

В.В. Малышев ⁽¹⁾, профессор, д.т.н.

А.Д. Рябцев ⁽²⁾, зав. кафедрой, профессор, д.т.н.

О ПОЛУЧЕНИИ ГУБЧАТОГО ТИТАНА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

⁽¹⁾ *Открытый международный университет развития человека «Украина», г. Киев,*

⁽²⁾ *Донецкий национальный технический университет*

Розглянуто основні технологічні параметри виробництва губчастого титану – швидкість подання тетрахлориду титану, температура ведення процесу, тиск в апараті та режим зливань хлориду магнію. Проаналізовано зазначені чинники та показано їх вплив на властивості формованого губчастого титану – його якість і пористість.

Рассмотрены основные технологические параметры производства губчатого титана – скорость подачи тетрахлорида титана, температура ведения процесса, давление в аппарате и режим сливов хлорида магния. Проанализированы указанные факторы и показано их влияние на свойства формируемого губчатого титана – его качество и пористость.

Введение. В мировой промышленной практике магниетермическое производство губчатого титана осуществляют в аппаратах периодического действия, причем для проведения восстановления тетрахлорида титана магнием применяют реактор статического типа с единовременной загрузкой в него всего необходимого для процесса магния перед началом подачи тетрахлорида титана. Реактор загружают магнием, оставляя 15...25 % его объема незаполненным. Проведя процесс восстановления, полученный полупродукт – реакционную массу (губчатый титан, пропитанный магнием и хлоридом магния) подвергают вакуумной сепарации при температуре до 1050 °С, чтобы избежать образования эвтектического сплава титана со стальным материалом реактора и проплавления его стенки.

Постановка задания. Задачей исследования являлась анализ элементов технологии губчатого титана с целью определения направлений оптимизации процесса магниетермического восстановления тетрахлорида титана.

Основная часть. Основными технологическими параметрами магниетермического восстановления тетрахлорида титана являются: скорость подачи тетрахлорида титана, температура внешней стенки реактора, давление в аппарате и режим сливов хлорида магния [1]. Из этих параметров скорость и режим подачи тетрахлорида титана определяют производительность реактора восстановления. Однако интенсификацию процесса восстановления лимитируют структура формирующегося блока губчатого титана (его пористость, как определяющий фактор скорости испарения магния и его хлорида на стадии вакуумной сепарации), а также содержание примесей – при высокой скорости подачи тетрахлорида титана увеличивается содержание хлор-иона и других примесей в получаемом губчатом титане [2].

Поскольку магниетермическое восстановление представляет собой периодический процесс, связанный с накоплением образующихся продуктов и повышением температуры в реакционной зоне, то оптимизация восстановления заключается в установлении режимов, которые учитывают изменения в механизме взаимодействия тетрахлорида титана с магнием и обеспечивают максимальную производительность аппаратуры.

Скорость подачи тетрахлорида титана. В промышленной практике магнетического восстановления приняты два режима подачи тетрахлорида титана: режим стабилизированной подачи тетрахлорида титана, до 50...55 % использования магния, после чего скорость несколько снижается и режим подачи тетрахлорида титана также с постоянной скоростью, но более высокой, чем при предшествующем режиме, до 35...40 % использования магния с последующим снижением ее несколькими ступенями по мере увеличения коэффициента использования магния. Оба режима предусматривают постепенный подъем скорости подачи тетрахлорида титана в начальный период процесса (до 5...10 % использования магния). Второй режим подачи тетрахлорида титана позволяет несколько повысить производительность реактора восстановления по сравнению с первым режимом. Начало процесса с постепенным подъемом скорости подачи тетрахлорида титана не целесообразно, поскольку именно в начальный период, пока образовавшиеся продукты еще не создали препятствия для интенсивного испарения магния и в реакторе установилась сравнительно невысокая температура, возможно форсирование восстановления. По мере накопления продуктов в реакторе, даже при сохранении некоторого объема расплава магния, ухудшаются условия для его испарения, что приводит к восстановлению низших хлоридов титана преимущественно на поверхности уже образовавшегося и сформировавшегося блока губчатого титана. Гетерогенность второй стадии процесса, в этом случае из-за значительного тепловыделения, повышает температуру на поверхности и в конденсированной фазе, то есть в зоне формирования губчатого титана, что приводит к увеличению содержания остаточного хлора в губчатом титане после вакуумной сепарации [3].

Температурный режим процесса восстановления. Температура на внешней стенке реактора не связана с температурой в газовом объеме, которая изменяется в зависимости от скорости подачи тетрахлорида титана и по мере использования магния. Тем не менее, температура в конденсированной фазе из-за большой ее теплопроводности зависит от температуры на внешней стенке реактора. Чем выше начальная температура магния, тем меньше времени занимает индукционный период, который связан с подъемом температуры поверхностного слоя магния, приводящим к повышению скорости его испарения, и с накоплением промежуточных продуктов – низших хлоридов титана. Высокая температура (920...940 °С) внешней стенки реактора должна исключить кристаллизацию дихлорида титана из расплава с хлоридом магния и уменьшить гарнисажную часть блока [4]. Кроме того, высокая температура на стенке реактора должна обеспечить более полное восстановление низших хлоридов титана на поверхности раздела фаз при их конденсации и не позволить перейти этапу восстановления в зону ниже уровня расплава. С другой стороны, более низкая температура расплава магния должна обеспечить более эффективную закалку образовавшегося титана при его погружении на дно реактора, вызвав и сохранив внутренние напряжения и дефекты в зернах титана, которые во время вакуумной сепарации благотворно влияют на удаление хлорида магния.

Периодичность процесса восстановления в промышленном реакторе с накоплением в нем образующихся продуктов и расходом исходного магния позволяет разделить весь процесс на отдельные периоды со своими лимитирующими стадиями, которые изменяются в зависимости от изменения содержания магния в реакционной массе. Увеличение газового объема реактора благоприятно сказывается на манометрическом режиме процесса, однако уменьшение загрузки магния снижает цикловый съем титановой губки. В настоящее время ведутся исследования по периодическому способу подачи магния по ходу ведения процесса восстановления [5].

Давление. При подаче тетрахлорида титана в реактор, заполненный жидким магнием, в начальный момент времени наблюдается подъем общего давления, вызванный резким повышением парциального давления тетрахлорида титана, которое ограничивает возможность дальнейшей его подачи с высокой скоростью. По истечении нескольких секунд для реактора лабораторного типа или нескольких минут для промышленного аппарата, имеющего диаметр 800 мм и более, давление уменьшается и начинает возрастать температура внешней стенки, что свидетельствует об окончании индукционного периода процесса. Длительность этого периода определяется температурой ванны магния, состоянием поверхности расплавленного магния, парциальным давлением тетрахлорида титана. Повышение температуры расплава магния сокращает длительность индукционного периода, перемешивание расплава магния непосредственно перед подачей тетрахлорида титана приводит к аналогичному результату. Создание в реакторе небольшого остаточного давления откачкой из него аргона и повышение парциального давления приводят к сокращению индукционного периода. Все эти факты указывают, что в начальный период процесса восстановления лимитирующей стадией является скорость испарения магния и теплоотвод из зоны реакции. Кроме того, последовательность производства губчатого титана из тетрахлорида титана через стадии образования низших хлоридов [6] требует обязательного их накопления в реакторе для обеспечения возможности взаимодействия на последней стадии.

Следующий период процесса восстановления охватывает этап до израсходования расплава свободного магния. В этот период в промышленном реакторе скорость процесса ограничивается скоростью подачи тетрахлорида титана. Повышение скорости его подачи приводит к повышению температуры, которая и обеспечивает ускорение процесса. Необходимая температура достигается за счет теплового эффекта процесса восстановления. Поскольку восстановление проводят в реакторе, заполненном жидким магнием, то для поддержания допустимой температуры на стенке реактора его принудительно охлаждают. При проведении восстановления возможно образование «моста» из губчатого титана, перекрывающего магний и затрудняющего доставку его в зону взаимодействия. В промышленной практике скорость подачи тетрахлорида титана ограничивается требованиями к губчатому титану по содержанию в нем остаточного хлора [7]. Повышение скорости подачи тетрахлорида титана приводит к увеличению пористости губчатого титана, к его рекристаллизации и отжигу за счет высокой температуры, развивающейся в реакторе. Во время вакуумной сепарации реакционной массы не происходит перестройка его структуры и не формируются сквозные поры, по которым удаляется магний и его хлорид.

После израсходования свободного магния наступает следующий период восстановления с недостатком магния в зоне восстановления. В этот период в промышленном реакторе верхняя часть блока губчатого титана выступает выше уровня расплава и протекает интенсивное формирование титановой губки на стенке реактора. Недостаток магния в зоне его взаимодействия с тетрахлоридом титана приводит к накоплению низших хлоридов титана, которые с образующимся хлоридом магния, опускаясь сквозь расплав, восстанавливаются ниже уровня расплава, что наблюдается по перемещению зон высоких температур в среднюю и нижнюю часть реактора [8]. Помимо прямого взаимодействия тетрахлорида титана с магнием, по мере увеличения затруднений в транспорте магния из блока губчатого титана [9], начинают превалировать вторичные реакции взаимодействия тетрахлорида титана с образовавшимся титаном. Наступает затухание процесса восстановления, которое характеризуется при сохранении прежней скорости подачи тетрахлорида титана повышением его парциа-

льного давления. Изменения в механизме восстановления в этот период приводят к изменениям в структуре формирующегося блока губчатого титана [10], которые наиболее отчетливо проявляются в верхних частях блока [11]. Структурные изменения в блоке оказываются неблагоприятными при проведении последующей вакуумной сепарации с точки зрения содержания в нем остаточного хлора [12]. Поэтому в производственной практике в этот период начинают снижать скорость подачи тетрахлорида титана и повышать температуру на стенке реактора для улучшения условий восстановления низших хлоридов титана – $TiCl_3$ и $TiCl_2$.

Теплообмен. Основные отличия восстановления тетрахлорида титана в промышленном реакторе от процессов в лабораторном аппарате сводятся к значительным изменениям условий теплопередачи в реакторе большого диаметра и формирования нем титановой губки. Если первое отличие заставляет снизить удельную скорость подачи тетрахлорида титана в промышленном реакторе для сохранения допустимого содержания иона хлора в отсепарированном губчатом титане, то второе исключает необходимость подъема расплава магния по порам губчатого титана в зону взаимодействия в основной период восстановления [13].

Промышленный реактор магниетермического восстановления тетрахлорида титана представляет собой аппарат, в котором теплообмен имеет первостепенное значение. В лабораторном реакторе с небольшим диаметром реторты не могут возникнуть такие же градиенты температур при увеличении скорости подачи тетрахлорида титана, как в реакторе большого диаметра, когда отвод теплоты из газовой фазы затруднен из-за большого удаления поверхности конденсации, то есть стенки и крышки реактора.

Образование «моста» из губчатого титана в промышленном реакторе во время восстановления вызывается нарушениями технологического и манометрического режимов процесса, а внеочередные сливы хлорида магния не приводят к его обрушению. Для обрушения «моста» на время прекращают подачу в реактор тетрахлорида титана и вскрывают патрубок на крышке реактора. В лабораторном реакторе формирование титановой губки происходит выше первоначального уровня магния, а в промышленном аппарате она опускается на ложное днище реактора и только к концу процесса начинает выступать выше уровня расплава.

Периодические сливы хлорида магния из промышленного реактора во время подачи тетрахлорида титана нарушают стабильность процесса восстановления, а давление в аппарате снижается на большую величину, чем возможное его изменение за счет увеличения газового объема [14]. Это происходит вследствие адсорбции тетрахлорида титана на поверхности губчатого титана, особенно на его «активационных» центрах, находившихся до слива ниже уровня расплава, а также взаимодействия $TiCl_4$ с губчатым титаном с образованием низших хлоридов титана – $TiCl_3$ и $TiCl_2$.

Отсутствие взаимодействия тетрахлорида титана и магния до температуры около 300 °С и значительная экзотермичность их взаимодействия при больших температурах позволяют рассматривать магниетермическое восстановление тетрахлорида титана как гетерогенное тепловое горение магния в парах $TiCl_4$. Особенностью этого процесса является то, что высокая температура, необходимая для быстрого протекания реакций взаимодействия, создается самой реакцией, то есть тепловое горение является предельным случаем неизотермического протекания процесса.

Особенностью теплового горения является наличие критических условий, когда при небольшом изменении внешних условий наблюдается резкое изменение режима процесса. Вторая особенность теплового горения – способность процесса к пространственному распространению, что подтверждается лабораторной и промышлен-

ной практикой, когда возбуждение (так называемое «зажигание») процесса достигается при значительно более низкой температуре, чем 700 °С, при применении магния в виде стружки или порошка и сопровождается подъемом температуры в реакторе на сотни градусов [10]. Особенно отчетливо эта способность процесса к пространственному распространению за счет передачи теплоты проявляется при низкотемпературном начале процесса восстановления с использованием оборотного конденсата, представляющего собой смесь дисперсного магния и хлорида магния. Наличие оборотного конденсата в реакторе с чушками магния позволяет начинать процесс восстановления после вакуумирования аппарата при температуре уже около 300 °С. В течение нескольких минут температура повышается до 800...900 °С и процесс протекает по общепринятой схеме [15].

Выводы.

1. Магниетермическое восстановление тетрахлорида титана может быть отнесено к тепловому горению магния в парах $TiCl_4$. Если первая стадия восстановления – образование низших хлоридов титана – гетерогенная реакция и может быть отнесена к квазигетерогенному тепловому горению, то последующая стадия – образование титана должна рассматриваться как гетерогенное тепловое горение, протекающее как в газовом объеме, так и на поверхности уже сформировавшегося блока губчатого титана.

2. Процесс образования губчатого титана можно считать автокаталитическим, ускорение которого при увеличении скорости подачи тетрахлорида титана обеспечивается самим процессом за счет повышения температуры выше точки кипения магния (1107 °С) и хлорида магния (1412 °С), что приводит к формированию титана в виде блока губчатой структуры.

3. Взаимодействие исходных реагентов протекает в газовом объеме реактора, что позволяет рассматривать поверхность расплава, стенку аппарата и его крышку как поверхность конденсации и осаждения промежуточных и окончательных продуктов реакции магниетермического восстановления тетрахлорида титана.

4. Повышение скорости подачи тетрахлорида титана в промышленном реакторе приближает зону максимальных температур к поверхности расплава, а возрастание этих температур приводит к уменьшению концентрации магния и повышению содержания низших хлоридов титана в газовом объеме реактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путин А. А. Преимущество установок совмещенного типа магниетермического производства губчатого титана с верхним сливом соли и боковым конденсатором перед полусовмещенными установками с верхним конденсатором / А. А. Путин, О. А. Путина // Наука, производство и применение титана в условиях конверсии: труды 1-й межд. конф. по титану стран СНГ (г. Москва, 14-16 сентября 1994 г.). – Ч. 1. – С. 203-207.
2. Исследование фазового и элементного составов хлоридных включений и причин повышенного содержания остаточного хлора в титановой губке магниетермического производства / С. М. Лупинос, Ю. С. Левин, Л. Я. Шварцман, К. Л. Феофанов // сб. тр. междунар. конф. [«Ti-2007 в СНГ»] (Украина, г. Ялта, 15-18 апреля 2007 г.) – Киев: НАН Украины ИМФ им. Г.В.Курдюмова, 2007. – С. 116-120.
3. Ерыпалова М. Н. Управление процессом вакуумной сепарации губчатого титана. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.13.06 / Ерыпалова Мария Николаевна. – Березники, 2010. – 24 с.
4. Akio Fuwa. Producing titanium by reducing $TiCl_2$ - $MgCl_2$ mixed salt with magnesium in the molten state / Akio Fuwa, Satoru Takaya // JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. – 2005. – Vol. 57. – № 10. – P. 56-60.

5. *Червоний І. Ф.* Порціонно-періодическа подача магнія в процесі магніетермічеського відновлення тетрахлориду титана / І. Ф. Червоний, Д. А. Листопад, В. І. Іващенко [і др.] // *Металургія: наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С. 63-70.
6. Изучение условий и технологических причин образования низших хлоридов титана в реакторе магніетермічеського відновлення / С. М. Лупинос, Р. А. Щербань, Д. А. Листопад [і др.] // сб. тр. междунар. конф. [«Ti-2009 в СНГ»] (Украина, г. Одесса, 17-20 мая 2009 г.) – Киев: НАН Украины ИМФ им. Г.В.Курдюмова, 2009. – С. 185-196.
7. Титан губчатый. Технические условия. ГОСТ 17746-96. – [Действующий от 2000-07-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 6 с.
8. *Яценко А. П.* Особенности разделения магния и хлорида магния в процессе магніетермічеського відновлення тетрахлориду титана / А. П. Яценко, А. Н. Петрунько, Р. А. Щербань // сб. тр. междунар. конф. [«Ti-2008 в СНГ»] (Россия, г. Санкт-Петербург, 18-21 мая 2008 г.). – Киев: НАН Украины. РИО ИМФ им. Г.В.Курдюмова, 2008. – С. 104-113.
9. *Путин А. А.* О нерасслоении магния и хлористого магния в аппаратах для получения титана // А. А. Путин, О.А. Путина // *Титан.* – 1993. – № 3. – С. 5-7.
10. *Савин В. Д.* О механизме взаимодействия четыреххлористого титана с магнием, находящимся в твердом и жидком состоянии / В. Д. Савин // *Исследования в области хлорной металлургии титана.* – М.: Металлургия, 1969. – С. 144-149.
11. Влияние параметров процесса восстановления на выход и качество гарнисажного губчатого титана / А. П. Яценко, Р. А. Щербань, А. И. Титаев [і др.] // сб. тр. междунар. конф. [«Ti-2008 в СНГ»] (Россия, г. Санкт-Петербург, 18-21 мая 2008 г.). – Киев: НАНУ ИМФ им. Г.В.Курдюмова. 2008. – С. 133-138.
12. Исследование состава возгонов и их поведения в процессе магніетермічеського производства титана / А. П. Яценко, А. Н. Петрунько, С. М. Лупинос [і др.] // Там же. – С. 149-157.
13. *Путин А. А.* Исследования по улучшению производства губчатого титана / А. А. Путин, О. А. Путина, С. В. Огурцов // *Цветная металлургия.* – 2006. – № 6. – С. 20-23.
14. *Toru H. Okabe.* Producing titanium through an electronically mediated reaction / Toru H. Okabe, Yoshio Waseda // *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society.* – 1997. – Vol. 49. – № 6. – PP. 28-32.
15. *Резниченко В. А.* Металлотермічеськое получение титана / В. А. Резниченко, Т. В. Гончаренко, Е. А. Резниченко // *Технология металлов.* – 2009. – № 11. – С. 2-7.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2011 р.

Рецензент, проф. В.П. Грицай