-друге, він не завжди досить надійний.

Метод виміру зміни тиску газів в реторті після відключення вакуум-лінії є другим, більш точним методом визначення закінчення процесу. Поворот газового потоку визначає закінчення процесу сепарації, він відбувається внаслідок того, що після припинення виділення газів (в основному, водню) з губки, яке відбувається протягом всього процесу, губка починає поглинати гази, натікаючи в реторту через нещільності, а також з вакуум-лінії.

Апарат після закінчення процесу охолоджують спочатку в печі, потім транспортують його мостовим краном в так званий холодильник, де він охолоджується спочатку повітрям, потім водою.

Не дивлячись на те, що процес Кроля удосконалився, він до цих пір має декілька недоліків:

- періодичність операцій відновлення чотирихлористого титану і необхідність розділення продуктів реакції (титану, магнію і хлористого магнію);
- тривалість процесу відновлення і вакуумної сепарації або кислотного вилуговування;
- особливих умов роботи з точки зору техніки безпеки і охорони довкілля вимагає здобуття тетрахлориду титану;
- використання магнію на стадії відновлення і хлору на стадії хлорування вимагає організації їх виробництва;
- у процесі виходять лише дендритні кристали або порошки, що вимагають спеціального доопрацювання їх переплавки (різання і дроблення губки, її сортування);
- титанова губка неоднорідна за структурою і вмістом домішок;
- забруднення титанової губки домішками з матеріалу реактору.

### 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ЯКІСТЬ ТИТАНУ ГУБЧАСТОГО

#### 3.1 Вплив технологічного обладнання на якість титану губчастого

При існуючому апаратурному оформленні магнієтермічного процесу якість отриманого губчастого титану визначається в основному чистотою початкових речовин, а також особливостями технології і апаратурного оформлення металотермічного переділу. У зв'язку з прийнятим напрямом інтенсифікації процесів шляхом збільшення одиничної потужності основних агрегатів, важливо знати, як залежить якість губчастого титану від чинників металотермічного переділу пов'язаних зі збільшенням габаритів апаратів.

При збільшенні апаратів збільшується одноразове завантаження магнію-відновника, кількість чотирхлористого титану, що подається на процес відновлення, тривалість процесів відновлення і вакуумної сепарації. В ході процесу відновлення спостерігається рафінування магнію при якому домішки частково виводяться з реактора, а значна їх частина забруднює отримуваний блок губчастого титану і, розподіляючись в нім нерівномірно, концентрується в основному в нижній частині блоку [23]. При збільшенні завантаження магнію кількість домішок, що поступають з нього, по відношенню до маси отриманого губчастого титану залишається незмінною, проте характер їх розподілу змінюється.

Домішки з чотирхлористого титану практично повністю переходять у блок губчастого титану, розподіляються в нім рівномірно і визначають якість його кричної частини. Додатковими джерелами вступу домішок у блок губчастого титану є аргон, стінки реактора, повітря, що натікає в апарати при їх недостатній герметичності, волога, адсорбована оборотним конденсатом магнію і хлористого магнію, а також титановою губкою при її переробці в товарну продукцію [24]. Особливе місце займає домішка хлор-іона, що складається з продуктів хімічної взаємодії, що утворюються, в процесі

відновлення чотирихлористого титану.

В даний час на підприємствах експлуатуються апарати різною цикловою продуктивністю, габарити яких мають відмінності (табл. 3.1, табл. 3.2).

Таблиця 3.1 – Геометричні характеристики апаратів і блоків отриманого губчастого титану

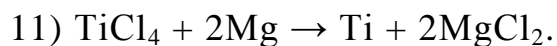
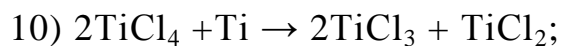
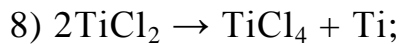
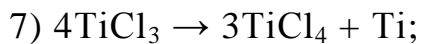
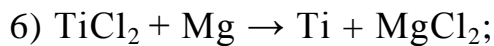
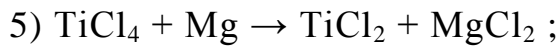
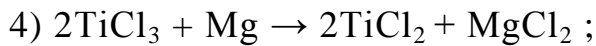
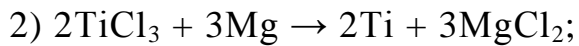
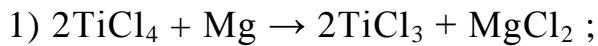
Циклова продуктивність, ум. од.	Реторта		Блок губки		
	Об'єм, м <sup>3</sup>	відношення висоти до діаметру	відношення висоти до діаметру	поверхня, м <sup>2</sup>	питома поверхня, м <sup>2</sup> /ум. од.
1,0	1,5	2,1	1,0	4,1	4,1
1,5	2,5	2,0	1,0	5,4	3,7
2,3	3,2	2,2	1,2	5,6	3,7
3,5	5,3	2,0	1,0	7,7	2,2
4,2	5,6	2,4	1,5	8,5	2,0
5,5	5,8	2,8	1,7	9,2	1,8

Таблиця 3.2 – Характеристика якості губчастого титану, отриманого в апаратах різних габаритів

Показник якості	Циклова продуктивність апарату, ум. од					
	1,0	1,5	2,3	3,5	4,2	5,5
1	2	3	4	5	6	7
Вихід категорії блоку, %						
криця						
фракції -70+12мм	67,4	71,1	71,8	72,4	73,2	77,6
фракції-12+2 мм	7,9	7,4	7,4	7,1	7,5	7,7
гарнісаж						
фракції -70+12мм	11,9	8,2	8,1	6,5	6,7	6,2
фракції-12+5 мм	-	1,0	1,0	0,9	1,1	-

Продовження табл. 3.2

1	2	3	4	5	6	7
первинні відходи, в т.ч.						
низовий відруб	3,2	3,3	2,8	2,6	1,8	0,9
счистки	1,3	1,4	1,3	2,1	1,3	1,2



Надмірний вміст іонів хлору приводить до утворення  $\text{TiCl}_3$  і  $\text{TiCl}_2$  які заповнюють пористий простір в пористому титані і затрудняють процес сепарації.

При збільшенні габаритів апаратів знижується питома поверхня блоку губчастого титану, що зрештою призводить до закономірного скорочення виходу низькоякісного металу (счисток і низового обрубу), який залежно від геометричних параметрів рис. 3.1.

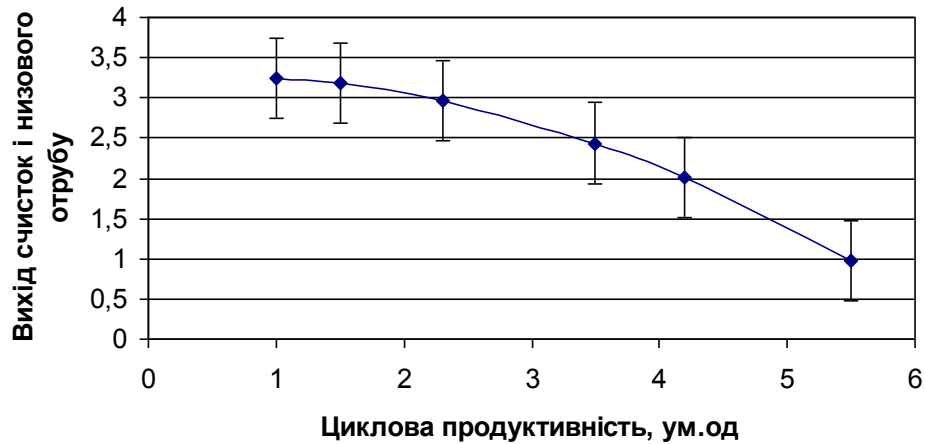


Рисунок 3.1 – Залежність виходу низькоякісного металу(счисток і низового обрубу) від циклової продуктивності

Закономірність пропорційного збільшення виходу найбільш якісної частини, що чітко проявляється, - кричного металу фракції - 70+12 мм рис. 3.2.

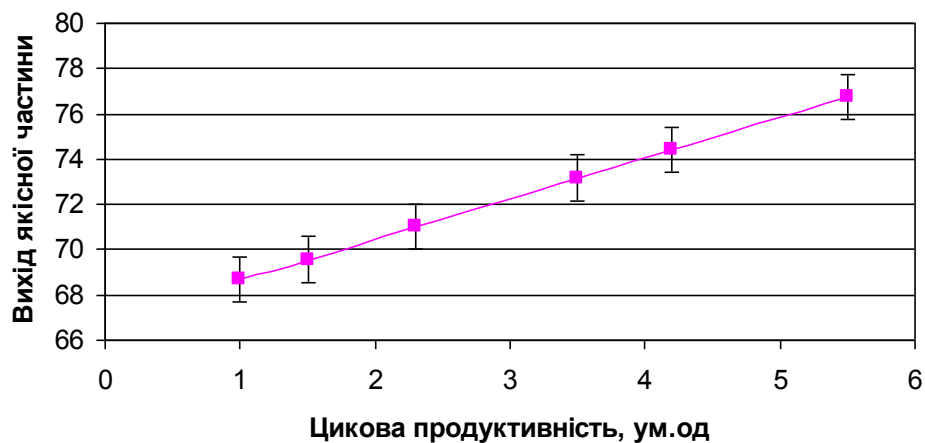


Рисунок 3.2 - Залежність виходу найбільш якісної частини (кричного металу фракції - 70+12 мм) від циклової продуктивності

Фактичний вихід кричної частини не залежить від габаритів апаратів і, ймовірно, в основному визначається режимом переробки блоків губчастого титану в товарну продукцію. Зі збільшенням циклової продуктивності

спостерігається помітне зростання вмісту залишкового хлору в губчастому титані, що обумовлює зміну структури металу, що формується в процесі відновлення. При збільшенні геометричних розмірів і маси блоку збільшується щільність титанової губки і кількість дрібних пор, що затрудняють відгін хлористого магнію в процесі вакуумної сепарації [26]. Оскільки підвищення циклового знімання за рахунок збільшення габаритів апаратів дає відчутні переваги по продуктивності, а існуючими технологічними прийомами очищення титанової губки не вдається понизити в ній вміст хлору, можливим виходом з положення, що створилося, може бути підвищення, регламентованого стандартом рівня залишкового хлору, у вищих сортах, титану з 0,08 до 0,1 %, що ще нижче рівня, регламентованого стандартами.

Зв'язок вмісту заліза в товарному губчастому титані з габаритами апаратів для його отримання представлено на рис. 3.3.

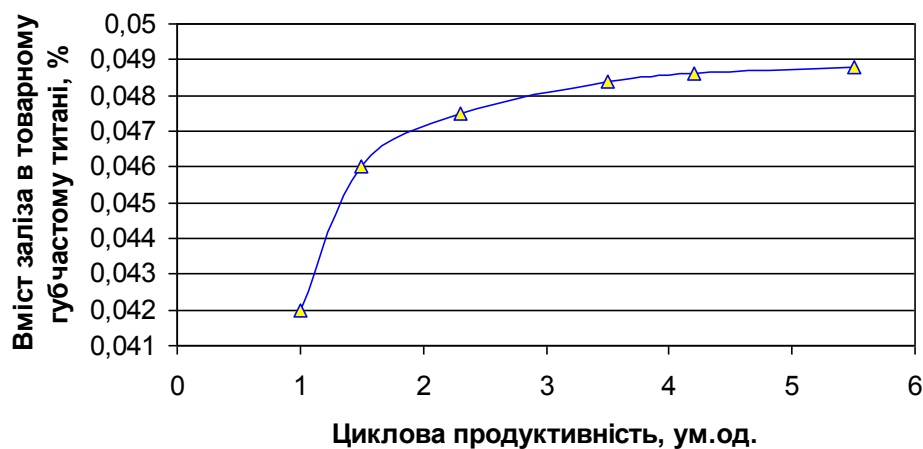


Рисунок 3.3 – Залежність вмісту заліза в товарному губчастому титані від циклової продуктивності

Такий характер зміни вмісту, на наш погляд, представляється закономірним. Основним джерелом вступу домішки заліза в губчастий титан є магній і стінки реактора [24, 26]. При однаковій температурі процесу вміст заліза в губчастому титані визначається величиною поверхні і масою блоку



губчастого титану, а також тривалістю процесу. При збільшенні габаритів апаратів збільшується поверхня блоку і тривалість процесів які є переважаючими чинниками в прирості вмісту заліза. Встановлена закономірність накладає особливу відповідальність за вибір технологічних режимів і, в першу чергу, температурного режиму, а також стимулює пошук нових способів захисту стінки реактора від корозійної дії реакційного середовища.

### 3.2 Вплив технологічних режимів на властивості титану губчатого

Теоретично обгрунтовано і практично доведено вирішальний вплив на якість губчастого титану початкової сировини чотирихлористого титану, магнію, аргону [27]. Властивості губчастого титана і особливості його виробництва магнієтермічним способом такі, що потенційна якість, закладена в початковій сировині, не може бути поліпшена. Тому завдання металотермічного переділу - добитися мінімального погіршення фактичної якості губчастого титану в порівнянні з потенційним. У цьому плані доцільно оцінити вклад кожного параметра або окремих однорідних груп, що характеризують технологічний режим, за допомогою якого можливе управління якістю губчастого титану.

Розглянемо деякі аспекти збільшення твердості губчастого титану на металотермічному переділі.

За даними Мак-Кінлі [28], найбільший вклад в твердість титану з усіх регламентованих домішок вносить азот рис. 3.4.

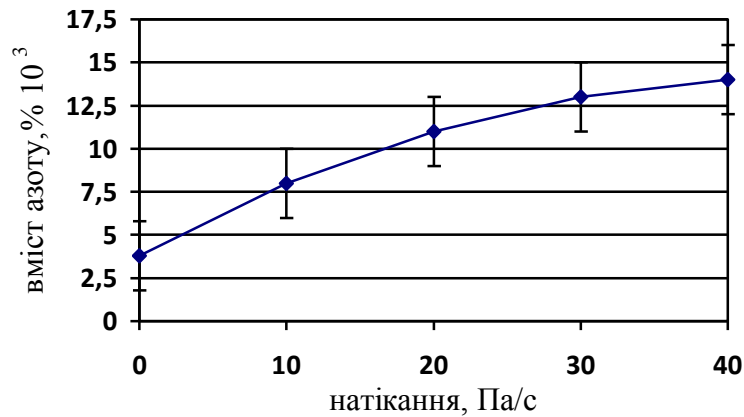


Рисунок 3.4 - Залежність вмісту азоту в товарних партіях губчастого титану від величини натікання повітря в апарат сепарації

Виходячи з уявлень про апаратурно-технологічне оформлення магністермічного переділу, основним джерелом вступу азоту в губчастий титан слід рахувати натікання повітря в апарат в процесі вакуумної сепарації. На рис. 3.4 приведена отримана експериментальна залежність вмісту, азоту в товарних партіях губчастого титану від величини натікання повітря в апарат сепарації з цикловим зніманням 3,7 т при його монтажі (суцільна лінія). Екстраполяція виявленої прямолінійної залежності на нульове натікання (штрихова лінія) дає величину 0,004 % азоту. З таким середньомасовим вмістом азоту губчастий титан поступив на вакуумну сепарацію. Таким чином, значна частина азоту (60 – 65 %), виявлюваного в товарних, партія губчастого титану, поступає в процесі вакуумної сепарації, і міра герметичності апарату є одним з технологічних важелів управління якістю губчастого титану. Вплив натікання на зміну твердості товарних партій має наступний вид (рис. 3.5).

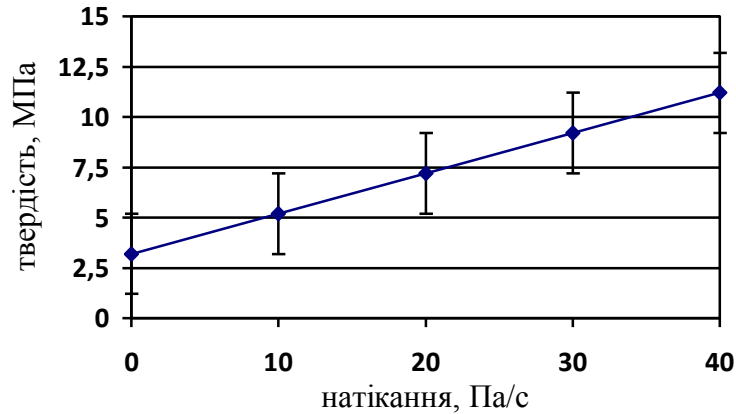


Рисунок 3.5 – Залежність твердості титанової губки від натікання

Кисень по мірі впливу на твердість титану стоїть у ряді домішок услід за азотом. Забруднення титану киснем спостерігається при контакті з повітрям: в умовах підвищених температур. В результаті натікання повітря в процесі вакуумної сепарації приріст твердості від взаємодії з киснем, розраховане по аналогії з дією азоту, складе величину 0,032 МПа. Виконана обробка експериментальних даних по виміру температури поверхні нижнього торця блоку губчастого титану, витягнутого з апарату, показала наявність зв'язку між вмістом кисню і температурою поверхні. Середньостатистичні значення вмісту кисню і твердості для температур нижче 323 К склали відповідно 0,038 % і 95,3 од. НВ. При температурах вище 323 К значення цих же величин були відповідно рівні 0,040 % і 96,4 од. НВ. Практичного збільшення азоту в цих умовах не спостерігалось (середньостатистичний вміст азоту в першому випадку склав 0,0112 %, а в другому 0,0114 %). Таким чином, температура поверхні блоку при розгерметизації апарату для витягання титану також є важелем управління якістю губчастого титану.

Вміст кисню в кричному товарному металі фракції - 70+12 мм зі збільшенням габаритів апарату знижується (рис. 3.6).

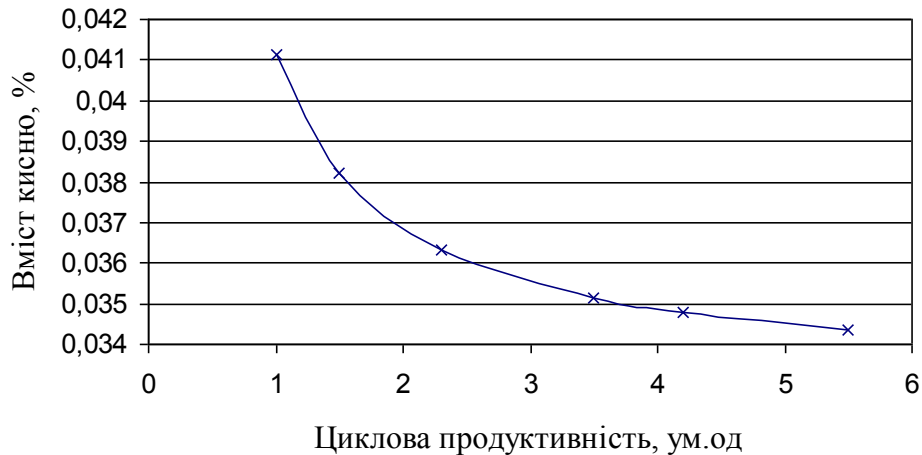


Рисунок 3.6 – Залежність вмісту кисню від циклової продуктивності

Проте в усьому товарному металі зниження вмісту кисню зі збільшенням циклової продуктивності спостерігається тільки до 3,5 ум. од. Такий характер зміни вмісту кисню говорить про його перерозподіл і перехід в периферійні категорії блоку губки: гарнісаж, бічну і верхню частину. Вміст азоту, кремнію і вуглецю в губчастому титані практично не залежить від габаритів апаратів і, ймовірно, визначається чистотою початкових речовин.

### 3.3 Вплив температурно – часових режимів та параметрів тиску на якість титану губчастого

Вакуумна сепарація є найбільш енергоємним і найменш продуктивним процесом при магнієтермічному отриманні титану. Ефективність вакуумної сепарації визначається годинною продуктивністю і змістом залишкового хлор-іону. Нині впроваджені апарати підвищеної годинної продуктивності, що дозволяють збільшити циклове знімання з одиничного апарату [29]. Проте при освоєнні таких апаратів промисловістю намітилася тенденція до збільшення виходу губчастого титану з підвищеним вмістом хлор-іону.

Ця обставина вимагає удосконалення прийнятої технології і її апаратного оформлення.

Зіставлення технічних показників впроваджуваних апаратів з тими, що раніше експлуатувалися показало, що при збереженні коефіцієнта використання магнію на колишньому рівні (60 %) вихід товарних партій губчастого титану зі вмістом хлор-іону більше 0,08 % збільшується (рис. 3.7), оскільки навантаження масою губки на одиницю площі поперечного перерізу зростає в 1,4 разу. Це призводить до збільшення щільності губки, особливо в нижній частині блоку, і утрудненню транспортування магнію в зону реакції на останніх стадіях відновлення. Внаслідок цього, утворюється велика кількість нижчих хлоридів і несприятлива структура для сепарації [30, 31].

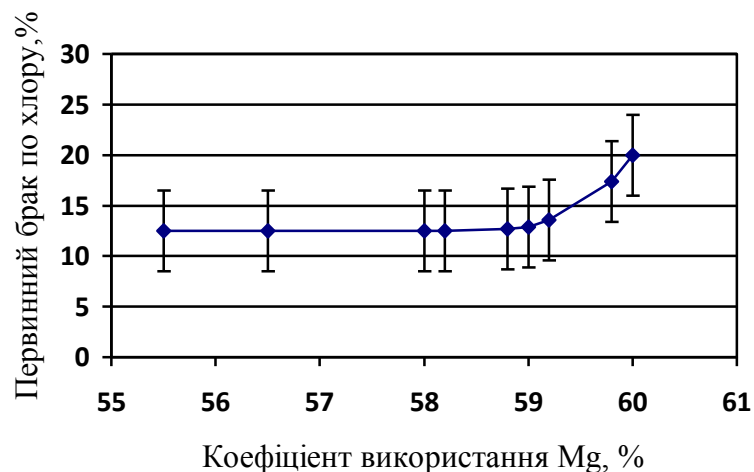


Рисунок 3.7 - Залежність виходу партій губчастого титану з підвищеним вмістом хлор-іону від коефіцієнта використання магнію для апаратів з цикловим зніманням 3,7 т.

В умовах збільшеного навантаження на процес сепарації при нормальному ході відновлення підвищений вміст хлор-іону в партіях губчастого титану обумовлений концентрацією залишків хлористого магнію у верхній частині блоку [32]. Такий розподіл є результатом нижчої температури верху печі сепарації із-за інтенсивного тепловідводу через

водоохолоджувані фланці печі і апарату. Причому значна частина тепла з простору печі передається на фланці випромінюванням в проміжок між стінками апарату і кладкою печі, площа якого для апаратів з цикловим зніманням 3,7 т складає більше 0,25 м<sup>2</sup>. Тому був випробуваний режим ведення сепарації в печах з утепленням верхньої зони шляхом екранування, тепловипромінювання, який дозволив зменшити втрати тепла для дослідних процесів на 20 %. Одночасно такий прийом забезпечив зниження загальної витрати електроенергії при сепарації на 4,5 %.

Високі локальні концентрації залишків хлористого магнію або неповне глобальне його видалення з блоку призводять до недосепарації. У табл. 3.3 представлені причини появи недосепарації при освоєнні апаратів з цикловим зніманням 3,7 т, отримані на основі аналізу недосепарованих блоків.

Таблиця 3.3 - Спостережувані порушення в процесах з недосепарованими блоками

Характеристика спостережуваного порушення	Кількість процесів	
	Абсолютне, шт.	Відносне, %
Перекриття паропроводу конденсатом, заплавлення екрану і кришки	42	22,7
Висока продуктивність сепарації (вище 105 % проектної)	36	19,5
Утворення моста в реакторі (залиті процеси, високий блок)	30	16,2
Високий коефіцієнт використання магнію (вище 60 %)	26	14,1
Утворення моста в конденсаторі	23	12,8
Видимі порушення не зафіксовані	28	15,1

Відповідно до табл. 3.3, одним із заходів зниження виходу недосепарованих процесів є зменшення коефіцієнта використання магнію.

Його здійснення, також як і у випадку з підвищеним вмістом хлор-іону в партіях, дало позитивний ефект. Проте поява більше половини недосепарованих блоків пов'язана з порушенням режиму сепарації. При цьому найбільший вклад вносять чинники, що призводять до перекриття паропроводу і заплавлению екрану і кришки.

Величини замірених температур цих поверхонь для нормально минулих процесів і процесів з вказаними порушеннями. Екстремуми вибрані в період бурхливої сублимації. Як впливає з приведених даних даний вид порушення процесу сепарації є результатом низьких значень мінімальних температур у вимірюваних точках.

Дотримання режиму температур в зоні розділення реактора з конденсатором, виходу недосепарованих блоків, що забезпечує зниження, досягається застосуванням відповідних охолоджувальних пристроїв [33] і вдосконаленням конструкції теплового екрану [34].

### 3.4 Методи та технології сортування титану губчастого

Губчастий титан робиться у вигляді шматків неправильної форми, поставляється в основному фракціями - 70 + 12 і - 12+ 2 мм і має бути повністю звільнений від дефектних шматків, що містяться в невеликій кількості, - до 0,5 %. Створення технології автоматичної сепарації губчастого титану від дефектних шматків, замість існуючого ручного сортування, є актуальною проблемою. Для ухвалення рішення про застосовність того або іншого методу інструментального сортування [33] необхідно, передусім, уміти відрізнити технічно чистий губчастий титан від його дефектних різновидів за фізичними властивостями.

Зразки дефектного губчастого титану, погоджені між споживачами і постачальниками і класифіковані ДЕСТ 17746—79, візуально відрізняються від технічно чистого титану. Кількісна оцінка вказаної відмінності повинна стати основою технології автоматичного сортування.

У ряді робіт [33-34] вивчені оптичні властивості дефектного губчастого титану. Вимірюючи коефіцієнт відображення у видимій області спектру [33], визначили, що окислений і горілий губчастий титан відрізняється від технічно чистого (більш ніж на 10 % відн.). Виявлена значна відмінність і для більшості шматків, збагачених залізом. Проте не виявлено такої відмінності для більшості шматків губчастого титану, що містять шлам і приблизно половини шматків з нальотами хлоридів і деякої частини шматків, збагачених залізом. Тому не були отримані задовільні результати при фотометричному сортуванні, губчастого титану від шматків, що збагачені залізом, містять шлам, з нальотами хлоридів [33-34]. Відсутність відмінності по коефіцієнту відображення для деяких дефектних різновидів при кількісних вимірах не узгоджується з явно помітною відмінністю при візуальній якісній оцінці і свідчить про необхідність ретельнішого дослідження оптичних, властивостей цих дефектних різновидів. Що стосується горілих і окислених шматків, то вони можуть бути повністю видалені на монохроматичних фотосепараторах, наприклад, типу Сортекс-624 і Сортекс-711, як це показано в [34].

Із-за складності створення необхідних умов для ефективного сортування усієї сукупності дефектних різновидів за оптичними властивостями потрібно було вивчити інші фізичні властивості губчастого титану. Так, досліджені термоелектричні властивості, знайдені залежності коефіцієнта термо-е.д.с. губчастого титану у контакті з міддю від вмісту в ній кремнію, кисню, заліза. Виявлена також певна залежність між коефіцієнтом термо - е. д. с. і структурою, фазовим складом, мікротвердістю губчастого титану. Наявність хлоридів в губчастому титані не змінює значення його термо - е.д.с. З метою оцінки можливості використання термоелектричних властивостей для сортування губчастого титану, розсортована проба масою 5 кг (близько 20000 шматочків губчастого титану) по коефіцієнту термо-е. д. с. за допомогою лабораторного вимірювального пристрою. У початковому губчастому титані містилося 0,5 % шматків з



шламом і збагачених залізом, а у відсортованому губчастому титані дефектні шматки були відсутні. Мікроструктура відсортованого губчастого титану представлена  $\alpha$ -твердим розчином. Результати сортування приведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Сортування губчастого титану гарнісажа фракції - 12 + 5 мм по коефіцієнту термо-е.д.с.

Матеріал	Коеф. т.е.д.с., мкВ/К	Вихід, %	Твердість, од. НВ	Вміст домішок, %					
				Fe	O	N	Si	Ni	Cr
Вихідний	-4...8	-	208	0,40	0,20	0,04	0,007	0,05	0,08
Отсортований	6,5...8	62,0	123	0,05	0,08	0,01	0,004	0,02	0,01
Пром-продукт	4,0...6,5	18,0	170	0,08	0,17	0,03	0,005	0,03	0,01

Для шматків, що збагачених залізом і містять включення шламу, значення коефіцієнта термо- е.д.с. складало менше 4 мк В/К, і вони легко відділялися від якісної частини губчастого титану. При зміні коефіцієнта термо- е.д.с. в межах 4 - 8 мк В/К вміст домішок в шматках губчастого титану корелюється зі значеннями коефіцієнта, хоча такі шматки не мають візуально помітних відмінностей.

Понад 95 % шматків губчастого титану з коефіцієнтом термо- е.д.с. менше 4 мк В/К також не мали візуально помітних відмінностей від шматків технічно чистого титану. Проте металографічне дослідження показало, що такий губчастий титан має структуру з характерними ознаками забрудненого титану: пластинчатість, смуги поліедрів, інтерметалідні і карбідні включення з мікротвердістю більше 500 кг/мм<sup>2</sup>. Ці дослідження показали, що за допомогою термоелектричного сортування можна відокремити не лише деякі різновиди дефектних шматків, але і виділити шматки якісного губчастого

титану з продукту, що кваліфікується маркою ТГ-Тв.

Експериментально отримана залежність питомого електричного опору губчастого титану від його твердості (рис. 3.8).

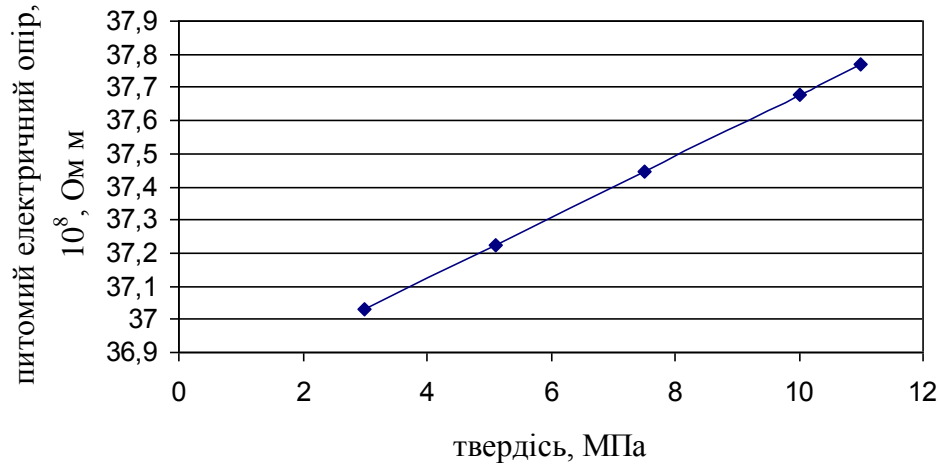


Рисунок 3.8 - Залежність питомого електричного опору від твердості титану губчастого.

Експресне визначення питомого електроопору пористих кускових матеріалів з розміром часток більше 2 мм являється нині невирішеним технічним завданням. Тому використання відмінності по питомому електроопору для сортування губчастого титану розміром від 2 до 70 мм не представляється можливим, хоча таке сортування сприяло б підвищенню однорідності губчастого титану.

Виконані також дослідження магнітних властивостей губчастого титану. Усереднена магнітна сприйнятливість технічно чистого титану складає  $3,2 \dots 4,0 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Магнітна сприйнятливість губчастого титану, що збагачений залізом і містить шлам, складає  $4 \dots 6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г. Тільки для окремих шматків, що мають одночасно високий вміст заліза і кисню, магнітна сприйнятливість може бути на порядок вище у зв'язку з наявністю в таких шматках феромагнітних фаз. Відомі пристрої для сортування слабо магнітних матеріалів з магнітною сприйнятливістю більше  $10 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г, але для сортування губчастого титану вони не призначені. Проте, при

дослідній магнітній сепарації губчастого титану на сепараторі 229ПСЭ вміст заліза в сортованому продукті був понижений на 0,03...0,11 % в порівнянні з початковим. Найкращі результати отримані на сортуванні губчастого титану вузької фракції – 4 + 2 мм при випробуванні лабораторного магнітного сепаратора вдосконаленої конструкції, чутливість якого підвищена до  $1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/г (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 - Результати випробування магнітного сепаратора вдосконаленої конструкції

Матеріал	Вихід, %	Вміст домішок, %			
		Fe	Si	Ni	Cr
Вихідний	-	0,69	0,042	0,015	0,080
Магнітний з дефектними кусками	27,5	1,40	0,070	0,019	0,156
Промпродукт	48,9	0,57	0,038	0,016	0,058
Відмагнічений (чистий)	23,6	0,10	0,020	0,009	0,040

Дослідження показали, що магнітна сепарація може дати позитивний ефект при очищенні губчастого титану від шматків з підвищеним вмістом домішок.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз особливих властивостей, характеристик титану та його сплавів. Розглянуто способи використання титану та його сплавів. Найбільш ефективний є спосіб металотермічного відновлення тетрахлорида титана магнієм (метод Кроля).

2. Розглянуто два способи сепарації. На даний момент найбільш прийнятним для очищення реакційної маси є метод вакуумної сепарації з верхнім розташуванням конденсатора

3. Представлено докладні схеми відновлення тетрахлориду титану, а також окремих вузлів і елементів установки відновлення. Проведено розрахунок матеріального балансу процесу відновлення і сепарації титанової губки.

4. Представлено технологічні особливості процесу відновлення і сепарації, проведено розрахунки швидкостей відновлення титану.

5. Дан всесторонній аналіз джерел надходження домішок в процесі відновлення і сепарації губчастого титану. Встановлено вплив окремих домішок на властивості готової продукції.

6. Проведено аналіз впливу циклової продуктивності на об'єм виробництва, на вміст домішок в губчастому титані і їх вплив на фізико-механічні характеристики.

7. З метою підвищення виходу придатної товарної продукції запропоновано варіант магнітної сепарації в процесі розбраковування титанового блоку. Запропонований варіант дозволяє збільшити вихід придатної продукції на 23 % з відходів виробництва.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Мальвин, В. М. Металлургия титана [Текст] / В. М. Мальвин, В. Н. Завадовская, Н. А. Пампушко. – М.: Металлургия, 1991. – 208 с. : 82 ил. – 2000 экз. – ISBN 5-229-00414-3.
2. Николаев, Г. И. Металл века [Текст] / Г. И. Николаев. – М.: Металлургия, 1987. – 168 с. : 48 ил. – 3000 экз.
3. Васютинский, Н. А. Титановые шлаки [Текст] / Н. А. Васютинский. – М.: Металлургия, 1972. – 208 с. : 29 ил. – 2000 экз.
4. Тэлин, В. В. Анализ тенденций развития технологий, производства и потребления титана [Текст] / В. В. Тэлин, В.И. Иващенко, И.Ф. Червоный [и др.] // Международная конференция Ti-2005 в СНГ: тезисы докл. – К., 2005. – С. 1-6.
5. Абковиц, С. Титан в промышленности [Текст] / С. Абковиц, Дж. Бурке, Р. Хилц; перевод с англ. А. Тополева – М.: Оборонгиз, 1977. – 145 с.
6. Гармата, В. А. Титан [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий [и др.] – М.: Металлургия, 1983. – 550 с. : 94 ил. – 2500 экз.
7. Гармата, В. А. Металлургия титана [Текст] / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник [и др.] – М.: Металлургия, 1968. – 643 с. : 150 ил. – 4200 экз.
8. Кистяковский, В. Б. Производство цветных металлов [Текст] / В. Б. Кистяковский, Н. В. Гудима, Н. Н. Ракова [и др.] – М.: Металлургия, 1984. – 320 с. : 67 ил. – 2500 экз.
9. Устинов, В. С. Электролитическое получение титана [Текст] / В. С. Устинов, В. А. Дрозденко, Ю. Г. Олесов. – М.: Металлургия, 1978. – 176 с. : 46 ил. – 2500 экз.
10. Линчевский, Б. В. Техника металлургического эксперимента [Текст] / Б. В. Линчевский. – М.: Металлургия, 1979. – 132 с. : 18 ил. – 1000 экз.

11. Сергеев, В. В. Metallургия титана [Текст] / В. В. Сергеев, Н. В. Галицкий, В. П. Киселев [и др.] – М.: Metallургия, 1971. – 320 с. : 80 ил. – 2840 экз.
12. Исследования в области хлорной металлургии титана [Текст]: [сб. науч. работ / науч. ред. Сажин Н. П.] – М.: Metallургия, 1969. – 303 с.
13. Сергеев, В. В. Metallургия титана [Текст] / В. В. Сергеев, А. В. Безукладников, В. М. Мальвин. – М.: Metallургия, 1979. – 264 с. : 65 ил. – 2000 экз.
14. Войнович, Б. А. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титансодержащих материалов [Текст] / Б. А. Войнович, А. С. Барабанова. – М.: Metallургия, 1991. – 208 с. : 45 ил. – 3000 экз. – ISBN 5-229-00467-4
15. Байбеков, М. К. Производство четыреххлористого титана [Текст] / М. К. Байбеков, В. Д. Попов, И. М. Чепрасов. – М.: Metallургия, 1987. – 129 с. : 20 ил. – 1500 экз.
16. Червоный, И. Ф. Обзор технологий производства титана [Текст] / И. Ф. Червоный, Д. А. Листопад, В. И. Иващенко, Р. Н. Воляр // [http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG\\_19\\_4.pdf](http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_19_4.pdf).
17. Червоный, И. Ф. Загрязнение примесями губчатого титана из материала реактора [Текст] / И. Ф. Червоный, В. И. Иващенко, Д. А. Листопад // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 2-3 (57-58). – с.40-47.
18. Зеликман, А. Н. Metallургия редких металлов [Текст] / А. Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: Metallургия, 1991. – 432 с. : 97 ил. – 2500 экз. – ISBN 5-229-00743-5.
19. Формирование блока губчатого титана в промышленном реакторе. Metallургия титана [Текст]: [сб. науч. работ / науч. ред. Арутюнов С.А.] – М.: Metallургия, 1970. – с. 59-77.
20. Черепанов, В. П. Исследование по усовершенствованию аппаратуры и технологии получения титана магнетермическим способом [Текст]:

- дис. канд. техн. наук. : 07.00.02 : защищена 20.02.78 : утв. 05.06.78 / Вадим Павлович Черепанов. – Ленинград, 1978. – 189 с. – Библиогр.: с. 102-113. – 02400201545.
21. Тарасов, А. В. *Металлургия титана [Текст]* / А. В. Тарасов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с. : 85 ил. – 2000 экз. – ISBN 5-94628-041-4.
22. Рабочая инструкция производства титана губчатого магниетермическим способом в корпусе 2 цеха 7 КП ЗТМК [Текст], 2006. – 67 с.
23. Получение губчатого титана, повышенного качества / Шаповалов В. П., Поплавко В. Г. Вихарев А. Ф. и др. — Бюлл. Цветная металлургия М 1971, №8, с. 46—48.
24. Сергеев В. В., Нерославская Л. Л. Значение особых свойств титана при его производстве и применении. — М.: Цветметинформация, 1966, с. 66.
25. Кропачев В. К. Исследование некоторых закономерностей вакуумтермической очистки губчатого титана. — Дисс. канд. техн. наук.-Л., 1980, 152 с.
26. Опыт, работы по повышению качества губчатого титана./Мальшин В.М. Андреев К. Е., Гулякин А. И. и др. — Цветные металлы, 1978 №11, с. 65—66.
27. Родякин В.В., Гечер В. Э., Скрыпнюк В.М. Магниетермическое производство губчатого титана. — М.: Металлургия, 1971. - 213 с.
28. Оценка влияния металлотермического передела на качество губчатого титана./В. .М. Скрыпнюк, Э. А. Арутюнов, Н. А. Пампушко, и др. - В сб. Металлургия и химия титана, 1978, № 15, с. 55 - 57.
29. Кропачев В. К., Мальшин В. М., Сергеев В. В. Анализ эффективности работы аппаратов для получения губчатого титана и перспективы их совершенствования. — В сб.: Металлургия и химия титана. Запорожье, 1979 с. 57-61. (Научи, тр./Институт титана).

- 30.Родякин В. В., Скрыпнюк В. М. Кинетика взаимодействия  $TiCl_4$  с магнием при производстве губчатого титана. — Изв. вузов. Цветная металлургия, 1969, № 5, с. 60—66.
- 31.Скрыпнюк В. М., Малышин В. М. К вопросу о механизме восстановления четыреххлористого титана магнием при производстве губчатого титана — В сб.: Металлотермические процессы в химии и металлургии Новосибирск: Наука, 1971, с. 97—101.
- 32.Неизотермический массоперенос хлористого магния по блоку губчатого титана в процессе вакуумной сепарации /Скрыпнюк В. М., Ушакова В.А. Туканов А. Н, Поплавко В. Г. — В сб.: Металлургия и химия титана. Запорожье, 1976, вып. 12, с. 27—32. (Научн. тр./Институт титана).
- 33.Лилеев В.А. Классификация и состояние развития методов радиометрического обогащения. — В кн.: Вопросы радиометрического обогащения руд цветных, редких, черных металлов и горнохимического сырья. — М., 1979, С. 7-14.
- 34.Исследование свойств губчатого титана с целью фотометрической сортировки / В.В. Козин, Е.Ф. Цыпин, Г.А. Прохоров и др. — Изв.вузов. Цветн.металлургия, 1978, №1, С63 – 66.