

Д.А. Листопад, аспирант

И.Ф. Червоный, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ СЕПАРАЦИИ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

Запорожская государственная инженерная академия

Викладено результати експериментальних досліджень процесу вакуумної сепарації реакційної маси, одержаної відновленням тетрахлориду титану розплавом магнію, що подають порціями впродовж процесу. Дано теоретичне обґрунтування інтенсифікації вакуумної сепарації на основі масової щільності потоку парів магнію та хлориду магнію з капілярів через поверхню блоку та центральний отвір у блоці реакційної маси.

Изложены результаты экспериментальных исследований процесса вакуумной сепарации реакционной массы, полученной восстановлением тетрахлорида титана расплавом магния, который подают порциями в течение процесса. Дано теоретическое обоснование интенсификации вакуумной сепарации на основании массовой плотности потока паров магния и хлорида магния из капилляров через поверхность блока и центральное отверстие в блоке реакционной массы.

Введение. В настоящее время мировые мощности по производству губчатого титана составляют 181,9 тыс. т/год [1]. Основные производители губчатого титана и их доля в общемировых производственных мощностях по состоянию на 2009 г. представлены на рис. 1.

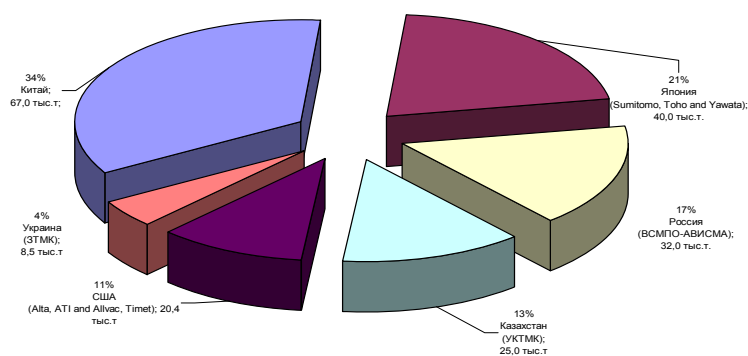


Рисунок 1 - Основные мировые производители титана губчатого и их доля в общемировых производственных мощностях на 2009 г

Основными потребителями титана являются химическая промышленность, медицина, спортивные и различные потребительские товары, электроника, архитектура и искусство, автомобиле- и машиностроение, авиация и космические технологии, черная металлургия, где титан применяют в качестве легирующего элемента стали для уменьшения размера зерна и как раскислитель.

Широкое применение титана в промышленности в настоящее время сдерживается относительно высокой стоимостью металла [2]. Это объясняется сложностью, ресурсоемкостью технологии и недостаточной производительностью аппаратуры, которая применяется при производстве титана. Поэтому во всех странах, производящих титан, продолжают поиски новых, более рациональных способов его получения, о

чем, в частности, свидетельствуют продолжающиеся публикации результатов научно-исследовательских работ и интенсивное патентование новых и усовершенствованных способов производства.

После магниетермического восстановления тетрахлорида титана в реакторе остается блок реакционной массы, представляющий собой титановую губку, пропитанную магнием и хлоридом магния. Состав реакционной массы (средний по блоку) следующий: 55...60% титана, 25...35% магния, 9...12% хлорида магния ($MgCl_2$); кроме того, может присутствовать небольшое количество низших хлоридов титана. Титановая губка может быть очищена от магния и хлорида магния, а также низших хлоридов титана гидрометаллургическим способом или вакуумной сепарацией.

Гидрометаллургический способ заключается в выщелачивании хлорида магния и магния из измельченной реакционной массы слабым раствором соляной кислоты. Этот способ почти не требует затрат электроэнергии и прост в аппаратном оформлении, но при этом качество металла получается более низким, чем при вакуумной сепарации, вследствие насыщения титановой губки кислородом и другими примесями. Кроме того, теряются хлорид магния и магний, содержащийся в реакционной массе.

Вакуумная сепарация требует значительной затраты электроэнергии и довольно сложного аппаратного оформления, однако в настоящее время это наиболее приемлемый способ для переработки реакционной массы. Процесс вакуумной сепарации заключается в том, что реакционную массу нагревают в герметичном аппарате, в котором создают вакуум. При этом хлорид магний и магний, имеющие достаточно высокое давление паров, испаряются и конденсируются в специальном устройстве-конденсаторе.

В промышленной практике магниетермического производства титана используются различные технологические схемы проведения процесса вакуумной сепарации [3]:

- отдельный периодический процесс, в котором после проведения восстановления аппарат с реакционной массой охлаждают в специальном холодильнике до температуры окружающей среды, после чего демонтируют крышку аппарата, производят обработку реакционной массы, монтируют тепловые экраны, оборотную реторту-конденсатор с водяным охладителем и вакуумпроводом; после проверки смонтированного аппарата сепарации на герметичность его устанавливают в специальную печь для проведения процесса вакуумной сепарации;

- полусовмещенный периодический процесс, в котором монтаж аппарата сепарации производится без предварительного охлаждения аппарата восстановления; смонтированный аппарат сепарации после проверки на герметичность устанавливают в специальную печь для проведения процесса вакуумной сепарации;

- совмещенный процесс, когда и процесс восстановления, и процесс сепарации осуществляют в одной и той же печи; такой процесс разработан в двух вариантах:

- совмещенный процесс с оборотной ретортой, установленной над реактором восстановления-сепарации;

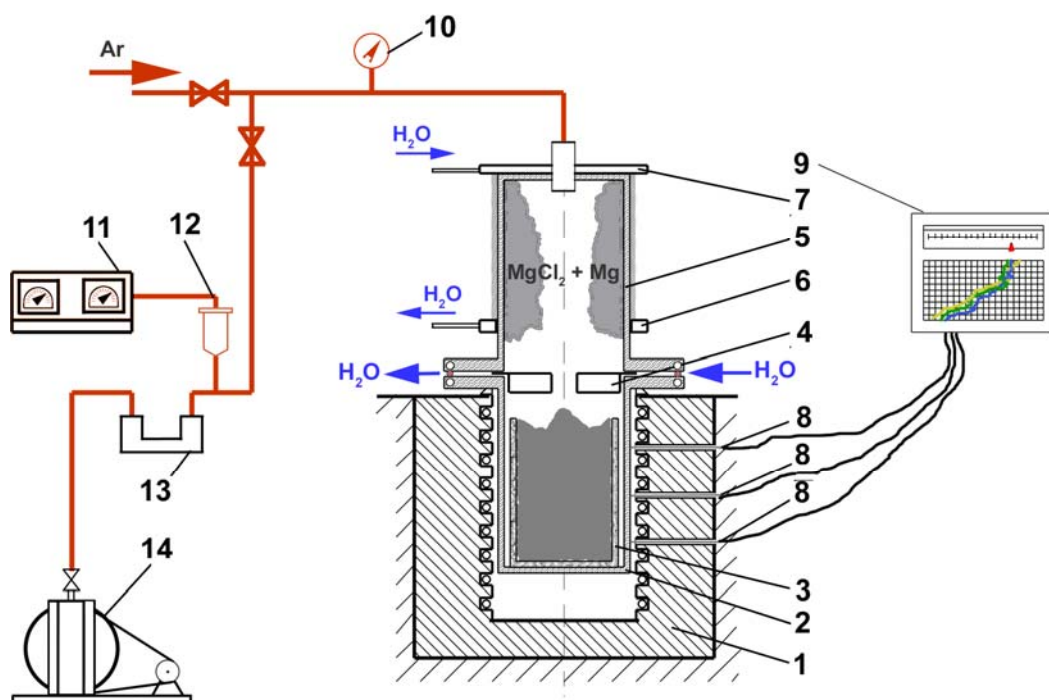
- совмещенный процесс с конденсацией в рядом стоящий конденсатор, когда транспортирование паров магния и хлорида магния из реактора в конденсатор осуществляют по специальному обогреваемому паропроводу.

Процесс вакуумной сепарации осуществляют в три стадии: первая – дегазация и нагрев реакционной массы (РМ), вторая – интенсивное испарение с поверхности РМ и крупных пор магния и хлористого магния и третья – испарение, в основном, хлори-

да магния и оставшегося магния в мелких порах. Это самая продолжительная стадия, составляющая 65...75% общего времени сепарации. Продолжительность третьего периода зависит от длины пути паров хлорида магния, при этом наибольшая длина пути паров Mg и $MgCl_2$ магния из центральной зоны промышленного блока. Поэтому отгонка последних 2...3% $MgCl_2$ является наиболее энергетически затратной и длительной стадией процесса вакуумной сепарации. Так для сепарации одной тонны губчатого титана теоретически требуется 1500 кВт·ч электроэнергии, однако на практике расходуется в 3...4 раза больше.

Постановка задачи. Исследовать процесс вакуумной сепарации реакционной массы, полученной при восстановлении тетрахлорида титана расплавом магния, подаваемым порциями.

Экспериментальная часть. При проведении процессов восстановления тетрахлорида титана с применением порционно-периодической подачей магния получали реакционную массу [4]. Вакуум-термическую очистку полученной реакционной массы осуществляли после демонтажа установки для восстановления, герметизации и охлаждения аппарата восстановления до температуры окружающей среды. Крышку аппарата с загрузочной трубой демонтировали, устанавливали тепловой экран и монтировали над реактором восстановления водоохлаждаемый конденсатор. Аппарат сепарации устанавливали в шахтную электропечь, подключали системы подачи аргона, водяного охлаждения и вакуумирования и начинали процесс разогрева и вакуумирования реакционной массы. Принципиальная схема установки восстановления тетрахлорида титана представлена на рис. 2.



- 1 - печь электрическая; 2 - реторта с реакционной массой; 3 - реакционный стакан;
 4 - тепловой экран; 5 - реторта-конденсатор; 6 - водосборник; 7 - ороситель;
 8 - термопары ХА; 9 - потенциометр КСП-4; 10 - мановакуумметр;
 11 - вакуумметр ВИТ-1А; 12 - преобразователь термометрический ПМТ-2;
 13 - ловушка вакуумная; 14 - насос вакуумный АВЗ-20

Рисунок 2 – Установка вакуумной сепарации

Предварительную откачку производили механическим насосом АВЗ-20. При

понижении давления на выходе из аппарата сепарации до 29,33 Па включали бустерный насос ВН-461 для глубоковакуумной откачки. Измерения давления на выходе из аппарата сепарации выполняли при помощи термопарных вакуумметров ВИТ-1А и ВТ-2А. Высокотемпературную выдержку осуществляли при температуре 980...1020 °С и завершали при достижении давления 3,33...2,67 Па.

При проведении экспериментов с применением порционно-периодической подачи магния установлено, что длительность сепарации снизилась на 10...15%. Это объясняется тем, что скорость испарения летучих компонентов реакционной массы пропорциональна поверхности испарения, а наличие сквозного отверстия в центре блока после извлечения загрузочной трубы увеличивает интенсивность процесса испарения на первой стадии вакуумной сепарации (рис. 3). 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 сократилась продолжительность сепарации, но и уменьшилось остаточное содержание хлора в полученной титановой губке.

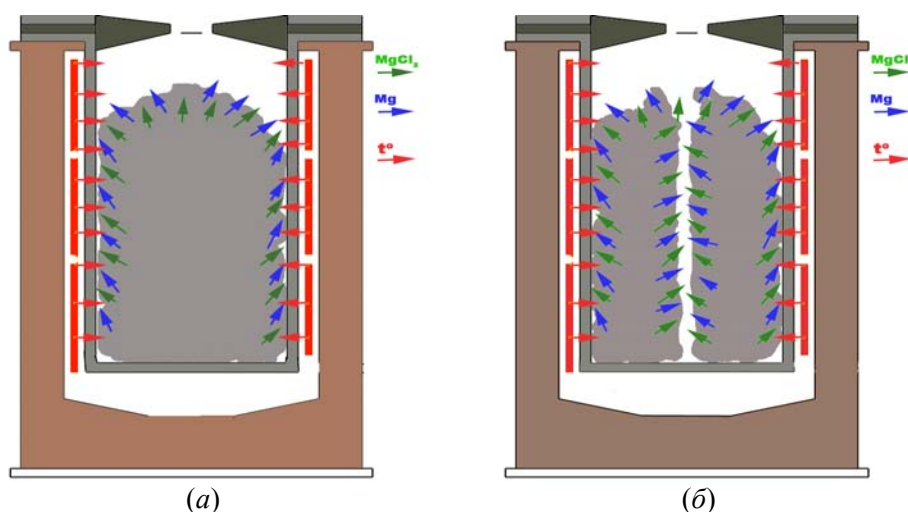


Рисунок 3 – Схема вакуумной сепарации реакционной массы, полученной при традиционной загрузке расплава магния (а), и при порционно-периодической подаче магния под слой расплава (б)

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

Достигнутое в экспериментах повышение скорости сепарации (сокращение длительности процесса сепарации) можно объяснить следующим. Интенсивность испарения летучих компонентов из капилляров в блоке титановой губки зависит от положения мениска расплава магния и хлорида магния относительно края капилляра. Массовая плотность потока пара вещества, истекающего из капилляра, определяется уравнением:

$$M = \frac{P_0 \cdot D \cdot \mu}{R \cdot T \cdot \ell} \cdot \ln \left(\frac{P_0 - P_1}{P_0 - P_s} \right), \quad (1)$$

где M – массовая плотность потока пара, г/(с·см²); ℓ – расстояние от поверхности расплава до края капилляра, см; μ – молярная масса пара, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); P_0 – общее давление в системе, Па; P_1 – парциальные давления пара, Па; P_s – давление насыщенного пара при температуре T , Па; D – коэффициент диффузии, см²/с; T – температура, К.

Скорость испарения вещества описывается уравнением

$$V = \frac{M}{\rho}, \quad (2)$$

где ρ – плотность испаряемого вещества, г/см³.

Примем расстояние от поверхности испарения на блоке титановой губки (длину капилляра) равно $\ell - d_{\text{труб}}$, тогда длина капилляра в блоке титановой губки, полученной по экспериментальной технологии, составит не более $0,5 \cdot (\ell - d_{\text{труб}})$. Это объясняется тем, что отверстие от загрузочной трубы находится в середине экспериментального блока и, соответственно, расстояние, которое необходимо пройти сепарируемым магнию и хлориду магния составляет половину радиуса (принимая, что Mg и $MgCl_2$ испаряются из цилиндрической трубы блока реакционной массы). Тогда, при постоянстве всех остальных условий проведения процесса вакуумной сепарации для экспериментального и традиционного блоков реакционной массы, а также характеристик веществ и их доли в реакционной массе, разница в массовой плотности потока пара из экспериментального блока $M_{\text{эксп}}$, по сравнению с традиционным M_0 составит:

$$\frac{M_{\text{эксп}}}{M_0} = \frac{1}{0,5},$$

то есть массовая плотность потока пара из экспериментального блока будет в два раза превышать массовую плотность потока пара из традиционного блока, ($M_{\text{эксп}} = 2 \cdot M_0$).

Предложенный процесс можно иллюстрировать рис. 4.

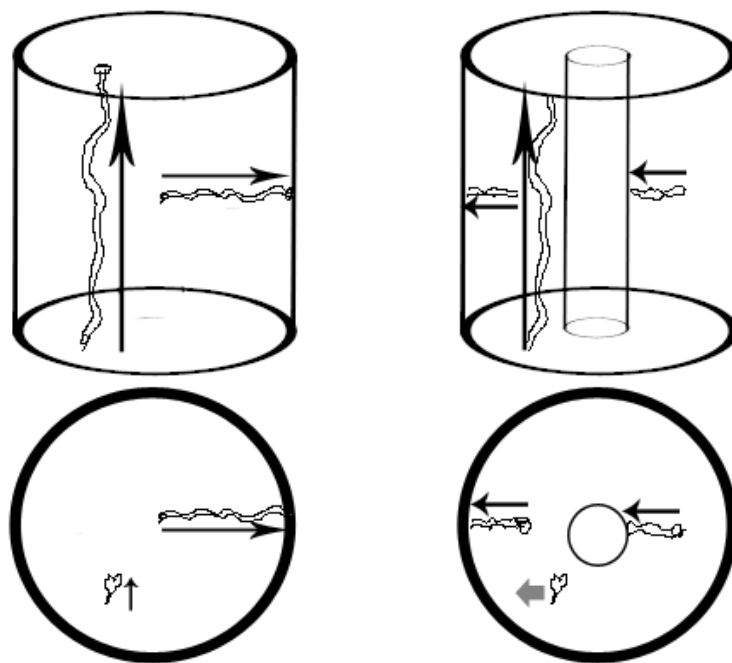


Рисунок 4 – Схема испарения магния и хлористого магния из блоков титановой губки, полученных по традиционной (а) и экспериментальной (б) технологии

Закключение. Создание условий ведения технологического процесса, обеспечивающих наличие открытых или сквозных капилляров в блоке реакционной массы,

обеспечивает значительное повышение скорости сепарации и сокращение длительности процессов получения титановой губки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александров А. В.* Развитие рынка титана в СНГ / А. В. Александров // Междунар. конф. «Ti-2009 в СНГ» (17-20 мая 2009 г., Одесса): сб. тр. – Киев: НАН Украины, Ин-т металлофизики, 2009. – С. 7-11.
2. *Постыляков Б. Л.* Состояние и тенденции развития мирового рынка титана в 2005 г. / Б. Л. Постыляков, А. Н. Строшков // Междунар. конф. «Ti-2006 в СНГ» (21-24 мая 2006 г., Суздаль): сб. тр. – Киев: Наукова думка, 2006. – С. 311-314.
3. Усовершенствование процесса вакуумной сепарации с использованием прямоканального паропровода в совмещенных аппаратах / *В. В. Тэлин*, Л. Я. Шварцман, В. П. Мурашов, К. Л. Феофанов // Междунар. конф. «Ti-2007 в СНГ» (15-18 апреля 2007 г., Ялта): сб. тр. – Киев: НАН Украины, Ин-т металлофизики, 2007. – С. 391-399.
4. Порционно-периодическая подача магния в процессе магниетермического восстановления тетрахлорида титана / *И. Ф. Червоний*, Д. А. Листопад, В. И. Иващенко [и др.] // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – Вип. 20. – С. 63-70.

Стаття надійшла до редакції 04.12.2009 р.
Рецензент, проф. Д.В. Прутцков