

И.Ф. Червоный⁽¹⁾, зав. кафедрой, д.т.н., профессор
Д.А. Листопад⁽¹⁾, аспирант
В.И. Иващенко⁽¹⁾, доцент, к.т.н.
С.М. Лупинос⁽²⁾, науч. сотрудник
Р.А. Щербань⁽²⁾, зав. лабораторией

ПОРЦИОННО-ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ПОДАЧА МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

⁽¹⁾Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана

Викладено результати експериментальних досліджень процесу відновлення тетрахлориду титану в реакторі при порційно-періодичній подачі магнію під шар реакційної маси. Встановлено, що при такому оформленні процесу зростає швидкість відновлення у його початковий період внаслідок інтенсифікації газофазних реакцій, скорочується тривалість високотемпературної витримки та підвищується ефективність вакуумної сепарації одержаного експериментального блоку реакційної маси.

Изложены результаты экспериментальных исследований процесса восстановления тетрахлорида титана в реакторе при порционно-периодической подаче магния под слой реакционной массы. Установлено, что при таком оформлении процесса возрастает скорость восстановления в его начальный период вследствие интенсификации газофазных реакций, сокращается продолжительность высокотемпературной выдержки и повышается эффективность вакуумной сепарации получаемого экспериментального блока реакционной массы.

Введение. При производстве губчатого титана ведущие мировые производители применяют магниетермический способ восстановления тетрахлорида титана – способ Кроля. Сущность процесса заключается в том, что в реакционную реторту, содержащую защитную атмосферу аргона, перед началом процесса заливают на 67% объема расплавленный магний, затем, в реторту с определенной скоростью подают жидкий тетрахлорид титана. В результате в реторте происходит восстановление тетрахлорида титана с образованием реакционной массы, представляющей собой губчатый титан, пропитанный хлоридом магния и магнием. Образующийся хлорид магния периодически, по определенной программе, сливается из реактора. Механизм процессов восстановления и формирования титановой губки достаточно подробно изучен [1-5].

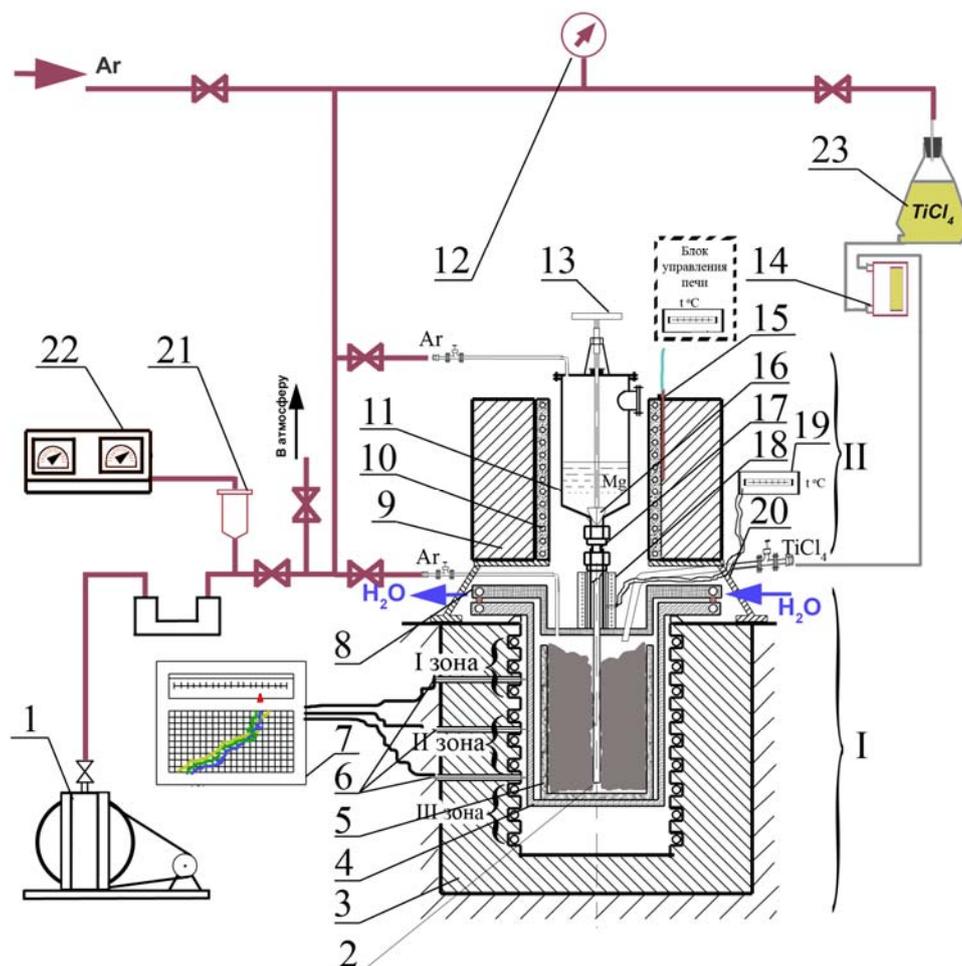
Однако способ Кроля имеет существенные недостатки: недостаточно эффективное использование объема реактора восстановления, наличие длительного малопродуктивного процесса вакуумной сепарации, необходимость осуществления трудоемких операций по разделке и сортировке титановой губки.

Целью работы является изучение возможности уменьшения влияния вышеуказанных недостатков на примере опытов по порционно-периодической подаче магния под слой образующейся реакционной массы.

Экспериментальная установка (рис. 1) включает два основных технологических устройства: аппарат восстановления (I) и аппарат для расплавления магния (II).

Аппарат восстановления выполнен из нержавеющей стали марки 12X18H10T и состоит из реактора 4 с водоохлаждаемым фланцем и герметично закрытого крышкой 8. Процесс восстановления осуществляют в реакционном стакане 5 с внутренним диаметром 92 мм и высотой 250 мм, в который до начала эксперимента загружают пер-

вую навеску магния. Для поддержания необходимой температуры процесса восстановления реактор устанавливают в шахтную электропечь 3. Подачу жидкого тетрахлорида титана в аппарат осуществляют из расходной емкости 25. Защитную атмосферу в аппарате создают подачей аргона через штуцер в крышке реактора.



I - аппарат восстановления; II - аппарат для расплавления магния; 1 - насос вакуумный ВН-461; 2 - загрузочная труба; 3 - печь электрическая; 4 - реактор; 5 - реакционный стакан; 6 - термопары ХА; 7 - крышка; 8 - потенциометр КСП-4; 9 - печь плавильника электрическая; 10 - нагреватели печи плавильника; 11 - плавильник; 12 - мановакууметр ОБМВ1-100; 13 - вентиль запирающего штока; 14 - ротаметр РС-3А; 15 - термопара ХА печи плавильника; 16 - запирающий шток; 17 - узел крепления плавильника к загрузочной системе реактора; 18 - трубчатый нагреватель; 19 - потенциометр ХА; 20 - подставка печи плавильника; 21 - преобразователь термометрический ПМТ-2; 22 - вакуумметр ВИТ-1А; 23 - расходная емкость тетрахлорида титана

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для получения титановой губки магнитермическим восстановлением тетрахлорида титана с порционно-периодической подачей расплава магния в реактор:

Плавильник 11, выполненный из нержавеющей стали, установлен в трубчатую электропечь 9. Загрузку кускового магния в плавильник производят через загрузочный люк, уплотненный термостойкой резиной. Подачу расплавленного магния в реактор восстановления осуществляют через запорное устройство 16 и загрузочную трубу 2. Плавильник закрепляли к загрузочной трубе при помощи узла крепления 17, ее обогрев (во избежание замерзания магния) производили трубчатым нагревателем 18.

Проведены четыре процесса восстановления и вакуумной сепарации по экспериментальной схеме и один процесс по традиционной (базовой) технологии. Для про-

ведения процессов восстановления в реакционный стакан загружали навеску магния (85 г) и устанавливали его в реактор. Монтировали аппарат восстановления, устанавливали его в печь, вакуумировали до разрежения -98 -кПа, подавали воду для охлаждения фланцев и включали печь. После сушки при температуре 120 °С с одновременным вакуумированием аппарат восстановления заполняли аргоном до давления $19,62$ -кПа и после расплавления магния, по достижении температуры 800 °С, начинали подачу тетрахлорида титана в аппарат. Скорость подачи тетрахлорида титана регулировали в зависимости от стадии процесса и давления в аппарате в пределах $0,104 \dots 0,170$ г/(см²·мин) [$62,4 \dots 102$ кг/(м²·ч)]. В это время в плавильнике наплавляли очередную порцию магния (255 г). После загрузки в аппарат расчетного количества тетрахлорида титана (в соответствии с принятым коэффициентом использования магния 60%), его подачу прекращали, производили заливку магния из плавильника через загрузочную трубу в реакционный стакан, и процесс восстановления возобновляли.

Перед подачей третьей и последующих порций магния осуществляли временный демонтаж плавильника, монтировали сливное устройство и через загрузочную трубу с помощью избыточного давления аргона сливали наработанный расплав дихлорида магния.

Общая загрузка магния в процесс достигала 850 г, а порции составляли: первая 85 г и три порции по 255 г каждая, то есть первоначально было загружено 10% от необходимого, после чего по ходу процесса доливали три раз по 30% от общей массы загрузки. Всего за процесс подано 1990 г тетрахлорида титана.

После последнего слива хлорида магния аппарат восстановления охлаждали, производили его перемонтаж в аппарат сепарации и осуществляли вакуумную сепарацию полученной реакционной массы.

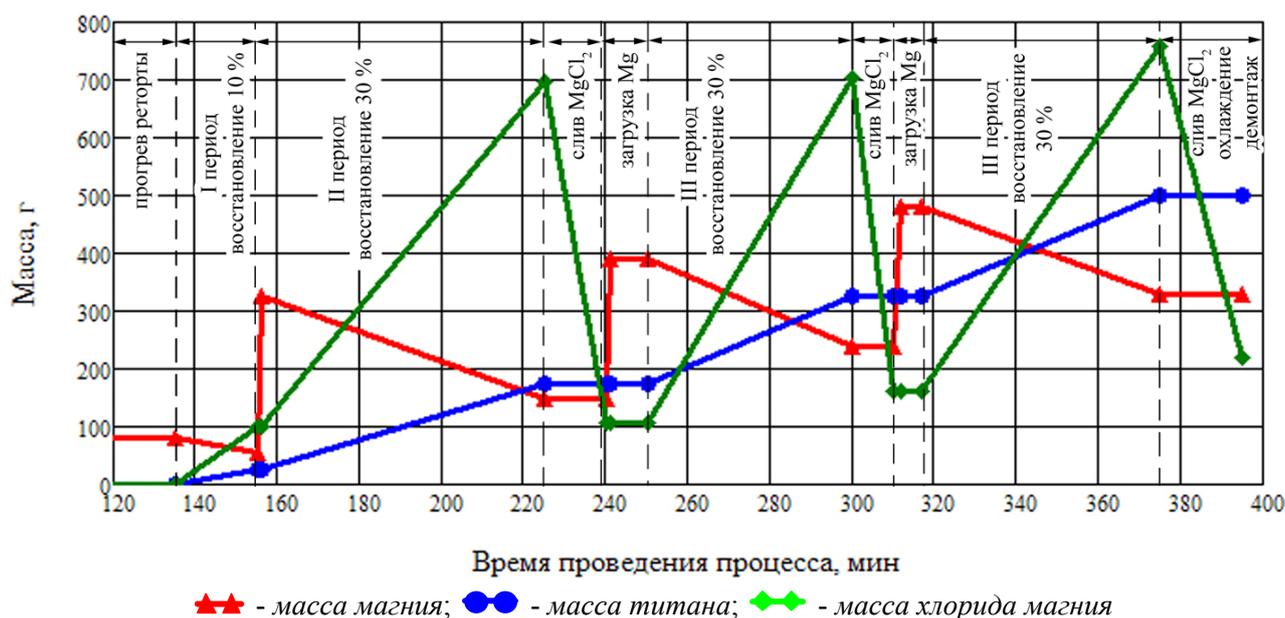


Рисунок 2 – Графики изменения массы веществ в экспериментальном реакторе по ходу ведения процесса восстановления:

На рис. 2 представлено изменение массы веществ в реакторе по ходу проведения процесса восстановления, позволяющее наглядно представить динамику их образования и расходования. Остановки на рисунке соответствуют периодам заливки магния и слива хлорида магния. Начало оси отсчета времени представлено со 120 мин, что связано с продолжительностью герметизации, сушки и нагрева аппарата восстановления до необходимой температуры.

Из рис. 2 следует, что, по мере накопления образующегося титана зона реакции

восстановления, протекающей на поверхности образующейся губки, в ходе эксперимента постепенно перемещается по высоте реакционного стакана. Соответственно, объем газового пространства над поверхностью расплава и губки, составлявший в начале процесса 90% реакционного объема, постепенно сокращается и в конце процесса достигал 10...20% реакционного объема. Реакционная масса по завершении процесса восстановления занимала 80...90% объема реакционного стакана. Высота блока титановой губки, полученного после вакуумной сепарации, достигала 175...200 мм, масса – 480...490 г.

Скорость подачи тетрахлорида титана для реактора данной конструкции ($102 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$) лимитировалась условиями его испарения в реакционном стакане. ее повышении наблюдали частичное смещение зоны реакции под крышку и зарастание крышки аппарата.

Стабильность загрузки порций расплавленного магния под слой образующейся РМ играет важнейшую роль в осуществлении предложенной технологии восстановления. Выполненные эксперименты показали принципиальную возможность проведения такой операции. На время заливки восстановителя давление в аппарате восстановления стравливали, а в плавильнике над расплавленным магнием создавали избыточное давление аргона, максимальная величина которого при подаче последней порции магния составляла 157 кПа, что обеспечивало достаточно быстрое передавливание расплавленного магния в аппарат восстановления.

График сливов дихлорида магния и нарастание его уровня в реакторе были рассчитаны и организованы таким образом, чтобы избежать потерь остаточного магния из аппарата и улучшить условия транспорта восстановителя в зону реакции к поверхности нарастающей губки при подаче очередных порций магния.

Температуру в реакционном стакане поддерживали в пределах 800...850 °С, что объясняется его расположением относительно зон печи и автоматическим регулированием температуры по зонам. Постепенное изменение и подъем фронта процесса восстановления в реакционном стакане, сопровождавшиеся выделением избыточного тепла термохимической реакции, были зафиксированы по изменению продолжительности и частоты включения нагревателей отдельных зон.

Манометрический режим процесса восстановления поддерживали в аппарате в пределах 5,0...27,5 кПа и при необходимости корректировали подпиткой аргона. Некоторое возрастание давления наблюдали в начале процесса при первичной подаче тетрахлорида титана, а также на завершающей стадии процесса после загрузки последней порции магния. Это обусловило необходимость снижения скорости подачи тетрахлорида титана в указанные периоды до $62,4...84,0 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Также наблюдали возрастание давления в реакторе к моменту расходования расчетного количества магния (55...60%) после каждой заливки, поскольку количество испаряющегося тетрахлорида титана начинает превышать количество расходуемого на восстановление.

Начальный период восстановления характеризуется невысокой скоростью, что проявляется в наблюдаемом повышении давления в аппарате. Однако увеличение в экспериментальном аппарате объема газовой фазы над зеркалом расплава магния примерно в два раза позволяет соответственно увеличить интенсивность газофазных реакций, образование низших хлоридов и активных центров начала процесса. Как следствие, в экспериментальных процессах скорость потребления тетрахлорида титана и интенсивность восстановления в начальный период (для первой и второй загрузки магния) в 1,2...1,5 раза превышают скорость потребления тетрахлорида титана для базового процесса, а продолжительность индукционного периода процесса сокраща-

ется.

В дальнейшем, по мере развития поверхности образующейся титановой губки, механизм экспериментального процесса существенно не отличается от традиционного. Все большее развитие приобретают процессы образования титана на поверхности губки, а также на смачиваемых расплавленными магнием и хлоридом магния стенках реактора и загрузочной трубы. Повышенное образование низших хлоридов титана может вызвать некоторую тревогу с точки зрения возможного ухудшения качества расплава дихлорида магния. Однако, как показали проведенные эксперименты, содержание титана в сливаемом хлориде магния не превышает допустимого уровня (0,005%), а зарастания губкой загрузочной трубы не наблюдали. Это, очевидно, свидетельствует о том, что по ходу процессов происходит достаточно полное довосстановление низших хлоридов титана. Процессы довосстановления низших хлоридов титана обычно происходят на поверхности и в капиллярах губки (через стадию адсорбции), на поверхности расплава магния и в расплаве дихлорида магния при его противоточном расслоении с магнием. Поскольку в экспериментальных процессах была получена более крупнокристаллическая губка, вероятно, довосстановление происходило преимущественно через стадию растворения тетрахлорида титана в расплавленном дихлориде магния.

Одной из особенностей механизма процесса восстановления при порционно-периодической подаче магния является повышенная роль дихлорида магния в процессах транспорта восстановителя в зону реакции на завершающей стадии процесса. Наличие сформировавшегося блока титана и незначительный объем последней заливки магния требует неполного слива хлорида магния и создания «подушки» расплава, позволяющей за счет расслоения ускорить транспорт восстановителя по капиллярам в зону реакции.

После подачи последней порции тетрахлорида титана осуществляли демонтаж установки восстановления, герметизации и охлаждения аппарата восстановления до температуры окружающей среды, а также вакуумтермическую очистку полученной реакционной массы. Крышку аппарата с загрузочной трубой демонтировали, устанавливали тепловой экран и над реактором восстанавливания монтировали водоохлаждаемый конденсатор. Аппарат сепарации устанавливали в шахтную электропечь, подключали системы подачи аргона, водяного охлаждения и вакуумирования и начинали процесс разогрева и вакуумирования реакционной массы.

Предварительную откачку производили механическим насосом АВЗ-20. При понижении давления на выходе из аппарата сепарации до 30 Па включали бустерный насос ВН-461 для глубоковакуумной откачки. Измерения давления на выходе из аппарата сепарации выполняли с помощью термопарных вакуумметров ВИТ-1А и ВТ-2А. Высокотемпературную выдержку осуществляли при температуре 980...1020 °С и завершали при достижении давления (2,6...3,0) Па. Натекание аппарата проверяли в течение пяти минут и практически не наблюдали.

На рис. 3 представлены графики изменения температуры и давления в аппарате в период вакуумной сепарации.

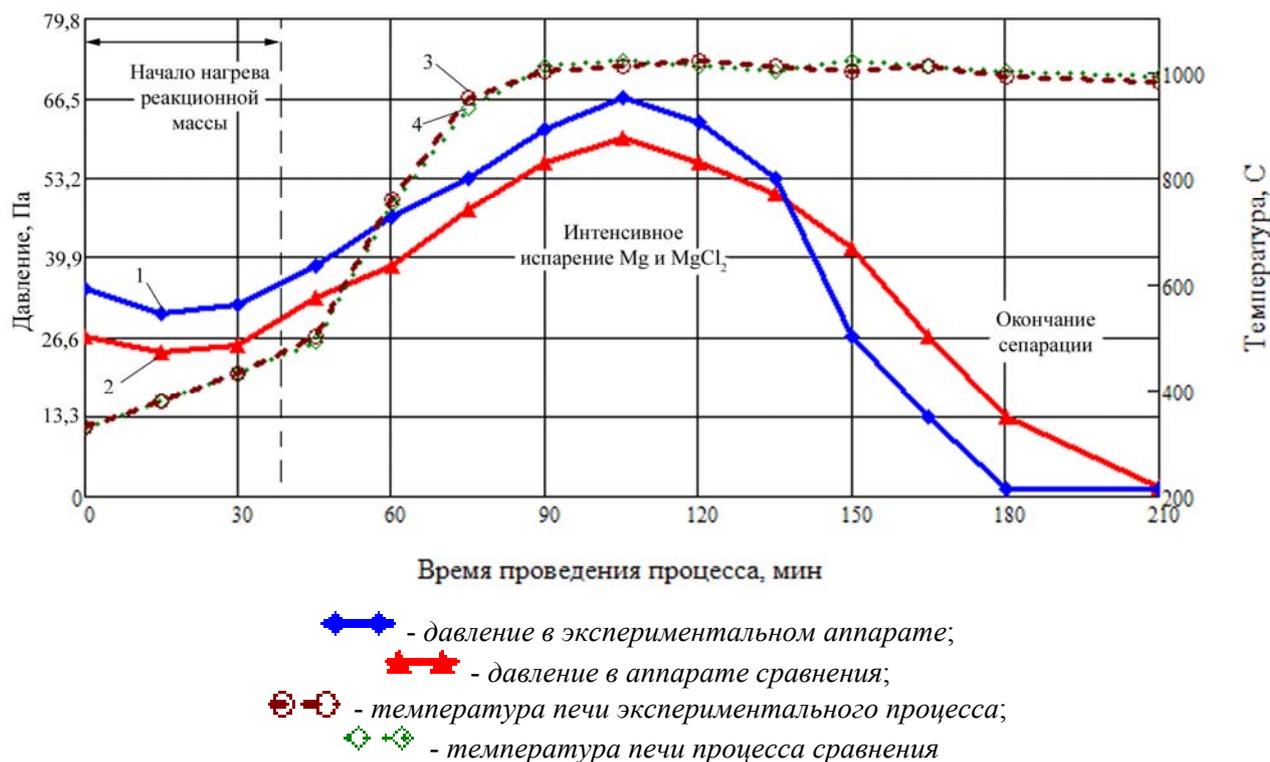


Рисунок 3 – Изменение давления и температуры в реакторе при вакуумной сепарации экспериментального и традиционного блоков:

Начало возрастания давления при непрерывной откачке наблюдали при температурах выше 600 °С в связи с началом интенсивной возгонки магния и хлорида магния. Сравнение графиков изменения остаточного давления при сепарации блоков, полученных по экспериментальной и базовой технологии восстановления, свидетельствует об интенсификации процесса для экспериментального блока реакционной массы. Поскольку скорость испарения летучих компонентов реакционной массы пропорциональна поверхности испарения [2], наличие сквозного отверстия в центре блока после извлечения загрузочной трубы увеличивает интенсивность процесса испарения на первой стадии вакуумной сепарации. На второй стадии процесса сепарации наличие отверстия способствует более быстрому прогреву блока и облегчению диффузионных процессов при сокращении длины пути паров дихлорида магния по капиллярам в титановой губке. В итоге не только сокращается продолжительность сепарации для экспериментальной реакционной массы на 10...15% (30 мин), но и остаточное содержание хлора в полученной губке.

Выход гарнисажной губки по экспериментам составлял 5...12%, что примерно в два раза ниже, чем для традиционного способа. Очевидно, это обусловлено тем, что на завершающей стадии процесса транспорт магния в зону реакции практически полностью лимитировался капиллярными процессами в губке, а распределение капилляров по сечению блока было относительно равномерным.

Изучение очищенной вакуумной сепарацией губки показало, что блок титановой губки имеет слоистое строение с размерами слоев в нижней части блока относительно пропорциональными порциям загружаемого магния. Структура полученной в ходе эксперимента губки представлена на рис. 4.



а)

б)

в)

Рисунок 4 – Структура титановой губки, полученной на экспериментальной установке

Слоистость полученных блоков, в основном, определяется изменением механизма и скорости реакции восстановления по ходу процесса. Характер и распределение крупных пор (более 500 мкм) соответствует направлению движения восходящих потоков магния и нисходящих потоков образующегося дихлорида магния. Основным диапазоном более мелких пор составлял 50...200 мкм, а общая пористость губки достигала 20...50% при плотности 1,2...2,5 г/см³. Такая структура блока способствует сокращению продолжительности высокотемпературной выдержки в процессе вакуумной сепарации блока реакционной массы.

Повышенная пористость и меньшая плотность, по сравнению с промышленной кричной губкой, возможно, обусловлены кратковременностью экспериментальных процессов и незначительной высотой блока реакционной массы в условиях эксперимента. В то же время эти факторы, а также наличие сквозного отверстия в центре получаемого блока позволяют предположить для промышленных условий возможность сокращения трудоемкости операции по разделке блока.

Массовая доля основных примесей в полученной губке составила, %: 0,020...0,046 железа; 0,032...0,037 никеля; 0,040...0,050 кислорода; 0,010...0,020 азота; 0,023...0,050 хлора, что соответствует их содержанию в товарном губчатом титане марок ТГ-90 – ТГ-120.

Заключение. В ходе исследований на экспериментальной установке:

- показана принципиальная возможность порционной загрузки магния через центральную трубу под слой образующейся реакционной массы по мере протекания процесса восстановления;
- отмечено увеличение производительности аппарата на начальной стадии процесса восстановления вследствие интенсификации газофазных реакций;
- установлено повышение эффективности проведения вакуумной сепарации блока РМ со сквозным отверстием в сравнении с базовым процессом и снижение времени высокотемпературной выдержки на 10...15%;
- изучен состав титановой губки, полученной по экспериментальной технологии; по содержанию примесей и твердости она соответствует промышленной сортовой губке, получаемой в аппаратах малой цикловой производительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сандлер Р. А. К вопросу о механизме взаимодействия четыреххлористого титана при оптимальном температурном режиме восстановления / Р. А. Сандлер // Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. 33. – Вып. 5. – С. 1013-1017.
2. Власов В. В. Некоторые особенности формирования блока титановой губки в процессе магнетермического восстановления / В. В. Власов // Труды ВАМИ. – Л.: ВАМИ, 1966. –

№ 57. – С. 208-217.

3. *Пампушко А. Н.* Взаимодействие тетрахлорида титана и магния при производстве губчатого титана / А. Н. Пампушко // Цветная металлургия. – 1988. – № 9. – С. 21-23.
4. *Огурцов С.В.* Основные условия стандартного протекания магниетермического процесса получения титана / С. В. Огурцов // Титан и его сплавы. – М.: Металлургия, 1961. – Вып. 6. – С. 3-13.
5. До питання про механізм утворення губчатого титану при відновленні чотирихлористого титану магнієм / *Д. О. Листопад, І. Ф. Червоний, А. М. Петрунько* [та ін.] // Вісті академії інженерних наук України. – 2007. – № 2 (36). – С. 25-34.
6. Изучение кинетики процесса и структуры титана при магниетермическом способе восстановления его из тетрахлорида / *С. В. Огурцов, М. А. Лоскова, А. Е. Никитин, Е. А. Бондаренко* // Процессы производства титана и его двуокиси. – М.: Наука, 1973. – 224 с.
7. Пути стандартизации и интенсификации процесса магниетермического восстановления титана из четыреххлористого титана / *С. В. Огурцов, А. Н. Петрунько, В. С. Мирошников* [и др.] // Исследования в области хлорной металлургии титана. – М.: Металлургия, 1969. – С. 144-149.

Стаття надійшла до редакції 02.06.2009 р.
Рецензент – проф. Б.П. Серета