669.295
Т19

А.В. ТАРАСОВ

МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

99106

Научно-техническая
библиотека
Запорожского титано-
магниевого комбината

МОСКВА
ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»
2003

УДК 669.295
ББК 34.3
Т 19

Рецензент: докт. техн. наук, профессор В.А. Брюквин
(Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН)

Тарасов А.В.

Металлургия титана. – **М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.:** ил. 85.

ISBN 5-94628-041-4

Приведен обзор физико-химических свойств титана, сырьевых источников, основных мировых производителей титана и титановой продукции. Рассмотрены физико-химические основы производства титана по стадиям, описаны технические схемы и аппаратурное оформление получения титановой губки и слитков, переработки отходов. Показано современное состояние и новые перспективные направления в металлургии титана, обсуждены экологические и экономические вопросы процессов производства титана.

Учебное пособие для студентов металлургических и авиационных высших учебных заведений, а также для инженерно-технических работников.

ISBN 5-94628-041-4

© А.В. Тарасов, 2003
© ИКЦ «Академкнига», 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ **6**
ВВЕДЕНИЕ **7**

Глава 1
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТИТАНЕ **9**
1.1. Свойства титана 9
1.2. Мировые ресурсы, запасы, производство и потребление титана 22

Глава 2
ПОДГОТОВКА И ОБОГАЩЕНИЕ ИСХОДНОГО ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ **37**
2.1. Характеристика исходного сырья и месторождений 37
2.2. Технология получения титановых концентратов 42

Глава 3
ДИОКСИД ТИТАНА И ЕГО СВОЙСТВА **51**
3.1. Физико-химические свойства диоксида титана 51
3.2. Схемы получения искусственного рутила 56
3.3. Методы получения диоксида титана 58
3.4. Взаимодействие оксида титана с металлами и неметаллами . 63

Глава 4
НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОЙ ГУБКИ **68**
4.1. Термодинамика процесса получения титана 68
4.2. Вопросы хлорирования диоксида титана и восстановления тетрахлорида титана 70
4.3. Принципиальная схема хлорного метода производства титана 76

4.4. Теоретические основы процесса руднотермической плавки . 104
4.5. Теоретические основы процесса хлорирования 109
4.6. Теоретические основы процесса восстановления 116
4.7. Теоретические основы процесса вакуумной сепарации 126

Глава 5

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫПЛАВКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ 133

Глава 6

ПРОИЗВОДСТВО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА 142

6.1. Технологические схемы процесса хлорирования 142
6.2. Аппаратура для производства тетрехлорида титана 146
6.3. Технология хлорирования в расплавных и шахтных хлораторах 152
6.4. Теоретические основы процесса конденсации 156
6.5. Селективная конденсация 161
6.6. Промышленные схемы и аппаратура для конденсации 162
6.7. Качество тетрахлорида титана технической частоты 170
6.8. Физические и химические методы очистки тетрахлорида титана 172
6.9. Технология и аппаратура для очистки тетрахлорида титана . 177
6.10. Расчет ректификационной колонны 183
6.11. Контроль качества очищенного тетрахлорида титана 188
6.12. Автоматизация процессов хлорирования и очистки тетрахлорида титана 189
6.13. Утилизация отходов 190
6.14. Техника безопасности 193

Глава 7

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА 196

7.1. Технология процесса восстановления 196
7.2. Аппаратура процесса восстановления 201
7.3. Основы расчета аппарата восстановления 206
7.4. Контроль и автоматизация процесса 211
7.5. Утилизация вторичных энергоресурсов и отходов производства 213
7.6. Техника безопасности 213

Глава 8

ВАКУУМНАЯ СЕПАРАЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ 216

8.1. Технология процесса вакуумной сепарации 216
8.2. Аппаратура для вакуумной сепарации 220
8.3. Основные закономерности, определяющие производительность аппарата вакуумной сепарации 224
8.4. Контроль и управление процессом 225

Глава 9

ПЕРЕРАБОТКА И СОРТИРОВКА ТИТАНОВОЙ ГУБКИ **227**

9.1. Источники примесей в губчатом титане и их поведение в процессе его получения 227

9.2. Физико-химические свойства титановой губки 231

9.3. Требования к качеству губчатого титана 240

9.4. Характеристика губчатого титана как объекта механической обработки 242

9.5. Методы переработки и сортировки губчатого титана 245

Глава 10

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНОГО МЕТАЛЛА И ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ **252**

10.1. Порошковая металлургия титана 252

10.2. Плавка и литье титана и сплавов на его основе 259

10.3. Титановые литейные сплавы 270

10.4. Переработка отходов титановых сплавов и низкосортного губчатого титана 274

Глава 11

ПРОИЗВОДСТВО ТИТАНОВЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ И ПОЛУФАБРИКАТОВ **281**

11.1. Классификация сплавов и легирующих элементов 281

11.2. Титановые деформированные полуфабрикаты 300

ЗАКЛЮЧЕНИЕ **322**

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК **326**

ПРЕДИСЛОВИЕ

В наши дни к титану приковано внимание многих ученых, инженеров, конструкторов, дизайнеров. Титан благодаря уникальным свойствам стал одним из важнейших конструктивных материалов эпохи. Его по праву можно назвать металлом XXI в. Сегодня нельзя представить себе ни одной отрасли народного хозяйства, которая могла бы обойтись без титана, а в ряде случаев он незаменим – красивый и неповторимый по своим свойствам.

В учебнике изложены первичные сведения о титане, его свойствах, возможностях и перспективах использования. Освещены теоретические вопросы технологии, описано основное оборудование по всей цепочке получения титана. Приведены методы производства титановой губки, слитков, порошков, сплавов и области их применения. Рассмотрены вопросы утилизации отходов и экологические проблемы. Обобщен отечественный и зарубежный опыт последних лет.

При написании книги автор использован материалы учебников В.М. Мальшина, В.Н. Завадовской, Н.А. Пампушко «Металлургия титана» (М.: Металлургия, 1991), А.В. Тарасова, Н.И. Уткина «Технология цветной металлургии» (М.: ТОО «П-Центр», 1999), справочника Л.Н. Дорохиной, З.А. Таужнянской, Л.Ф. Никеровой, Г.Н. Кручер «Легкие цветные металлы и сплавы» (М.: ЦНИИЭИцветмет, 1999), учебников по металлургии проф. Ф.Хабаши (Канада), справочников России, Германии, США, научные труды меджународных симпозиумов, научно-исследовательских институтов России и стран СНГ, отечественные и зарубежные периодические издания.

Автор признателен за конструктивную рецензию проф. Брюквина В. А., чьи ценные замечания и советы учтены при доработке рукописи. Автор выражает также свою благодарность Е.Ю. Быховской за помощь при подборе материалов и составлении рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время титан — один из важнейших конструкционных металлических материалов. Для этого титану в течение 200 лет пришлось пройти путь от признания его непригодным в конструкционных целях до всеобщего поклонения как перед одним из самых перспективных и вечных металлов.

В 1791 г. английский химик и минералог Вильям Грегор открыл новый элемент в минерале менакканите и назвал его «менаккин». Немецкий химик Мартин Клапрот в 1795 г. вторично открыл элемент в минерале рутиле и присвоил ему красивое имя «титан». Это название заимствовано из древнегреческой мифологии: титанами именовались сыновья Геи — богини Земли.

Спустя два года выяснилось, что Грегор и Клапрот открыли один и тот же элемент, который с тех пор носит величественное имя — титан. Многие ученые пытались получить титан в чистом виде и только в 1875 г. русский ученый Д.К. Кириллов впервые смог получить металлический титан, содержащий несколько процентов примесей. В 1910 г. американский химик Хантер сумел произвести несколько граммов чистого титана, содержащего несколько десятых долей процента примесей, которые делают его практически непригодным для обработки. И хотя соли титана уже находили применение, лишь в 1925 г., полученный голландскими учеными Ван Аркелем и де Буре титан высокой частоты продемонстрировал свои уникальные свойства: высокие пластичность, прочность, твердость, коррозионную стойкость. Титан — тугоплавкий металл, но взаимодействует со многими металлами и неметаллами.

Взаимодействие титана с большинством элементов, с одной стороны, создает значительные трудности при получении чистого титана, но, с другой стороны, дает возможность получать большое число разнообразных по свойствам сплавов.

Химические элементы по возможности взаимодействия с титаном делят на четыре группы:

1) не взаимодействующие с титаном (Li, Na, K, Pb, Cs, Fr, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra и инертные газы);

2) образующие с титаном ионные соединения (F, Cl, Br, I, At, S, Se, Te, Po);

3) образующие с титаном соединения и ограниченные твердые растворы (H, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, O, N, P, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Y, La Ac);

4) образующие с β-Ti непрерывные твердые растворы (Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, U, Sc, W).

Титан входит в состав примерно восьмидесяти минералов, в основном, в виде диоксида титана и солей титановой кислоты. Однако вследствие необычайно высокого химического сродства титана к кислороду, получить титан прямым восстановлением его диоксида – задача почти невыполнимая. В связи с этим промышленное распространение получил магнийтермический метод, основанный на восстановлении тетрахлорида титана, полученного путем хлорирования диоксида титана, жидким магнием. Восстановленный титан оседает в виде титановой губки на стенках реактора. Метод был предложен немецким ученым Кролем в конце 30-х годов XX в.

Технология и аппаратура по производству титана в бывшем СССР были созданы на основе лабораторных исследований, проектно-конструкторских и пилотных испытаний, проведенных Гиредметом, ВАМИ, Институтом металлургии им. А.А. Байкова. Первое производство титана в ограниченных масштабах было пущено в 1954 г. на Подольском химико-металлургическом заводе (ПХМЗ). Исследования, проведенные на ПХМЗ, открыли дорогу для создания отечественной титановой промышленности, были построены мощные предприятия в Запорожье (Украина), Березниках на Урале, Усть-Каменогорске (Казахстан). Созданный в Запорожье институт титана – единственный в мире научный коллектив, занимающийся исключительно проблемами металлургии, химии титана, проектирования титаново-магниевых заводов и применения титана в различных областях промышленной индустрии.

В создании и развитии промышленности большую роль сыграли академики И.П. Бардин и Н.С. Сажин, крупные ученые, инженеры и организаторы производства Г.С. Павленко, В.А. Ильичев, Б.Р. Осипов, Х.Л. Стрелец, С.П. Соляков, П.И. Мирошников, Г. В. Фоорсблом, В.В. Сергеев, В.А. Гармата, Я.М. Липкес, Е.Д. Красиков, В.С. Устинов, В.М. Мальшин, В.А. Резниченко, М.А. Эйдезон и др.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТИТАНЕ

1.1. СВОЙСТВА ТИТАНА

Титан – химический элемент IV группы Периодической системы Д. И. Менделеева, относится к переходным материалам с недостроенной *d*-оболочкой. Существует в двух полиморфных модификациях: α-Ti при температурах <882 °С, β-Ti при температуре >882 °С. Процесс перестройки кристаллических решеток при полиморфном превращении в титане можно представить как сложный сдвиг в нескольких направлениях. Сложный характер полиморфных превращений обусловливает физические, механические и технологические свойства титана и его сплавов.

Физические свойства

Атомные характеристики. Атомный номер 22, атомная масса 47,88 а.е.м, атомный объем, определенный по пикнометрической плотности $10{,}6 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль, а по рентгенографическим данным $10{,}8 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль. Атомный радиус согласно рентгеновским данным 0,145 нм. Конфигурация внешних электронных оболочек атома $4s^2 3d^2$.

Потенциалы ионизации атома титана *J* (эВ): 6.83; 13,57; 28,14. Электроотрицательность 1,5.

При нормальных условиях титан имеет гексагональную кристаллическую решетку (α-модификация) с периодами a = 0,2951 нм, c = 0,4679 нм; энергия кристаллической решетки 470 мкДж/кмоль.

При 882,5 °С наблюдается полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta$, при 900 °С a = 0,3306 нм.

Титан существует в виде пяти стабильных изотопов; данные об их распространенности в природе и эффективном поперечном сечении захвата тепловых нейтронов приведены ниже:

Массовое число	46	47	48	49	50
Содержание в естественной смеси, %	7,95	7.75	73,45	5,51	5,34
Эффективное поперечное сечение захвата тепловых нейтронов, 10^{-28} м^2	0,6 ± 0,2	1,7 ± 0,3	8,3 ± 0,6	1,9 ± 0,5	0,2

Наряду со стабильными изотопами существуют нестабильные с массовыми числами 43, 44, 45, 51; период их полураспада соответственно равен 0,58 с, 1000 лет, 21 сут, 6 мин.

Работа выхода электронов, измеренная на пленках методом автоэлектронной эмиссии, для α-Ti φ = 4,0 эВ, а для β-Ti φ = 3,65 эВ.

Плотность. Плотность ρ чистого титана при 298 ± 2 К, вычисленная по данным измерений периодов решетки, равна 4,505 г/см^3. В качестве среднего значения в серии пикнометрических определений плотность иодидного титана составляет 4,507 ± 0,005 г/см^3. Плотность α-Ti при 1143 К равна 4,35 г/см^3, плотность β-Ti при 1173 К, рассчитанная на основании высокотемпературных измерений периодов решетки, равна 4,32 г/см^3.

Электрические и магнитные характеристики. Значения удельной электрической проводимости титана (σ) при различных температурах приведены ниже:

T, К	σ, МСм/м	*T*, К	σ, МСм/м	*T*, К	σ, МСм/м
100	5,55	500	1,05	1100	0,58
200	2,63	700	0,78	1300	0,64
300	1,73	900	0,65	1500	0,59

Зависимость удельного электрического сопротивления титана (ρ) от температуры характеризуется следующими данными:

T, К	ρ, мкмОм·м	*T*, К	ρ, мкОм·м	*T*, К	ρ, мкОм·м
100	0,180	500	0,950	1100	1,740
200	0,380	700	1,280	1300	1,750
300	0,580	900	1,540	1500	1,670

Температурный коэффициент электрического сопротивления в интервале 273-293 К равен $\alpha = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$. При плавлении электрическое сопротивление титана возрастает в 2,06 раза.

Температура перехода в сверхпроводящее состояние для иодида титана частотой 99,99% T_c = 0,387 К. Эту температуру (T_c) можно повысить путем легирования титана β-стабилизирующими элементами.

В термопаре Ti-Pt титан проявляет положительную т.э.д.с по отношению к платине; в термопаре Ti-W имеет сначала положительную т.э.д.с, которая при 60 °С проходит через максимум, при 125 °С – через нуль, а при более высоких температурах принимает отрицательные значения; при 1400 °С т.э.д.с этой термопары достигает 25 мВ.

Максимальный коэффициент вторичной электронной эмисии σ_{max} = 0,9 при ускоряющем напряжении первичных электронов 0,28 кэВ.

Постоянная Холла титана частотой 99,99% при комнатной температуре $R = -2{,}4 \cdot 10^{-10}$ м^3/Кл; при повышении температуры *R* возрастает и при ~670 К наблюдается переход от отрицательных значений к положительным.

При температуре >73 К титан парамагнитен. Магнитная восприимчивость при комнатной температуре составляет $\chi = 3{,}2 \cdot 10^{-9}$ и с повышением температуры возрастает приблизительно линейно от 73 до 1073 К. Температурный коэффициент магнитной восприимчивости в этом интервале составляет ~$0{,}0012 \cdot 10^{-9}$ K^{-1}. В области $\alpha \leftrightarrow \beta$-превращения наблюдается сильное возрастание магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость β-Ti слабо зависит от температуры.

Тепловые и термодинамические характеристики. Температура плавления $t_{пл}$ = 1668 ± 5 °С, температура кипения $t_{кип}$ = 3169 °С. Характеристическая температура θ_D = 430 К, удельная теплота плавления $\Delta H_{пл}$ = 358,3 кДж/кг, удельная теплота сублимации при 298 К $\Delta H_{субл}$ = 9790 кДж/кг. Удельная теплоемкость c_p значительно возрастает при повышении температуры от 0 до 200 К, а затем почти линейно в интервале от комнатной температуры до температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$-превращения. При 298 К удельная теплоемкость титана составляет c_p = 521 Дж/(кг·К). Электронная теплоемкость равна $c_p^{эл}$ = = [3,52 мДж/(моль·K^2)]Т.

Зависимость теплопроводности λ титана чистотой 99,9% от температуры характеризуется следующими значениями:

T, К	λ, Вт/(м·К)	*T*, К	λ, Вт/(м·К)	*T*, К	λ, Вт/(м·К)
10	5,28	373-633	17,7	1215	25,25
70	36,0	873	19,0	1300	29,0
293	21,9	1135	23,5	1500	35,15

Ниже комнатной температуры на температурной зависимости теплопроводности титана наблюдается максимум. В интервале температур от комнатной до ~700 К теплопроводность понижается.

Температурный коэффициент линейного расширения составляет:

T, К	0–153	153–1133	1133–1233
$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	2,5	9,2	10,5

Так, для α-Ti температурный коэффициент линейного расширения α, определенный вдоль оси *a* в интервале 301-428 К, равен $9{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, а при тех же условиях вдоль оси *c* – $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. В области температур полиморфного превращения титана (882,5 °С) значение коэффициента линейного расширения одинаково и для α-Ti, и для β-Ti. При $\alpha \leftrightarrow \beta$-превращении происходит уменьшение объема в пределах 0,15-0,3%.

Тепловой эффект $\alpha \leftrightarrow \beta$-превращения $\Delta H_{\alpha \to \beta}$ = 87,4 кДж/кг.

Тройная точка титана расположена примерно при 8 ± 0,7 ГПА и 640 °С ± 50. При давлении >9 ГПа и температуре >900 °С α-фаза переходит в гексагональную ω-фазу, периоды решетки которой *a* = 0,4625 нм, *c* = 0,2813 нм. Теплота $\alpha \to \omega$-превращения $\Delta H_{\alpha \to \omega}$ = 25,3 кДж/кг. Фаза *w* сохраняется после снятия давления при комнатной температуре; обратное превращение $\omega \to \alpha$ после снятия давления наблюдается лишь при температурах >600 °С. В процессе отжига при 110 °С $\omega \to \alpha$-

превращение завершается через 17 ч. Превращение $\alpha \leftrightarrow \omega$ сопровождается изменением объема $\Delta V/V = 0{,}012$.

Зависимость молярной энтропии титана s^0 от температуры характеризуется следующими данными:

T, К	298	500	1000	1500	2000	2500
s^0, Дж/(моль·К)	30,68	44,37	64,8	81,4	99,25	106,7

Давление пара p титана при различных температурах составляет:

T, К	1600	1800	2000	2200	2400	2600
p, Па	$111 \cdot 10^{-5}$	$506 \cdot 10^{-4}$	1,04	11,04	76,3	415

При температуре плавления давление паров титана составляет 0,515 Па. Поверхностная энергия титана $\nu = 1444$ мДж/м^2, поверхностное натяжение при 2040 К $\sigma = 1390$ мН/м.

Физические свойства титана

Плотность, г/см^3:	
α-формы при температуре, °С:	
20	4,505
870	4,35
β-формы при температуре 900 °С	4,32
Температура, °С:	
плавления	1658 ± 5
кипения	3227
Теплопроводность при 20-25 °С, Вт/(м·К)	22,065
Электрическая проводимость при температуре ниже 0,38 ± 0,01 К	Сверхпроводимость
Магнитность	Парамагнитен
Удельная магнитная восприимчивость при 20 °С, 10^{-6} Г$^{-1}$	3,2 ± 0,4

Оптические характеристики. Излучательная способность (спектральный ε_λ) жидкого титана 0,65 (длина волны 0,65 нм).

Излучательная способность (интегральный ε_T коэффициент излучения) при различных температурах (гладкая поверхность) составляет:

T, К	440*1	609	833	1235	1200-1700*2
ε_T	0,116	0,182	0,322	0,504	0,221-0,264

*1 Окисленный. *2 Неокисленный.

Отражательная способность (коэффициент отражения n_D) в зависимости от длины волны λ имеет следующие значения:

λ, мкм	2,0*	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
n_D, %	66	72	77	84	86	90	92

* Полированный кристалл.

Механические свойства

Механические свойства титана высокой частоты – электролитического, переплавленного и прокатанного, следующие: $\sigma_в = 225 \div 230$ МПа; $\sigma_{0,2} = 103 \div 105$ МПа; $\delta = 23 \div 25\%$; $\varphi = 55\text{-}60\%$; $HV = 790 \div 800$ МПа.

Технически чистый титан в нашей стране выпускается двух марок: ВТ1-00 и ВТ1-0; на практике его принято называть сплавом, хотя никаких специальных добавок, кроме примесей, он не содержит.

Химический состав титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 (ОСТ 1.90013–71) приведен ниже, %:

Марка	C	Fe	Si	O	N	H	Другие элементы
ВТ1-00	0,05	0,20	0,08	0,10	0,04	0,008	0,10
ВТ1-0	0,07	0,30	0,10	0,20	0,04	0,010	0,30

Механические свойства титана марок ВТ1-00, ВТ1-0 (отожженное состояние) характеризуются следующими значениями:

Марка	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{пц}$, МПа	δ, %	φ, %	KCU, кДж/м^2
ВТ1-00	294–441	245	147	25	60	1180
ВТ1-0	392–539	343	196	20	55	980

Временное сопротивление титана марок ВТ1-00 (числитель) и ВТ1-0 (знаменатель) при различных температурах составляет:

t, °C	–253	–196	20	200–250
$\sigma_в$, МПа	1180/1180	834/951	294/392	206/294

Предел текучести титана марок ВТ1-00 (числитель) и ВТ1-0 (знаменатель) при различных температурах имеет следующие значения:

t, °C	–253	–196	20	200–250
$\sigma_{0,2}$, МПа	834/1079	490/735	245/343	98,1/206

Нормальный модуль упругости E, модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν равны:

Марка	E, ГПа	G, ГПа	ν
ВТ1-00	103,000	39,200	0,35–0,38
ВТ1-0	103,000	39,200	0,35–0,38

Микротвердость магнистермического титана, плавленного и отожженного, 1540–1600 МПа при 293 К.

С повышением температуры модуль упругости титана и титановых сплавов понижается почти по линейному закону. Небольшие значения модуля упругости титана – его недостаток.

Титан высокой степени частоты ковок при обычной температуре. Применяемый в промышленности технический титан содержит примеси кислорода, азота, железа, кремния и углерода, повышающие его прочность, снижающие пластичность и влияющие на температуру полиморфного превращения, которое происходит в интервале 865–920 °С. По удельной прочности титановые сплавы превосходят алюминиевые и магниевые, а также высокопрочные стали в широком интервале температур (до 600 °С).

Механические свойства титана в значительной степени зависят от примесей атмосферных газов – кислорода и азота, с которыми он образует сплавы типа твердых растворов внедрения. Наиболее важное практическое значение имеет примесь кислорода, в зависимости от содержания которого определяется сорт технического титана; поведение кислорода в титановых сплавах можно сравнить с поведением углерода в сталях.

Наиболее сильное упрочняющее действие на титан оказывают азот, затем кислород и углерод. В пределах, допускаемых техническими условиями на содержание этих примесей (<0,05% N_2, <0,25% O_2 и <0,05% С), их действие можно считать аддитивным. Влияние 0,01% N_2 эквивалентно 0,02% O_2 или 0,03% С.

Неприятная особенность титана – ползучесть при комнатной температуре при длительном воздействии напряжений ~50% от предела текучести, а для титана повышенной частоты – даже и при более низких напряжениях.

Химические свойства

Нормальный электродный потенциал реакции $Ti - 2e \leftrightarrow Ti^{2+} + \varphi_0 = -1{,}75$ В, а реакции $Ti - 3e \leftrightarrow Ti^{3+} + \varphi_0 = -1{,}21$ В. В соединениях проявляет степени окисления +2, +3, +4.

Титан хорошо поглощает водород; один моль титана способен сорбировать до двух молей водорода, причем наиболее интенсивно процесс этот протекает выше 400–500 °С. При малом содержании сорбированного водорода внешний вид поверхности металла почти неизменяется. Поглощение водорода металлом и образование твердого раствора – экзотермический процесс. Водород образует с титаном два гидрида TiH (γ-фаза) с г.ц.к.-решеткой (a = 0,446 нм) при 62,4% (ат.) Н и TiH_{2-x} при большем содержании водорода. TiH_{2-x} – фаза переменного состава, которая по мере увеличения количества водорода претерпевает тетрагональное искажение.

При взаимодействии титана с кислородом на его поверхности образуется пленка оксидов. При комнатной температуре толщина этой

пленки колеблется в пределах 0,17-25 нм в зависимости от длительности воздействия, соответствующего 2 и 4 годам. При нагреве до 400-500 °С начинается заметное окисление титана, приводящее к образованию диоксида титана TiO_2, при этом часть кислорода растворяется в металле (до 20%), а остальные 80% идут на формирование окалины. До ~800 °С окисленный слой состоит исключительно из TiO_2 со структурой рутила, а металл на границе с оксидом обогащен кислородом. Выше ~800 °С дополнительно образуются фазы TiO и Ti_2O_3. Цвет оксидного слоя зависит от температуры и длительности окисления. При низких температурах вначале наблюдаются желтый, голубой или фиолетовый цвета побежалости. В интервале 500-700 °С оксидный слой, еще прочно сцепленный с основным металлом, имеет темно-серый цвет. При более высокой температуре образуется слой серого цвета, который легко отслаивается.

Соединяясь при высоких температурах с углеродом, титан образует карбид типа TiC ($H_{обр}$ = 191,7 кДж/моль). TiC по внешнему виду и свойствам весьма сходен с металлическим титаном, однако с большим трудом, чем последний, поддается действию кислот. TiC обладает кристаллической структурой типа NaCl и плавится при 3425 ± 25 °С. При нагреве TiC реагирует с галогенидами, кислородом, азотом.

С азотом титан взаимодействует при высоких температурах, образуя нитрид TiN – вещество желтого цвета. Кристаллическая структура – типа NaCl, температура плавления $t_{пл}$ = 2925 ± 25 °С, теплота образования $\Delta H_{обр}$ = 334,26 кДж/моль. Нитрид титана обладает высокой электрической проводимостью.

С кремнием титан образует ряд интерметаллических соединений: Ti_3Si, Ti_5Si_3, TiSi, $TiSi_2$. Наиболее тугоплавкое из них Ti_5Si_3, имеющее температуру плавления $t_{пл}$ = 2125 ± 25 °С.

Известны галогениды четырехвалентного титана TiF_4, $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4, имеющие следующие свойства:

Галогенид	$\Delta H_{обр}$, кДж/моль	Цвет	$t_{пл}$, °С	$t_{кип}$, °С
TiF_4	1642	Бесцветный	–	282
$TiCl_4$	802,43	Бесцветный	–23	137
$TiBr_4$	681,34	Желтый	38	232
TiI_4	511,06	Темно-красный	150	377

При взаимодействии титана с его ближайшими аналогами – цирконием и гафнием – возникают непрерывные ряды α- и β-твердых растворов, с элементами VA группы – ванадием, ниобием и танталом – непрерывные β- и ограниченные α-твердые растворы. По мере увеличения различия в металлохимических свойствах титана и взаимодействующих с ним элементов возрастает тенденция к образованию химических соединений и снижению взаимной растворимости. Титан не образует соединений с более электроположительными металлами, чем он сам.

Таблица 1.1

Тип структуры, периоды решетки и электронная концентрация соединений титана

Соединение	Тип структуры	Электронная концентрация	Периоды решетки, нм		
			a	*b*	*c*
TiCu	B11	2,5	0,3108	–	0,5887
$TiBe_2$	C15	2,66	0,645	–	–
$TiZn_2$	Cl4	2,7	0,5064	–	0,821
TiH_2	Cl	3,0	0,444	–	–
$TiAl_3$	$D0_{22}$	3,25	0,5436	–	0,8596
Ti_3Au	A15	3,25	0,5094	–	–
$TiGa_3$	$D0_{22}$	3,25	0,5558	–	0,8109
TiB_2	C32	3,3	0,303	–	0,3227
TiB	B27	3,5	0,612	0,306	0,456
Ti_3Ga	$D0_{19}$	3,75	0,576	–	0,464
TiC	B1	4,0	0,4329	–	–
Ti_5Ge_3	$D8_8$	4,0	0,7552	–	0,5234
$TiGe_2$	C54	4,0	0,8594	0,5030	0,8864
Ti_5Si_3	$D8_8$	4,0	0,7475	–	0,5162
$TiSi_2$	C54	4,0	0,8252	0,4783	0,854
Ti_3Sn	$D0_{19}$	4,0	0,5916	–	0,4764
Ti_3Sb	A15	4,25	0,5277	–	–
TiN	B1	4,5	0,424	–	–
TiO	B1	5,0	0,416	–	–
Ti_3Ir	A15	5,25	0,5009	–	–
$TiCr_2$	C15	5,33	0,6943	–	–
TiU_2	C32	5,33	0,482	–	0,284
Ti_3Pt	A15	5,5	0,5032	–	–
Ti_2Co	$E9_3$	5,66	1,13	–	–
TiFe	A2	6,0	0,2973	–	–
TiOs	B2	6,0	0,3077	–	–
TiRu	B2	6,0	0,3067	–	–
TiCo	A2	6,5	0,299	–	–
TiRe	A12	6,5	0,9587	–	–
TiNi	A2	7,0	0,302	–	–

Тип структуры, периоды решетки и электронная концентрация соединения титана с металлами и неметаллами приведены в табл. 1.1.

Титан характеризуется высокой коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред, особенно в окислительных и хлорсодержащих. Так, титан стоек в азотной кислоте во всем интервале ее концентраций начиная с красной дымящейся при температурах до 100 °С. В условиях более высоких температур в чистой азотной кислоте развивается интенсивная коррозия. Присутствие ионов хлора в окислительном растворе, например в случае $FeCl_3$ или $CuCl_2$ обусловливает возникновение при температуре кипения наряду с равномерной коррозией также и точечной. В средах, содержащих ионы хлора, при комнатной температуре в

присутствии окислителей титан не корродирует. Это относится, например, к растворам солей, в том числе к физиологическим растворам с NaCl, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, а также к морской воде. В кипящей морской воде титан также не разрушается. Титан стоек в водных растворах, содержащих гипохлорат натрия, диоксид хлора или хлор. Он стоек также в среде влажного хлора или брома, однако при содержании влаги <0,01% титан может прореагировать с хлором или бромом со вспышкой. Со слабыми растворами щелочей титан не реагирует ни при низкиз, ни при повышенных температурах. Щелочи более высокой концентрации при нагреве, например 40%-ный раствор NaOH, разрушают металл. Титан неустойчив в ряде бескислородных минеральных кислот (плавиковой, соляной, фосфорной) при повышенных концентрациях и повышенных температурах. Титан заметно взаимодействует с некоторыми органическими кислотами – щавелевой, муравьиной, уксусной. Холодная деформация практически не влияет на коррозионную стойкость титана.

В виде компактного металла титан обладает высокой стойкостью к различным химическим воздействиям. При высоких температурах титан становится химически очень активным. В этих условиях он энергично соединяется не только с галоидами, кислородом и серой, но также с углеродом и азотом. Порошки его способны поглощать большие количества водорода.

В своих важнейших и наиболее характерных производных титан четырехвалентен. Титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он трехвалентен. Производные двухвалентного титана немногочисленны и весьма неустойчивы.

При накаливании титана в атмосфере кислорода он сгорает с образованием белого диоксида (TiO_2), очень тугоплавкого и практически нерастворимого ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. Диоксид титана служит для изготовления очень хорошей белой масляной краски («титановые белила»).

Соответствующий диоксиду гидрооксид $Ti(OH)_4$, представляет собой белый студенистый осадок, почти нерастворимый в воде. Гидрат диоксида титана имеет амфотерные свойства, причем и основные, и особенно кислотные его свойства выражены весьма слабо, но растворим в сильных кислотах.

Соли гидрата диоксида с металлами – титанаты получают обычно сплавлением диоксидов с оксидами металлов или щелочами. Для образующихся солей наиболее характерны типы $M_2ЭO_3$ и $M_4ЭO_4$ (где M – одновалентный металл), практически нерастворимые в воде.

Поскольку основные свойства гидрооксидов Ti^{IV} выражены сильнее кислотных, по отношению к воде соли бесцветных катионов $Э^{4+}$ устойчивее титанатов. Все же гидролиз этих солей очень значителен и даже в крепких растворах ведет к образованию двухвалентных радикалов титанила ($TiO^{\cdot\cdot}$) по схеме:

$$Ti^{\cdot\cdot} + H_2O = TiO^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot}$$

Научно-техническая
библиотека
Запорожского титано-

99106

Многие соли титана являются производными именно этих радикалов, а не ионов Ti^{4+}; таков, например $(TiO)SO_4 \cdot 2H_2O$.

Из других производных титана наибольшее значение имеют галогениды типа $TiГ_4$. Получают их обычно накаливанием смеси диоксида с углем в атмосфере галогены. Реакция идет по схеме:

$$TiO_2 + 2C + 2Г_2 = 2CO + TiГ_4.$$

Например, $TiCl_4$ представляет собой при обычных условиях жидкость, другие галогениды титана хорошо растворимы в воде.

Взаимодействие титана с фтором начинается уже при 150 °С, с другими галогениды – при 300–400 °С. В кислороде порошок титана загорается выше 600 °С, в азоте – выше 800 °С.

Каждый грамм-атом титана способен сорбировать до 2 г-атом водорода, но быстро эта сорбция осуществляется лишь при высоких температурах (приблизительно с 400 °С для титана). Значительно легче устанавливается равновесие, если металл был предварительно прокален в атмосфере H_2. Простейшим методом синтеза этих гидридов является достаточное нагревание и затем медленное охлаждение металла в атмосфере водорода под тем или иным его давлением. При малом содержании сорбированного водорода внешний вид металла существенно не изменяется, но при большом он превращается в серый или черный порошок (с плотностью 3,8 г/см^3 для TiH_2). Образование гидрида TiH_2 из элементов идет с довольно значительным выделением тепла: ~125,4 кДж/моль. В обычных условиях этот гидрид устойчив на воздухе (но при поджигании загорается). Он довольно инертен также по отношению к большинству веществ, не являющихся сильными окислителями.

При нагревании титан способен сорбировать также кислород (до 30 ат. %), причем поглощение его сопровождается лишь очень небольшим увеличением объема металлов. В меньших количествах могут сорбироваться им и другие газы (N_2 и пр.).

Нагревание TiO_2 ($t_{пл}$ = 1870 °С) выше 2200 °С ведет к частичному отщеплению кислорода с образованием синего Ti_3O_5 (т. е. $TiO_2 \cdot Ti_2O_3$) и затем темно-фиолетового Ti_2O_3.

Для титана были получены (взаимодействием элементов при нагревании) аналогичные по составу высшим оксидам желтые сульфиды, коричневые селениды и черные теллуриды (TiS_2, $TiSe_2$, $TiTe_2$). Термическая устойчивость этих веществ снижается по ряду S – Se – Te, и при 600–700 °С могут проходить соответствующие реакции вытеснения.

При высоких температурах титан соединяется с углеродом, образуя карбид TiC. Реакция идет с выделением тепла: 192,3 кДж/моль. Карбид представляет собой металлического вида кристалл со структурой типа NaCl, очень твердый и тугоплавкий ($t_{пл}$ = 3250 °С).

Аналогично взаимодействию с углеродом происходит при высоких температурах соединение титана с азотом. Получающийся при этом

металлического вида желтый нидрид титана, имеет состав, соответствующий общей формуле TiN и структуре типа NaCl.

Из аналогичных нитридам фосфидов титана получены Ti_2P, TiP. Они представляют собой твердые серые вещества, термически устойчивые и не реагирующие с HCl, H_2SO_4 или HNO_3.

Для титана известны две формы его гидрата диоксида – α и β. Получаемый путем гидролиза солей на холоду α-гидрат диоксида титана имеет аморфный характер и легко растворяется в кислотах. При стоянии (быстрее при нагревании) он подвергается старению и постепенно переходит в β-форму, имеющую микрокристаллическую структуру и растворимую лишь в HF или в горячей концентрированной H_2SO_4.

Из титанатов наиболее интересен $BaTiO_3$. Соль эта является сегнетоэлектриком и обладает сверхвысокой диэлектрической проницаемостью.

Для титана характерны пероксидные соединения, легко образующиеся при действии H_2O_2 и щелочей на растворы солей. В свободном состоянии пероксидные гидраты представляют собой студенистые осадки желтого цвета.

Сульфат четырехвалентного титана $[Ti(SO_4)_2]$ образуется при взаимодействии $TiCl_4$ с SO_3 в SO_2Cl_2. Он представляет собой бесцветное, чрезвычайно гигроскопичное вещество. Его термическое разложение (в атмосфере сухого аргона) сопровождается отщеплением SO_3 и образованием $TiOSO_4$ (>150 °C) или TiO_2 (>430 °C). В водной среде может быть получен только сульфат титанила – $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$.

Нитрат четырехвалентного титана был получен при –80 °C по реакции: $TiCl_4 + 4ClNO_3 = 4Cl_2 = Ti(NO_3)_4$. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество ($t_{пл}$ = 58 °C), в высоком вакууме при 40 °C возгоняющееся.

Для трехвалентного титана характерны производные; темно-фиолетовый оксид Ti_2O_3 ($t_{пл}$ = 1820 °C) может быть получен накаливанием TiO_2 до 1200 °C в токе водорода. В качестве промежуточного продукта при 700–1000 °C образуется синий Ti_3O_5.

Соединения двухвалентного титана изучены недостаточно. Теплота образования TiO ($t_{пл}$ = 1750 °C) составляет 518,3 кДж/моль. Он может быть получен в виде золотисто-желтой компактной массы нагреванием в вакууме до 1700 °C спрессированной смеси TiO_2 + Ti. Интересным способом его образования является термическое разложение (в высоком вакууме при 1000 °C) нитрида титанила. Кристаллизуется TiO по типу NaCl, а в разбавленной серной кислоте растворяется с выделением водорода. Похожий по внешнему виду на металл, темно-коричневый сульфид TiS может быть получен накаливанием TiS_2 в токе водорода (первоначально при этом образуются сульфиды промежуточного состава, в частности Ti_2S_3). Известны также TiSe, TiTe и силицид состава Ti_2Si.

Технологические и коррозионные свойства

Титан – высокопластичный конструкционный материал. Он хорошо деформируется в гексагональной модификации при комнатной температуре и в кубической модификации при высоких температурах. Степень деформации титана высокой частоты при комнатной температуре может достигать >90%. Сопротивление деформации α-Ti при комнатной температуре возрастает с повышением концентрации примесей, особенно кислорода. Критическое напряжение сдвига резко снижается с повышением температуры, поэтому при нагреве деформация существенно облегчается.

Высокая технологическая пластичность титана позволяет изготавливать из него методами обработки давлением различные полуфабрикаты и изделия: плиты, листы, полосы, поковки, прутки, проволоку, ленту, трубы и т. д. Габаритные размеры и свойства всех видов полуфабрикатов регламентированы соответствующими ОСТами, ТУ и СТУ.

Ковку и штамповку титана и его сплавов производят в горячем состоянии методом свободной ковки и штамповки в закрытых штампах. Используемое оборудование – гидравлические и кривошипные прессы. Оптимальное обжатие за один нагрев в случае ковки или штамповки 40–50% в области α-фазы и 70% в области β-фазы. Для титана марки ВТ1-00 температура начала деформации 947 °С, окончания 702 °С. Титан марок ВТ1-00 и ВТ-0 в отожженном состоянии обладает большим запасом пластичности и хорошо штампуется в холодном состоянии. Различные изделия из титана этих марок можно получать гибкой на холоду. Гибка в горячем состоянии допускает применение радиуса загиба меньшей величины. Особенности сварки и пайки титана определяются его высокой химической активностью при повышенных температурах.

Недостатком титановых сплавов является их плохая обрабатываемость резанием. Низкая теплопроводность титана затрудняет отвод тепла из зоны резания, металл налипает на инструмент, и он быстро выходит из строя. При механической обработке титановых сплавов рекомендуется работать с малыми скоростями резания и обильной подачей охлаждающей жидкости.

В твердом состоянии и при умеренно высоких температурах (до ~100 °С) благодаря наличию прочной оксидной пленки титан является коррозионностойким металлом во многих агрессивных средах. Особое значение для промышленного применения титана имеет его высокая коррозионная стойкость в морской воде и атмосфере, а также во влажном хлоре и некоторых водных растворах кислот и солей. Менее стоек титан в бескислородных кислотах и щелочных средах.

Небольшие добавки металлов платиновой группы, а также легирование молибденом повышают коррозионную стойкость титана и расширяют возможности его использования как коррозионно-стойкого материала.

Титан устойчив в азотной кислоте любой концентрации (за исключением красной дымящейся, вызывающей коррозионное растрескивание его, причем реакция иногда идет со взрывом) и в слабых растворах серной кислоты (до 5%). Соляная, плавиковая, концентрированная серная, а также горячие органические кислоты: щавелевая, муравьиная и трихлоруксусная реагируют с титаном.

Титан коррозионно устойчив в атмосферном воздухе, морской воде, во влажном хлоре, хлорной воде, горячих и холодных растворах хлоридов, в различных технологических растворах и реагентах, применяемых в химической, нефтяной, бумажной и других отраслях промышленности, а также в гидрометаллургии.

Токсикологические свойства титана. Титан постоянно присутствует в тканях растений и животных. Его концентрация, %: в наземных растениях $\sim 10^{-4}$; в морских от $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-2}$; в тканях наземных животных $< 2 \cdot 10^{-4}$, морских от $2 - 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$. Титан накапливается в организме позвоночных животных преимущественно в роговых образованиях, селезенке, надпочечниках, щитовидной железе, плаценте. В организм человека в сутки с продуктами питания и водой поступает 0,85 мг титана; выводится с мочой и калом – 0,33 и 0,52 мг соответственно. Он относительно малотоксичен.

Диоксид титана (молекулярная масса 79,9, плотность 4,17 г/см^3, температура плавления 1870 °С) нерастворим в воде и в разбавленных щелочах и кислотах, растворим в концентрированной серной, хлористоводородной и азотной кислотах при нагревании.

Наибольшую опасность при получении титана представляет пыль диоксида титана и его концентратов, брикетированного пека, образующегося при измельчении, смешивании и погрузке сыпучего сырья, при использовании негерметичного оборудования, а также тепловое излучение от коксовых печей.

Предельно-допустимые концентрации диоксида титана по стандартам США в зависимости от регламентируемого показателя составляют 5-20 мг/м^3.

В воздухе рабочих помещений цехов, где проводят хлорирование диоксида титана и очистку тетрахлорида титана, могут находиться хлор, пары тетрахлорида титана и продукты их пиролиза. В процессе восстановления тетрахлорида титана вероятно загрязнение окружающего воздуха оксидом магния. Пыль металлического титана появляется в воздухе при выбивке, измельчении, отделении и упаковке губчатого титана. Вблизи дуговых печей нередко имеет место воздействие теплового и ИК-излучения с объемной плотностью теплового потока, равной 2,1–3,5 кВт/(м·с).

Пыль металлического титана в воздухе взрывоопасна.

Особенно вредные условия работы связаны с высокой концентрацией паров тетрахлорида титана ($TiCl_4$) и продуктов его гидролиза [HCl, $Ti(OH)_4$] – высокотоксичных соединений, оказывающих раздражающее действие.

Существующие меры индивидуальной защиты и следование технологическим и по безопасному обслуживанию оборудования инструкциям сводят до минимума вредное воздействие титановых соединений.

1.2. МИРОВЫЕ РЕСУРСЫ, ЗАПАСЫ, ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ТИТАНА

На начало 1998 г. выявленные в 48 странах ресурсы титана оценивались в 1,23 слрд. т, в том числе в ильмените ~1 млрд. т, большая часть которых заключена в недрах Автралии, Индии, Канады, Китая, Новой Зеландии, Норвегии, США, Сьерра-Леоне, ЮАР и Украины; основные ресурсы титана в Астралии, Индии, США, Сьерра-Лионе и ЮАР представлены рутилом.

Титан – один из самых распространенных элементов, среднее содержание его в земной коре (кларк) составляет 0,57%, среди конструкционных металлов занимает четвертое место, уступая железу, алюминию и магнию. Известно 67 минералов титана, в основном магматического происхождения; важнейшие – рутил и ильменит. Содержание титана в морской воде – $1 \cdot 10^{-7}$ %.

По общим запасам титана полных статистических данных нет. Подтвержденные запасы его, разведанные в 20 странах (без России), на начало 1996 г. составляли 609,3 млн. т (табл. 1.2) и распределялись по регионам следующим образом, %: Америка – 33,4, Океания – 22, Азия – 17,5, Африка – 15,8 и Европа – 11,3. Более 70% подтвержденных запасов титана в зарубежных странах представлены ильменитом, 13,13% – рутилом и 15,56% – анатазом и перовскитом; в России около 50% – лейкоксеном, остальные – преимущественно ильменитом.

Разведанные мировые запасы титана представлены месторождениями трех геолого-промышленных типов, %: россыпные – 63,3; рудные ильменит-магнетитовые, ильменит-гематитовые и ильменит-рутиловые – 22,7; анатаз-перовскит-апатитовые – 14%.

По преобладающим минералам различают россыпи ильменитовые, рутиловые, лейкоксеновые и комплексные ильменит-рутил-цирконовые. Содержание диоксида титана в россыпях изменяется от десятых долей процента до 50%.

Рентабельные магматические месторождения – это месторождения с содержанием в рудах не менее 10% ильменита (5% диоксида титана) или не менее 1% рутила (0,95% диоксида титана).

Различают руды легко- и труднообогатимые. Легкообогатимые – руды, из которых в кондиционные концентраты извлекаются >70% диоксида титана.

Месторождения коры выветривания карбонатитов пока известны только в Бразилии.

К началу 1998 г. в мире выявлено 320 титановых месторождений, в том числе 70 магматических, 10 латеритных и 240 россыпных; из них разведано до промышленных категорий 90 месторождений, преимущественно россыпных.

Таблица 1.2

Подтвержденные запасы титана, млн. т, (без России), в том числе в ильменитовом и рутиловом сырье, и содержание диоксида титана в них, %

Континент, страна	Запасы	В коренных ильменитовых рудах		В коренных рутиловых рудах		В россыпных ильменитовых рудах		В россыпных рутиловых рудах	
		запасы	содержание	запасы	содержание	запасы	содержание	запасы	содержание
Европа	60,8	41,4	...	8,8	...	8,1	...	2,5	...
Италия	11	...	...	8.8	4,5*	22,2	1*	...	...
Норвегия	40	18*	...	...	...	...	...	...	...
Украина	8,4	...	...	...	...	5,9	1,2*	...	...
Финляндия	1,4	1,4	13*	...	...	...	...	2,5	...
Азия	427,25	336	...	4	,,,	74,85	...	12,4	...
Вьетнам	0,85	...	...	...	...	0,85	0,85*	...	...
Индия	36,6	...	....	...	...	30	...	6,6	...
Китай	371	336	...	...	...	30	...	6,6	...
Малайзия	1	...	...	...	...	1	...	...	...
Шри-Ланка	17,8	...	...	...	...	13	5,6*	4,8	...
Африка	95,1	...	...	...	...	83,7	...	11,4	...
Египет	1,7	...	...	...	...	1,7	1,5*	...	...
Мадагаскар	19	...	...	...	...	19	2,8*	...	...
Сьерра-Лионе	3,1	...	...	...	...	...	...	3,1	0,8*
ЮАР	71,3	...	...	...	...	63	2,6*	8,3	...
Америка	142,5	31	...	85	...	26	...	0,5	...
Бразилия	103	...	...	85	21,8	18	1,4*	...	...
Канада	31	31	31*	...	...	...	...	...	...
США	8,5	...	...	...	...	8	1,5*	0,5	...
Океания и Автралия	37,3	...	...	...	...	33	...	4,3	...
Автралия	37,3	...	...	...	...	33	8*	4,3	...
Итого	762,95	408,4	...	97,8	...	225,65	...	31,1	...

* По оценке.

Наиболее крупные запасы титана в магматических месторождениях выявлены в Китае (ильменит-титаномагнетитовом Панчжихуа), Норвегии и Канаде (ильменит-гематитовые Теллнес и Аилард-Лейк соответственно). Другие месторождения этого типа существенно уступают по запасам и в большинстве не эксплуатируются. Австралия обладает крупнейшими в мире запасами титана, превышающими 100 млн. т диоксида титана, и представленными россыпными прибрежно-морскими, частично погребенными, комплексными ильменит-рутил-цирконовыми месторождениями. Вдали от побережья в шт. Новый Южный Уэльс расположено лишь одно крупное месторождение – Хоршем.

В Бразилии >80% запасов титана разведано в месторождениях коры выветривания карбонатитов, в том числе 50% – в крупных анатаз-апатит-пирохлоровых месторождениях Тапира и Каталан-1. Крупное магматическое ильменит-магнетитовое месторождение Кампо-Алегре-де-Лурдес (шт. Пиауи) до промышленных категорий не разведано и к освоению не планируется.

В ЮАР, занимающей третье место в мире по промышленным запасам титана, большая их часть сконцентрирована в россыпном прибрежно-морском ильменит-лейкоксен-рутиловом месторождении Ричардс-Бей.

В США практический интерес представляют россыпные приблежно-морские месторождения побережья Флориды, комплексные по минеральному составу.

Запасы аллювиальных, дельтовых и прибрежно-морских россыпей Сьерра-Леоне невелики, но представлены преимущественно рутилом, что придает им большую ценность.

На территории Украины располагается крупное комплексное россыпное Малышевское месторождение, являвшееся основной сырьевой базой титановой промышленности СССР. Кроме того имеется ряд небольших россыпных месторождений, частично отработанных, и крупное Стремигородское апатит-ильменитовых руд.

В России основная часть запасов титана заключена в россыпных, большей частью погребенных месторождениях, наиболее крупное – Ярегское лейкоксеновое, приуроченное к толще нефтеносных кварцевых песчаников. Несколько россыпных комплексных месторождений разведано в Европейской части и в Западной Сибири, коренные апатит-ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения выявлены на Балтийском и Алданском щитах.

В Казахстане имеются три месторождения, крупнейшее из которых – Бехтимир с запасами 60 млн. т ильменита и прогнозируемым сроком разработки 50-60 лет.

Достигнутый уровень мировой добычи титанового сырья и прогнозируемый 2-3%-ый годовой рост его добычи обеспечены промышленными запасами на длительную перспективу, уходящую за пределы XXI в, тем не менее осуществляются геологоразведочные работы на флангах и глубоких горизонтах месторождений, в районах горных предприятий и в перспективных рудных провинциях, в том числе в Автралии, Канаде, Кении, Мадагаскаре, России, ЮАР, Шри-Ланка, США.

В США (шт. Теннеси) фирма *Altair International Inc.* заканчивает предварительное изучение россыпного месторождения в Кэмден с общими запасами 300 млн. т, содержащего 7,4 млн. т лейкоксен-ильменита и 600 тыс. т рутила. Ведутся также работы на месторождениях Эскаланте (шт. Юта) и Фолкстон (шт. Джорджия). В Астралии фирма *Bemax Resources NL* оконтурила россыпные месторождения бассейна Муррей в шт. Новый Южный Уэльс, начаты бурильные работы на территории Нанья-Плейн-Танк. В бассейне р. Мурреи фирма *RGC* в 1998 г.

выполнила предварительное изучение месторождений в Кулвин и Вурнак (шт. Виктория). В Мозамбике фирма *Billiton* закончила предварительное изучение месторождения Моебейз с подтвержденными запасами диоксида титана 31 млн. т. В Кении фирма *Tiomin Resources* в 1998 г. завершила предварительное изучение месторождения Квале с запасами 3,8 млн. т ильменита и 1 млн. т рутила. В Канаде фирма *Titanium Corp. of Canada* открыла россыпное месторождение близ Труро (пров. Новая Шотландия) с подтвержденными запасами 25 млн. т титановых минералов.

Добыча титанового сырья в 1998 г. осуществлялась в 14 странах на двадцати карьерах и двух подземных рудниках. Коренные месторождения титановых руд разрабатывались в Норвегии (Теллнес), Китае (Панчжихуа) и Канаде (Аллард-Лейк); в Бразилии эксплуатировалось латеритное месторождение (Каталан-1), в остальных странах – прибрежно-морские и аллювиальные россыпи.

Мировое (без России) производство титанового сырья в 1991–1998 гг. увеличилось на 33,4%, в том числе за последний год – на 9%. Особенно существенно (на 69%) возросло производство в Австралии, в ЮАР – на 51,8%, в Канаде – на 36,9%, а также в Индии. В Сьерра-Леоне из-за гражданской войны производство сократилось почти на 70%. Основные продуценты титановых концентратов и шлаков в 1991–1998 гг. – Австралия (в 1998 г. – 34,9% мирового производства), ЮАР (22,9%), Канада (16,9%) и Норвегия (7,4%), поставившие в 1998 г. мировой титановой промышленности 82,1% необходимого ей первичного сырья (табл. 1.3, 1.4).

Суммарная мощность обогатительных фабрик зарубежных стран в 1995 г. превышала 5200 тыс. т/год и использовалась на 73–75%. Проектируется и осуществляется строительство новых обогатительных фабрик, необходимых для освоения вводимых в эксплуатацию месторождений в Австралии, США, ЮАР, Мозамбике, Вьетнаме общей мощностью 1000–1200 тыс. т ильменита в год. В шт. Западная Астралия

Таблица 1.3

Производство ильменитовых и рутиловых концентратов в Западном мире в 1996–1998 гг., тыс. т

Ильменитовые концентраты				Рутиловые концентраты			
Страны	1996 г.	1997 г.	1998 г.	Страны	1996 г.	1997 г.	1998 г.
Астралия	2000	2200	1900	Австралия	320	320	320
Индия	350	350	450	Сьерра-Леоне	0	0	0
Малайзия	29	30	30	ЮАР	145	160	160
Шри-Ланка	80	80	80	США	30	30	30
Бразилия	80	80	80	Прочие	10	10	10
США	260	260	260	Всего	505	520	520
Норвегия	850	400	0				
Всего	3650	3800	3200				

Таблица 1.4

Динамика производства титановых концентратов и шлаков в мире (без России), тыс. т

Континент, страна	1991 г.	1992 г.	1993 г.	1994 г.	1995 г.	1997 г.	1998 г.
Европа	508,4	549,7	547,3	446,2	526		
Норвегия	278,3	319,6	317,2	368,1	423	338	338
Португалия	0,1	0,1	0,1	0,1	0		
Украина	230,0	230,0	230,0	78,0	103	133	53
Азия	362,9	306,8	332,4	446,2	455		
Индия	100,0	100,0	100,0	175,0	183	175	191
Китай	75,0	75,0	75,0	78,0	80		
Малайзия	135,5	109,0	97,4	159,0	160	92	92
Таиланд	17,0	2,9	20,7	...	...		
Шри-Ланка	35,4	19,9	39,3	34,2	32		
Африка	857,0	930,1	940,4	836,0	870		
Сьерра-Леоне	170,0	179,1	182,4	131,0	40		
ЮАР	687,0	751,0	758,0	705,0	830	950	1043
Америка	733,6	779,6	699,6	803,0	802		
Бразилия	32,6	37,6	37,6	52,0	52		
Канада	561,0	602,0	522,0	611,0	610	680	768
США	140,0	140,0	140,0	140,0	140	140	140
Океания и Австралия	952,4	1161,1	1154,9	1222,0	1250	1441	1590
Автралия	952,4	1161,1	1154,9	1222,0	1250	1441	1590
Прочие (в том числе Бразилия, Шри-Ланка и Китай)	...	...	...	...	...	143	236
Прочие (в том числе Бразилия, Украина, Шри-Ланка)						90	90
Итого	**3414,3**	**3727,3**	**3674,6**	**3753,4**	**3903**	4195	4554

фирма *BHP* ввела в эксплуатацию предприятие по добыче и переработке минерализованных песков месторождения Бинап мощностью 600 тыс. т ильменита и 20 тыс. т циркона в год, однако вследствие технических трудностей в первой половине 1998 г. производство составило <30% указанной мощности. Компания *RGC Ltd.* совместно с *Westralian Sands Ltd.* планирует начать разработку месторождения в Энеабба с проектной мощностью 1 млн. т рутиловых и 6 млн. т ильменитовых концентратов. В 1998 г. суммарная мощность по производству ильменитовых концентратов в Западном мире составляла 3200 тыс. т/год (в Австралии – 1900; Индии – 450; США – 260 тыс. т/год); по

производству природных рутиловых концентратов – 520 тыс. т/год (в Австралии – 320; ЮАР – 160 тыс. т/год) (см. табл. 1.3).

Титановые шлаки получают в Норвегии и Канаде из руд магматических месторождений, в ЮАР – из концентратов россыпных месторождений. Годовые мощности по производству титановых шлаков в этих странах 200; 1100 и 950 тыс. т соответственно. В Канаде компания *Qit-Fer et Titane Inc.* начала в 1998 г. поставки титанового шлака хлоридного сорта со своего второго завода в г. Сорель (мощность первой очереди – 200 тыс. т/год, проектная – 600 тыс. т/год). Совместные инвестиции компаний *Fet et Titane Inc.* и *RTZ/CRA* в его строительство составили 260 млн. долл. В ЮАР компания *Iscor Ltd.*, инвестировавшая 90 млн. рэндов, заканчивает строительство завода в г. Намаква по производству титановых шлаков производительностью 200 тыс. т/год.

Австралийская компания *BHP* объявила о намерении инвестировать 29 млн. долл. в реконструкцию титанового завода в Норвегии годовой мощностью 350 тыс. т для переработки концентратов, поставляемых из Австралии.

В ряде зарубежных стран построены заводы для получения из бедных ильменитовых концентратов синтетического рутила, предназначенного для производства пигментного диоксида титана или металла (в Австралии 5 заводов, Индии – 4, в Малайзии, США и Японии по одному заводу). Общая мощность этих заводов – 860 тыс. т диоксида титана в год. Строится завод в Канаде, планируется увеличение производства синтетического рутила на заводах Австралии.

Производство пигментного диоксида титана в 1995 г. осуществлялось более чем в 25 странах на 52 заводах (табл. 1.5) общей мощностью 3800 тыс. т/год. По отношению к 1994 г. это на 50 тыс. т больше благодаря вводу в эксплуатацию завода в Великобритании (10 тыс. т/год) и увеличению мощности других заводов. К 2000 г. намечался дальнейший рост мощностей по производству диоксида титана на 550 тыс. т/год.

По сульфатной технологии получают 34,6% диоксида титана, по прогрессивной хлоридной – 65,4%. В 1995 г. заводы, использующие хлоридную технологию, были загружены почти на 100%, использующие сульфатную технологию – на 86%.

США, где в 1995–1998 гг. работали 10 заводов, принадлежащих пяти фирмам, занимают первое место в мире по производству пигментного диоксида титана. Их общее производство в 1995 г. составило 1280 тыс. т диоксида титана, т. е. за 5 лет увеличилось на 30,8%, по сравнению с 1994 г. – на 2,4%. Доля продаж диоксида титана на мировом рынке в 1999 г. крупнейшей компанией *DuPont* по оценке составляет 33%, компанией *Millenium* – 16% (табл. 1.6).

Большинство заводов США (мощность – 1480 тыс. т в 1998 г.) используют хлоридную технологию, лишь 4 завода – и хлоридную, и сульфатную. В Германии, занимающей второе место в мире по производству титановых пигментов, три завода применяют усовершенствованную в последние годы сульфатную технологию, а самый крупный

Таблица 1.5

Производственные мощности заводов, выпускающих пигментный диоксид титана, тыс. т/год

Континент, страна	Производственная мощность		Сульфатная технология		Хлоридная технология	
	1995 г.	1998 г.	1995 г.	1998 г.	1995 г.	1998 г.
Европа	1326	1364	–	924	–	440
Бельгия	80	79	80	24	0	55
Великобритания	275	284	101	75	174	209
Испания	65	90	65	90	0	0
Италия	80	81	80	81	0	0
Нидерланды	45	56	0	0	45	56
Норвегия	35	32	35	32	0	0
Польша	36		36	–	0	0
ФРГ	350	389	240	269	110	120
Финляндия	80	100	80	100	0	0
Франция	230	253	230	253	0	0
Украина	50		59	–	0	0
Азия	520	418	–	50	–	276
Индия	34		12		22	
Китай	40		30		10	–
Малайзия		50		50		
Тайвань		90		0		90
Саудовская Аравия	54	74	0	0	54	74
Сингапур	72	44	0	0	72	44
Япония	320	160	266	92	54	68
Африка	70	45	–	45	–	0
Сьерра-Леоне	35		35	–	0	0
ЮАР	35	45	35	45	0	0
Америка	1539	1738	–	176	–	1562
Бразилия	55	60	55	60	0	0
Канада	74	73	36	18	38	55
Мексика	80	125	0	0	80	125
США	1330	1480	117	98	1213	1382
Океания и Австралия	150	159	...	0	...	159
Австралия	150	159	35	0	115	159
Другие страны	195		175		20	0
Итого	3800	3724	1793	1287	2007	2437

завод фирмы *Kronos* – обе технологии. Сульфатное производство титановых пигментов преобладает и на заводах Великобритании, Франции, Японии. Однако в будущем большинство предприятий перейдет на хлоридный процесс.

Производство металлического титана основано на восстановлении тетрахлорида титана магнием, реже натрием. При этом получают тита-

Таблица 1.6

Продажа (по оценке) диоксида титана ведущими компаниями-продуцентами и их доля на мировом рынке

Компания	Продажа диоксида титана, тыс. т		Доля на мировом рынке в 1999 г., %
	1997 г.	1999 г.	
Всего	4346	4455	–
В том числе:			
Du Pont	987	1452	33
Tioxide	590	–	0
Millenium	473	712	16
Kronos	410	560	13
Kerr-McGee	241	387	9
Kemira	301	301	7
Ishihara	200	206	5
Прочие	1144	837	19

новую губку – промежуточный продукт, сильно загрязненный не вступившим в реакцию магнием (натрием) и не полностью удаленным дихлоридом магния. После очистки от этих и других примесей и отбраковки низкокачественной части блока реакционной массы губка удовлетворительного качества переплавляется в компактный металл. Заводы по производству титановой губки имеются в Великобритании, Казахстане, Китае, России, США, Японии и на Украине.

В США действуют два завода компаний *Titanium Metallurgical Corp. (TiMet)* и *Oregon Metallurgical Corp. (OreMet)* по производству титановой губки и 11 заводов по производству титановых слитков. Литье и прокат из титана производят 30 компаний. В Японии производство титановой губки и компактного металла осуществляется на трех заводах компаний *Toho Titanium, Sumitomo Sitix Titanium и Showa Titanium.*

В России титановую губку производит Березниковский титано-магниевый комбинат (АО «АВИСМА – титано-магниевый комбинат»), компактный металл – АО «Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение» (ВСМПО) – крупнейший в мире продуцент титана.

Заводы Великобритании и Украины останавливались на реконструкцию, после чего производство титановой губки возобновилось. На Украине восстановлено производство титановой губки на Запорожском титано-магниевом комбинате мощностью 500 т/мес. В 1998 г. ожидалось выпустить 1,2 тыс. т губки, что примерно соответствует 3,2% ее предполагаемого производства в странах СНГ. Прогнозируется существенный рост ее производства. Титановая промышленность Укрианы ориентируется на экспорт, внутренняя потребность страны в настоящее время оценивается в 1–1,5 тыс. т/год, в перспективе прогнозируется увеличение потребности в титановых листах, прутках,

Таблица 1.7

Динамика производства губчатого титана, тыс. т

Континент, страна	1991 г.	1992 г.	1993 г.	1994 г.	1995 г.	1996 г.	1997 г.	1998 г.
Европа	13,8	13,8	1,0	0	0	0		
Великобритания	1,8	1,8	1,0	0	0			
Украина	12,0	12,0	...	...	...		...	1,2
Азия	20,7	33,3	20,9	21,4	23,0	32,06	...	
Казахстан	...	17,0	5,0	5,0	5,0	9,0	12	
Китай	1,8	1,7	1,5	2,0	1,3	2,0	2,5	
Япония	18,9	14,6	14,4	14,4	16,7	21,1	25,0	24,2
Америка	13,4	12,6	14,8	20,4	21,3	...	24,7	
США	13,4	12,6	14,8	20,4	21,3	...	24,7	...
Россия	31,0	25,0	17,0	12,0	16,0	21,0	23,18	22,0
Итого	78,9	84,7	53,7	53,8	56,3	53,06	98,0	

проволоке, штамповках и отливках до 6–7 тыс. т/год. В связи с сокращением производства коррозионностойкой стали (вследствие отсутствия собственного никеля) развитию производства титана отдается предпочтение.

Титановые слитки из импортируемой губки и лома получают на заводах Германии (компания *Deutsche Titan,* 2,5 тыс. т/год) и Франции (компания *Cezwe,* 4,5 тыс. т/год).

Мировое производство губчатого титана, достигшее в 1990 г. 97 тыс. т, в 1993 г. составило лишь 53,7 тыс. т (табл. 1.7), хотя производственные мощности титановых заводов позволяют ежегодно получать 130 тыс. т этого продукта.

США за последние 4 года не публикуют данные о производстве титановой губки. Но сопоставление опубликованных данных по потреблению титана, его экспорту, импорту и движению складских запасов позволяет заключить, что после спада 1991–1992 гг. объем производства изменялся в пределах 20,5–21,3 тысю т/год и почти вернулся к уровню 1990 г. (24,7 тыс. т). В 1997 г. мировое производство губчатого титана составило 98 тыс. т.

Производство титановой губки в Китае возросло в 1997 г. до 2500 т против 2050 т в 1996 г., производственные мощности составляют 3650 т.

Мировое производство титановых слитков в 1997 г. составило 98,8 тыс. т. В США производство титановых слитков в этот же период увеличилось по сравнению с 1995 г. на 47,7% (до 58,8 тыс. т), их потребление – на 48,7% (табл. 1.8).

Производственные мощности по выпуску титановых слитков американскими компаниями по состоянию на начало 1998 г. в целом составляли ~80 тыс. т/год, в том числе, тыс. т: *THT* – 18,2; *RMI* – 16,3; *Timet* – 15,9 (табл. 1.9).

Хотя для производства металлического титана используется лишь ~5% получаемых титановых концентратов, его значение для современ-

Таблица 1.8

Производство титановых слитков и степень загрузки мощностей в 1997 г.

Страна	Производство, тыс. т	Степень загрузки мощности, %
США	58,8	73
Япония	17	73,9
СНГ	15	13,6
ЕС	7	87,5
Китай	2	66,6
Всего	99,8	44

ной промышленности очень велико. Легкость, высокие удельная прочность, вибропрочность и сопротивление разрушению, стойкость против ползучести и антикоррозионная стойкость сделали титан и его сплавы незаменимыми метариалами в строительстве самолетов, ракет, космических аппаратов и морских судов, в химическом и энергетическом машиностроении и во многих других сферах. С развитием отраслей промышленности росло потребление титана, достигшее максимума в 1990 г. (>90 тыс. т).

Применение титана как конструкционного материала обусловлено благоприятным сочетанием его высокой механической прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности и малой плотности. Значительно улучшает механические и коррозионные свойства титана легирование его марганцем, хромом, алюминием, молибденом, кремнием и бором.

Удельная прочность (отношение прочности к плотности) лучших титановых сплавов достигает 30–35 и более, что почти вдвое превышает удельную прочность легированных сталей. Эти свойства титана представляют особый интерес для самолето- и ракетостроения. При повышенных температурах титановые сплавы по прочности превосходят высокопрочные сплавы алюминия и магния. Сплавы на основе титана находят все большее применение при строительстве морских судов, автомобильного и железнодорожного транспорта. Повышенная коррозионная стойкость обусловливает использование титана и его сплавов в химическом и металлургическом машиностроении, при изготовлении медицинского инструмента и в других областях.

Таблица 1.9

Производственные мощности по выпуску титановых слитков американскими компаниями (состояние на начало 1998 г.), т/год

Компания	Мощность	Компания	Мощность
Всего	79970	*Oremet*	10000
Timet	15900	*Howmet*	3200
THT	18200	*Wyman-Gordon*	2300
RMI	16300	*Laurence*	1400
Allvac	11770	*TWC*	900

Чистый титан применяют в электровакуумной промышленности для изготовления деталей электронного оборудования и в качестве геттера (поглотителя газов).

Опробовано применение титановых сплавов в качестве брони боевой техники, что обеспечивает повышение баллистических свойств и снижение стоимости.

В Японии титан потребляется, в основном, в отраслях, не связанных с авиакосмической и оборонной промышленностью. При общем объеме производства полуфабрикатов 13–15 тыс. т примерно половина экспортируется, остальные 7,17 тыс. т используются внутри страны. Доля технического титана составляет 93,6% от общего выпуска, легированных сплавов – 6,4%. Структура потребления выпускаемых полуфабрикатов, %: розничная торговля – 19; химическая промышленность – 16; производство потребительских товаров (часы, очки, ножи и т. д.) – 14,3; электростанции и установки опреснения морской воды – 14,3; электроды электролизных установок – 10; плоские теплообменнки – 9,4; предметы спорта и досуга – 5,7; самолетостроение – 4,1; автомобилестроение – 1,4; судостроение – 0,5; другие – 5,3. За период 1973–1996 гг. в архитектуре и строительстве было использовано 1354 т титана, в том числе, %: на крыши – 63, на внутренние и наружные стены – 30, на монументы и другие сооружения – 7.

В Китае в 1997 г. на авиакосмическую промышленность приходилось только 10–15% суммарного потребления титана в стране. Китайские продуценты титана разработали не менее 22 сплавов, причем более половины из них предназначены для работы при высоких температурах, а несколько – специально для судостроения.

Сплавы титана с железом, ферротитан (20–50% Ti), служат легирующей добавкой и раскислителем в металлургии качественных сталей и специальных сплавов.

Технический титан идет на изготовление емкостей, химических реакторов, трубопроводов, арматуры, насосов и других изделий, работающих в агрессивных средах, например, в химическом машиностроении. В гидрометаллургии цветных металлов применяется аппаратура из титана. Он служит для покрытия стали. Использование титана дает во многих случаях большой технико-экономический эффект не только благодаря повышению срока службы оборудования, но и возможности интенсификации процессов (например, в гидрометаллургии никеля). Биологическая безвредность титана делает его превосходным материалом для изготовления оборудования для пищевой промышленности и в восстановительной хирургии. В условиях глубокого холода прочность титана повышается при сохранении хорошей пластичности, что позволяет применять его как конструкционный материал для криогенной техники. Титан хорошо поддается полировке, цветному анодированию и другим методам отделки поверхности и поэтому используется для изготовления конструкций мостов, стен и крыш зданий, их внутренней отделки, различных художественных изделий в том числе монументальной скульптуры, и т. п.

Значительный интерес представляют волокнистые композиционные материалы с матрицей из титановых сплавов и волокнами из карбида кремния. Упрочнение волокнами выполняется однонаправленным, волокна не выходят на поверхность. Прочность их достигает 5230 МПа, модуль упругости 900 ГПа. Из композиционных материалов возможно изготовление панелей (плоской или фасонной формы), плит, труб, колец, селективно (локально) упрочненных деталей. Композиционные материалы позволяют уменьшить массу конструкции, увеличить их жесткость, повысить рабочие температуры. Их можно использовать в качестве поршней силовых приводов агрегатов самолетов и двигателей, деталей шасси, упрочнителей критически нагруженных конструкций, роторов компрессоров, направляющих элементов сопл.

Из соединений титана практическое значение имеют оксиды титана, галогениды титана, а также силициды титана, используемые в технике высоких температур; бориды титана и их сплавы, применяемые в качестве замедлителей в ядерных энергетических установках благодвря их тугоплавкости и большому сечению захвата нейтронов. Карбид титана, обладающий высокой твердостью, входит в состав инструментальных твердых сплавов, используемых для изготовления режущих инструментов и в качестве абразивного материала. Технический диоксид титана находит широкое применение в качестве пигмента при изготовлении титановых белил и эмалей, характеризующихся высокой кроющей способностью, коррозионной стойкостью и теплостойкостью. Диоксид титана и титанат бария служат основой титановой керамики, а титанат бария – важнейший сегнетоэлектрик.

Спад производства в военной промышленности и гражданском авиастроении привел к снижению потребления титана до 53–56 тыс. т в 1994–1995 гг. Рост спроса на титан в последние годы обусловлен прежде всего, улучшением конъюнктуры в гражданском самолетостроении (на каждый лайнер Боинг-747 и -777 расходуется >40 т титана, масса деталей из титановых сплавов составляет 7% от массы самолета), а также увеличением спроса со стороны продуцентов оборудования для энергетики, спортивного инвентаря, для покрытий крыш зданий, их внутренней отделки. В настоящее время в западном мире потребляется ~60 тыс. т титана, в том числе в США – 32–33 тыс. т, Японии – 18–20 тыс. т. В 1998 г. в США спрос на титан снизился на 9% до 21,1 тыс. т.

В западном мире в аэрокосмической промышленности используется 41% титана (24,6 тыс. т), в том числе 33% в гражданской и 8% в военной промышленности; 47% (28,2 тыс. т) – в других отраслях промышленности (химической, энергетике, опреснительных установках и др.) и 12% (7,2 тыс. т) – во вновь возникших областях (спортивные товары – 8%, броня – 2% и др.).

В США в 1996 г. 45% титана потреблялось в гражданском самолетостроении, 15% – в военной авиации и космонавтике, 40% – в других отраслях, включая химическую, нефтегазовую промышленность, судостроение, медицину.

Таблица 1.10

Производство и потребление титанового проката (поставки), тыс. т

Страна	1995 г.	1996 г.	1997 г.	1998 г.	2010 г.
		Производство титанового проката			
США	23,3	30.7	28,2	25,9	
Япония	13,8 (9,1)	9,5–14,8*	10–15,6*		
Китай	1,4	1,5	1,8		6,0
		Потребление титанового проката			
США	19,8 (поставки)	25,9 (поставки)	28,2	21**	
Япония		5,17	7,17	7,7	18

* По разным источникам.
** За январь–сентябрь 1999 г.

В аэрокосмической промышленности западноевропейских стран используется ~9 тыс. т титана, из них 8 тыс. т – в гражданских самолетах, 1 тыс. т – в военных, причем 5000 т применяется в двигателях, 3500 т – в самолетах, 500 т – в ракетах и спутниках.

Среди используемых в Западной Европе сплавов преобладает сплав Ti-6Al-4V (80–85%), затем следуют сплавы Ti-10V-2Fe-3Al; Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-Si (вместе 10–15%) и технически чистый титан (4%); алюминиды титана находятся в стадии исследования и испытаний в качестве деталей двигателей. Согласно прогнозам, в ближайшие 3–5 лет потребление титана в Западной Европе сохранится на современном высоком уровне и может увеличиться на 10% преимущественно вследствие роста потребления заготовок для дисков (до 1600 т/год) и листов для сверхпластической деформации.

Ведущие страны производители и потребители титанового проката – США, Японии (табл. 1.10).

Более 90% титанового сырья используется для получения пигментного диоксида титана. Из общего объема производимого диоксида титана (3,6 млн. т/год) ~60% потребляется в производстве красок, 18% (по некоторым данным – 20–22%) – пластмасс и 12% – бумаги. В незначительных количествах диоксид титана используется также для изготовления каучука, чернил и волокон.

Мировое потребление диоксида титана составило в 1994 г. 3284 тыс. т в 1995 г. – 3329 тыс. т (рост на 1,4%). При этом в Северной Америке оно уменьшилось с 1227 до 1214 тыс. т (на 1,06%), в Западной Европе – с 935 до 926 тыс. т (на 0,7%), а в Азии (включая АТР) увеличилось с 742 до 801 тыс. т (на 7,95%). Главные потребители диоксида титана – США, ежегодно использующие 1000–1100 тыс. т этого продукта, а также Германия, Япония, Великобритания и Франция.

Таблица 1.11

Среднегодовые темпы прироста спроса на диоксид титана в период до 2003 г., по данным компании *Millenium*, США, %

Регион	1990–1998 гг.	1998–2003 гг.
Всего в мире	2,6	3,1
Северная Америка	2,6	2,2
Западная Европа	4,3	2,9
Страны АТР	1,2	4,8
Прочие регионы	0,1	2,4

Таблица 1.12

Основные производители титана

Страна	Фирма
	Губка
Германия	Eisen und Metall AG, Gelsenkirchen
Великобритания	Deeside Titanium Ltd., Deeside
Италия	Elettrochimica Marco Ginatta SpA – EMG, Turin
Япония	Nippon Soda Co. Ltd., Tokyo Osaka Titanium Co, Ltd., Amagasaki Showa Titanium Co, Ltd., Tokyo Toho Titanium Co. Ltd., Tokyo
Россия	ОАО «Ависма», Березники
США	Albany Titanium Inc., Albany International Titanium Inc., Moses Lake Oregon Metallurgical Corp., Albany RMI Co., Niles Timet, Coraopolis
	Чушки (слитки)
Германия	Thyssen Edelstahlwerke AG, Contimet Titanium Division, Krefeld W.C. Heraeus GmbH, Hanau Schmiedewerke Krupp-Klöckner GmbH, Bochum E & S Lohaus K.G, Schmitten
Япония	Kobe Steel Ltd., Tokyo Osaka Titanium Co. Ltd., Amagasaki Toho Titanium Co. Ltd., Tokyo
Канада	Eldorado Resources Ltd., Port Hope
Казахстан	Усть-Каменогорский титаново-магниевый комбинат
Украина	Запорожский титаново-магниевый комбинат

Таблица 1.12 (окончание)

Страна	Фирма
США	American Nickel Alloy Manufacturing Corp., New York
	Futura Metal Technology, Westlake Village
	Howmet Turbine Components Corp., Greenwich
	International Light Metals Corp., Torrance
	A. Johnson Metals Corp., Lionville
	Oregon Metallurgical Corp., Albany
	RMI Co., Niles
	Southwestern Alloys Inc., Paramount
	Teledyne Allvac, Monroe
	Teledyne Wah Chang Albany, Albany
	Timet, Coraopolis
	Wyman-Gordon Co., Worcester
	Металлический порошок
Германия	Degussa AG, Hanau
Франция	SPMS – Stédes Poudres Métalliques de Sénécpurt-Poudmet, Liancourt
Великобритания	M & A Powders Ltd., Sutton Coldfield
Италия	Elettrochimica Marco Ginatta SpA – EMG SpA, Turin
Япония	Nippon Soda Co. Ltd., Tokyo
США	Albany Titanium Inc., Albany
	Atomergic Chemetals Corp., Planview
	Chemalloy Co. Inc., Bryn Mawr
	Micron Metals Inc., Salt Lake City
	Nuclear Metals Inc., Concord
	RMI Co., Niles
	Teledyne Wah Chang Albany, Albany

В 1997 г. мировой спрос на диоксид титана составил 3,6 млн. т, в 1998 г. он повысился примерно на 2%. В частности, прирост спроса в Западной Европе оценивается в 3% и США – в 2,5%. Потребление диоксида титана в Азии в 1998 г. уменьшилось по сравнению с 1997 г. на 15–20%. В 1998 г. на мировом рынке диоксида титана наблюдалась вялая активность, в некоторых случаях – умеренный прирост, что отчасти обусловлено ситуацией в Азии.

Согласно прогнозу компании *Articol* (США), в 2005 г. мировой спрос на диоксид титана достигнет 4,5 млн. т (табл. 1.11).

Основные мировые производители титана приведены в табл. 1.12.

Титановые сплавы применяют в основном в химическом, тяжелом, энергетическом и транспортном машиностроении, в машиностроении для легкой, пищевой промышленности, а также при изготовлении бытовых приборов.

Глава 2

ПОДГОТОВКА И ОБОГАЩЕНИЕ ИСХОДНОГО ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ

2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Титан входит в состав очень многих минералов. Известно до 80 минералов, в которых он является одной из главных составных частей. Кроме того, в тех или иных количествах титан входит в состав многих породообразующих минералов – пироксенов, амфиболов и др. В небольших количествах (0,1–2% и более) титан присутствует в очень многих породах. Важнейшие минералы титана приведены в табл. 2.1.

Важнейшие минералы титана в основном входят в состав пяти характерных групп – рутила, ильменита, перовскита, лопарита, сфена. Наибольшее практическое значение имеют группы рутила и ильменита.

Рутил представляет собой оксид титана TiO_2, обычно содержащий оксиды двух- и трехвалентного железа (до 10%), а иногда и ильменита. В качестве примесей встречаются ванадий, ниобий и тантал. Цвет рутила изменяется от темно-серого до коричневого с алмазно-металлическим блеском, плотность колеблется в зависимости от состава и содержания изоморфных примесей от 4,2 до 5,2 г/см^3. Чистый рутил – одна из полиморфных модификаций оксида титана; две другие модификации – анатаз и брукит – встречаются реже и при нагревании выше 650–700 °С необратимо переходят в рутил. В месторождениях обычно находится вместе с ильменитом, цирконом, гематитом и магнетитом.

Вследствие ограниченности разведанных запасов рутиловых руд этот вид сырья не может являться основным для бурно развивающейся титановой промышленности, поэтому все большее значение приобретают ильменитовые руды, запасы которых достаточно велики.

Ильменит представляет собой сложный твердый раствор на основе решетки метатитаната железа $FeO \cdot TiO_2$; его стехиометрический состав 52,63% TiO_2 и 47,37% FeO. В чистом виде ильменит встречается редко, обычно в нем содержатся примеси оксидов железа, магния, марганца, ванадия, хрома, алюминия и др. Большая часть примесей находится в изоморфно связанном состоянии с ильменитом. Как правило, в иль-

Таблица 2.1

Важнейшие минералы титана

Минерал		Химическая формула	Концентрация TiO_2 в минерале, %
		I. Группа рутила	
Рутил	Полиморфные модификации	TiO_2	90–98
Анатаз		TiO_2	90–100
Брукит		TiO_2	90–100
Ильменорутил		$(Ti, Nb, Fe^{2+})\ O_2$	–
Стрюверит		$(Ti, Ta, Fe^{2+})\ O_2$	–
Лейкоксен		$TiO_2 \cdot nH_2O$	80–95
Ксантитан		$TiO_2(Al_2O_3) \cdot nH_2O$	–
Нитрин		$(Ti, Fe)\ O_2$	–
Хромрутил		$(Ti, Cr)\ O_2$	–
		II. Группа ильменита	
Ильменит		$FeTiO_3$ или $(FeO \cdot TiO_2$	31,6
Гейкилит		$MgTiO_2$	67–68
Манганоильменит		$(FeMn)\ TiO_3$	–
Пирофанит		$MnTiO_3$	–
Титаномагнетит		$FeTiO_3 \cdot Fe_3O_4$	–
Гематитоильменит		$FeTiO_3 \cdot Fe_2O_3$	–
Сенаит		$(Fe, Mn, Pb)\ TiO_3$	57–58
Аризонит		$Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$	60–62
Псевдобрукит		$Fe_2O_3 \cdot TiO_2$	44–53
Гегбомит		$3MgAlO_4 \cdot Fe_2O_3 \cdot MgTiO_3$	–
		III. Группа перовскита	
Перовскит		$CaTiO_3$	58,4
Кнопит		$(Ca, Ce)\ (Ti, Fe)\ O_3$	–
Дизаналит		$(Ba, Ca, Na)\ (Ti, Nb, Fe)\ O_3$	–
Улигит		$Ca, (Ti, Al, Zn)_9O_{20}$	–
Лопарит		$(Na, Ce, Ca)\ (Nb, Ta, Ti)\ O_3$	39
		IV. Группа пирохлора	
Пирохлор		$(Na, Ca, ...)\ (Nb, Ti)_2 \cdot O_6\ (F, OH)$	–
Микролит		$(Na, Ca, ...)\ (Ta, Ti)_2 \cdot O_5\ (F, OH)$	–
		V. Группа сфена	
Сфен		$Ca\ Ti\ (SiO_4)\ O$	40,8
Иттротитанит		$(Ca, Y, Ce)\ Ti, Al, Fe\ (SiO_4)$	–
Мурманит		$Na, Ti_2\ (SiO_4)_2\ (OH) \cdot H_2O$	–
Феосманит		$(Ca, Na)_2, (Ti, Nb)_x\ (SiO_4)\ (OH, F)_3$	

менитах содержится переменное количество диоксида титана. Это обусловлено наличием примеси рутила, который находится в тонком прорастании с ильменитом, и *лейкоксенизацией*, т. е. изменением первичного ильменита под действием атмосферного воздуха, когда при

длительном выветривании часть двухвалентного железа окисляется в трехвалентное и в результате выноса последнего происходит обогащение титаном. В результате длительного процесса лейкоксенизации кристаллическая решетка ильменита как самостоятельная фаза исчезает, уступая место рутилу. Поры, освободившиеся в ильмените в ходе выветривания и выщелачивания из него оксидов железа, постепенно заполняются другими оксидами, например кварцем, о чем свидетельствует, в частности, его тонкое прорастание в зернах лейкоксена.

В связи с этим следует отметить, что в процессе лейкоксенизации ильменита происходит изменение соотношения не только основных компонентов минерала (оксидов титана и железа), но и связанных с ними оксидов других металлов. Как правило, лейкоксен обогащается глиноземом, кремнеземом, оксидами магния, марганца, фосфора, хрома.

Для ряда ильменитов характерно повышенное содержание оксидов железа, преимущественно магнетита, иногда и гематита. Смесь ильменита с магнетитом ($FeO \cdot TiO_2$ – Fe_2O_4), представляющая собой твердый раствор ильменита в магнетите, известна под названием титаномагнетитов, а с гематитом – под названием гематитоильменитов ($FeO \cdot TiO_2$ – Fe_2O_3).

Иногда к ильменитам относят также титансодержащие минералы, в которых другое соотношение между высшими оксидами железа и титана – минералы типа $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$. Это так называемые аризониты, отличающиеся от типичного ильменита меньшей плотностью, повышенным содержанием диоксида титана (62–66%).

Ильменит – наиболее распространенный из всех минералов титана. Огромная масса титана, содержащегося в земной коре, сосредоточена в ильмените. Ильменитовые руды в настоящее время являются основным видом сырья для производства металлического титана и его диоксида.

Из других распространенных титановых минералов необходимо отметить *перовскит* (титанат кальция $CaTiO_3$), *лопарит* (комплексный минерал, содержащий до 39% TiO_2, 11% Nb_2O_5 + Ta_2O_5 и до 34% суммы оксидов редких земель) и *сфен* (относящийся к группе силикатокальциевых минералов титана $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$).

Отличительная особенность отечественной сырьевой базы титана – преобладание россыпных месторождений лейкоксенизированных песчаников, комплексных циркон-рутил-ильменитовых и ильменитоносных песков. Значительные учтенные промышленные запасы титана сосредоточены также в метаморфизированных лейкоксенсодержащих песчаниках, в коренных ильменитовых и титаномагнетитовых рудах.

Среди россыпных месторождений наибольшее промышленное значение имеют комплексные циркон-ильменит-рутиловые пески. К ним относятся Мальшевское, Волчанское, Туганское и Обуховское месторождения. Продуктивные слои этих месторождений содержат в среднем ~35 кг ильменита на 1 $м^3$ руды. Характерная особенность этих

песков – сравнительно легкая обогащаемость гравитационномагнитным способом. Например, Мальшевское месторождение представляет собой морскую россыпь, которая, очевидно, образовалась в условиях прибрежного подводного течения. Ильменит в рудах этого месторождения характеризуется высокой степенью лейкоксенизации; ~80% получаемого из этих руд концентрата имеет минералогический состав, близкий к аризониту. Рудное тело представлено глинистыми песками, содержащими рутил, ильменит, лейкоксен, циркон, дистен, силлиманит, ставролит, турмалин, хромит.

К россыпным месторождениям (Стремигородское и Торчинское) также относят ильменитоносные корки выветривания основных пород.

Имеются также большие запасы коренных, собственно ильменитовых, ильменитомагнетитовых и титаномагнетитовых месторождений. Ильменитомагнетитовые месторождения встречаются в виде сплошных тел линзо-жилообразной формы или в виде вкрапленной руды. К этому типу относятся месторождения Кусинское (ныне отработанное), Медведевское на Урале, Кручининское в Восточной Сибири. Титановые минералы в рудах этих месторождений представлены ильменитом и титаномагнетитом. Среднее содержание диоксида титана во вкрапленных рудах составляет 7–10%, присутствуют также ванадий, фосфор.

Титаномагнетитовые коренные месторождения представляют залежи вкрапленных руд. К этому типу относятся Копанское месторождение на Урале и Подлысанское в Красноярском крае. Среднее содержание диоксида титана в рудах этих месторождений составляет ~8% и железа 37%. Характерная особенность этих руд состоит в том, что входящий в них ильменит в основном находится в тонком прорастании с магнетитом (в виде твердого раствора), что не позволяет при гравитационном обогащении получать кондиционные ильменитовые концентраты, а другие способы обогащения приводят к получению коллективных титаножелезных концентратов. Указанные коллективные концентраты целесообразно подвергать дополнительному обогащению, в частности путем руднотермической восстановительной плавки для получения шлаков с повышенной концентрацией титана.

Значительные запасы комплексных титансодержащих руд имеются на Кольском полуострове.

Представляет интерес извлечение титана при комплексной переработке апатито-нефелиновых руд Хибинской группы месторождений, перовскито-титаномагнетитовых руд, а также лопаритов.

За рубежом наиболее крупные запасы разнообразного титанового сырья находятся в Канаде, Норвегии, Индии, США, ЮАР и Австралии. На их территории размещается >85% учтенных ныне мировых (без России) запасов.

В Канаде выявлены многочисленные, главным образом коренные, месторождения. Наиболее крупные из них (Лак-Тио, Пьюиджелон, Меллс и др.) сосредоточены в провинции Квебек в районе озера Аллард.

В США имеются запасы разнообразного титанового сырья, причем ~58% общих запасов приходится на долю магматических, ильменитовых и рутиловых месторождений, >38% – на морские и ~3% – на речные россыпи. На долю россыпных месторождений титана морского происхождения приходится ~50% добываемого в США титанового сырья. Наиболее крупные россыпи расположены вдоль восточного побережья в штатах Северная и Южная Каролина и особенно в штате Флорида, где добывается ~25% ильменита и циркона от общей их добычи в стране.

В Австралии ~90% запасов титана сосредоточено в крупных россыпных месторождениях. Комплексный характер этих месторождений, высокая концентрация полезных компонентов в рудах и благоприятные условия отработки позволили этой стране занять одно из ведущих мест в мире по добыче титанового сырья, особенно рутила, а также циркона.

В Индии крупные запасы титана сосредоточены в россыпных месторождениях, расположенных в основном на Траванкурском побережье в юго-западной части Индостана. Промышленные россыпи – так называемые «черные пески» – прослеживаются вдоль побережья на 160 км при средней ширине 150 м и мощности до 7,5 м. Они характеризуются высокими концентрациями полезных компонентов, особенно ильменита (до 3/4 объема песков). Общие запасы ильменитовых песков Индии составляют 120–300 млн. т, но практически они неограниченны, так как на выработанных участках они снова намываются в течение нескольких лет.

Ряд уникальных месторождений титанового и редкометалльного сырья находится на территории Мурманской области. Наиболее перспективным сырьем являются: лопарит и эвдиалит (Ловозерское месторождение), титаномагнетит (Хибинское и Африкандское месторождения), ильменит (месторождение Гремяха-Вырмес), сфен (Хибинское месторождение).

Прогнозные запасы титановых руд на Кольском полуострове превышают 10 млрд. т, а в пяти наиболее доступных месторождениях уже разведанные запасы оценены в 4 млрд. т.

В 1999 г. возобновлена добыча лопаритового концентрата, содержащего титан, на крупнейшем в России Ловозерском месторождении, который целиком используется на внутреннем рынке. Основные месторождения титановых руд бывшего СССР находятся на Украине.

Погребенные россыпи Иршинского месторождения содержат 1,2–4,8% ильменита, содержащего 50–56% TiO_2. Второе крупное месторождение, Верхнеднепровское, в отличии от Иршинского, кроме ильменита содержит рутил и циркон. Низкосортные концентраты этого месторождения (50–56% TiO_2) используют для производства пигментной TiO_2, а высокосортные (56–65% TiO_2) – для производства титановой губки. На Ключевском заводе в России из этих концентратов получают ферротитан. В 1998 г. Украина заняла 3-е место в мире по

производству рутила и 9-ое по производству ильменита. В 1998 г. было произведено 250 тыс. т ильменитовых концентратов. Запасов разрабатываемого в настоящее время Малишевского рудника (входит в состав Верхнеднепровского месторождения) может хватить на 25 лет. Стремигородское месторождение (входит в состав Иршинского минерального поля) подготавливали к разработке еще в СССР, но все планы были нарушены аварией на Чернобыльской АЭС, так как месторождение находится сравнительно не далеко от АЭС. Его разработку оставили на будущее. В 1996–1998 гг. на Украине производили 50 тыс. т/год рутилового концентрата.

2.2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Исходным сырьем для получения титана и его основных соединений являются рутиловые концентраты, содержащие не менее 92–94% TiO_2, и ильменитовые концентраты с содержанием 52–65% TiO_2, получаемые из россыпей, и 42–47% TiO_2 – из руд коренных месторождений. В бывшем СССР ильменитовые концентраты использовали, главным образом, в качестве сырья для получения диоксида титана и металла, выплавки ферросплавов и карбидов; рутиловые – для производства обмазки сварочных электродов. За рубежом структура потребления титановых концентратов несколько иная, в частности рутиловые концентраты в большом объеме используют для производства пигментного диоксида титана.

Около 50% мирового производства титановых концентратов базируется на переработке руд россыпных месторождений и 50% – на переработке руд коренных месторождений.

Обогащение россыпей осуществляют с применением наиболее простого и дешевого гравитационного способа. При обогащении сложных коренных руд иногда применяют флотацию, например, при переработке титаномагнетитовых руд месторождения Теллнес, Норвегия.

Гравитационное обогащение обычно осуществляется в две стадии: первая – первичное обогащение с получением чернового коллективного концентрата; вторая – доводка коллективного концентрата магнитной и электрической сепарацией с получением рутилового, ильменитового, цирконового, монацитового, дистен-силиманитового, ставролитового концентратов.

При первичном обогащении широко используют гидроциклоны, многоярусные конические и многоселекционные винтовые сепараторы и, в меньшей степени, – концентрационные столы.

Доводка черновых коллективных концентратов основана на использовании в различном сочетании электромагнитной и электростатической сепарации. Наибольшей магнитной восприимчивостью обладают ильменит и монацит; рутил и циркон – немагнитны.

Селекция немагнитных минералов основана на их различной электрической проводимости, по мере убывания которой эти минералы

располагаются в следующем порядке: магнетит, ильменит, рутил, хромит, лейкоксен, гранат, турмалин, циркон, кварц.

При преобладании в коллективном концентрате рутила, циркона и алюмосиликатов процесс доводки начинается с электростатической сепарации, при преобладании ильменита – с магнитной.

При доводке черновых коллективных концентратов широко применяют винтовые сепараторы; пластинчатые и роликовые мокрые и сухие магнитные сепараторы с высокой напряженностью магнитного поля; магнитные сепараторы с перекрещивающимися лентами; электростатические сепараторы различной конструкции с высокой напряженностью электрического поля, а также пневматические и мокрые концентрационные столы и другое оборудование.

Для повышения селективности извлечения минералов применяют *процесс оттирки* – обработка коллективного концентрата растворами щелочи или слабой плавиковой кислоты при интенсивном перемешивании. При этом с поверхности минералов, в частности рутила и циркона, удаляются железистые и глинистые пленки, затрудняющие процесс селекции. Такой способ особенно широко используется в Австралии, а также в других странах.

В ряде стран для более полного извлечения полезных компонентов применяют многостадийные схемы с использованием высокоэффективного оборудования.

Так, получаемые в Канаде в большом масштабе коллективные железо-титановые концентраты, содержащие ~40% TiO_2, подвергают восстановительной руднотермической плавке, в результате чего получают шлаки, содержащие от 75–85 до 92–96% TiO_2, которые в дальнейшем используют для производства титана и его пигментного диоксида.

При обогащении отдельных видов титанового сырья, особенно труднообогатимых коренных руд сложного состава, иногда используют флотационный способ (Норвегия).

Для повышения качества ильменитовых концентратов, получаемых при обогащении титано-магнетитовых руд месторождения Квебек (Канада), применяют процесс селективной сферической агломерации, которая позволяет перерабатывать более мелкий материал и получать ильменитовые концентраты высокого качества в результате выделения силикатных минералов без снижения извлечения диоксида титана. В извлеченных гранулах по сравнению с ильменитовым концентратом, полученным гравитационным способом и содержащим 31,6% TiO_2 и 57,2% Fe_2O_3, количество SiO_2 снижается с 6,9 до 0,9%; CaO – с 1,94 до 0,19% и MgO – с 2,61 до 1,22%.

Из отечественных прибрежно-морских титаномагнетитовых россыпей, содержащих, %: ильменита – 30; магнетита – 32; граната – 2; кварца и полевого шпата – 12; пироксен-амфибома – 12,7; эпидота – 6; сфена – 3,4; циркона – 1,4; мартита – 0,3; ортита – 0,2 (содержание минералов тяжелой фракции ~85%), по стандартной технологии получают концентраты, содержащие, %: ильменитовый – TiO_2 – 41,6;

Fe_2O_3 – 1,6; ZrO_2 – 0,10; SiO_2 – 0,4; P – 0,02; цирконовый – P_2O_5 – 0,25; ZrO_2 – 61; SiO_2 – 34,7; сфеновый – TiO_2 – 39,8; Fe_2O_3 – 1,5; ZrO_2 – 1,3; SiO_2 – 31,1.

Обогащение руд россыпных месторождений и большей части руд коренных месторождений осуществляют простым и дешевым гравитационным способом, при котором получается черновой коллективный концентрат. Далее этот концентрат подвергают доводке (селекции) методами магнитной и электрической сепарации с получением индивидуальных концентратов: рутилового, ильменитового, цирконового, монацитового, ставролитового и др. В процессах первичного обогащения широко применяют гидроциклоны, винтовые сепараторы, а также концентрационные столы и другое гравитационное оборудование.

Доводка черновых коллективных концентратов основана главным образом на различии магнитных и электрических свойств минералов, составляющих руду. Наибольшей магнитной восприимчивостью среди минералов обладают ильменит и монацит (немного меньшей), в то время как рутил и циркон немагнитны. Немагнитные минералы по мере убывания электрической проводимости располагаются в следующий ряд: магнетит–ильменит–рутил–хромит–лейкоксен–гранат–монацит-турмалин-циркон-кварц. При доводке применяют винтовые сепараторы, пластинчатые и роликовые магнитные сепараторы мокрого и сухого действия с высокой напряженностью магнитного поля, электростатические сепараторы с высокой напряженностью электрического поля, а также пневматические и мокрые гравитационные столы и пр.

Некоторые коллективные железотитановые концентраты не поддаются обогащению магнитными и электростатическими методами.

Концентрация диоксида титана в рудах различных месторождений колеблется в очень широких пределах. Например, в россыпных месторождениях – от единиц до сотен килограммов на 1 $м^3$ песка, а в титаномагнетитовых жильных рудах – от 6 до 35%. Как правило, все титановые руды подвергают обогащению с целью выделения из массы пустой породы вначале суммы ценных компонентов и затем разделения коллективного концентрата на индивидуальные.

В зависимости от типа руд для их обогащения применяют различные методы, основанные на использовании различия свойств полезных минералов и вмещающей пустой породы: плотности, смачиваемости, магнитной проницаемости, электрической проводимости и др.

Два основных типа титаноносных руд, жильные и россыпные, определяют основные отличия в способах их добычи и обогащения. Для добычи руд магнетического происхождения необходимы буровзрывные работы на месторождении и значительные затраты на дробление и измельчение руды на обогатительной фабрике. Наоборот, титансодержащие пески добывают более легким и производительным способом (драгами, роторными или ковшовыми экскаваторами). Их направляют сразу на обогащение, минуя стадии дробления и измельчения, составляющие при обогащении жильных руд одну из основных статей

расхода. Однако общий поток грузоматериалов при разработке россыпных месторождений в несколько раз больше, чем месторождений магматического происхождения (в 2,5–3,0 раза).

Обогащение титаномагнетитовых руд Кусинского месторождения производят следующим образом. После двухстадийного дробления соответственно до 100 и 25 мм руду подвергают магнитной сепарации с использованием магнитных сепараторов с напряженностью магнитного поля 80000 А/м. Немагнитная фракция является пустой породой и ее отправляют в отвал, а магнитную часть, содержащую магнетит и ильменит, дополнительно измельчают до крупности <0,2 мм и затем подергают мокрой классификации. Пески крупностью >0,2 мм, направляют на доизмельчение, а слив, содержащий частички <0,2 мм, поступает на электромагнитные сеператоры, имеющие напряженность поля 64000 А/м. Магнитную часть, представляющую собой железованадиевый концентрат, направляют на металлургическую переработку с получением ванадистого чугуна, из которого в дальнейшем извлекают ванадий. Немагнитную часть, содержащую ильменит, подвергают обесшламливанию путем агитации. Шламы направляют в отвал, из остатка методом сульфидной агитации выделяют кобальтовый концентрат, а остаток сульфидной флотации после повторной агитации подвергают двухстадийной флотации с выделением титанового концентрата.

Показатели обогащения крупнозернистых титаномагнетитов Кусинского месторождения по магнитно-флотационной схеме приведены в табл. 2.2.

Обогащение титаноносных песков морского происхождения обычно производят по схеме, которая включает следующие операции: дезынтеграцию, обесшламливание, получение коллективного ильменито-рутило-циркониевого концентрата и его доводку.

Подготовительными являются операции дезынтеграции и обесшламливания, на которых производится разрыхление песков и отмывка от алюмосиликатов на концентрационных столах. Отмытые от глины пески направляют на флотацию для выделения тяжелой фракции

Таблица 2.2

Показатели обогащения Кусинских титаномагнетитов

Продукты обогащения	Компоненты концентрата		
	Fe	TiO_2	V_2O_5
Железо-ванадиевый концентрат	64,0/74,3	5,6/22,8	0,90/83,8
Кобальтовый концентрат	64,0/0,2	3,4/0,005	0,25/0,1
Титановый концентрат	36,0/15,0	45,0/67,4	0,25/8,4
Хвосты	–/10,5	–/9,75	–/7,7

Примечание. Числитель – массовая доля, %, знаменатель – извлечение, %.

песка. Мелкозернистая структура и почти полное отсутствие минеральных сростков являются благоприятным условием для флотации при обогащении титано-цирконовых песков. Хорошее отделение флотацией минералов тяжелой фракции от кварца обеспечивается главным образом избирательным действием флотореагентов, в качестве которых используется сульфатное и талловое мыла.

Доводка коллективного концентрата заключается в его разделении на мономинеральные концентраты: ильменитовый, рутиловый, цирконовый, а также монацитовый, дистеновый, силлиманитовый, ставролитовый. При доводке используют методы электрической и магнитной сепарации. В процессе электросепарации коллективного концентрата фракцией, проводящей ток, является титановый концентрат, а непроводящей – цирконовый. Проводящий продукт подвергают магнитной сепарации, в результате которой получается железо-титановый (магнитная фракция) и рутиловый (немагнитная фракция) концентраты.

Чтобы получить требуемое промышленности количество богатого титанового сырья вместо природного рутила, ресурсы которого ограничены, из бедных коллективных концентратов или шлаков получают искусственный рутил, содержащий 95–98% TiO_2. По составу он приближается к рутиловому концентрату и состоит в основном из анатаза и рутила, а по реакционной способности – намного превосходит природный рутил вследствие высокой удельной поверхности материала.

Технологический процесс получения искусственного рутила (на предприятиях США и Австралии) состоит из следующих основных операций:

1) восстановительного обжига ильменитового концентрата для перевода оксидов железа в металлическую форму;

2) электромагнитной сепарации продукта восстановления с отделением металлического железа;

3) выщелачивания железа из немагнитной фракции кислотами или обработки другими реагентами ($FeCl_3$, NH_4Cl, H_2CO_3, HCl, H_2SO_4, Cl_2 и др.) с их регенерацией.

Восстановительный обжиг ильменитового концентрата хорошо протекает в аппаратах кипящего слоя с использованием природного газа в качестве восстановителя. Применяют также вращающиеся печи, где восстановителем служит нефтекокс, мазут, древесный уголь и др.

Кроме механических и термических методов переработки черновых рудных концентратов, применяют химические методы. Широко используют способность ильменита к селективному выщелачиванию. Например, при обработке ильменитового концентрата серной кислотой протекают реакции, благодаря которым большая часть перешедшего в раствор титана выпадает в осадок:

$$FeO \cdot TiO_2 + 2H_2SO_4 = FeSO_4 + TiO_2^{2+}SO_3^{2-} + 3H_2O;$$

$$TiO_2^{2+} + OH^- \rightarrow TiO(OH)_2 \downarrow.$$

Одновременно с оксидами железа растворяются (>80%) оксиды магния, марганца, хрома, кальция, алюминия, ванадия.

Выщелачивающим агентом служит также 20–25% HCl при 103–140 °С. Поскольку железо переходит в раствор главным образом в виде $FeCl_2$, целесообразно осуществлять регенерацию соляной кислоты путем высокотемпературного гидролиза (600–900 °С) по реакции:

$$2FeCl_2 + H_2O + O_2 = Fe_2O_3 + 4HCl\uparrow.$$

Большой интерес как выщелачивающий агент представляет кислый раствор $FeCl_3$ – отходы ряда химических и металлургических производств.

Процесс производства искусственного рутила характеризуется использованием дешевых реагентов и возможностью их регенерации при низких издержках производства.

Наиболее широкое развитие работы по восстановительному обжигу ильменитовых концентратов с получением искусственного рутила получили в США, Австралии, Канаде, Японии. В настоящее время за рубежом имеется более 20 установок по производству искусственного рутила мощностью от 10 до 100 тыс. т/год, в том числе установка мощностью 100 тыс. т/год на завод фирмы *McGee* в г. Мобил (США, шт. Алабама).

Возможно также получение более богатого сырья методами *селективного хлорирования* железа, содержащегося в неподвергшихся предварительному восстановлению концентрациях или связывания его в соединения, достаточно легко отделяемые от диоксида титана (например, в результате введения в шихту для спекания стеклообразующей добавки P_2O_5).

Восстановительный обжиг железо-титановых концентратов осуществляется с использованием в качестве восстановителя водорода либо углерода, либо его газообразных соединений. В случае восстановления водородом при 700–900 °С извлечение диоксида титана из различных концентратов составляет от 91,5 до 98,7%.

Восстановление ильменита и титаномагнетита оксидом углерода носит сорбционный характер при 900 °С и протекает при селективном восстановлении магнетита, входящего в состав титаномагнетита, причем эта селективность сохраняется до достижения степени восстановления железа ~30%.

При восстановлении в тех же условиях титанатов твердым углеродом процесс протекает с развитием сорбционных явлений. При этом не наблюдается селективного восстановления магнетита вследствие протекания реакций Будуара с образованием в сорбционном слое газовой фазы с более высоким содержанием оксида углерода, что приводит к одновременному восстановлению магнетита и ильменита.

Компания *Quebec Iron and Titanium, Corp.* (Канада) применяет восстановление брикетированного ильменитивого концентрата, в кото-

ром железо содержится в ильмените и гематите в соотношении 2:1, оксидом углерода и водородом при 900–1100 °С. В этих условиях оксиды железа восстанавливаются селективно, сначала гематит, затем ильменит, в то время как диоксид титана не восстанавливается. Процесс протекает последовательно в две стадии:

$$(Fe_2O_3), (FeO{\cdot}TiO_2) \rightarrow (Fe), (FeO{\cdot}TiO_2) \text{ и } (Fe);$$

$$(FeO{\cdot}TiO_2) \rightarrow (Fe), (TiO_2).$$

Наличие в природном ильмените примесей магния, хрома и ванадия, а также его высокая пористость, ускоряют процесс восстановления.

Выделение из титановых концентратов железа и других примесей выщелачиванием. В качестве выщелачивающих агентов используют соляную и серную кислоты, хлорное железо, хлористый аммоний и другие агенты.

Компания *Western Titanium* (Австралия) разработала технологию выщелачивания ильменитовых концентратов серной кислотой. Концентраты, содержащие незначительное количество хрома, подвергают окислительному обжигу во вращающейся печи в течение 3 ч при 1000 °С с добавлением в шихту ~1% MnO_2. Обожженный концентрат шнековым питателем загружают во вторую вращающуюся печь, в которой при ~1200 °С в течение 3 ч восстанавливают железо древесным углем. После этого концентрат охлаждают в трубчатом холодильнике и направляют на грохочение для отделения остатков древесного угля, затем на магнитную сепарацию для выделения восстановленного железа. Концентрат выщелачивают серной кислотой в агитаторе с воздушным перемешиванием.

По этой технологии получают конечный продукт, содержащий 93–96% TiO_2. Из 2–2,5 т ильменитового концентрата получают 1 т искусственного рутила. По такой технологии в г. Кейпбл работает установка мощностью 52 тыс. т/год. Для интенсификации выщелачивания в концентрат добавляют до 2% серы, что позволяет снизить содержание железа и марганца в искусственном рутиле и стабилизировать содержание в нем диоксида титана на уровне 92%. Этот усовершенствованный способ применяют на заводе Байсбери мощностью 100 тыс. т/год.

Фирма *Ishihara Sangyo Kaisha* (Япония) также использует технологию сернокислотного выщелачивания концентратов на заводе мощностью ~48 тыс. т искусственного рутила в год.

Используют способы, основанные на выщелачивании титановых концентратов хлорсодержащими агентами: Бенлайт-процесс фирмы *Benlight Corp. of America* – в Малайзии на заводе в г. Ипох мощностью 65 тыс. т искусственного рутила в год и в Тайване на заводе мощностью 30 тыс. т/год; способ фирмы Wah-Chang (США) – в Индии на заводе в г. Кохин мощностью 30 тыс. т/год; Океаник-процесс – в Канаде на заводе г. Монреаль мощностью 20 тыс. т/год. Компанией *Western*

Таблица 2.3

Химический состав выпускаемых за рубежом ильменитовых концентратов, %

Компоненты концентрата	Страна, фирма			
	Индия, «Квилон»	Норвегия, «Телнес»	США, «Тегавус»	Малайзия, «Эманг»
TiO_2	60,40	44,5–45,5	44,5	51–55
Fe_2O_3	24,9	12,0–13,0	5,2	8–18
FeO	8,70	33,5–34,5	39,1	26–32
Al_2O_3	1,30	0,5–0,7	3,0	–
MnO	0,44	0,2–0,3	0,3	2,5–4,5
CaO	0,05	0,2–0,3	1,0	–
MgO	0,73	4,5–5,5	2,0	–
Cr_2O_3	0,08	0,07	0,15	0,03–0,10
V_5O_5	0,05	0,15–0,17	0,10	0,03–0,10
ZnO_2	–	–	–	–
S	–	0,04	0,10	–
P_2O_5	0,20	0,03	0,01	0,1–0,2
SiO_2	0,76	3,8	3,0	2,0

Titanium разработан аммонийный способ выщелачивания предварительно окисленных и восстановленных концентратов.

Селективное хлорирование железо-титановых концентратов. На заводе компании *Mitsubishi Metal Corp.* (Япония) мощностью 50–60 тыс. т/год перерабатывают ильменитовый концентрат с содержанием 50–55% TiO_2, который подвергают селективному хлорированию газообразным хлором в замкнутом цикле с получением конечного продукта, содержащего ~95% TiO_2.

Таблица 2.4

Состав зарубежных рутиловых концентратов, %

Компоненты	Страна	
	Австрия	США
TiO_2	94–99	93–95
Fe_2O_3	0,3–0,5	2–3
Al_2O_3	1–1,5	0,4–0,5
FeO	0,1–0,6	–
MnO	–	0,05–0,2
CaO	0,02–0,04	0,01–0,02
MgO	–	0,05–0,07
Cr_2O_3	0,1–0,8	0,1–0,5
V_2O_5	–	0,1–0,3
SiO_2	0,2–1,0	0,5–1,5

Таблица 2.5

Физические свойства концентратов

Свойство	Концентрат	
	ильменитовый	аризонитовый
Плотность, г/см^3	4,3	4,0
Насыпная плотность, г/см^3	2,34–2,35	2,10–2,12
Угол естественного откоса, град	35	27
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	138000	800000
Температура начала спекания, °С	850–900	1350

Установки селективного хлорирования работают на заводах фирмы *DuPont* (США), *Mitsui Metal Mining* (Япония) и *Rutil and Zircon Mineral Corp.* (Австралия) мощностью ~4 тыс. т/год.

Типичные составы отечественных и зарубежных концентратов и их свойства приведены в табл. 2.3–2.6.

Таблица 2.6

Типичный химический состав отечественных титановых концентратов

Концентрат (месторождение)	Состав концентратов, %				
	TiO_2	$Fe_{общ}$	Fe_2O_3	FeO	$TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO$
Рутиловый (Малышевское)	93,2-	1,8	–	–	96,8
Ильменитовый: аризонитовый, оксидный (Малышевское)	63,1	–	26,5	–	89,6
закисный (Кусинское)	41,6	–	10,6	34,5	96,7
рутилизованный, оксидный (Лемненское)	57,6	–	19,7	14,5	91,8

Концентрат (месторождение)	Состав концентратов, %							
	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	V_2O_5	Cr_2O_3	ZnO_2	P_2O_5
Рутиловый (Малышевское)	2,0	1,1	–	0,2	0,11	0,27	2,5	
Ильменитовый: аризонитовый, оксидный (Малышевское)	2,7	3,4	1,6	1,0	0,12	1,46	–	0,147
закисный (Кусинское)	3,3	3,6	3,2	0,8	0,20	–	–	–
рутилизованный, оксидный (Лемненское)	2,1	1,3	0,58	0,5	0,19	0,03	–	0,086

Глава 3

ДИОКСИД ТИТАНА И ЕГО СВОЙСТВА

3.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Физические свойства

Диоксид титана TiO_2 – полиморфный оксид, в природе встречается в трех минералогических видах, отличающихся один от другого кристаллическими формами: рутил, анатаз и брукит. Брукит – неустойчивый минерал и практически не используется. Рутил и анатаз имеют тетрагональную кристаллическую решетку в отличие от других оксидов титана (TiO – кубическую, Ti_2O_3 – ромбоэдрическую).

При отклонении состава рутила от стехиометрического его свойства существенно изменяются.

Титан образует с кислородом широкие области α- и β-твердых растворов и большое число оксидов: TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5, TiO_2. Гомологический ряд оксидов Ti_nO_{2n-1} (Ti_4O_7, Ti_5O_9, Ti_6O_{11}, Ti_7O_{13}, Ti_8O_{15}, Ti_9O_{17}, $Ti_{10}O_{19}$ и, возможно, другие), именуемый фазами Магнелли. Представление о сложности фазового состава системы дает рис. 3.1, а на рис. 3.2 приведен фрагмент проекции диаграммы состояния системы на координатную плоскость давление кислорода–температура.

Термодинамически устойчивой кристаллической формой является рутил. Температура плавления его 1842 ± 6 °С, теплота плавления 64,9 кДж/моль или 814 Дж/г. Температура кипения 2670 ± 30 °С; теплота испарения при температуре кипения ~3780 Дж/г. Температура начала заметной диссоциации 900 °С. Температура фазового превращения анатаз → рутил составляет 1040 °С.

Теплоемкость TiO_2 при постоянном давлении при 25 °С составляет: рутила 55,3, анатаза 55,5 Дж/(К·моль).

Энтальпия – $\Delta H^0_{298} = 925$ кДж/моль.

Энтропия при 25 °С составляет: для рутила 50,3 для анатаза 50,0 Дж/(К·моль).

Плотность рутила 4,21–4,24, анатаза 3,9–4,15 г/см^3.

Электрическая проводимость TiO_2 определяется исключительно стехиометрическим составом. Удельная электрическая проводимость

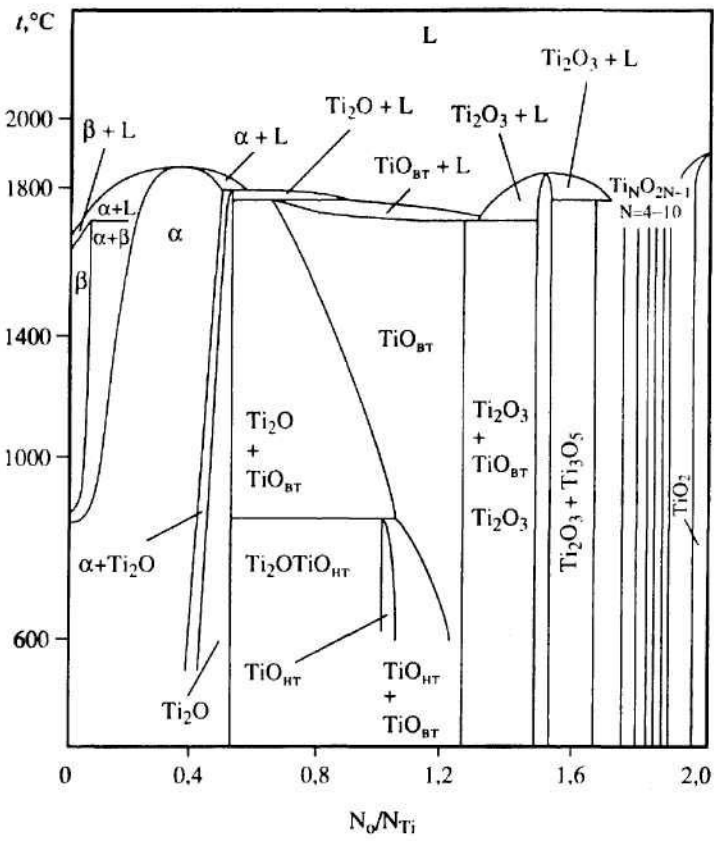

Рис. 3.1. Проекция диаграммы состояния системы Ti–O на координатную плоскость температура–состав:

индексы «вт» и «нт» означают высоко- и низкотемпературную модификацию оксида соответственно; N – атомная доля компонента в системе

обычных образцов диоксида титана, близких к составу TiO_2, при 20 °C составляет 10^{-11} См/м. С повышением температуры удельная электрическая проводимость диоксида титана увеличивается и при 300 °C достигает 1 См/м, а при 1000 °C – 10^5 См/м. С уменьшением концентрации кислорода в образце электрическая проводимость увеличивается, а у образцов, находящихся под давлением кислорода, наоборот, уменьшается; это указывает на электронный характер проводимости.

Химические свойства

Диоксид тиана – амфотерный оксид с некоторым преобладанием основных свойств, но и они выражены чрезвычайно слабо. Слабо выражены и окислительные свойства диоксида титана. По этой

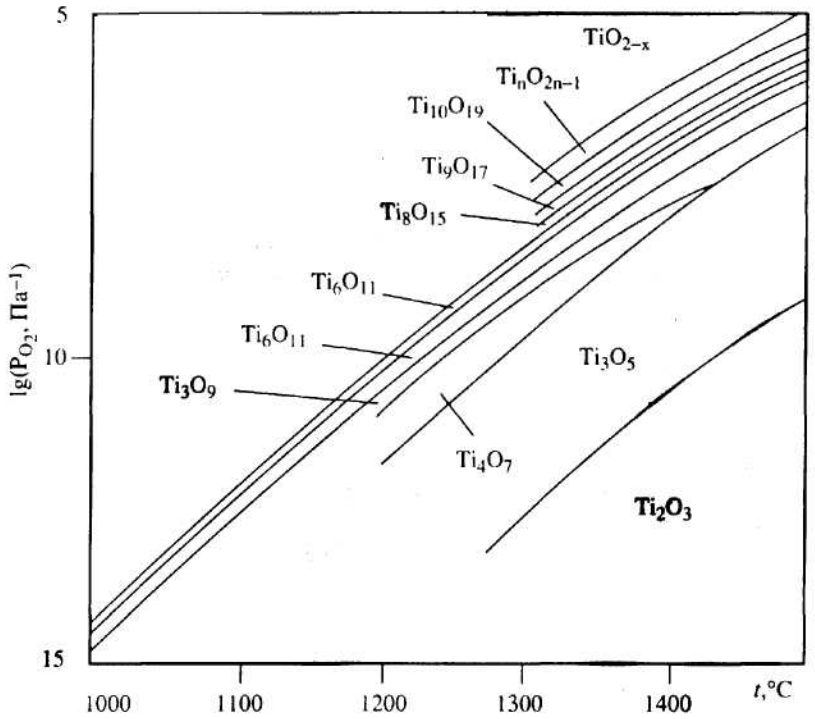

Рис. 3.2. Фрагмент проекции диаграммы состояния системы Ti–O на координатную плоскость температура–давление кислорода

причине, а также вследствие нерастворимости в воде и многих других растворителях диоксид титана следует считать веществом сравнительно инертным. Инертность наряду с такими физическими свойствами, как малая летучесть и высокая температура плавления, объясняется полимерным состоянием диоксида титана. Диссоциация с выделением кислорода происходит только при очень высокой температуре.

Взаимодействие диоксида титана с элементарными веществами происходит следующим образом (см. также гл. 2). Под действием водорода и металлов диоксид титана способен восстанавливаться, причем в зависимости от условий восстановление идет до трех- или двухвалентного титана. При пропускании, например, медленного тока сухого водорода над раскаленным (750–1000 °С) диоксидом титана образуется Ti_2O_3:

$$2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O - 127{,}4\ кДж,$$

а при действии водорода под давлением 13–15 МПа на диоксид титана, нагретый до 2000 °С, восстановление идет до TiO:

$$TiO_2 + H_2 = TiO + H_2O - 183{,}5 \text{ кДж}.$$

При восстановлении диоксида титана парами натрия получается смесь:

$$4TiO_2 + 4Na = Ti_2O_3 + TiO + Na_4TiO_4.$$

При нагревании диоксида титана с магнием до 1200 °С восстановление идет до Ti_2O_3. Кальций – наиболее сильный восстановитель. Восстановление TiO_2 кальцием протекает по экзотермической реакции:

$$TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO + 102{,}5 \text{ кДж}.$$

Реакцию обычно проводят при 1000 °С. Алюминий восстанавливает диоксид титана до Ti_2O_3, TiO и даже до элементарного титана:

$$6TiO_2 + 2Al = 3Ti_2O_3 + Al_2O_3 + 569 \text{ кДж};$$

$$3TiO_2 + 2Al = 3TiO + Al_2O_3 + 400{,}6 \text{ кДж};$$

$$3TiO_2 + 4Al = 3Ti + 2Al_2O_3 + 520{,}2 \text{ кДж}.$$

Диоксид титана восстанавливается углем, причем образуется монооксид титана TiO:

$$TiO_2 + C = TiO + CO - 315{,}2 \text{ кДж}.$$

Азот и кислород на диоксид титана не действует.

Фтор легко взаимодействует с диоксидом титана с образованием тетрахлорида и выделением кислорода:

$$TiO_2 + 2F_2 = TiF_4 + O_2 + 706{,}0 \text{ кДж}.$$

При действии хлора на диоксид титана образуется тетрахлорид и выделяется кислород. Однако в связи с большим значением теплоты образования диоксида титана эта реакция является эндотермической:

$$TiO_2 + 2Cl_2 = TiCl_4 + O_2 - 178 \text{ кДж},$$

поэтому реакция идет только при высокой температуре (⩾1000 °С) и не до конца. Хлор легко действует на диоксид титана в присутствии восстановителей (уголь, металлы). Бром действует на оксид титана в присутствии угля и при высокой температуре:

$$TiO_2 + 2C + 2Br_2 = TiBr_4 + 2CO - 171 \text{ кДж}.$$

Иод на диоксид титана не действует.

Взаимодействие диоксида титана с неорганическими и органическими соединениями выглядит следующим образом. Фторид водорода с диоксидом титана образует растворимые в воде оксофторотитановые кислоты. Хлорид водорода и в газообразном, и в жидком состоянии присоединяется к диоксиду титана с образованием дихлородиоксотитановой кислоты:

$$TiO_2 + 2HCl = H_2\,[TiO_2Cl_2].$$

При температуре >800 °С в присутствии угля HCl реагирует с диоксидом титана по уравнению:

$$TiO_2 + 2C + 4HCl = TiCl_4 + 2CO + 2H_2 - 328\ кДж.$$

В воде диоксид титана не растворяется. Пероксид водорода действует на него с образованием пероксометатитановой кислоты.

Сероводород и диоксид серы не реагируют с диоксидом титана, а аммиак взаимодействует с ним при 500 °С с образованием нитрида титана:

$$6TiO_2 + 8NH_3 = 6TiN + 12H_2O + N_2 - 1295\ кДж.$$

В разбавленных растворах минеральных и плавиковой кислот диоксид титана не растворяется. В плавиковой кислоте повышенной концентрации диоксид титана растворяется с образованием в растворе оксофторотитановых кислот. Диоксид титана медленно растворяется также в концентрированной серной кислоте, при этом получаются сульфатотитановые кислоты.

Диоксид титана очень медленно растворяется в концентрированных растворах гидроксидов. В то же время он хорошо растворяется в насыщенном растворе гидрокарбоната калия с образованием дикарбонатометатитаната калия.

Несмотря на то, что вода непосредственно не присоединяется к диоксиду титана, все же его не следует рассматривать как ангидрид амфотерных гидроксидов, хотя бы потому, что диоксид титана может быть получен путем их обезвоживания. Эти гидроксиды носят названия титановых кислот, соли которых могут быть получены при сплавлении диоксида титана с гидроксидами или карбонатами щелочноземельных и других металлов.

При высокой температуре (при сплавлении) диоксид титана способен реагировать со многими солями. Например, с фторидом калия при 700 °С идет реакция с образованием метатитаната и оксотетрафторотитаната калия:

$$2TiO_2 + 4KF = K_2TiO_3 + K_2\,[Ti\,F_4\,O].$$

Диоксид титана реагирует также при сплавлении с гидросульфатами, фосфатами, карбонатами, боратами, а расплавленные нитраты и цианиды на диоксид титана не действуют.

При сплавлении диоксида титана с оксидами различных металлов образуются титанаты и двойные оксиды. В частности, при сплавлении TiO_2 с Ti_2O_3 происходит образование фазы на основе Ti_3O_5, т. е. Ti_3O_5 является двойным оксидом трех- и четырехвалентного титана: его можно рассматривать также как метатитанатоксид титана (III) – $(TiO)_2\,TiO_3$.

Гидридами металлов диоксид титана восстанавливается, в частности при действии гидрида кальция образуется дигидрид титана и выделяется водород:

$$TiO_2 + 2CaH_2 = TiH_2 + CaO + H_2 + 122{,}8 \text{ кДж}.$$

В связи с полимерным состоянием диоксида титана он является химически инертным по отношению к большинству органических веществ. Если диоксид титана и вступает в реакции с органическими соединениями, то только при высокой температуре. В органических растворителях диоксид титана нерастворим.

С углеводородами в обычным условиях диоксид титана не взаимодействует, а при температуре >1000 °С метан, например (особенно под высоким давлением), восстанавливает диоксид титана до монооксида:

$$4TiO_2 + CH_4 = 4TiO + CO_2 + 2H_2O - 90{,}1 \text{ кДж}.$$

С хлоропроизводными углеводородов диоксид титана реагирует при высокой температуре (>300 °С) с образованием тетрахлорида титана. Так, при пропускании паров тетрахлорида углерода над нагретым диоксидом титана идет реакция:

$$TiO_2 + CCl_4 = TiCl_4 + CO_2 + 107{,}6 \text{ кДж}.$$

При взаимодействии с другими хлоропроизводными углеродов в качестве побочных продуктов образуется оксид углерода и хлорид водорода, например:

$$TiO_2 + 2CHCl_3 = TiCl_4 + 2CO + 2HCl - 9{,}6 \text{ кДж}.$$

3.2. СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА

Чтобы покрыть потребность в богатом титановом сырье, разрабатываются и изыскиваются способы производства так называемого искусственного рутила (т. е. искусственно полученного сырья) из более доступных железо-титановых концентратов и титансодержащих шлаков.

В настоящее время известно много способов получения искусственного рутила, содержащего до 95–98% TiO_2, тогда как его доля в исходных концентрациях составляет 35–55%, в шлаках 70–80%. Получаемый при этом искусственный рутил по реакционной способности намного превосходит природный рутил, вследствие более высокой удельной поверхности материала. Его очень выгодно использовать, например, в производстве $TiCl_4$. Благодаря низкой концентрации в нем примесей (2–5%), повышается производительность аппаратов хлорирования, уменьшается расход дорогостоящего хлора.

Наиболее распространенные способы получения искусственного рутила включают следующие технологические операции:

1. Восстановительный обжиг ильменитовых концентратов для перевода, содержащихся в них ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в металлическое железо.

2. Электромагнитную сепарацию восстановленных концентратов с выделением металлического железа как основной примеси.

3. Выщелачивание железа из магнитной фракции слабой серной или соляной кислотой или обработку другими реагентами ($FeCl_3$, NH_4Cl, $TiCl_4$, H_2CO_3 и др.). Известны также способы выделения железа селективным хлорированием при помощи хлора или хлорида водорода.

4. Регенерацию используемых для вскрытия концентрата выщелачивающих агентов.

В результате восстановительного обжига и выщелачивания доля диоксида титана в конечном продукте возрастает до 95–98%, причем диоксид титана представлен в нем смесью рутила и анатаза или гидратированного диоксида титана.

Решающее значение для осуществления эффективного промышленного производства искусственного рутила имеет использование в этом процессе дешевых реагентов, а также возможность их регенерации при низких издержках производства.

Искусственный рутил можно получать и другими способами: 1) выщелачиванием титановых концентратов, которые не подвергались предварительному восстановлению; 2) селективным хлорированием содержащегося в этих концентратах железа; 3) связыванием его в соединения, достаточно легко отделяемые от TiO_2 (например, благодаря введению в шихту для спекания стеклообразующей водорастворимой добавки P_2O_5).

Рассмотрим несколько наиболее характерных схем получения искусственного рутила, освоенных в промышленных масштабах.

Схема 1. Ильменитовый концентрат подвергают окислительному обжигу во вращающейся трубчатой печи в течение 3 ч при 1000 °С. Обожженный концентрат шнековым питателем загружают во вторую вращающуюся печь, в которой при температуре ~1200 °С в течение 3 ч восстанавливают железо древесным углем. Восстановленный концентрат охлаждают в трубчатом холодильнике и направляют на грохочение для отделения остатков древесного угля, а затем на магнитную сепарацию для отделения восстановленного железа.

Концентрат выщелачивают серной кислотой в агитаторе с воздушным перемешиванием. Полученный высушенный продукт содержит 93–96% TiO_2. Расход исходного ильменитового концентрата на 1 т искусственного рутила указанного состава составляет 2–2,5 т.

Схема 2. Ильменитовый концентрат, содержащий 30–50% TiO_2, восстанавливают нефтяным коксом в течение 30 мин во вращающейся трубчатой печи, в результате чего 95% оксидов железа восстанавливается до FeO. Восстановленный концентрат отделяют от избыточного кокса магнитной сепарацией. В качестве выщелачивающего агента используют раствор, содержащий 21% H_2SO_4 и 10,7% $FeSO_4$, который является отходом производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом (гидролизная серная кислота). Использование отработанного раствора позволяет утилизировать отходы, выход которых при производстве пигментного диоксида титана составляет ~7,5 т

на 1 т производимой TiO_2, и значительно снизить издержки обоих производств.

Особенностью данной схемы является также использование коллоидного гидрооксида титана в качестве затравки, что позволяет ускорить выщелачивание железа и осаждение перешедшего в раствор титана. Затравку вводят через 2–3 ч после начала процесса выщелачивания при температуре пульпы ~130 °С. Полный цикл выщелачивания продолжается 8–10 ч. Полученный искусственный рутил содержит после промывки и сушки >95% TiO_2, небольшое количество CaO и MgO и практически не содержит SO_3.

Схема 3. Ильменитовый концентрат окисляют в печи кипящего слоя при 900–950 °С благодаря подаваемому вместе с топливом избыточному количеству воздуха, после чего материал при 850–900 °С восстанавливают предварительно конвертированным подогретым природным газом, состоящим из 70% H_2, 13% CO, 13% CO_2 и 4% водяного пара. Восстановленный концентрат выщелачивают 20%-ной HCl при 20%-ном ее избытке и температуре 108–110 °С. Остаток после выщелачивания отфильтровывают и кальцинируют при 450 °С. Полученный материал содержит 94–96% TiO_2. Хлорид железа, образующийся в процессе выщелачивания, направляется на регенерацию соляной кислоты. Способ регенераций заключается в распылении растворов в реакторе при температуре 1000 °С, которая поддерживается благодаря сжиганию жидкого топлива. Образующийся при этом хлорид водорода улавливают в адсорбере с получением 21–36%-ной HCl при степени регенерации хлора ~98%. Регенерация соляной кислоты путем высокотемпературного гидролиза $FeCl_2$ идет по реакции:

$$2FeCl_2 + H2O + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 4HCl\uparrow.$$

Образующийся при гидролизе Fe_2O_3 может быть использован в черной металлургии.

3.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Для переработки титансодержащего сырья на пигментный диоксид титана предложен ряд химических способов. В настоящее время наиболее распространен сернокислотный и хлорный способы. Они применимы к переработке и ильменитовых концентратов, и титановых шлаков, получаемых при их восстановительной электродуговой плавке.

Сернокислотный способ осуществляется по сложной многостадийной схеме (рис. 3.3). Однако многочисленные технологические операции могут быть сведены к трем основным переделам: 1) вскрытие сырья с получением растворов сернокислотного титана и их очистка; 2) гидролиз этих растворов с получением гидратов титана; 3) прокаливание гидратов с переводом их в диоксид титана.

Для осуществления первого передела производства (получения сернокислых растворов титана) титансодержащее сырье (ильменито-

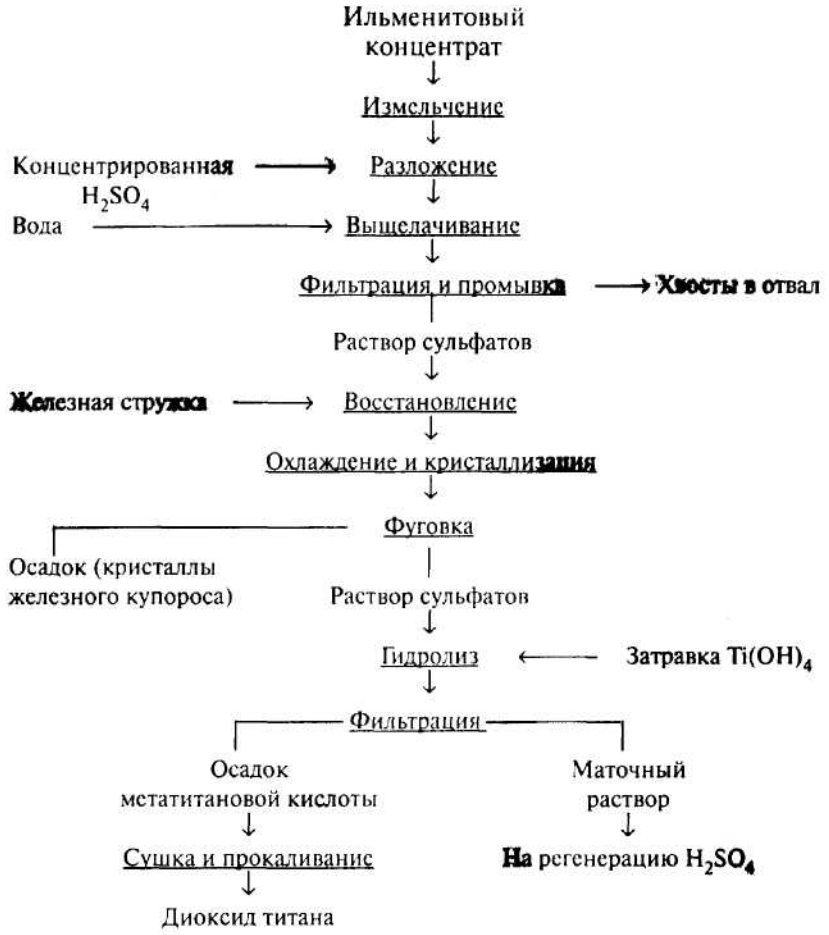

Рис. 3.3. Технологическая схема производства диоксида титана из ильменитового концентрата сернокислотным способом

вые концентраты, шлаки) после тонкого измельчения обрабатывают при нагревании и хорошем перемешивании серной кислотой, причем в результате разложения оксидов титана и железа образуются сульфаты этих элементов по следующим уравнениям:

$$TiO_2 + H_2SO_4 = TiOSO_4 + H_2O + 24{,}3 \text{ кДж};$$

$$FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O + 121{,}5 \text{ кДж};$$

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O + 141{,}6 \text{ кДж}.$$

Экзотермическое тепло этих реакций, а также тепло, выделяющееся при добавлении воды к концентрированной серной кислоте, способствует вскрытию разлагаемого сырья кислотой.

Растворы сульфата титана в зависимости от их кислотности, характеризуемой кислотным фактором (отношение массовых концентраций «активной» H_2SO_4, т. е. свободной кислоты, связанной с титаном, к концентрации TiO_2 в растворе), могут обладать различной стабильностью. Так называемые нестабильные растворы мутнеют и выделяют осадок даже при непродолжительном стоянии, стабильные же могут сохраняться длительное время без изменения. Например, растворы сульфата титана при концентрации в них 120 г/л TiO_2 нестабильны при кислотном факторе ниже 1,7–1,8 и стабильны, если он превышает 1,8–2,0.

Известны три варианта периодического процесса разложения ильменита серной кислотой – жидкофазный, среднефазный и твердофазный, различающиеся по концентрации используемой серной кислоты и характеру образующихся продуктов разложения. Однако в промышленной практике наибольшее применение получил твердофазный метод, позволяющий наиболее быстро и полно вскрывать концентраты и получать растворы большей основности, что облегчает проведение гидролиза и получение готового продукта повышенного качества.

Для разложения ильменита по данному методы применяют концентрированную серную кислоту, благодаря чему температуру реакционной смеси можно быстро довести до 190–220 °С (резко повысить температуру удается добавлением к концентрированной кислоте воды или гидролизной кислоты), что обеспечивает быстрое протекание процесса и высокую степень разложения концентрата – 96–97%. После выщелачивания получаемые растворы сульфата титана имеют низкий (~1,8) кислотный фактор. Кроме периодического существуют и непрерывный способы разложения ильменита.

Гидролиз в целях его ускорения и улучшения качества (дисперсности) получаемых гидратов ведут кипячением в присутствии затравки (зародышей) из растворов сульфата титана с концентрацией TiO_2 не менее 190–200 г/л при кислотном факторе >2. Не приводя здесь технологический режим гидролиза и механизм процесса, который сложен, отметим, что при этой операции, протекающей по суммарному уравнению

$$TiOSO_4 + 2H_2O = H_2TiO_3 + H_2SO_4,$$

образуется большое количество (в пересчете на моногидрат ~2 т на 1 т TiO_2) разбавленной 2%–22%-ной гидролизной серной кислоты, загрязненной сульфатом железа, 1–2% титанилсульфата и несколькими процентами других сульфатов. Эта кислота является отходом производства, однако возврат ее затруднен. Возможное направление утилизации гидролизной кислоты – упаривание до концентрации 55% с последующим ее использованием для производства суперфосфата.

При гидролизе в осадок выделяется до 95–96% титана, причем образующаяся метатитановая кислота сорбирует значительное количество SO_3. Метатитановую кислоту затем промывают, сушат и прокалива-

ют, в результате чего из нее удаляется вначале вода (при 200–300 °С), затем SO_3 (при 500–800 °С) и при 850–900 °С получается нейтральный (pH 7) продукт – диоксид титана.

Побочный продукт производства (семиводный железный купорос) прокаливают до получения одноводного ($FeSO_4 \cdot H_2O$) и измельчают.

Примерный расход основных материалов на производство из ильменитовых концентратов сернокислотным методом 1 т диоксида титана составляет, т: ильменитового концентрата, содержащего 42% TiO_2 – 3,1; серной кислоты (моногидрат) – 4,0–4,5; железной стружки – 0,24.

Как указано выше, источником для получения TiO_2 могут служить также получаемые при рудовосстановительной плавке ильменитовых концентратов титановые шлаки. На шлаках (70% TiO_2), в частности, работает завод большой производительности в Канаде (провинция Квебек, близ Сореля).

При получении диоксида титана из шлаков сернокислотным методом растворы после выщелачивания сульфата титана, содержащие 190 г/л TiO_2 и малое количество железа, гидролизуются легче, чем при переработке ильменитовых концентратов. Получаемая гидролизная кислота содержит ~9 г/л железа, что облегчает ее регенерацию.

Сернокислотный метод производства диоксида титана из ильменита и титановых шлаков имеет ряд существенных недостатков – сложная многостадийная схема, высокий расход серной кислоты, значительное количество которой непроизводительно расходуется на образование больших количеств отходов – сульфата железа (>3 т семиводного продукта на 1 т TiO_2), а также разбавленной 20–22%-ной и загрязненной примесями гидролизной серной кислоты. По этой причине в настоящее время все большее значение приобретает другой – хлорный метод.

Хлорный метод получения диоксида титана заключается в том, что исходным сырьем (полуфабрикатом) служит тетрахлорид титана. Из него диоксид титана можно получать методом гидролиза или сжиганием при высокой температуре. Тетрахлорид титана гидролизуется при нагревании водных растворов, либо в газовой фазе под действием паров воды.

Промышленные методы производства титановых пигментов методом гидролиза еще не разработаны. Общий недостаток их – неудовлетворительное решение проблемы использования образующихся при гидролизе хлорида водорода или соляной кислоты, которые не удается вернуть для повторного использования в производстве диоксида титана.

Гидролиз тетрахлорида титана парами воды при 25–75 °С на воздухе приводит к образованию вязкой жидкости, затвердевающий при длительной выдержке в белую массу. Парофазный гидролиз при 1000–1200 °С позволяет получать диоксид титана с пигментными свойствами, поэтому его можно использовать при условии нахождения эффективного метода утилизации хлорида водорода.

Сжигание тетрахлорида титана кислородом протекает по реакции:

$$TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2.$$

Выделяющийся хлор может быть возвращен в производство для получения тетрахлорида титана, поэтому метод сжигания уже применяют в промышленном производстве.

Важнейшей операцией в производстве пигментного диоксида титана хлорным методом является сжигание тетрахлорида титана. Оно производится при 900–1000 °С на горелках специальной конструкции, обеспечивающих поддержание температуры реакции в заданных пределах и выдерживание продуктов сгорания в течение определенного времени.

Для получения монодисперсного продукта пребывание диоксида титана в зоне высоких температур не должно превышать 0,01–5 с. В зависимости от условий сжигания тетрахлорида титана диоксид титана имеет структуру рутила или анатаза. Смешение исходных реагентов при 400 °С приводит к образованию анатаза с размером частиц 0,5–1,0 мкм. Предварительное нагревание их до 1000 °С при сжигании дает продукт, содержащий до 60% рутила. Сжигание тетрахлорида титана с примесью тетрахлорида кремния (0,5–4,0%) приводит к уменьшению размеров частиц диоксида титана. Тетрахлорид кремния способствует также снижению так называемой фотоактивности диоксида титана. Добавка к продуктам сжигания еще и хлорида алюминия (1–5%) ускоряет переход анатаза в рутил. Доля рутила в готовом продукте зависит от концентрации зародышевых кристаллов, возникающих на первой стадии реакции.

Титановые пигменты, получаемые при сжигании тетрахлорида титана, содержат до 0,6% адсорбированного хлора. Водная суспензия такого продукта имеет pH>7, и он не пригоден для приготовления красок. Десорбцию хлора из пигмента можно осуществить прокаливанием его при 300–900 °С, примесь хлора при этом понижается до 0,1%. Такой продукт имеет pH водной вытяжки 5–6,8 и пригоден для изготовления красок и эмалей, но нуждается в поверхностной обработке соединениями кремния и алюминия.

В последнее время разработан и опробован ряд новых вариантов технологии, предусматривающих получение пигментных продуктов из сфена. Наиболее компактное решение для производства диоксида титана приведено на рис. 3.4.

В данном варианте твердую фазу суспензии отделяют от жидкой до наступления момента осаждения из нее соли титана. При этом в осадке остаются сульфат кальция, кремнезем (SiO_2) и неразложившиеся минералы, а жидкая фаза представляет собой титансодержащий раствор, пригодный для прямого выделения титановой соли – $TiOSO_4 \cdot H_2O$. При термогидролизе раствора СТМ получается пигментный диоксид титана рутильной модификации высших марок. Переработка титановой соли $TiOSO_4 \cdot H_2O$ может быть организована на месте ее получения. Титановую соль можно транспортировать с целью переработки и в другие районы. Маточный раствор после выделения соли полностью возвращается на сульфатизацию, вследствие чего существенно снижается расход серной кислоты (до 3,5–4,5 т на 1 т диоксида титана).

Рис. 3.4. Принципиальная схема переработки сфенового концентрата

3.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ТИТАНА С МЕТАЛЛАМИ И НЕМЕТАЛЛАМИ

При взаимодействии диоксида титана с углеродом могут протекать следующие реакции:

$$2TiO_2 + C \rightleftarrows Ti_2O_3 + CO; \quad (3.1)$$

$$Ti_2O_3 + C \rightleftarrows 2TiO + CO; \quad (3.2)$$

$$TiO + 2C \rightleftarrows TiC + CO; \quad (3.3)$$

$$TiO + C \rightleftarrows Ti + CO; \quad (3.4)$$

$$Ti + C \rightleftarrows TiC; \quad (3.5)$$

$$TiO_2 + 3C \rightleftarrows TiC + 2CO. \quad (3.6)$$

Термодинамические расчеты показывают, что прежде всего будут происходить реакции карбидообразования. Процесс карбидообразования по суммарной реакции (3.6) протекает через образование ряда промежуточных оксидов, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов с карбидом титана. Повышение температуры или пони-

жение давления сдвигает равновесие системы Ti – TiC_xO_y – C – CO в сторону замещения кислорода углеродом. Практически чистый карбид титана может быть получен при атмосферном давлении и температуре ~2430 °C. При давлении <1000 Па и температуре >1300 °C достигается полное обескислороживание твердого раствора и выделяется металлический титан вследствие протекания реакции:

$$TiC + CO_2 \rightleftarrows Ti + 2CO, \qquad (3.7)$$

а также связанной с ней реакции (3.5). протекающей при этих условиях в левую сторону.

Металлический титан может быть получен восстановлением его диоксида углеродом при температуре ~3000 °C в вакууме по суммарной реакции:

$$TiO_2 + 2TiC \rightleftarrows 3Ti + 2CO. \qquad (3.8)$$

Однако по указанным выше причинам металл всегда в значительной степени загрязнен углеродом, кислородом, а также азотом (последний попадает в печь вследствие подсосов и хорошо растворяется в системе Ti – O – C).

Процесс взаимодействия диоксида титана с молекулярным водородом протекает до образования низших оксидов.

При 1050 °C диоксид титана восстанавливается водородом до Ti_3O_5 по реакции:

$$3TiO_2 + H_2 \rightleftarrows Ti_3O_5 + H_2O. \qquad (3.9)$$

При более высокой температуре образуется смесь оксидов Ti_3O_5 и Ti_2O_3.

Самый слабый восстановитель диоксида титана из числа рассматриваемых металлов – натрий. Он начинает реагировать с диоксидом титана лишь при 900 °C и восстанавливает его только до низших оксидов.

Восстановление кремнием идет лучше, но при этом образуются сплавы кремния с титаном.

Восстановление диоксида титана магнием начинается уже при 575 °C и постепенно развивается до 750 °C, но при дальнейшем повышении температуры протекает медленно. Равновесная концентрация кислорода в титане при контакте с MgO и жидким магнием составляет 1,5–2,8%. Восстановлению магнием мешает образование твердых растворов MgO – TiO. В атмосфере водорода при температуре >600 °C восстановление магнием сопровождается образованием гидрида титана.

Наиболее сильным восстановителем является кальций. Свежеобразованный оксид кальция легко растворяется в разбавленных минеральных и органических кислотах, и поэтому может быть сравнительно легко удален после процесса восстановления. Восстановление кальцием в инертной среде при атмосферном давлении начинается при 500 °C. Равновесная концентрация кислорода в титане при контакте с CaO и жидким кальцием составляет 0,07–0,12% при 900–1020 °C.

Титан получают кальциетермическим способом в стальном реакторе в среде аргона при 1000–1100 °С. Процесс протекает по реакции:

$$TiO_2 + 2Ca \rightleftarrows Ti + 2CaO. \qquad (3.10)$$

Образующийся одновременно с титаном твердый оксид кальция мешает кристаллизации металла, который вследствие этого получается в виде высокодисперсного порошка с крупностью частиц несколько микрометров. При дальнейшей гидрометаллургической переработке такой порошок сильно окисляется.

Для укрупнения кристаллов титана (⩾100 мкм) и повышения полноты протекания процесса в шихту добавляют в качестве флюса вещества, растворяющие оксид кальция, например $CaCl_2$ или $BaCl_2$. Эти вещества, образуя с оксидом кальция легкоплавкую смесь, переводят ее в шлаки, что улучшает условия кристаллизации и спекания образующихся частиц титана.

Хлорид кальция, помимо растворения оксида кальция, оказывает на процесс другое положительное воздействие – он растворяет также металлический кальций. Это приводит к протеканию следующего процесса:

$$TiO_2 + 2CaCl \rightleftarrows TiCl_4 + 2CaO$$

$$\underline{TiCl_4 + 2Ca \rightleftarrows Ti + 2CaCl_2}$$

$$TiO_2 + 2Ca \rightleftarrows Ti + 2CaO.$$

К недостаткам кальция как восстановителя прежде всего следует отнести значительную концентрацию в нем азота, который в основном переходит в титан. Дополнительное рафинирование кальция повышает его и без того высокую стоимость.

Гидрид кальция получают путем нагрева кусков кальция в токе сухого чистого водорода до 400–600 °С. Диоксид титана восстанавливают в атмосфере водорода при 1000 °С по реакции:

$$TiO_2 + 2CaH_2 \rightleftarrows TiH_2 + 2CaO + H_2.$$

Процесс ведут в стальном аппарате, в который загружают смесь порошка гидрида кальция и диоксида титана.

В результате восстановления и последующей гидрометаллургической обработки получается тонкий порошок гидрида титана. Несмотря на то, что размер частиц порошка составляет 3–5 мкм, при гидрометаллургической переработке он окисляется в незначительной степени, так как гидрид титана обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем титан.

Компактный титан получается при нагревании прессованных изделий или брикетов из гидрида титана до 600–1000 °С в вакууме. Полученный таким образом металл содержит существенно меньшее количество кислорода, чем исходный гидрид, так как оксиды титана частично восстанавливаются атомарным водородом. Недостаток способа –

высокая стоимость кальция, так как для приготовления гидрида кальция необходимо применять рафинированный металл.

Алюминий привлекает к себе внимание как дешевый восстановитель. Многие сплавы титана содержат алюминий, что делает особенно заманчивым получение титана алюминотермическим способом. В этом случае отпадает необходимость полностью избавляться от примеси алюминия и появляется возможность вести процесс с целью получениях сплава Ti – Al или лигатуры Ti – Al.

Алюминотермическое восстановление диоксида титана освоено в промышленных масштабах применительно к получению ферротитана. Если этот процесс вести с предварительным подогревом шихты, то можно получить сплав с 25–27% Ti. Использование диоксида при этом не превышает 55%.

Процесс получения Ti – Al сплавов протекает по реакции:

$$TiO_2 + {}^4/_3Al \rightleftarrows {}^2/_3Al_2O_3 + Ti.$$

Теплоты реакции не хватает для расплавления продуктов реакции, приходится подогревать шихту.

Сплав, богатый титаном (<70%), и с наименьшей концентрацией неметаллических примесей, можно получить алюминотермическим восстановлением диоксида титана с последующим экстрагированием алюминия из сплава металлами, которые можно легко отогнать: магнием, цинкомагниевым сплавом. Титан остается в твердом виде в смеси с жидким сплавом, который не удается слить полностью. Магний и цинк удаляют из оставшегося в титане сплава вакуумной сепарацией.

Для обогащения титаном сплавов Ti – Al может быть применена также отгонка алюминия через субхлорид. При ⩾1000 °C в среде инертного газа над сплавом пропускают пары трихлорида алюминия. Процесс основан на известной реакции:

$$AlCl_3 + 2Al \rightleftarrows 3AlCl,$$

которая при высоких температурах протекает вправо, а при понижении температуры – в обратном направлении. По мере обогащения сплава титаном вместе с алюминием возгоняется также титан, вследствие образования его хлорида. Таким способом сплав может быть обогащен до концентрации 80% Ti без значительных потерь титана.

Из сплава, полученного алюминотермическим способом, титан может быть выделен путем электролиза: при этом получается металл приемлемого качества. Недостаток этой схемы – сложность конструктивного оформления электролизера, который должен работать на небольших плотностях тока.

Ни одна из рассмотренных здесь схем одно- или двухстадийного восстановления пока не имеет промышленного применения.

Диоксид титана может быть переработан в любые другие соединения титана, например хлориды, фториды, сульфиды, нитриды, карбиды и др. Для получения чистого металла из этих соединений требуется

осуществить вторую стадию процесса: металлотермию, электролиз или комбинированный способ.

В качестве восстановителя используют углерод, азот, алюминий, магний, кальций, другие элементы и их смеси. В зависимости от вида восстановителя и условий проведения процесса получают металлический титан, низшие оксиды, карбид, нитрид, оксикарбид или оксикарбонитрид титана в смеси с другими соединениями и элементами. Для обогащения титаном смесь обрабатывают отмагничиванием, отмучиванием, выщелачиванием кислотами и другими способами, затем продукт подвергают электролизу с расходуемым анодом. После электролитического рафинирования металл содержит 98–99,6% Ti.

Глава 4

НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

4.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА

Как показано выше, основным сырьем для получения титана являются оксидные руды. Наиболее распространенный способ получения металлов из оксидных руд – прямое восстановление оксидов углем или другими восстановителями. Применение такого способа для получения металлического титана оказывается невозможным вследствие высокой прочности диоксида. Кроме того, этот процесс затрудняется в результате образования твердых растворов получаемого металла с восстановителем и примесями, имеющимися в сырье. При выборе технологической схемы исходят из оценки физико-химических свойств соединений и степени сложности аппаратурного оформления.

Все существующие и предлагаемые способы получения металлического титана можно условно разделить на четыре группы:

1. Прямое (одностадийное) восстановление диоксида титана до чистого металла.

2. Двухстадийное восстановление диоксида титана: восстановление до металла, загрязненного некоторым количеством примесей, а затем переработка его на чистый металл или сплав (с применением электролиза или без него).

3. Электролиз диоксида титана.

4. Перевод диоксида в хлорид, фторид, другие соединения титана (например, получение чистого тетрахлорида титана из диоксида методом хлорной металлургии), а затем восстановление его металлом или электролизом.

Высокая активность титана и резкое влияние на его качество даже небольших количеств примесей обусловливают применение особых технологических приемов в процессе его производства. На всех стадиях производства имеется опасность проникновения в титан кислорода, освобождение от которого в процессе восстановления оксида представляет значительные трудности.

Кривые рис. 4.1 характеризуют химическую прочность оксида того или иного металла в зависимости от температуры. Чем больше отрица-

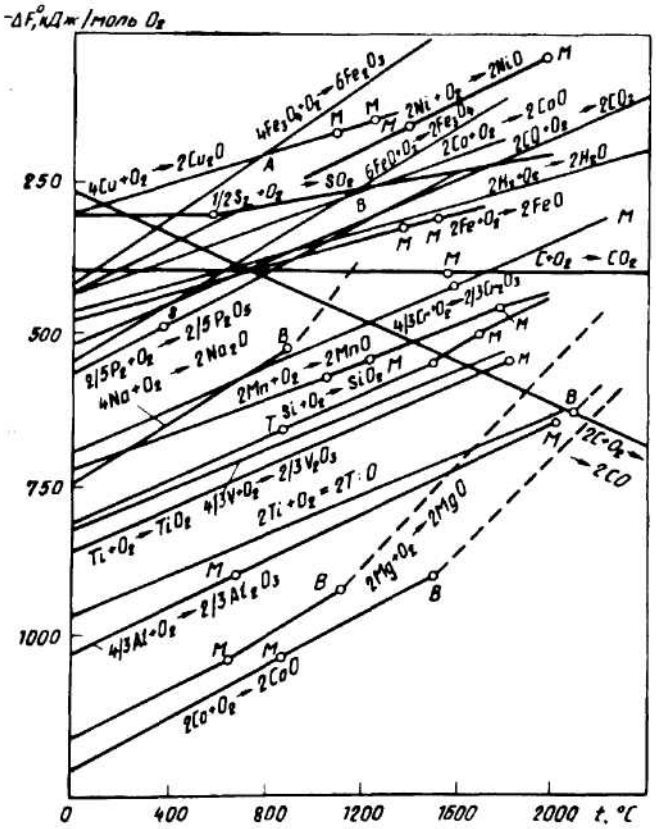

Рис. 4.1. Энергия Гиббса ΔF образования некоторых оксидов:
M – точка плавления; *B* – точка кипения; *S* – точка сублимации; *T* – точка перехода

тельная величина энергии Гиббса, тем прочнее соединение. С повышением температуры прочность большинства соединений уменьшается. По кривым можно ориентировочно определить, какой из элементов будет восстанавливать другой из его оксидов. Элемент, кривая ΔF_1 которого лежит ниже кривой ΔF_2 другого элемента, является восстановителем.

Как следует из рис. 4.1, диоксид титана относится к наиболее прочным соединениям, он может быть восстановлен только алюминием, магнием или кальцием, а при высоких температурах – углеродом. Однако способность титана образовывать низшие оксиды и растворять кислород в твердом и жидком состояниях очень затрудняет получение чистого металла.

На рис. 4.2 приведена диаграмма изменения парциальной энергии Гиббса для диссоциации 1 моля кислорода в системе Ti – O. При снижении концентрации кислорода прочность его соединения с титаном возрастает вследствие образования твердого раствора, поэтому возни-

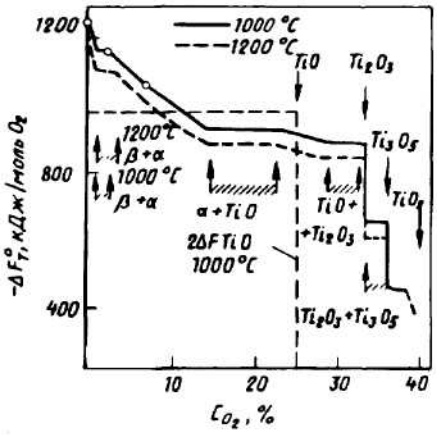

Рис. 4.2. Зависимость энергии Гиббса ΔF^0_T соединения кислорода с титаном от концентрации кислорода C_{O_2}

кает большое отклонение парциальной энергии Гиббса от интегральной. На диаграмме указана также интегральная энергия Гиббса для реакции

$$2TiO = 2Ti + O_2$$

при 1000 °С, которая составляет около 800 кДж/моль O_2, парциальная энергия диссоциации увеличивается по мере уменьшения концентрации кислорода. При отделении первых порций кислорода от соединения TiO изменение энергии Гиббса составляет 735 кДж/моль O_2, а когда кислорода в титане остается 1–2%, эта величина возрастает до 1000 кДж/моль. Из сопоставления данных следует, что оксид титана не может быть восстановлен даже магнием; достаточно полно удалить кислород из титана можно лишь при помощи кальция.

Выше отмечено, что в настоящее время в промышленности освоен хлорный метод получения титана, а наиболее распространено металлотермическое восстановление тетрахлорида титана. Вместе с тем, ведутся исследования и в других направлениях, поэтому представляет интерес рассмотреть основные из них.

4.2. ВОПРОСЫ ХЛОРИРОВАНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Основы хлорной металлургии титана

Отсутствие удовлетворительных методов получения титана и других редких металлов непосредственно из оксидов послужило причиной бурного развития хлорной металлургии.

Высокая реакционная способность хлора, значительное разнообразие свойств его соединений, а также легкость взаимодействия хлоридов с другими элементами и соединениями дают возможность достаточно полно извлекать из перерабатываемого рудного материала все

ценные составляющие и получать металлы высокой степени чистоты. Хлорирование позволяет вскрыть титановое сырье, не поддающееся обработке другими способами. При этом титан получается в форме тетрахлорида – продукта, легко освободающегося от примесей, а тетрахлорид титана – прекрасный исходный материал для производства металлического титана.

При хлорировании хлор взаимодействует с оксидами, входящими в состав сырья, образуя хлориды или оксохлориды, выделяемые в виде индивидуальных химических веществ или их смесей. Преимущество процесса хлорирования перед другими способами вскрытия руд или концентратов заключается в том, что полученные хлориды имеют более низкую температуру плавления и кипения по сравнению с исходными оксидами тех же элементов. Появляется возможность выделить те или иные компоненты из сырья при более низких температурах, более простыми технологическими приемами. Резкое различие физических свойств хлоридов – температуры плавления, кипения, сублимации, диспропорционирования – обеспечивает разделение элементов или групп элементов обычной термической возгонкой с последующей фракционной конденсацией.

Несмотря на токсичность хлора и многих его соединений и на трудности создания безотходной экологически чистой технологии, хлорная металлургия стала основным способом производства титана и других редких металлов.

Стоимость 1 кг титана в тетрахлориде титана, производство которого освоено в промышленном масштабе, ниже, чем в каком-либо другом соединении, например фторидах, карбидах или нитридах титана.

Ниже кратко рассмотрены химические свойства хлоридов титана относительно возможности их восстановления некоторыми элементами или электролизом.

Электролиз хлоридов титана и других соединений

Хлориды титана – наиболее подходящие соединения для электролитического получения металла.

Низшие хлориды титана хорошо растворяются в расплавах солей щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому могут быть успешно использованы в качестве электролитов. Растворимость тетрахлоридов титана в расплавах этих солей значительно ниже, однако это соединение также может быть успешно использовано при электролизе. Низшие хлориды титана могут быть получены либо непосредственно в электролизной ванне, либо вне ее предварительным восстановлением тетрахлорида титана.

В качестве электролитов для электролиза $TiCl_4$ и $TiCl_3$ служат, например, расплавы солей KCl + LiCl (эвтектика); KCl + NaCl (эвтектика) с добавкой 20% $MgCl_2$; 30% $CaCl_2$ + 25% $BaCl_2$ + 45% NaCl; 44% NaCl + 36% $CaCl_2$ + 20% $BaCl_2$.

Основную трудность при разработке промышленного способа производства титана методом электролиза его хлоридов составляет создание промышленной конструкции электролизера, обеспечивающей высокую производительность и получение чистого металла. Электролит и катодный осадок должны быть защищены от контакта с воздухом инертным газом, что очень усложняет вывод катодного осадка, чистку ванны и выполнение других операций, необходимых при проведении процесса.

Электролиз хлоридов титана при электролитическом рафинировании отходов титана и его сплавов рассмотрен ниже.

Для электролиза из фтористых соединений наиболее приемлем гексафтортитанат калия (K_2TiF_6). Его производство несложно, он имеет хорошую электрическую проводимость и низкое давление пара, стоек на воздухе. Он хорошо растворяется в электролите из расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. При этом получают сравнительно чистый металл (99,9% Ti). Существенные недостатки этого способа – сложность аппаратурного оформления и высокая стоимость сырья.

При электролитическом способе получения титана из его диоксида исключается целый ряд сложных пределов, присущих другим способам, например получение хлоридов титана, восстановителя и др. Диоксид титана почти не растворяется в хлоридах щелочных металлов; его растворимость в хлоридах кальция, бария и алюминия не превышает 0,5%; в расплавах фтористых солей (KF, NaF, KF + NaF, Na_3AlF_6, K_2TiF_6) при 850–950 °С растворимость несколько выше 3%. Достаточно высока растворимость TiO_2 в расплавах солей борной и фосфорной кислот. В качестве примеров в табл. 4.1 приведены значения напряжения разложения некоторых солей, входящих в электролит. С ростом температуры напряжение разложения уменьшается.

Процесс электролиза ведут при температурах значительно ниже точки плавления титана, поэтому металл осаждается на катоде в виде губки или высокодисперсного продукта, в котором всегда содержится значительное количество электролита, а следовательно, и диоксида титана. Достаточно чистого металла из TiO_2 электролизом пока получить не удалось.

Для получения чистого металла из катодного осадка необходим еще один сложный передел, например электролитическое рафинирование.

Восстановление тетрахлорида титана водородом, алюминием, кальцием и цинком

При выборе восстановителя для тетрахлорида титана необходимо принять за основу следующие условия:

1. Восстановление должно протекать полно (до металлического титана) и достаточно быстро.

Таблица 4.1

Напряжение разложения *U* некоторых соединений

Соединение	*t*, °C	*U*, В	Соединение	*t*, °C	*U*, В
$NaCl$	877	3,35	$SrCl_2$	800	3,41
KCl	768	3,58	K_2TiF_6	800	1,85
$LiCl$	650	3,41	TiO	2020	2,60
$CaCl_2$	700	3,38	TiO_2	1850	2,05
$MgCl_2$	700	2,51	$TiCl_2$	800	1,80
$TiCl_4$	820	1,64	$TiCl_3$	800	1,69

2. Отделение титана от хлорида восстановителя и от самого восстановителя должно быть полным – с получением металла высокой чистоты.

3. Восстановитель должен быть достаточно дешевым.

4. Восстановитель должен легко регенерироваться из его хлорида.

5. Хлорид восстановителя должен обладать большей плотностью, чем сам восстановитель. При проведении процесса образующийся хлорид должен оседать, чтобы не мешать реакции.

На рис. 4.3 приведены кривые изменения энергии Гиббса образования ряда хлоридов в зависимости от температуры. Из металлов, используемых в качестве восстановителей, тетрахлорид титана могут восстанавливать алюминий, магний, натрий и кальций.

Восстановление $TiCl_4$ водородом начинается при 500 °C; степень восстановления возрастает с повышением температуры. При 600 °C образуется трихлорид титана, а с ростом температуры процесса – смесь низших хлоридов и металлического титана. Восстановление до металлического титана происходит при температурах выше 2000 °C по реакции:

$$^1/_2TiCl_4 + H_2 \rightleftarrows {}^1/_2Ti + 2HCl.$$

Однако при понижении температуры протекают обратные реакции с образованием низших хлоридов титана, поэтому конструктивное оформление этого процесса очень сложное. Успеха можно добиться при использовании плазменных струй и эффективных методов закалки продуктов реакции. В плазменных процессах водород имеет атомарную форму и, следовательно, высокую восстановительную способность.

По двухстадийной схеме восстанавливают тетрахлорид титана водородом до низших хлоридов, а затем последние восстанавливают магнием или натрием.

Если на первой стадии восстановить $TiCl_4$ водородом до $TiCl_2$, то для получения металлического титана можно использовать реакцию диспропорционирования:

$$2TiCl_2 \rightleftarrows Ti + TiCl_4.$$

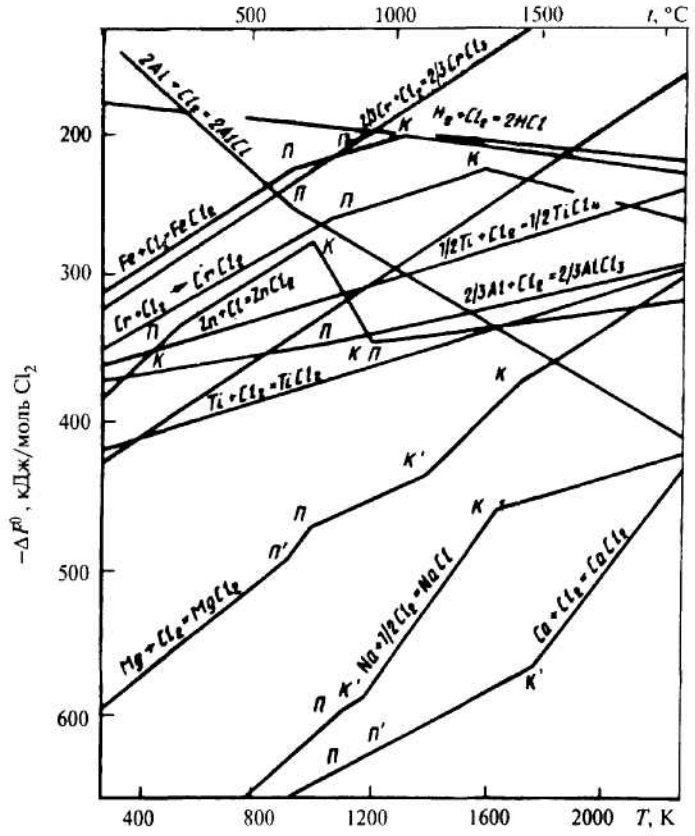

Рис. 4.3. Зависимость энергии Гиббса ΔF^0 образования некоторых хлоридов от температуры: П, П^1 и К, К^1 – точки плавления и точки кипения металла и хлорида соответственно

Однако этот процесс протекает очень медленно.

Алюминий представляет интерес как наиболее дешевый восстановитель, он имеет наибольшую валентность из всех рассматриваемых здесь металлов, следовательно расход его будет меньше.

Полное восстановление происходит при температурах значительно выше 1000 °С, что затрудняет осуществление процесса в промышленных масштабах. Трихлорид алюминия при температурах процесса находится в газообразном состоянии (его температура сублимации 183 °С), поэтому он может быть легко выведен из зоны реакции. Недостаток способа в том, что в процессе восстановления образуется сплав Ti – Al с большой концентрацией алюминия, а не чистый титан. Как уже отмечено, промышленного способа разделения этих металлов не разработано. Кроме того, алюминий сплавляется почти со всеми металлами, что значительно усложняет подбор материала для реактора.

Кальций – наиболее сильный восстановитель.

Полное восстановление $TiCl_4$ кальцием заканчивается при температуре ~800 °С. Хлорид кальция тяжелее металлического кальция, температура его плавления 780 °С, он хорошо отделяется в процессе реакции и удаляется после ее проведения.

Цинк – дешевый, но самый слабый из рассматриваемых восстановителей. Процесс восстановления $TiCl_4$ цинком протекает лишь до образования низших хлоридов. Цинк хорошо смачивает и частично растворяет металлический титан; цинк и его хлориды имеют высокое давление пара и легко отделяются от титана.

Восстановление тетрахлорида титана натрием и магнием

Натрий и магний – наиболее подходящие восстановители для получения титана из $TiCl_4$. Эти металлы соответствуют всем указанным ранее требованиям, которые предъявляют к восстановителю для этого процесса. Процесс восстановителя тетрахлорида титана до металла магнием протекает достаточно быстро при температурах несколько выше 800 °С. Существуют промышленные способы отделения титана от образующегося вместе с ним хлорида магния и недоиспользованного магния по окончании восстановления. Хлорид магния при температурах процесса находится в расплавленном состоянии, его плотность при этом больше, чем магния, поэтому уже в процессе восстановления его основная часть может быть отделена и слита. Впоследствии хлорид магния можно использовать для производства магния.

Оба способа, магниетермический и натриетермический, освоены в промышленном масштабе. Выбор восстановителя определяется технологическими и экономическими условиями, наличием соответствующего сырья и опыта производства того или иного металла. Так, в Англии, где магниевое сырье практически отсутствует, но развито производство натрия, титановое производство базируется на натриетермическом способе. А в общем в мировой практике, в том числе в СССР, преимущественное развитие получил магниетермический способ получения титана.

Способ утвердился благодаря удачному сочетанию свойств в системе Ti–Mg–Cl. Магний обладает значительно более высоким химическим сродством к хлору, чем титан. Титан, магний и хлорид магния взаимно нерастворимы. Соотношение температур плавления и кипения магния и хлорида магния благоприятно для проведения восстановительной реакции в широком интервале температур: от 720 до 1410 °С. Магний окисляется при нагреве на воздухе выше 300 °С. Обращение с расплавами магния и хлорида магния требует особой осторожности, тем не менее многие операции с этими расплавами проводят на воздухе (например, переливы) без опасения больших потерь от окисления.

Хлорид магния получается в качестве побочного продукта процесса и является сырьем для производства магния. Вместе с тем, при электролизе магния побочным продуктом является хлор, который необходим для получения тетрахлорида титана. В связи с этим производство титана и магния обычно совмещают на одном предприятии. Для восполнения потерь магния и хлора, которые неизбежны в производстве, используют обычное магниевое сырье, например карналлит.

Электролитический магний, освобожденный от электролита, имеет чистоту ~99,9%. Примеси в магний попадают из исходного сырья, из материала различных узлов аппаратуры, в которой он производится, из компонентов электролита и окружающей атмосферы. Загрязнение магния азотом и кислородом происходит главным образом при переливах его из одного сосуда в другой. Использование магния в качестве восстановителя требует предварительной очистки.

4.3. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ХЛОРНОГО МЕТОДА ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА

Общие сведения

Технологическая схема магниетермического процесса (рис. 4.4) является одной из разновидностей хлорного метода.

В последующих главах освещена та часть технологической схемы по переделам, которая относится непосредственно к получению титана. Приведены те или иные разновидности технологической схемы и аппаратурного оформления, которые позволили осуществить промышленное производство титана и успешно конкурируют благодаря каким-либо преимуществам.

Таким образом, производство губчатого титана, начинаясь с обогатительных процессов (руднотермической плавки, хлорирования и разделения хлоридов), на основной стадии, металлотермическом восстановлении, стыкуется с производством металлического магния, используемого как восстановитель титана из хлорида. Разделение реакционной массы с выделением технически чистого титана в этом случае целесообразно производить путем отгонки хлорида маталла-восстановителя в вакууме (способ вакуумной сепарации), так как гидрометаллургический способ приводит к большим потерям магния и хлора и к резкому снижению качества получаемого титана.

Вакуумная сепарация – очень энергоемкий процесс, однако возможность почти полностью возвратить магний и хлорид магния в производство делает его экономически выгодным.

В связи с тем, что вакуумная сепарация является дорогостоящим переделом, разработано несколько аппаратурно-технологических схем, которые в основном различаются переделом очистки губчатого титана от магния и хлорида магния. Все схемы включают процесс вакуумной сепарации.

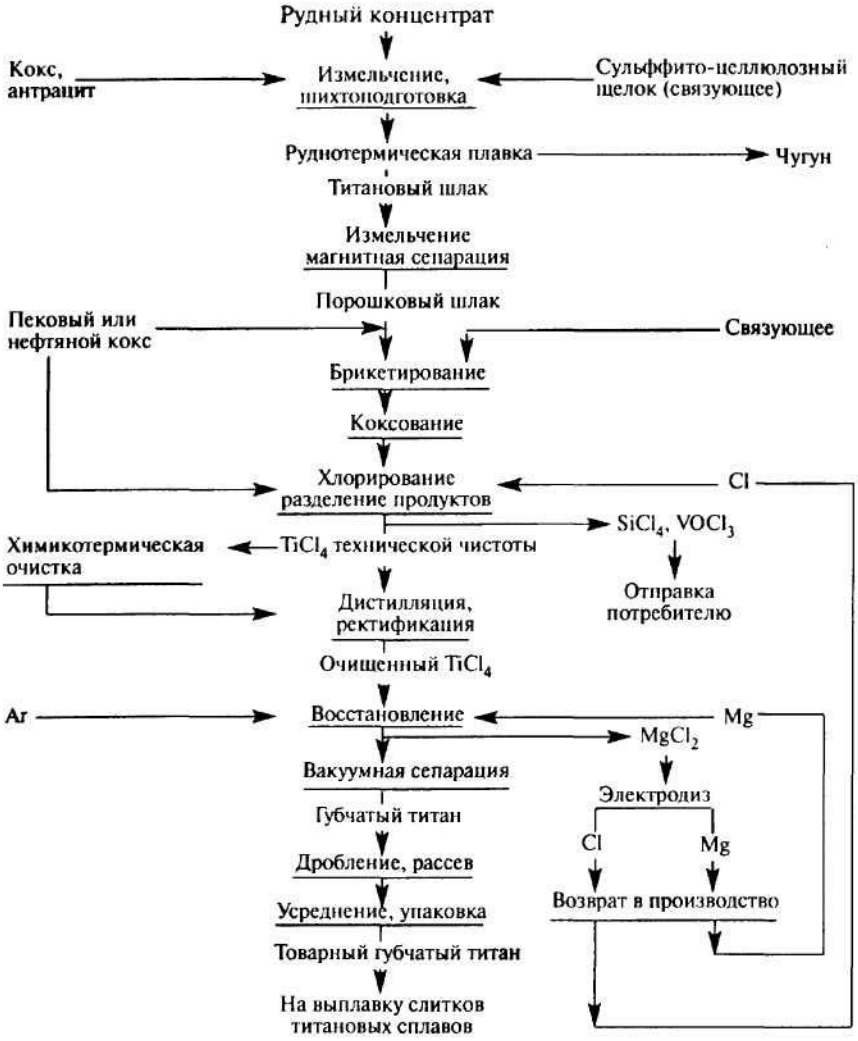

Рис. 4.4. Общая технологическая схема магниетермического получения титана

В схеме с раздельными аппаратами восстановление и вакуумную сепарацию осуществляют в двух различных аппаратах. После окончания восстановления реактор извлекают из печи, охлаждают реакционную массу до температуры окружающей среды.

В схеме с совмещенным аппаратом процессы восстановления и вакуумной сепарации осуществляют в одном аппарате и в одной и той же печи или в различных печах. Недостаток схемы – сложность конструкции печи и обслуживания аппарата, так как в нем проводятся два принципиально различных процесса. При восстановлении необходим отвод тепла реакции, требуются устройства для ввода реагентов и арго-

на и отвода хлорида магния, следует не допускать больших перепадов температуры внутри аппарата. При сепарации тепло в реактор необходимо только подводить. Удовлетворение противоречивых требований к конструкции в какой-то мере осуществляется при использовании аппаратов с отдельно стоящим конденсатором, который связан с реактором паропроводом.

Недостатки совмещенного аппарата в большой степени устраняются при использовании полусовмещенных аппаратов.

Комбинированная схема предполагает получение реакционной массы и частичную вакуумную сепарацию. При этом отгонку хлорида магния ведут не до конца, а до концентрации хлора 2–5%. На это затрачивается 30–50% времени, необходимого для полной сепарации. Остатки хлорида магния удаляют (после дробления недосепарированного блока губки) гидрометаллургическим способом, который значительно дешевле, чем вакуумная сепарация. Реагентами при выщелачивании могут быть слабая соляная кислота, раствор аммиака и др. Магний и хлорид магния, отогнанные кратковременной сепарацией, возвращаются в производство. Однако присутствие в реакционной массе даже небольших количеств неотогнанного магния приводит к тому, что продукты его гидролиза при выщелачивании захватываются титановой губкой и ухудшают ее качество.

В схеме с вырезкой (высверливанием) реакционной массы после восстановления охлаждают реактор и высверливают из него реакционную массу на станке, а полученную стружку загружают в аппарат сепарации и подвергают двухстороннему обогреву (внутреннему и наружному). Преимуществом схемы является сокращение продолжительности вакуумной сепарации стружки по сравнению с сепарацией монолитной реакционной массы, а также упрощение схемы механического измельчения губчатого титана. Недостатком является необходимость применения закрытых помещений и сухого воздуха при высверливании реакционной массы. В схеме с высверливанием может быть применена комбинированная обработка реакционной массы: неполная вакуумная сепарация и выщелачивание.

В любой из рассмотренных схем может быть применен технологический прием, обеспечивающий переплавку конденсата магния и хлорида магния непосредственно в реакторе, а не в специальной печи. Для этой цели в качестве конденсатора аппарата сепарации устанавливают второй реактор. Магний, осажденный в оборотном реакторе, используется в последующем цикле восстановления. Недостаток такого приема – необходимость расплавления конденсата в дорогостоящем аппарате восстановления и задалживание печи на эту операцию. Несколько снижается и производительность аппарата сепарации, так как конструкция и размеры конденсатора определяются уже с учетом процесса восстановления.

Качество продукции является определяющим критерием при выборе схемы, поэтому промышленное воплощение получили лишь схе-

мы, которые позволяют добиться наилучшего качества: с сепарацией монолитной реакционной массы. Во всех остальных схемах качество титана снижается в основном вследствие повышенной концентрации кислорода и частично – азота.

Многочисленные попытки создать непрерывно действующие аппараты для получения титана оказались пока безуспешными. Значительные затруднения вызывают побочные процессы, сопровождающие основной восстановительный процесс: образование низших хлоридов, спекание титана и припекание к стенкам реактора и др. Работа любого аппарата непрерывного действия в значительной мере осложняется необходимостью предварительно рафинировать магний и по мере получения отделять от титана хлорид магния. Сложно подобрать непрерывный процесс очистки получаемого титана от остатков восстановителя и его хлорида. К преимуществам аппарата непрерывного действия можно отнести высокую производительность, получение однородной по составу губки, и, вероятно, более высокий коэффициент использования магния. Создание непрерывно действующих аппаратов, способных конкурировать с существующими (возможности которых исчерпаны далеко не полностью), – сложная проблема.

Ниже приводится краткий обзор мирового опыта по основным этапам производства губчатого титана.

Производство богатых синтетических шлаков

Для разделения оксидов титана, железа и других примесных элементов, входящих в состав титановых концентратов, в промышленном масштабе используется восстановительная руднотермическая электроплавка, в результате которой большая часть оксидов железа восстанавливается до металла, оксиды титана и часть примесных элементов переходят в шлак.

Преимущество руднотермической электроплавки по сравнению с термомеханическими способами переработки титановых концентратов – возможность осуществления в агрегатах большой единичной мощности и производительности с получением двух товарных продуктов: высокотитанового шлака и попутно получаемого металла. Кроме того, для некоторых видов коллективных титановых концентратов такая плавка является пока единственным эффективным способом разделения оксида титана и железа.

При восстановительной руднотермической электроплавке титановых концентратов одновременно протекают взаимосвязанные процессы восстановления оксидов железа до металла и диоксида титана до низших оксидов с образованием на их основе твердых растворов по следующим реакциям:

$$MeO + CO \rightleftarrows MeO[CO]^{+};$$

$$MeO[CO]^{+} \rightleftarrows [CO_2]^{+};$$

$$Me[CO_2] + C \rightleftarrows Me + C[CO_2]^+;$$

$$C[CO_2]^+ \rightleftarrows 2[CO]^+;$$

$$2[CO]^+ \rightleftarrows 2CO,$$

где $[CO]^+$ и $[CO_2]^+$ – поверхностные кетокомплексы на твердом углероде и оксиде металла.

Установлено, что реакция распада кетокомплекса $C[CO_2]^+ \rightleftarrows 2[CO]^+$ лимитирует скорость восстановления.

При использовании в качестве восстановителя оксида углерода при температуре <1100 °С титанаты восстанавливаются труднее, чем магнетит. При более высокой температуре восстановление титанатов протекает быстрее, чем магнетита, так как при повышенных температурах восстановление Fe_3O_4 сопровождается первичным шлакообразованием, в то время как при восстановлении титанатов шлакообразование начинается при более высокой температуре. При 973–1573 К ильменит может быть восстановлен монооксидом углерода только при очень высокой его концентрации в газовой фазе (92–95%). При восстановлении $FeO{\cdot}TiO_2$ в указанных условиях образуется газовая фаза, значительно более бедная по монооксиду углерода, что препятствует восстановлению ильменита.

При восстановлении ильменита твердым углеродом в результате протекания реакции Будуара содержание монооксида углерода в сорбционном слое превышает 92–95%, что способствует восстановлению $FeO{\cdot}TiO_2$.

Полный химический и минералогический состав шлаков, выплавляемых из титановых концентратов, и его влияние на важнейшие свойства шлаков установить весьма затруднительно, так как они представляют собой многокомпонентную систему с неустойчивым по содержанию низших оксидов титана составом и свойствами.

Синтетические шлаки на основе TiO_2 (70–95%) – FeO (0–20%) – SiO_2 (0–15%) – система № 1. Минералогическим анализом установлено присутствие в составе этих шлаков аносовита, ильменита и стекла, низшие оксиды титана отсутствуют. По мере увеличения содержания в них монооксида углерода и кремнезема плавкость и вязкость шлаков снижаются.

Синтетические шлаки на основе TiO_2 – Ti_2O_3 – FeO (при постоянном содержании, %: SiO_2 – 4, Al_2O_3 – 2 и MgO – 2) – система № 2. Минералогический состав: аносовит, тагировит и стекло, причем тагировит обнаруживается при содержании ~50% Ti_2O_3 и ⩽8% Fe.

Синтетические шлаки на основе TiO_2 – Ti_2O_3 – FeO (при постоянном содержании, %: SiO_2 – 4, Al_2O_3 – 2 и MgO – 6) – система № 3. Минералогический состав: аносовит двух разновидностей и стекло.

Синтетические шлаки на основе TiO_2 – Ti_2O_3 – CaO (при постоянном содержании, %: SiO_2 – 4, Al_2O_3 – 2 и CaO – 6) – система № 4. Минералогический состав: аносовит двух разновидностей, перовскит ($CaO{\cdot}TiO_2$) и стекло. При соотношении перовскита и аносовита ~1

шлаки устойчивы. Это соотношение оказывает большое влияние на плавкость и вязкость шлаков.

Наиболее широко в качестве восстановителя в промышленных условиях используют антрацит; нефтяной и пековый кокс, наиболее подходящие по составу, но с относительно невысокой электрической проводимостью и высокой стоимостью.

Подготовка шихты к плавке. При плавке необходимо, чтобы скорость восстановления оксидов железа опережала скорость образования низших оксидов титана. Для улучшения контакта восстановителя с восстанавливаемыми оксидами наряду с оптимальной крупностью измельчения и рациональной шихтовкой компонентов шихты важное значение имеют способы ее предварительной подготовки: брикетирование, окомкование и агломерация.

Брикетирование. Подготовку шихты осуществляют в смесителях периодического и непрерывного действия. Брикеты размерами 35×45×55 мм прессуют на высокопроизводительных прессах при давлении до 25–39 МПа. Выход годного – 92–95%. Плотность брикетов – 1,8–2,6 г/см^3.

Окомкование шихты. Окатыши получают в грануляторах барабанного или тарельчатого типа при добавлении во влажную шихту комкующих добавок – бентонита (~1%), извести или известкового молока. Тарельчатый гранулятор диаметром 3 м имеет производительность до 20–25 т/ч окатышей. Окатыши размером 5–25 мм обжигают на машинах ленточного типа при 1300 °С, содержание восстановленного железа в готовых окатышах – ⩾40%.

Агломерация шихты. Процесс осуществляется при 1100–1300 °С в восстановительных условиях при влажности шихты 6–7%. Увлажнение шихты играет важную роль в этом процессе.

Выплавку титановых шлаков осуществляют в электродуговых руднотермических печах, нашедших широкое применение в ферросплавной, никелевой, корундовой и других отраслях промышленности. Производительность печи – 3,5 т/ч порошковой шихты из маложелезистого и 1,92 т/ч – из высокожелезистого концентратов; 3,27 и 1,87 т/ч брикетированной шихты из соответствующих концентратов.

В отечественной практике для выплавки титановых шлаков применяют цилиндрические трехэлектродные руднотермические печи открытого и закрытого типов мощностью от 5 до 14 МВ·А. Расходуемые электроды, графитированные, диаметром 610 и 710 мм, плотность тока в электродах ⩽12 А/см^2.

Титановые шлаки в промышленном масштабе производят в Канаде, в меньшем – в Японии, а также в ЮАР (завод мощностью 400 тыс. т/год титановых шлаков с содержанием 85% TiO_2 на базе руд месторождения Ричардс-Бей), организовано их производство в Норвегии, Новой Зеландии, Индии.

На заводе в г. Сорель (Канада), фирмы *Quebec Iron and Titanium Corp.* плавке подвергают ильменитовые концентраты, получаемые из

руды месторождения Аллард-Лейк, с содержанием ~35% TiO_2. Для удаления серы их предварительно обжигают во вращающихся печах (три печи диаметром 3,5 м и длиной 61 м, производительность каждой 50 т/ч). Шихту подогревают отходящими реакционными газами электропечей. Затем обожженный концентрат смешивают с антрацитом. Подготовленную таким образом шихту направляют на плавку в трехфазные электродные печи прямоугольной формы мощностью от 24 до 75 МВ·А. Печь имеет шесть графитированных электродов диаметром 610 мм. Каждая пара электродов питается через однофазный трансформатор. Электрический к.п.д. печи ~92% при работе на напряжении 270 В.

Печь работает в закрытом режиме при непрерывном ходе процесса. Содержание углерода в шихте рассчитывается на восстановление до металла всего количества Fe_2O_3 и 80% FeO, что обеспечивает получение легкоплавкого жидкотекучего шлака, содержащего 10–12% FeO. Получаемый при этом шлак (70–72% TiO_2) используют, главным образом, для производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом. Небольшую часть шлака (74–76% TiO_2) направляют для производства титана.

Продукты плавки выпускают периодически через шлаковую летку и летку для металла. Шлак выливают на разливочную машину 4–6 раз в сутки, а металл в ковши – 2–3 раза в сутки. Шлак для производства пигментного диоксида титана (в скобках – для производства титана) содержит, %: TiO_2 – 70–72 (74–76); FeO – 12–15 (8–11); MgO – 4,5–5,5 (4,5–5,5); MnO – 0,2–0,3 (0,2–0,3); CaO – <1,2 (<1,2); SiO_2 – 3,5–5 (3,5–5); Al_2O_3 – 4–6 (4–6); Cr_2O_3 – <0,25 (<0,25); V_2O_5 – 0,5–0,6 (0,5–0,6); S – 0,03–0,1 (0,03–0,1); P_2O_5 – 0,025 (–); C – 0,03–0,1 (0,03–0,1); Ti_2O_3 – 10–15 (–); сумма примесей – 25–34 (22–30).

Получаемый при выплавке шлаков газ (85% CO, 10% H_2 и 3% CO_2) используют в качестве топлива.

Металлический полупродукт, содержащий 1–2%C и 0,12%S, разогревают в мощной индукционной цилиндрической печи, продувают в ковшах азотом в смеси с CaC_2 для удаления серы и легируют. Готовый «сорель-металл» используют в сталеплавильном производстве или для получения ковкого и зернистого чугуна.

Благодаря полному использованию продукта плавки и отходящих газов и применению мощных электропечей из относительно бедных по диоксиду титана концентратов получают титановые шлаки при издержках производства, равных стоимости ильменитового концентрата, израсходованного на выпуск 1 т шлака.

На заводе фирмы *Osaka Titanium Co. Ltd.* (Япония) производство титановых шлаков осуществляется в открытых трехфазных печах мощностью 1,5 МВ·А с использованием в качестве исходного сырья в основном богатых диоксидом титана австралийских концентратов (сумма оксидов титана и железа 94–96%), в качестве восстановителя применяют нефтяной кокс, содержание золы в котором в 2–3 раза ниже,

чем в антраците. При доводке проводят глубокое восстановление шлака до остаточного содержания оксида железа не выше 2–3%. При этом более полно восстанавливаются также примесные элементы: кремний, марганец и хром. Получаемый шлак содержит, %: TiO_2 – 83–88,6; FeO – 2,19; MgO – 1,5; MnO – 0,5; CaO – 0,03; SiO_2 – 1,0; Al_2O_3 – 0,5; V_2O_5 – 0,15; S – 0,2; P_2O_5 – 0,04; C – 0,2; Ti_2O_3 – 35,3; сумма примесей – 6,11. Такой шлак обладает повышенной тугоплавкостью и вязкостью, в конце плавки для выпуска его из печи в расплав через стальные трубки вдувают кислород в количестве ~10 $м^3$ на 1 т шлака. При этом часть низших оксидов титана вновь окисляется и расплав становится более легкоплавким и текучим. Полученные таким образом шлаки в смеси с рутиловым концентратом (в соотношении 1:1) используются для получения титана.

Металл, полученный при выплавке шлаков, содержит около 0,31%S и 0,18%P и используется для производства технической дроби. На заводе применяется оригинальный способ создания гарниссажа в печи. В графитированную футеровку печи вдавливают дробленые шлаковые коксованные брикеты, которые применяют в процессе производства тетрахлорида титана, затем в печь загружают шихту с повышенным содержанием углерода, которая, проплавляясь пропитывает перевосстановленным шлаком слой вдавленных в футеровку брикетов, образуя надежный гарниссаж.

Производство тетрахлорида титана

Процесс производства тетрахлорида титана состоит из пяти основных переделов: подготовки сырья, хлорирования, конденсации продуктов хлорирования, очистки тетрахлорида титана и переработки отходов.

Подготовка сырья. Титановые шлаки, полученные при руднотермической восстановительной плавке железотитановых концентратов, дробят в щековой и конусной дробилках, измельчают в шаровых мельницах до содержания в них фракций крупностью ⩾0,1 мм не более 10% и металлического железа <4%. После удаления магнитной сепарацией металлического железа измельченный шлак поступает на хлорирование (в солевых хлораторах или аппаратах кипящего слоя) или в отделение подготовки шихты (брикетирования, агломерации, окомкования) при использовании шахтных хлораторов с подвижным слоем.

Нефтяной кокс, как и шлак, дробят в щековой и молотковой дробилках, измельчают в шаровых мельницах до крупности ⩾0,2 мм, при этом содержание фракций ⩾0,15 мм не должно превышать 20%.

Сырые брикеты (влажность ⩽2%, содержание летучих фракций углеводородов 2–2,5%) прокаливают в ямных печах с разъемным сводом, реторных печах и печах непрерывного коксования (ПНК), в зарубежной практике (Япония, США) – туннельных печах.

Разработана и успешно внедрена аппаратура и технология высокотемпературного прокаливания брикетов в шахтных печах в токе нагретых до 1300–1470 К топочных газов, полученных сжиганием природного газа при недостатке воздуха.

В ямные и туннельные печи сырые брикеты загружают специальными контейнерами из жаропрочной стали. Процесс прокаливания ведут при 950–1000 К в течение 12–16 ч, в качестве топлива используют природный газ или мазут. Процесс окомкования в ПНК проходит при непосредственном контакте брикетов с продуктами неполного сгорания природного газа при 1300–1500 К. Продолжительность пребывания брикетов в зоне коксования ~2 ч, в зоне охлаждения ~3 ч. Прочность прокаленных брикетов 3,5–6 кН/брикет, содержание летучих ⩽0,2%. При прокаливании гранул достигается полное удаление летучих (⩽0,3%) и высокая прочность гранул.

Хлорирование шлаков осуществляется в различных аппаратах: со статическим или подвижным слоем шихты (шахтные электропечи, шахтные хлораторы); с жидкой ванной из расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов (солевой хлоратор); с псевдокипящим слоем шихты. При хлорировании в аппаратах с псевдокипящим слоем или с жидкой ванной операции брикетирования и прокаливания отсутствуют.

Шахтная электропечь состоит из двух зон – верхней и нижней. В верхнюю зону через свод загружают шихту; в нижнюю зону, оборудованную электродами, – угольную насадку и подают хлор. Шахтные электропечи незаменимы при использовании титансодержащего сырья с компонентами, хлориды которых низколетучи (перовскиты, титаномагнетиты и др.).

Для хлорирования титансодержащих шлаков с низким содержанием оксидов кальция и магния применяют хлораторы с подвижным слоем, отличающиеся отсутствием электрообогрева, сложной насадочной зоны и наличием в нижней части герметичного разгрузочного устройства для непрерывного удаления непрохлорированного остатка, что позволяет резко интенсифицировать процесс.

Уровень шихты в хлораторе – 1,2–3,5 м. Для хлорирования применяют брикеты или гранулы, в том числе с сохраняющейся формой, получаемые в результате введения в шихту двух- или трехкратного избыточного количества углеродного восстановителя и углеродсодержащего связующего по отношению к стехиометрически необходимому.

Для хлорирования высококальциевого сырья и материалов, содержащих повышенные количества щелочноземельных элементов, используют хлоратор, в котором хлорирование осуществляется в жидкой ванне из расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Основные преимущества хлоратора с жидкой ванной – возможность непрерывно выводить вместе с частью расплава непрохлорированный остаток, отсутствие необходимости в предварительном брикетировании материалов, возможность загружать порошкообразную шихту.

В нижней части хлоратора имеются фурмы и газораспределительное устройство для подачи хлора; в боковые стенки вмонтированы угольные или графитовые электроды, внутри которых проходят стальные водоохлаждаемые штанги. В верхней крышке хлоратора имеются отверстия для заливки расплава, загрузки шихты и патрубки для отвода парогазовой смеси, расплав сливают через летки. Хлораторы могут быть одно- и многокамерными.

В качестве жидкой ванны используют хлориды щелочноземельных и щелочных металлов. Процесс хлорирования ведут при 1000–1173 К. Температура процесса определяется физико-химическими свойствами расплава – летучестью хлоридов, вязкостью, плавкостью. Шихту, состоящую из измельченного титансодержащего материала и кокса, загружают в расплав, в некоторых конструкциях ее компоненты загружают шнековым питателем раздельно. Перед загрузкой в хлоратор шихту сушат в сушилках до полного удаления влаги и летучих.

При хлорировании в солевом хлораторе титансодержащий шлак и значительная часть кокса находятся в расплаве во взвешенном состоянии, причем более легкий углеродистый восстановитель (нефтяной или пековый кокс) концентрируется преимущественно в верхних слоях солевой ванны, а шлак распределяется относительно равномерно по всему объему расплава. Газообразный хлор или анодный газообразный хлор подают в расплав через фурмы снизу под давлением 50,7–53,3 кПа. Скорость хлора на выходе из фурм колеблется от 5 до 20 м/с. В зоне поступления хлора происходит интенсивное перемешивание расплава и газообразного хлора; дробление газового потока на мелкие пузырьки, насыщение расплава хлором, нагрев хлора и соответственно охлаждение самого расплава.

В результате хлорирования получают тетрахлорид титана, в который из шлака переходит 92% Ti; 71,4% Cl; 0,3% Al и 0,2% Fe, отработанный расплав хлоратора, плавкие и неплавкие возгоны, кислые стоки, отходящие газы, с которыми уносится 76,8% углерода, находившегося в хлорируемом шлаке.

Способы хлорирования в аппаратах с кипящим слоем (КС) разделяют на две группы: 1) хлорирование измельченной шихты, которое разделяется на варианты подготовкой и подачей шихты в реактор (раздельная или совместная подача диоксида титана и кокса), крупностью исходных компонентов, соотношением диоксида титана и кокса и т. п.; 2) хлорирование гранулированных шихт различными способами: с использованием гранул, имеющих стехиометрические соотношения диоксида титана и углерода, и гранул с сохраняющимся углеродистым скелетом. Последний способ позволяет увеличить объемную производительность процесса в 10–15 раз по сравнению с измельченной шихтой и использовать для хлорирования материалы, более бедные по содержанию диоксида титана, например ильменитовые концентраты и титансодержащие шлаки с более высоким содержанием оксидов магния и кальция.

Аппараты КС различаются по способу распределения хлора: с газораспределительными решетками (большинство) и без них, в которых требуемое распределение хлора достигается за счет придания конструкции нижней фурменной зоны реактора особой геометрической формы (усеченного конуса, параболоида вращения и т. п.).

Конденсация. В физико-химическом и термодинамическом отношениях парогазовая смесь, выходящая из хлораторов при 900–1700 К, представляет сложную многокомпонентную систему, состоящую из газообразных ($TiCl_4$, $VOCl_3$, VCl_4, $SiCl_4$, CCl_4, S_2Cl_2, C_6Cl_6, Si_2OCl_6, $Si_3O_2Cl_8$, $Si_4O_3Cl_{10}$, $SnCl_4$, $MoCl_5$, MoO_2Cl_2, CrO_2Cl_2, $AlCl_3FeCl_3$, $CrCl_4$, $FeCl_2$, $ZrCl_4$ и др.) и жидких (NaCl, KCl, $MnCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$) хлоридов; твердых продуктов (C, TiO_2, SiO_2, Al_2O_3, частички шлака и кокса) и газов (CO, CO_2, HCl, H_2, Cl_2 и т. д.), которые могут вступать между собой в сложные взаимодействия химического характера.

Процесс конденсации в зависимости от аппаратурного оформления разделяют на три типа: раздельная конденсация твердых и жидких хлоридов; совместная и комбинированная.

При раздельной конденсации парогазовую смесь охлаждают в первых по ходу аппаратах сначала до точки росы наиболее высококипящего жидкого хлорида, имеющего более высокую температуру конденсации, чем тетрахлорид титана. При этом все более высококипящие хлориды конденсируются. После этого парогазовая смесь с взвешенными в ней твердыми хлоридами поступает в аппараты для разделения твердых и парообразных хлоридов (циклоны, пылевые камеры и рукавные фильтры или солевые аппараты), затем в конденсаторы жидких хлоридов. Разработаны варианты с рециркуляцией отходящих газов, с впрыскиванием в сухие конденсаторы холодного тетрахлорида титана и др.

При совместной конденсации твердых и жидких хлоридов парогазовая смесь из хлората поступает непосредственно в конденсаторы смешения – оросительные конденсаторы, где орошается охлажденным жидким тетрахлоридом титана. В качестве конденсаторов смешения применяют также барометрические конденсаторы, полые и насадочные скрубберы, в верхней части которых вмонтировано устройство (форсунки, тарелки, турбины и др.). Из оросительных конденсаторов парогазовая смесь поступает в хвостовые конденсаторы для окончательного доулавливания тетрахлорида титана, а образованная твердыми хлоридами пульпа $TiCl_4$ направляется в хлоратор или сухие конденсаторы. При таком способе конденсации все тепло, выделенное парогазовой смесью при ее охлаждении и конденсации, отводится только тетрахлоридом титана.

Существует несколько вариантов схем совместной конденсации: с замкнутым циклом орошения; с открытым циклом орошения чистым тетрахлоридом титана; комбинированная.

Комбинированная схема конденсации получила наибольшее распространение. Особенность этой схемы – вывод большинства высококи-

пящих хлоридов из парогазовой смесь в сухом виде. При поддержании заданного температурного режима в отдельных аппаратах конденсационной системы можно получить хлориды определенного состава. В комбинированной схеме между хлоратором и оросительным конденсатором установлены сухие конденсаторы (пылевые камеры), число которых различается в зависимости от условий и свойств конденсируемых продуктов.

В сухих конденсаторах, кроме улавливания твердых хлоридов, отводится значительное количество тепла (до 75%), что существенно облегчает работу последующего узла оросительного конденсатора.

Для отделения частиц твердых хлоридов от тетрахлорида титана используют герметичные сгустители, фильтры и различные выпарные аппараты.

Парогазовая смесь после аппаратов конденсационной системы содержит, кроме хлора, оксида и диоксида углерода, также пары $TiCl_4$, $SiCl_4$, HCl, SOCl, COCl, COS, CCl_4 и другие вредные составляющие. По санитарным нормам такие газы выбрасывать в атмосферу запрещено, поэтому их обязательно очищают в скрубберах, орошаемых водой, известковыми или щелочными растворами.

Очистка технического тетрахлорида титана. Тетрахлорид титана при нормальных условиях представляет собой бесцветную сильно дымящуюся жидкость, которая замерзает при температуре –250 К, в кристаллическом состоянии он имеет молекулярную решетку, в жидком состояни не проводит электрический ток.

Свойства тетрахлорида титана

Температура плавления, К	250
Температура кипения, К	409,4
Плотность, кг/м^3, при температуре, К:	
0,15	2200
255,2	1791,67
273	1760,89
287,82	1736,60
409,16	1522,00

Тетрахлорид титана химически активен, взаимодействует со всеми металлами, при этом в зависимости от условий происходит его восстановление до хлоридов низших валентностей или до элементарного титана, а также с водородом, фосфором, мышьяком, сурьмой, серой, в результате чего он восстанавливается до трихлорида титана. При взаимодействии с кислородом образуется диоксид титана. Фтор замещает хлор в молекуле тетрахлорида титана.

Тетрахлорид титана, получаемый в промышленности хлорированием титансодержащих материалов в присутствии углеродсодержащего восстановителя, содержит значительное количество растворенных и взвешенных примесей, которые условно можно разделить на три ос-

новные группы: газы (HCl, CO_2, $COCl_2$, $NOCl$, N_2, O_2, Cl_2, COS и др.), сконденсированные хлориды (CCl_4, $CHCl_3$, $Cr_2O_2Cl_2$, $VOCl_3$, $SiCl_4$, Si_2OCl_6, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 и др.), твердые хлориды и оксихлориды ($FeCl_3$, $FeCl_2$, $TiOCl_2$, $MgCl_2$, C_6H_6, $POCl_3$, $AlCl_3$ и др.).

Газы и твердые хлориды, как правило, плохо растворимы в тетрахлориде титана и удаляются из него при дистилляции и ректификации. Жидкости, растворимые в нем, смешиваются с тетрахлоридом титана в неограниченных количествах.

От твердых взвесей тетрахлорида титана очищают отстаиванием и фильтрацией в герметичных отстойниках или в фильтрах различной конструкции.

В качестве фильтрующей основы используют керамические, металлокерамические пористые патроны и пластины, стеклоткани, асбестовую набивку, кислотолстойкие ткани из искусственного волокна и др.

В настоящее время в промышленности применяют двухступенчатую схему очистки, сочетающую химическую очистку от окситрихлорида ванадия с последующей ректификационной очисткой в дистилляционных и ректификационных колоннах.

Химическая очистка тетрахлорида титана от окситрихлорида ванадия осуществляется в основном медным порошком, сероводородом, низшими хлоридами титана, пульпой низших хлоридов, реже – гетерогенным восстановлением металлами, сплавами металлов, амальгамами, а также при помощи органических веществ.

Ректификация – эффективный и один из наиболее распространенных методов разделения и очистки веществ с заметно различающимся давлением паров при температуре процесса, осуществляется в ректификационных колоннах, состоящих из куба-испарителя, колонны с внутренними распределительными устройствами и конденсатора-дефлегматора. Образующиеся в кубе-испарителе пары проходят через колонну снизу вверх, контактируют со стекающей сверху жидкостью. Из колонны пар поступает в конденсатор, откуда часть образовавшегося конденсата, называемого флегмой, возвращается в верхнюю часть колонны: остаток, представляющий конечный продукт – дистиллят, выводится из процесса.

Флегма стекает вниз, контактирует с паром и вновь испаряется. Внутреннее распределительное устройство, предназначенное для улучшения контакта жидкости и пара, представляет тарелки различных конструкций (колпачковые, ситчатые, решетчатые) или насадки (кольца Рашига, седла Берля и др.).

В титановой промышленности применяются три вида колонн – с провальными и ситчатыми тарелками и насадочные. Ректификационные колонны для очистки тетрахлорида титана отличаются от обычных большей герметизацией.

Дистилляционные кубы (2–5 на 1 колонну) обогреваются с использованием электронагрева, высококипящих жидких теплоносителей и газового обогрева.

Таблица 4.2

Химический состав стандартного и высокочистого тетрахлорида титана фирмы *Toho Titanium Co. Ltd.*, (Япония), 10^{-4}%

$TiCl_4$	Fe	Ni	Cr	Al	Sn	Si	COS	$COCl_2$	$TiOCl_2$
Стандартный	<1	<1	<1	<1	15	20	Сл.	Сл.	Сл.
Высокочистый	<0,05	<0,01	<0,01	<0,02	<0,2	<1	Сл.	Сл.	Сл.

На практике применяют ряд последовательно установленных колонн: дистилляционная – ректификационная – дистилляционная. В первой дистилляционной колонне тетрахлорид титана отделяется от твердых взвесей, в ректификационной – от низкокипящих примесей и во второй дистилляционной колонне – от высококипящих примесей.

Наиболее эффективно применение для первой дистилляции насадочных колонн с нерегулярной насадкой, для ректификации и второй дистилляции – ситчатых колонн с организованным переливом. При этом обеспечивается высокая степень очистки, содержание примесей не превышает 10^{-4}%. Например, на заводе фирмы *Toho Titanium Co. Ltd.* (Япония) получают сверхчистый тетрахлорид титана (табл. 4.2).

Металлотермическое производство титана

Тетрахлорид титана сохраняет прочность до высоких температур, что практически исключает возможность получения титана термическим разложением его хлоридов.

Восстановление тетрахлорида титана магнием применяется на двух заводах США (компаний *Titanium Metals Corporation* и *Oregon Metallurgical Corp.*), двух заводах Японии (компании *Osaka Titanium Company Ltd.* и *Toho Titanium Company Ltd.*) и России (г. Березники), натрием – в США (*Reactive Metals Inc.*), Великобритании (*IMI Titanium Ltd.*).

Очищенный тетрахлорид титана вводят в заполненный аргоном герметичный реактор, куда предварительно (при магниетермическом производстве) или одновременно с тетрахлоридом (при натриетермическом производстве) подают очищенный металл-восстановитель. Технологический процесс регулируют изменением скорости введения тетрахлорида титана, что обусловлено практической возможностью отвода тепла экзотермических реакций и требованиями получения продукции регламентированного состава. Верхний предел температуры процесса ограничивается стойкостью стальной аппаратуры, поскольку при 950–1000 °С контакт титана со сталью может привести к образованию жидкой фазы. Нижний предел температуры определяется точкой плавления получающихся в результате восстановления хлоридов.

Образующийся титан представляет губчатую массу, поры которой заполнены хлоридом металла-восстановителя и неиспользованным

восстановителем при магниетермическом производстве. Такой полупродукт получил название «реакционной массы».

Губчатый титан, не содержащий восстановителя, очищают выщелачиванием хлоридов в слабых растворах минеральных кислот (натриетермическое производство, магниетермическая комбинированная схема, предусматривающая предварительное отделение восстановителя отгонкой). Для этого реакционную массу извлекают из реактора высверливанием или выпрессовыванием. В последнем случае ее необходимо перед выщелачиванием измельчать. Очищенный от хлористых солей титан высушивают. После сортировки по крупности он представляет товарную продукцию.

Для очистки титана (преимущественно при магниетермическом производстве) применяется и процесс вакуумной сепарации, осуществляемый при низком остаточном давлении в реакторе при 900–1000 °С. Возогнанные и сконденсированные легколетучие компоненты реакционной массы (конденсат) направляют в оборот для использования в процессе восстановления; титан, сформированный в виде губчатого блока, выпрессовывается из реактора. Поскольку качество губчатого блока титана неодинаково в разных его частях, производится дифференцированная разделка и сортировка, для чего от блока отделяют обогащенные примесями периферийные части (гарниссаж, низы). После этого губчатый титан дробят до крупности <70 мм и сортируют. Полученный материал является товарным продуктом.

Магниетермическое восстановление металлического титана основано на реакции:

$$TiCl_{4\ (ж.\ пар)} + 2Mg_{\ (ж.\ пар)} = Ti_{\ (тв)} + 2MgCl_{2\ (ж.\ пар)}.$$

Установка состоит из электрической шахтной печи, аппарата восстановления, коммуникаций подвода тетрахлорида титана, аргона, воды, устройств для контроля и регулирования процесса. Печь, футерованная огнеупорным и теплоизоляционным кирпичом, используется для нагрева аппарата восстановления. На внутренней поверхности футеровки подвешены нихромовые нагреватели, которые распределяются по двум-четырем зонам. В печи имеется система охлаждения для подачи холодного и отвода горячего воздуха, в нижней части ее – отверстие для прохождения сливного устройства.

Основной элемент аппарата восстановления – реторта представляет цилиндр, как правило, из коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т толщиной 15–25 мм со сферическим днищем и водоохлажденным фланцем. К днищу реторты приварен патрубок с фланцем для присоединения сливного устройства. Крышка аппарата служит для его герметизации. На ней размещены узлы подачи в аппарат исходных веществ и инертного газа. Через каждые 150–300 кг поданного тетрахлорида титана из аппарата сливают соответствующее количество образовавшегося хлорида магния.

Губчатый титан (реакционная масса) содержит, %: Ti – 60, Mg – 20–30, $MgCl_2$ – 10–20. Содержание металлического магния максимально в нижней части блока, поскольку эта часть магния оказывается как бы заблокированной от взаимодействия с тетрахлоридом титана. Содержание хлорида магния максимально в верхней части блока.

Губчатый титан – это спеченные дендритовидные частицы совершенного и несовершенного вида и их обломки, размер отдельных веточек в частицах 5–50 мкм. В макроструктуре титана выявляется большое количество дефектов, одиночных дислокаций и их скоплений, а также большое количество закрытых пор сферического типа, общий объем которых составляет 5–10% от объема губки. При степени использования магния 55–60% в губчатом титане обнаруживаются поры и пустоты размером 100–500 мкм и более мелкие – размером 1–20 мкм; пор промежуточных размеров мало. Поверхность крупных пор покрыта слоем магния переменного сечения, остальное пространство поры обычно заполнено хлоридом магния.

Натриетермическое восстановление тетрахлорида титана протекает по реакции:

$$TiCl_4 + 4Na = Ti + 4NaCl.$$

Хлорид натрия – более прочное химическое соединение, чем хлорид магния. Процесс характеризуется высокой растворимостью низших хлоридов титана в хлориде натрия, возможностью образования на промежуточных стадиях термически устойчивых расплавленных солевых смесей.

Различают два типа натриетермического процесса: 1) одностадийный, при котором исходные вещества вводят в реактор в стехиометрическом количестве в расчете на получение металлического титана в соответствии с реакцией; 2) двухстадийный, при котором вначале получают титансодержащий хлоридный расплав при увеличении соотношения титана и натрия по сравнению со стехиометрическим, после чего восстанавливают титан в расплаве низших хлоридов дополнительно вводимым натрием; хлорид натрия в ходе восстановления не удаляется.

Аппарат для восстановления аналогичен применяемому для магниетермического производства титана. Отличительная особенность его конструкции – наличие на крышке устройства для непрерывного введения расплавленного натрия при 120–150 °С. В результате основное количество натрия достигает поверхности конденсированных фаз и вступает во взаимодействие с тетрахлоридом титана по мере нагрева в конденсированных фазах, а не в парогазовом пространстве реактора.

На заводе в г. Аштабьюла (США) фирма *Electrometallurgical* использует реакторы диаметром 1500 мм и высотой 4300 мм с толщиной стенки 25,4 мм. Внутренняя поверхность реактора облицована малоуглеродистой сталью. Устанавливают их в шахтные электрические печи сопротивления диаметром 2400 и высотой 6100 мм. Натрий и тетрахлорид титана подают в предварительно разогретый и заполнен-

ный аргоном реактор одновременно в течение 5–7 ч. В реакторе таких размеров может быть получено ~1 т титана. После окончания подачи исходных веществ реактор нагревают в течение 4–6 ч для усреднения полученных продуктов и полного использования сырья. Затем реактор охлаждают в печи в течение 2–4 ч, после чего переносят на площадку, где обдувают холодным воздухом.

Для натриетермического процесса, реакционная масса которого в последующем подвергается гидрометаллургической переработке, важно обеспечение строго стехиометрического соотношения исходных веществ. Присутствие в реакционной массе металлического натрия или низших хлоридов титана отрицательно влияет на качество получаемой продукции.

Процесс обеспечивает получение крупных кристаллов высокой степени чистоты. Средняя твердость полученного двухстадийным методом титана составляет НВ 65.

Другим направлением использования двухстадийного варианта натриетермического процесса является получение титановых порошков регламентированной крупности.

Очистка губчатого титана от хлористых солей и неиспользованного восстановителя. Реакционная масса, получаемая при металлотермическом восстановлении тетрахлорида титана, помимо губчатого титана может содержать хлорид металла-восстановителя, неиспользованный восстановитель, низшие хлориды титана, хлориды металлов, которые в небольших количествах могут быть внесены с исходными веществами или получены при металлотермическом процессе, например, хлориды железа и никеля.

Для очистки реакционной массы в промышленности используют вакуумно-термический и гидрометаллургический методы.

Вакуумно-термическая очистка губчатого титана основана на различии в летучести магния и хлорида магния, с одной стороны, и металлического титана, с другой. Металлический титан при 900–1000 °С имеет настолько низкую летучесть, что его потери в результате возгонки в процессе очистки незначительны. Магний относится к числу легколетучих мателлов.

Процесс вакуумной сепарации магниетермической реакционной массы, получивший наибольшее распространение в мировой практике, обеспечивает выпуск высококачественного губчатого титана. Способность титана и железа образовывать легкоплавкую эвтектику ограничивает верхний предел температуры ведения процесса на уровне 1273–1293 К. Для ускорения процесса очистки титана используется вакуумная сепарация, основное требование к аппарату – герметичность, к процессу сепарации – непрерывность подвода тепла с высокой точностью регулирования температуры. Скорости прогрева блока реакционной массы и конденсации возгонов в начальный период – главные факторы, определяющие скорость процесса вакуумной сепарации.

Основные направления совершенствования аппаратуры для вакуумной сепарации реакционной массы – увеличение единичной производительности, упрощение конструкции основных узлов, повышение надежности оборудования и качества получаемой титановой губки.

Основные пути их реализации – использование реторты-реактора в качестве оборотной реторты-конденсатора, создание конструкции полусовмещенного аппарата, использование для охлаждения оборотной реторты-конденсатора орошения или сочетание его с холодильником в виде набора секций водоохлаждаемых кессонов.

Большое внимание уделяется конструкции и размещению теплового экрана для разделения пространства между реакционной массой и конденсатором и узла охлаждения конденсатора (непосредственное орошение поверхности реторты-конденсатора и применение утеплителя для поддержания высокой температуры в зоне расположения экрана).

В отечественной практике наибольшее распространение получила аппаратурно-технологическая схема полусовмещенного процесса, в которой перевод аппарата восстановления на процесс вакуумной сепарации осуществляется без глубокого его охлаждения. Аппарат устанавливают в печи сепарации, присоединяет к вакуум-блоку и к линии подачи охлаждающей воды, затем включают вакуум-блок, открывают вентиль вакуум-провода и начинают откачку. Одновременно откачивают воздух из печи сепарации до остаточного давления 9–13 кПа для предотвращения смятия реторты при высокой температуре, включают обогрев реторты с реакционной массой и подачу воды через узел охлаждения оборотной реторты-конденсатора.

Процесс вакуумной сепарации состоит из трех периодов: 1) разогрева реакционной массы, характеризующегося равномерным повышением температуры стенки реторты до 1173–1223 К и повышением давления в аппарате до 133–1330 Па; 2) бурной возгонки магния и хлорида магния при дальнейшем повышении температуры стенки реторты до 1273–1293 К и снижении давления в аппарате до 13,3–66,5 Па, что сопровождается резким повышением температуры стенки реторты-конденсатора до 673–773 К; 3) высокотемпературной выдержки, осуществляемой при постоянной температуре стенки реторты 1273–1293 К при постепенном снижении давления до 0,133–1,064 Па и снижении температуры стенки оборотной реторты-конденсатора до 373–473 К.

По окончании процесса сепарации прекращают подачу воды на охлаждение оборотной реторты-конденсатора, отключают электрообогрев печи, аппарат заполняют аргоном до давления 0,02–0,025 МПа и одновременно заполняют печь воздухом. Аппарат охлаждают сначала в печи до 1073 К, а затем в холодильнике – до 318–333 К, после чего демонтируют на специальном стенде.

В процессе вакуумной сепарации титановой губки автоматически регулируется температурный режим, контролируется вакуум в реторте и контрвакуум в печи.

Гидрометаллургическую переработку натриетермической реакционной массы целесообразно осуществлять выщелачиванием в слабых растворах соляной кислоты в гуммированных аппаратах, в каждый из которых загружают до 2 т материала за цикл. Загрузку ведут рассредоточенно во избежание возможных осложнений при взаимодействии с водными растворами натрия. Продолжительность процесса выщелачивания – 30 мин. Выщелоченный металл подвергают центрифугированию и сушке в горизонтальных вакуум-сушильных печах при остаточном давлении 6650 Па. Сушка производится в течение 2 ч, после чего титан охлаждают в сушилке, которую перед выгрузкой заполняют аргоном или азотом.

Этот метод связан с трудностями, которые вызываются большим тепловым эффектом растворения хлорида магния. Кроме того, содержащийся в реакционной массе в большом количестве металлический магний, степень использования которого обычно не превышает 60–65%, выводит из раствора кислоту, что приводит к гидролизу хлорида магния. Однако этот метод не обеспечивает необходимого удаления магния даже при использовании предварительной вакуумной сепарации.

Очистка губчатого титана методом уноса летучих веществ током инертного газа. В промышленном масштабе процесс парогазовой сепарации реализован на титановом заводе фирмы Oremet (США). Магниетермическую реакционную массу получают в горизонтальных реакторах диаметром 1,5 м и длиной 3,6 м, производительностью 5,4 т титана за один цикл. До начала восстановления реактор разогревают при помощи установленных в два ряда газовых горелок. После начала восстановления через верхний ряд газовых горелок подают охлаждающий воздух. Интенсивный отвод тепла обеспечивается также наличием в реакторе большого объема газового пространства. Общая степень использования магния ~70%. Хлорид магния удаляют периодически порциями примерно по 1360 кг при условии поддержания определенного интервала уровня расплава.

После окончания восстановления и выдержки в реактор подают нагретый гелий, который уносит пары магния и хлорида магния в первый (горячий) конденсатор диаметром 2,1 м и высотой 2,4 м, охлаждаемый водой. Затем парогазовая смесь поступает в вертикальный трубчатый конденсатор диаметром 1,5 м и высотой 9 м, также водоохлаждаемый. Выходящую из второго конденсатора парогазовую смесь разбавляют для охлаждения гелием и подают на трехступенчатую фильтрацию. Часть оборотного гелия под давлением 0,03–0,05 МПа поступает в реактор.

В первом конденсаторе в результате контакта со стенками конденсатора и теплообмена с поступающими из второго конденсатора каплями магния и хлорида магния в жидкую фазу переходит около 50% магния и хлорида магния. Остальное количество летучих улавливается на первой стадии фильтрации. Для предотвращения налипания магния и хлорида магния на стенках конденсатора увеличена из высота, внедрена закалка парогазовой смеси; система механического встряхи-

вания фильтров заменена на пульсирующую продувку гелием в обратном направлении. Для отделения тонких частиц применяют рукавные фильтры из тефлона, покрытые войлоком. Очень рыхлую пыль, состоящую из сферических полых частиц диаметром ~3 мкм, собирают в приемник, откуда выгружают в первый конденсатор, который после окончания цикла сепарации обогревают для расплавления находящегося в нем материала. Жидкий магний загружают в реактор, хлорид магния – в термостат цеха электролиза.

В бывшем СССР, а позже в России, с момента создания промышленного производства титана средняя твердость титановой губки снижена примерно в два раза и доведена до уровня НВ 90.

Дальнейшее повышение качества титана технически возможно, поскольку металл высокой чистоты имеет твердость порядка НВ 50, сопоставимую с твердостью таких чистых металлов, как железо, никель, хром, ниобий и др.

Переработка губчатого титана в товарную продукцию (разделка блоков губчатого титана и комплектация товарных партий). После завершения процесса вакуум-термической очистки блоки титановой губки извлекают из аппарата и направляют на разделку и дробление для получения товарной продукции, так как для последующей переработки губки на слитки крупность кусков не должна превышать 70 мм. Блоки губчатого титана неоднородны по структуре и химическому составу: плотность металла колеблется в пределах 1–4 г/м^3, содержание примесей в различных частях его отличается на порядок и более. Размеры блоков и их масса зависят от размеров аппаратов восстановления.

После подрезания и отделения гарниссажа блоки губчатого титана извлекают из реторт выдавливанием через отверстие в днище реторты.

Очистка блока от поверхностынх загрязнений выполняется вручную при помощи отбойных молотков, донная часть их обрабатывается резанием и отслаиванием.

Очищенный от поверхностных загрязнений блок губчатого титана направляется на крупное дробление, которое осуществляется в несколько стадий на прессах различных конструкций и усилий, в том числе на прессах двухколонной конструкции с нижним расположением гидроцилиндров и подвижным столом. Расположение гидросистемы под столом предотвращает загрязнение губки маслом.

Последующие стадии измельчения, губчатого титана осуществляются в клиновых и дисковых дробилках, снабженных съемными ножами из мартенситной стали.

Используемое в промышленности оборудование, кроме щековых дробилок, обеспечивает переработку блоков губчатого титана, исключающую окисление его кусков до цветов побежалости. Щековые дробилки могут использоваться при дроблении губчатого титана с пористостью 70%, например, гарниссажной части блока. Гарантированное отсутствие окисления кусков губчатого титана обеспечивается выбором соответствующих скоростных режимов и применением массивно-

го инструмента, обеспечивающего эффективный отвод выделяющегося при дроблении тепла.

Раздробленный материал подвергается рассеву с использованием стандартного оборудования, например, барабанных грохотов. Полученную при рассеве фракцию ⩾70 мм подвергают повторному дроблению; фракция (⩽70)–(⩾12) мм – товарный продукт; фракцию ⩽12 мм направляют на вибрационные грохота. Губчатый титан мелких фракций направляется на комплектование партий марки ТГ-Тв.

Товарные партии губчатого титана должны быть однородны по химическому и фракционному составу. Поскольку примеси по блоку губчатого титана распределены неравномерно, комплектацию товарных партий проводят из однотипных категорий блока, в которых примерно одинаковое содержание примесей. Обычно комплектуют раздельные товарные партии из кричной и гарниссажной частей блока. Из кричной части блока комплектуют товарные партии крупностью от <70 до >12 и от <12 до >2 мм, из гарниссажной – крупностью от <70 до >12 и от <12 до >5 мм.

Для повышения однородности используют различного рода смесители, среди которых наибольшее распространение получили барабанные смесители, работающие по принципу бетономешалок периодического действия.

После усреднения и отбора пробы партию губчатого титана упаковывают в специальную тару. При этом губчатый титан, предназначенный для длительного хранения, затаривают в стальные герметичные бочки, а для оперативного потребления – в контейнеры из алюминиевых сплавов. Затаривание осуществляется при помощи специальных конусных распределителей, каждый из которых обеспечивает одновременную загрузку 10 контейнеров или 20 бочек.

На всех операциях, связанных с извлечением блоков, дроблением и затариванием, используется осушенный сжатый воздух или аргон с содержанием влаги не более 0,12 г/м^3. Тщательно контролируется состояние тары и полиэтиленовых мешков. Тару перед заполнением осушенным аргоном вакуумируют до остаточного давления не выше 565 Па. При соблюдении этих условий сохранность качества губчатого титана гарантируется в течение 7 лет.

Пирометаллургическое рафинирование титана и его сплавов. Существует несколько методов рафинирования, позволяющих очистить титан от основных примесей. При этом расплавленный титан обрабатывают цинком, кадмием или свинцом, которые растворяют титан. Жидкий сплав отделяют от примесей фильтрацией через слой глинозема. Для отделения титана сплав подвергают дистилляции.

На использовании геттерных свойств металлического титана в расплавленных средах основаны металлотермические методы рафинирования. При этом титан можно извлечь из отходов в виде низших хлоридов, которые способны образовывать с хлоридами щелочных

металлов легкоплавкие системы, что обеспечивает выполнение последующих технологических операций.

Восстановление тетрахлорида титана металлическим титаном осуществляется в герметичном реакторе с инертной атмосферой над расплавом. Содержащиеся в титановом скрапе примеси (железо, никель, углерод и др.), в основном, концентрируются в непрохлорированном остатке, после отделения от которого титансодержащий расплав может быть использован для получения металлического титана.

Эффективность металлотермического метода рафинирования определяется полнотой осуществления операций избирательного извлечения титана из отходов в низшие хлориды; отделения низших хлоридов от непрохлорированного остатка, концентрирующего примеси; извлечения титана из расплава металлотермическим восстановлением.

При металлотермическом рафинировании титана используются хлоратор для получения из титановых отходов расплава, насыщенного низшими хлоридами титана; миксер-дозатор для сбора расплава и регламентированной подачи его на восстановление; реактор для магниетермического восстановления низших хлоридов титана из расплава, а также аппараты для вакуумной сепарции реакционной массы.

Технология получения титансодержащего расплава в значительной мере определяется солевой средой. При использовании твердой соли (NaCl или отработанного электролита карналлитовой схемы магниевого производства) в хлоратор загружают определенное количество твердой шихты, которую разогревают до 600–650 °С. После этого начинают процесс получения титансодержащего расплава при непрерывной подаче тетрахлорида титана. В хлоратор периодически добавляют новые парции, процесс продолжается непрерывно в течение нескольких часов. После завершения хлорирования проводится выдержка для разогрева продуктов хлорирования до 700–750 °С и максимального извлечения расплава из реакционного аппарата.

Отфильтрованный расплав переливают в миксер-дозатор, а на оставшийся от предыдущего цикла непрохлорированный материал подгружают новую порцию свежей шихты, и процесс получения расплава возобновляется.

Рациональная концентрация титана в хлоридном расплаве – 20–25%. При более высоких значениях происходит интенсивная возгонка тетрахлорида титана из расплава. Доля двухвалентного титана в расплаве по отношению к общему содержанию двух- и трехвалентного растворенного титана составляет 80–85%; содержание металлического титана, диспергированного в расплаве, обычно не превышает 0,1–0,2%.

Перелитый в миксер-дозатор расплав при необходимости нагревают до 750 °С, после чего подают на восстановление. Предварительно в реактор заливают жидкий магний из расчета потребности на весь цикл восстановительного процесса и нагревают до 800–820 °С. Температуру стенок реактора при восстановлении необходимо поддерживать на

уровне 830–890 °С для обеспечения удовлетворительного отделения магния от образующейся при восстановлении соли.

Последующие операции по переработке реакционной массы на металлический титан аналогичны существующей технологии магниетермического восстановления. Получаемый после вакуумной сепарации блок рафинированного металла по внешнему виду и по физическим характеристикам пористого материала аналогичен продукту, получаемому магниетермическим восстановлением тетрахлорида титана.

Качество рафинированного металла, полученного при переработке нелегированных отходов, соответствует качеству титана, полученного магнитермическим восстановлением.

Стабильный технологический режим получения титансодержащего расплава обеспечивается при использовании расплавленной солевой среды в хлораторе с механическим перемешиванием.

При переработке отходов сплава проводится тщательная очистка расплава, поэтому при необходимости получения в последующем высококачественного рафинированного металла общее извлечение титана из отходов сплавов, содержащих 10% легирующих элементов и примесей, обычно не превышает 70–75%. При этом гарантируется получение рафинированного металла высокого качества при довольно стабильном содержании в нем примесей легирующих элементов, даже при использовании в качестве сырья отходов различных титановых сплавов.

Электролитическое получение и рафинирование титана. Титан получают электролизом расплавленных сред, главным образом галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В большинстве случаев используют чисто хлоридные расплавы на основе систем KNaMg/Cl с добавлением хлоридов титана, а многокомпонентные системы – для снижения температуры их плавления. Обычно рабочая температура процесса электролиза не превышает температур плавления электролита более чем на 50–100 °С. Наиболее распространенными солевыми системами являются NaCl-KCl (эквимолярная система) и NaCl-KCl-$MgCl_2$ (отработанный электролит магниевого производства), позволяющие проводить электролиз при минимальных температурах 700–750 и 680–700 °С соответственно. Для подготовки электролита в качестве источника титана используют хлориды титана или фтортитанаты щелочных металлов.

Электролиз соединений титана с нерастворимым анодом. Наибольшее развитие работы по электролитическому производству титана из тетрахлорида титана получили в США [фирмы *New Jersy Zinc Co.* и *Timet (Titanium Metals Corp.)*] с использованием двухступенчатого процесса: электролитического насыщения электролита ионами титана низших валентностей за счет восстановления тетрахлорида титана в католите и последующее осаждение титана при периферийной по отношению к аноду части катода с разделением анолита и католита диафрагмой, проницаемой для ионов хлора. Основа электролита – смесь

хлоридов калия, натрия и лития. На катоде выделяется до 95% титана, введенного в электролит, при выходе по току 90% (в расчете на четырехвалентный титан). Катодный металл крупностью <0,074 мм (содержание кислорода 0,5–2%) направляют обратно в электролизер. Более крупный металл имеет довольно низкую твердость (1150–1250 МПа) и содержит примеси, %: O – 0,06; H – 0,003; N – 0,01; Fe – 0,0005; Cl – 0,03. Насыпная плотность порошкообразного титана составляет 1,9 г/см^3.

Многочисленные работы по электролитическому разложению оксидов титана (TiO_2, $TiOTi_2O_3$) показали, что получение чистого титана затруднено. Это связано с низкой растворимостью оксидов титана (⩽0,5%) в хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов. Добавка к электролиту фтортитаната калия значительно повышает растворимость оксидов титана, однако возможно наличие в этих условиях оксифтортитанатных анионов типа $TiOF_4^{2-}$, которые могут восстанавливаться до низших оксидов и загрязнять катодный металл. При электролизе технического диоксида титана (98,5% TiO_2) в хлоридном растворе на основе хлорида кальция (80% $CaCl_2$ и 10% NaCl) получаемые катодные осадки рыхлые и легко сползают с катода. Это объясняется тем, что на катоде первоначально выделяется кальций, взаимодействующий с диоксидом титана с образованием металлического титана и оксида кальция, поэтому катодный металл имеет повышенное содержание кислорода (0,3–0,7%) и нуждается в дополнительном рафинировании.

В настоящее время процесс электролиза оксидных соединений титана рассматривается как метод подготовки титансодержащего сырья к электролитическому рафинированию.

Электролитическое получение титана с растворимым анодом из отходов титана и его электропроводных соединений. При рафинировании титана применяют электролиты на основе хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащие от 0,5 до 6% Ti в виде его низших хлоридов. Рафинированию подвергают некондиционные отходы титана и его сплавов, не подлежащие использованию при подготовке шихты для выплавки слитков или фасонного литья, а также полупродукты, полученные при электролизе с нерастворимым анодом. К некондиционным отходам сплавов титана, составляющим 25–50% от общего количества отходов, относятся те, которые содержат большое количество газовых примесей, окислены по всему сечению, обезличены по содержанию легирующих элементов. Кусковые отходы, лом, обрезь сплавов титана перед рафинирование должны быть измельчены до крупности 3–20 мм, необходимой для нормального хода процесса и максимальной степени измельчения титана.

Электролитическое рафинирование позволяет получить: из губчатого титана марки ТГ-Тв – титан высокой чистоты, приближающийся к иодидному титану, но более дешевый; из некондиционных отходов титана – высококачественный металл, из сплавов – титан, очищенный от вредных примесей (кислорода, азота, углерода, железа, крем-

ния и др.), но сохранивший в своем составе полезные легирующие металлы; товарный металл из чернового титана – продукта прямого восстановления оксидов титана из концентратов или электролиза соединений титана ($TiCl_4$, TiO_2, и др.); титановые порошки заданного гранулометрического состава для переработки их методами порошковой металлургии или использовании в специальных целях.

Процесс электролитического рафинирования титана в расплавленных солях заключается в анодном растворении чернового металла, загрязненного примесями, и катодном выделении чистого металла. Технология рафинирования отходов губчатого титана и сплавов в расплаве NaCl-KCl характеризуется следующими основными параметрами: температура – 700–850 °С; анодная плотность тока – 0,1–0,5 А/см^2; катодная плотность тока – 0,2–1,0 А/см^2; использование анодного материала – 80–90%; катодный выход по току – 0,40–0,55 г/(А·ч); концентрация низших хлоридов титана (в пересчете на металлический титан) – 1–5%. Практически во всех работах по реализации процесса электролитического рафинирования технологические режимы выдерживались в указанных интервалах или близких к ним. Качество крупнокристаллического катодного металла после его переплавки (твердость 800–900 МПа) соответствует литому металлу, полученному из магниетермического губчатого титана высших сортов, и приближается к качеству иодидного металла.

Температура процесса оказывает большое внимание на содержание электролита в осадке, которое колеблется от 10 до 30% при 850 °С и от 30 до 50% при 750 °С; при получении порошков (600–700 °С) содержание электролита в осадке – 60–80%.

При электролитическом рафинировании отходов сплавов титана в виде стружки в электролите KCl-NaCl, содержащем 2–5% ионов титана, при 750–850 °С, анодной и катодной плотности 0,1–0,3 и 0,2–0,6 А/см^2, соответственно, достигается практически полная очистка катодного металла от вредных примесей (железа, кремния, кислорода, углерода, азота и др.). Очистка от электроположительных легирующих компонентов, таких, как алюминий, хром, ванадий, цирконий, происходит лишь частично до использования титана в анодном материале на 50–60%; при этом содержание каждого из указанных элементов постепенно повышается от сотых долей до 1%. При более высокой степени растворения анодного материала содержание алюминия, хрома, ванадия и циркония в катодном осадке возрастает до нескольких процентов; металл может быть достаточно чистым по таким вредным примесям, как кислород, азот, углерод, железо, кремний и др. В анодном материале накапливаются интерметаллические соединения типа Ti_3Al, TiAl, TiO и т. п.

Возможно также осуществление процесса электролитического рафинирования продуктов карбидизации, азотирования и восстановления концентратов, режимы которого практически не отличаются от параметров электролитического рафинирования отходов титана. По-

лученный катодный металл содержит 97–99% Ti и требуется его повторное электролитическое рафинирование.

При использовании в качестве исходного сырья оксидно-угольных титановых анодов (спрессованные смеси диоксида и монооксида титана с углеродом) большая часть титана (89–95,4%) переходит в электролит в четырехвалентной форме, электролиз сопровождается возгонкой тетрахлорида титана из расплава.

При использовании в качестве анодов оксикарбидов, производимых недорогим методом неполного восстановления–карбидизации титанового шлака или концентрата, обеспечивается повышение степени выработки анода по титану и содержания титана в катодном металле до 98,6–99,8%. Крупность катодного металла – 0,18 мм.

Наиболее распространенный электролизер представляет двухячейковый аппарат с общей нагревательной печью. Каждая ячейка состоит из реторты с размещенными в ней вертикальным насыпным анодом и стационарной камерой, герметично соединенной с ретортой, снятие катодного осадка – автоматическое. Весь цикл рафинирования отходов титана ведется без нарушения его герметичности под небольшим избыточным давлением инертного газа. Сила постоянного тока на двухячейковом электролизере – 10–15 кА при получении крупнокристаллических осадков и 7–10 кА – при получении титановых порошков, продолжительность работы электролизера – 2–3 и 3–4 мес, соответственно. При использовании стальной анодной решетки плотность тока – 0,2–0,4 А/см^2, использование анодного узла из графита и жаропрочного бетона позволяет увеличить силу тока на ванне до 13–15 кА и обеспечить автотермичность процесса электролиза.

Иодидное рафинирование титана. Для получения титана высокой чистоты в ограниченных масштабах используют метод термической диссоциации иодида титана. Иодидное рафинирование позволяет более глубоко удалить из титана ряд примесей. Сравнительный состав иодидного и магниетермического титана приведен в табл. 4.3.

Иодидный способ очистки титана основан на обратимости реакции образования и термического разложения газообразного иодида (TiI_4) по схеме:

$$Ti_{(губка)} + 2I_{2\ (пар)} \rightleftarrows Ti_{\ (чист)} + 2I_{2\ (пар)}.$$

Таблица 4.3

Состав иодидного и магниетермического титана, %

Элемент	Иодидный титан	Губчатый титан
Титан	99,9–99,95	99,8
Углерод	0,01–0,03	0,01–0,03
Кислород	0,005–0,01	0,05–0,15
Азот	0,001–0,004	0,01–0,05
Магний	0,0015–0,002	0,04–0,12

Сырой (загрязненный) титан, реагируя при повышенной температуре с парами иода, образует иодид, который, находясь в парообразном состоянии, контактирует с раскаленной титановой нитью (проволокой) и диссоциирует на титан и иод. При этом титан отлагается на проволоке, иод вновь вступает во взаимодействие с рафинируемым титаном и т. д. В зависимости от режима проведения процесса получают плотные прутки или крупнокристаллические, менее плотные, отложения.

В производственных масштабах иодидную очистку титана ведут в аппаратах, изготовленных из хромоникелевого сплава, устойчивого к парам иода и иодида титана. Загрязненный титан в виде губки или порошка загружают в кольцевой зазор между стенкой реактора и молибденовой сеткой. Титановая проволока диаметром 3–4 мм (нить накала) при помощи растяжек из молибденовых крючков в форме V-образных петель закрепляется на изоляторах. Общая длина нити ~11 м. Иод помещают в стеклянной ампуле.

Вначале подготовленный к процессу реактор вакуумируют, после чего отсоединяют от вакуумной системы и вводят иод, разбивая ампулу. Пары иода распространяются по всему объему реактора и начинают взаимодействовать с титаном. Образующийся при этом иодид титана занимает весь объем рабочей камеры. Когда через нить начинают пропускать электрический ток, она раскаляется и на ней начинается процесс термической диссоциации иодида титана. Практически в реактор вводят 7–10% иода по отношению к массе загруженного титана. В одном аппарате за полный цикл получают до 24 кг рафинированного титана или ~10 кг за сутки. Иодидный титан очень дорог.

Переработка катодных осадков. В настоящее время основным методом отделения катодного металла от электролита является гидрометаллургический, включающий дробление, выщелачивание, измельчение, гидроклассификацию, мокрый рассев, обезвоживание, сушку, затаривание.

Выщелачивание ведется в хлоридных электролитах в две стадии (по 30–45 мин) в 1%-ой и 0,5%-ой HCl. Выщелоченный металл промывают водой (Ж:Т = 5:1), обесвоживают на нутч-фильтре и направляют на дезинтеграцию (измельчение сростков катодного металла). Эффективное измельчение происходит при совмещении операций измельчения и выщелачивания, что позволяет уменьшить продолжительность процесса растворения солей (99,9% солей извлекается в раствор в течение первых 10 мин выщелачивания).

Для сушки катодного металла используют электросушильные шкафы и печи с вращающейся ретортой производительностью ~1 кг/ч при средней температуре 100 °С.

Оборудование для гидрометаллургической обработки титановых катодных осадков в основном стандартное. Охлажденный катодный осадок проходит двухступенчатое дробление до крупности в первой стадии <20 мм и во второй до 5–10 мм. Дробленный катодный осадок

выщелачивают в агитаторах периодического действия. Сливаемые из агитатора методом декантации растворы фильтруют для выделения дисперсных частиц на нутч-фильтрах или фильтр-прессах. Катодный металл перед сушкой обезвоживают на центрифугах.

Применение метода перколяции* позволяет осуществить непрерывный процесс выщелачивания и совместить в одном аппарате операции выщелачивания, промывки и частично обезвоживания катодного металла. При условии дополнительного измельчения выщелоченного катодного металла получают металл, сравнимый по качеству с металлом после выщелачивания в агитаторах с мешалками, но при гораздо большей производительности.

Возможно проведение вакуумно-термической сепарации титановых катодных осадков, полученных в хлоридно-фторидных электролитах. Основные примеси в электролитически рафинированном титане – железо, хлор, азот, кислород, углерод, кремний (табл. 4.4).

Способ электролитического получения титана имеет ряд преимуществ перед традиционными металлотермическими процессами в социальном и экологическом аспектах, так как позволяет уменьшить количество загрязняющих окружающую среду хлоридных и других отходов на единицу товарного металла. Однако в ближайшей перспективе металлотермический способ сохраняет свою роль основного метода производства титана.

Таблица 4.4

Предельное содержание примесей в катодном металле, полученном электролизом с растворимым анодом из низкосортного губчатого титана ТГ-Тв

Фракция, мм	Марка порошка*	Твердость, НВ (не более)	Содержание, %					
			Fe	Cl	N	O	C	Si
–5+0,63	ПТЭК-1	120,0	0,06	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02
	ПТЭК-2	155,0	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02
–0,63+0,18	ПТЭС-0	100,0	0,04	0,05	0,03	0,05	0,01	0,01
	ПТЭС-1	120,0	0,05	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02
	ПТЭС-2	155,0	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02
–0,018	ПТЭМ-1	Не опр.	0,08	0,06	0,03	Не опр.	0,03	0,04
	ПТЭМ-2	То же	0,20	0,15	0,05	То же	0,03	0,04

* ПТЭ – порошок титановый электролитический; К – крупный, С – средний, М – мелкий; цифра – группа порошка по химическому составу и твердости.

* Процеживание, фильтрация. Извлечение металла или его соединений пропусканием жидкого реагента сквозь слой мелкой руды.

4.4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА РУДОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАВКИ

Титановое производство основано на переработке различных железотитановых концентратов на богатые диоксидом титана шлаки в руднотермических электропечах. В результате рудно-восстановительной плавки получается титановый шлак и железо, близкое по составу к чугуну.

О возможности протекания химических реакций восстановления различных соединений титана можно судить, в первом приближении, по изменению их термодинамического потенциала. Как известно, чем больше изменение энергии Гиббса при протекании реакции, тем выше химическое сродство, т. е. способность веществ вступать в химическое взаимодействие.

Данные об изменении энергии Гиббса химических реакций получают в результате расчета с применением законов термодинамики. При этом используют значения теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции, теплот образования химических соединений и энтропии всех компонентов:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры T; ΔH_T^0 и ΔS_T^0 – изменение энтальпии и энтропии соответственно в зависимости от температуры.

Из нескольких возможных реакций предпочтительнее та, для которой абсолютное отрицательное значение изменения энергии Гиббса больше.

Продуктами восстановления железотитановых соединений (титанатов) могут быть различные сложные вещества. При достаточной полноте протекания реакций такими веществами являются главным образом Ti_2O_3, TiO_3 и металлическое железо.

Приводимые ниже уравнения изменения энергии Гиббса (Дж/моль) в зависимости от температуры (К) для реакций восстановления метатитаната железа углеродом, оксидом углерода и водородом рассчитаны, исходя из протекания реакции с получением различных конечных продуктов:

$$FeO{\cdot}TiO_2 + C = TiO_2 + Fe + CO, \quad (4.1)$$

$$\Delta G_1 = 153400 - 165{,}5T;$$

$$^3/_4FeO{\cdot}TiO_2 + C = {}^1/_4Ti_3O_5 + {}^3/_4Fe + CO, \quad (4.2)$$

$$\Delta G_2 = 179000 - 165{,}5T;$$

$$^2/_3FeO{\cdot}TiO_2 + C = {}^1/_3Ti_2O_3 + {}^2/_3Fe + CO, \quad (4.3)$$

$$\Delta G_3 = 186500 - 166T;$$

$$2FeO{\cdot}TiO_2 + C = FeO{\cdot}2TiO_2 + Fe + CO, \quad (4.4)$$

$\Delta G_4 = 184200 - 16T$;

$FeO \cdot TiO_2 + CO = TiO_2 + Fe + CO_2$, (4.5)

$\Delta G_5 = 11T - 19660$;

$^3/_4 FeO \cdot TiO_2 + CO = {}^1/_4 Ti_3O_5 + {}^3/_4 Fe + CO_2$ (4.6)

$\Delta G_6 = 8660 + 12{,}4T$;

$^2/_3 FeO \cdot TiO_2 + CO = {}^1/_3 Ti_2O_3 + {}^2/_3 Fe + CO_2$, (4.7)

$\Delta G_7 = 16290 + 10{,}4T$;

$2FeO \cdot TiO_2 + CO = FeO \cdot 2TiO_2 + Fe + CO_2$, (4.8)

$\Delta G_8 = 8400 + 17T$;

$FeO \cdot TiO_2 + H_2 = TiO_2 + Fe + H_2O$, (4.9)

$\Delta G_9 = 5240 - 7{,}8T$;

$^2/_3 FeO \cdot TiO_2 + H_2 = {}^1/_3 Ti_2O_3 + {}^2/_3 Fe + H_2O)$, (4.10)

$\Delta G_{10} = 1312 - 7{,}8T$;

$2FeO \cdot TiO_2 + H_2 = FeO \cdot 2TiO_2 + Fe + H_2O$, (4.11)

$\Delta G_{11} = 55100 - 220T$;

$^2/_9 Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2 + C = {}^1/_3 Ti_2O_3 + {}^4/_9 Fe + CO$, (4.12)

$\Delta G_{12} = 199000 - 179T$;

$^2/_9 Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2 + CO = {}^1/_3 Ti_2O_3 + {}^4/_9 Fe + CO_2$, (4.13)

$\Delta G_{13} = 22420 + 0{,}6T$;

$^2/_9 Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2 + H_2 = {}^1/_3 Ti_2O_3 + {}^4/_9 Fe + H_2O)$, (4.14)

$\Delta G_{14} = 65250 - 41{,}5T$;

$2TiO_2 + C = Ti_2O_3 + CO$, (4.15)

$\Delta G_{15} = 260000 - 169T$;

$2TiO_2 + CO = Ti_2O_3 + CO_2$, (4.16)

$\Delta G_{16} = 85400 + 97{,}8T$;

$2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O$, (4.17)

$\Delta G_{17} = 127400 - 32{,}8T$;

$FeO + C = Fe + CO$, (4.18)

$\Delta G_{18} = 148300 - 152T$;

$FeO + CO = Fe + CO_2$, (4,19)

$\Delta G_{19} = 19{,}6T - 14350$;

$FeO + H_2 = Fe + H_2O$, (4.20)

$\Delta G_{20} = 13160 - 7{,}8T$.

Роль газовых восстановителей в процессе восстановления метатитаната железа может быть оценена по значениям констант равновесия и равновесному составу газовой фазы, которые рассчитывают по величине термодинамического потенциала этих реакций. Если взять реакции (4.7) и (4.9), то для температур 1000 и 1500 К значения констант равновесия и равновесный состав газовой фазы будут следующими:

для реакции (4.7):	при 1000 К	$K_p = 0{,}0447$;	$CO = 95{,}73\%$;	$CO_2 = 4{,}27\%$;
	при 1500 К	$K_p = 0{,}084$;	$CO = 92{,}26\%$;	$CO_2 = 7{,}74\%$;
для реакции (4.9):	при 1000 К	$K_p = 0{,}051$;	$H_2 = 95{,}14\%$;	$H_2O = 4{,}86\%$;
	при 1500 К	$K_p = 0{,}336$;	$H_2 = 66{,}4\%$;	$H_2O = 33{,}6\%$.

Термодинамический анализ реакций восстановления соединений титана позволяет установить следующее:

1) реакции восстановления титанатов железа с образованием металлического железа, диоксида титана, а также низших оксидов титана Ti_3O_5 и Ti_2O_3 термодинамически возможны;

2) в области температур образования шлаков (1500–2000 К) наиболее предпочтительно протекают реакции восстановления твердым углеродом;

3) при использовании газообразных восстановителей CO и H_2 равновесная газовая смесь содержит 85–98% восстановителя. Это указывает на то, что такие реакции термодинамически маловероятны (их константы равновесия значительно меньше единицы), однако на практике они могут иметь место при большом избытке газообразного реагента и выводе газообразного продукта реакции.

Восстановительная плавка концентратов при периодическом процессе протекает следующим образом: исходные материалы, поступающие в электропечь, опускаясь сниз, непрерывно пронизываются горячими отходящими газами и постепенно нагреваются. При 900 °С и выше начинается заметное восстановление оксидов железа углеродом (рис. 4.5). Сначала восстанавливаются свободные оксиды – гематит и магнетит. Восстановление оксидов железа, входящих в титанаты, начинается при более высоких температурах и протекает с большой трудностью, по сравнению с восстановлением свободных оксидов и в твердой фазе, и в расплаве. Так, например, при 1000 °С степень восстановления оксида железа до металла из концентратов за 1 ч не превышает 10%, в то время как степень восстановления Fe_2O_3 в этих условиях составляет 85% (см. рис. 4.5). Большая трудность восстановления обусловлена термохимическими свойствами исходных концентратов и титановых шлаков, которые образуются при выплавке (оксид железа в обоих случаях входит в кристаллическую решетку минерала или химического соединения титанового шлака). Оптимальные скорости восстановления достигаются при 1150 °С и выше.

Наряду с восстановлением оксидов железа при 1150 °С и выше происходит восстановление диоксида титана TiO_2 до низших оксидов

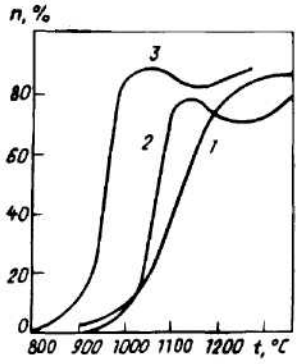

Рис. 4.5. Зависимость степени восстановления *n* оксидов железа из монозакисного (*1*), монооксидного (*2*) концентратов и из чистого Fe_2O_3 (*3*) от температуры

Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiO, которое начинается раньше окончания процесса восстановления оксидов железа (рис. 4.6). Степень восстановления TiO_2 до Ti_3O_5 сопоставима со степенью восстановления FeO до металла. Суммарный восстановительный процесс упрощенно можно представить следующими уравнениями:

для ильменитовых концентратов

$$3(FeO{\cdot}TiO_2) + 4C = 3Fe + Ti_3O_5 + 4CO;$$

для концентратов оксидного типа $Fe_2O_3 + nTiO_2$

$$3(Fe_2O_3 + nTiO_2) + 10C = 6Fe + nTi_3O_5 + 10CO.$$

С повышением температуры процесс протекает с нарастающей скоростью. С момента начала первичного шлакообразования скорость восстановления с увеличением температуры снижается.

Восстановление ильменита протекает через дititанат $FeO{\cdot}2TiO_2$. При восстановлении концентратов типа $Fe_2O_3 + nTiO_2$ образуется ильменит. Таким образом, ильменит является исходной ступенью при восстановлении ильменитовых концентратов и промежуточной – при восстановлении концентратов типа $Fe_2O_3 + nTiO_2$. Это можно выразить следующей схемой:

$$(Fe_2O_3 + nTiO_2 + \rightarrow FeO{\cdot}TiO_2 \rightarrow FeO{\cdot}2TiO_2 \rightarrow Fe + Ti_3O_5.$$

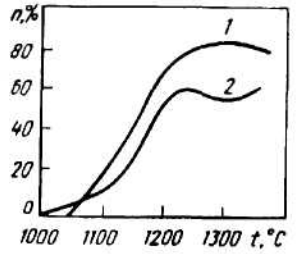

Рис. 4.6. Зависимость степени восстановления *n* диоксида титана до Ti_3O_5 из концентратов типа $Fe_2O_3 + nTiO_2$ (*1*) и $FeO{\cdot}TiO_2$ (*2*) от температуры

Восстановление диоксида титана также протекает через ряд промежуточных соединений:

$$TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow TiC.$$

На последней стадии между TiO и TiC образуются твердые растворы типа Ti (O, C).

Низшие оксиды титана при восстановлении железотитановых концентратов появляются в результате восстановления свободного диоксида титана (рутила), который присутствует в некоторых концентратах, а также в результате восстановления дititаната железа:

$$3(FeO{\cdot}2TiO_2) + 5C = 3Fe + 2Ti_3O_5 + 5CO,$$

который получается в результате восстановления ильменита по реакции:

$$2(FeO{\cdot}TiO_2) + C = Fe + FeO{\cdot}2TiO_2 + CO.$$

В зависимости от количества углерода в шихте образуются титановые шлаки с различным соотношением низших оксидов. При избытке углерода возможно образование карбида титана.

О сложности и многостадийности физико-химических процессов, протекающих при восстановительной плавке, можно судить по диаграмме состояния системы $FeO-TiO_2$ (рис. 4.7).

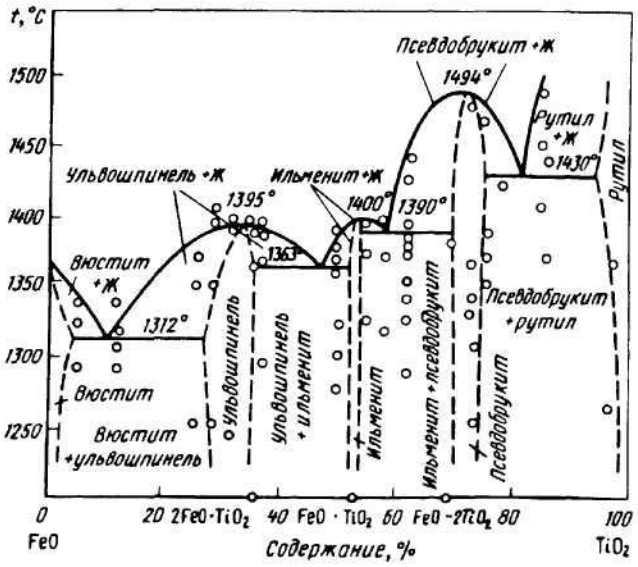

Рис. 4.7. Диаграмма состояния системы $FeO-TiO_2$

4.5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ

Основным химическим агентом для хлорирования титанового сырья является хлор.

Хлор (Cl) – химический элемент VII группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева, порядковый номер 17, атомная масса 35,453. В нормальных условиях – это желто-зеленый двухатомный газ (Cl_2) с резким специфическим запахом. Плотность газообразного хлора ρ = 3,214 г/см^3 (в 2,5 раза тяжелее воздуха); теплопроводность $\lambda = 7{,}8 \cdot 10^{-5}$ Дж/(см·с·°С) при 0 °С; $t_{кип}$ = 34,1 °С. Критические константы $t_{кр}$ = 144 °С; $p_{кр}$ = 7,7 МПа; $t_{пл}$ = 101 °С (под давлением). При обычной температуре хлор легко сжимается под давлением 800–1000 кПа. К потребителю его обычно доставляют в сжиженном виде в стальных цистернах, бочках или баллонах.

Хлор хорошо растворяется в воде, гидролизуясь с образованием двух кислот – соляной и хлорноватистой:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO.$$

Хлорноватистая кислота легко разлагается на соляную кислоту и кислород. На этом свойстве основаны отбеливающие и дезинфицирующие свойства хлора в присутствии воды.

Газообразный хлор сравнительно хорошо растворим в неорганических неводных растворителях: CCl_4, $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, SCl_4. Хлор химически очень активен и непосредственно взаимодействует с большинством металлов, неметаллов, образуя хлориды. Замещает водород в углеводородах и присоединяется к ненасыщенным соединениям CO, C_2H_4 и др. Не соединяется непосредственно с кислородом, азотом, углеродом, диоксидом углерода, в отсутствие воды при стандартных условиях не взаимодействует с железом, что дает возможность транспортировать хлор в стальных баллонах. Углеродистая сталь, медь и алюминий загораются в среде хлора при 230, 290 и 180 °С соответственно. Коррозионностойкая сталь типа 12Х18Н9 начинает взаимодействовать с хлором при 320–340 °С, монель-металл – при 430 °С, никель и сплавы с высоким его содержанием – при 540 °С.

Хлор легко вступает во взаимодействие со щелочами на холоду с образованием хлоридов и гипохлоритов, и при нагревании – с образованием хлоридов и хлоратов. С гидроксидом кальция при определенных условиях образует хлорную известь $CaOCl_2$, гипохлорит CaO_2Cl_2 и хлорат кальция.

Хлор может образовывать взрывоопасные смеси с водородом (>4% H) и аммиаком. С последним хлор взаимодействует, образуя NCl_3. Жидкий хлор, содержащий >0,2% NCl_3, приобретает взрывоопасные свойства.

При промышленном производстве тетрахлорида титана применяют главным образом хлор, разбавленный воздухом («анодный хлор-газ») и поступающий от процесса электролитического производства

магния. Концентрация хлора в анодном хлоргазе колеблется от 60 до 95%.

В условиях хлорирования титанового сырья хлором в присутствии восстановителя образуются некоторые соединения, которые являются вторичными хлорирующими агентами и активно участвуют в процессе хлорирования: хлорид водорода, фосген, дихлорид серы, тетрахлорид углерода.

Хлорид водорода HCl – бесцветный газ с резким запахом $\rho = 1{,}64$ г/см^3, $t_{пл} = -114{,}2$ °C, $t_{кип} = -85{,}1$ °C. Хорошо растворим в воде, растворим в неорганических растворителях: $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$ и др.

Фосген $COCl_2$ – бесцветный очень ядовитый газ с резким запахом, $\rho = 4{,}419$ г/см^3, $t_{пл} = -118$ °C, $t_{кип} = 8{,}9$ °C. В воде растворяется с разложением. Растворим в некоторых неорганических растворителях ковалентного характера: $TiCl_4$, $SiCl_4$, $AlCl_3$, хлоридах серы и др.

Дихлорид серы SCl_2 – в стандартных условиях жидкость красного цвета, $\rho = 1{,}620$ г/см^3, $t_{пл} = -78$ °C, $t_{кип} = 59$ °C. Неустойчив в обычных условиях, медленно разлагается на хлорид серы и хлор. Легко разлагается водой. Растворяется без разложения в тетрахлориде углерода.

Тетрахлорид углерода CCl_3 – бесцветная жидкость, $\rho = 1{,}595$ г/см^3, $t_{пл} = -23$ °C, $t_{кип} = 76{,}8$ °C. В воде растворим очень слабо. Неограниченно растворим в $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$.

Хлорирование – это взаимодействие свободного или связанного хлора с элементами, их оксидами или другими соединениями с образованием хлоридов или хлороксидов в виде индивидуальных веществ. Как показано в разделе 4.2, в производстве титана применение хлорирования является наиболее удачным технологическим решением. Хлорирование элементов и их оксидов может протекать по реакциям:

$$Me + Cl_2 \rightleftarrows MeCl_2; \qquad (4.21)$$

$$Me_xO_y + yCl_2 \rightleftarrows xMeCl_{2y/x} + {}^{y}/_{2}O_2. \qquad (4.22)$$

Первая реакция – окислительно-восстановительная, вторая – обменная. При взаимодействии низших оксидов металлов с хлором наряду с хлорированием оксида происходит окисление хлорида до его высшей валентности.

Реакции 4.21 и 4.22 обратимы. Их направление зависит от химической прочности исходных веществ и конечных продуктов реакции и температуры. Вероятность их определяется константой равновесия K_p, связанной с изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -RT \ln K_p,$$

где ΔH_T^0 и ΔS_T^0 – изменение энтальпии и энтропии процесса; T – абсолютная температура процесса.

Для реакции (4.22):

$$K_p = \frac{p_{MeCl_{2(y/x)}} p_{O_2}^{y/2}}{p_{Cl_2}^{y}},$$

где p – парциальные давления исходных веществ и конечных продуктов реакции.

В табл. 4.5 приведены расчетные значения изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакций хлорирования основных оксидов, входящих в состав титансодержащих материалов. Из приведенных данных следует, что значения энергии Гиббса реакций хлорирования CaO, MnO, FeO отрицательны, а значения констант равновесия велики. Это указывает на то, что равновесие реакций хлорирования этих оксидов сильно сдвинуто вправо и реакция может пойти при указанной температуре практически до конца.

Реакции хлорирования V_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3, SiO_2 имеют положительные значения изменения изобарного потенциала, поэтому хлорирование этих оксидов практически невозможно без введения дополнительных реагентов для связывания кислорода. Эти реагенты должны быть восстановителями, легко взаимодействовать с кислородом и не взаимодействовать с тетрахлоридом титана и другими хлоридами. При 1273 К наиболее благоприятны в этом отношении углерод и монооксид углерода. В промышленной практике в качестве восстановителя используют твердый углерод, обычно кокс. Присутствие восстановителя усложняет реакцию (4.22) появлением новых компонентов:

$$Me_xO_y + yCl_2 + yC \rightleftarrows xMeCl_{2(y/x)} + yCO; \qquad (4.23)$$

Таблица 4.5

Изменение энергии Гиббса основных реакций хлорирования и константы равновесия (1273 К)

Реакция	ΔG^0, Дж/моль	K_p
$CaO + Cl_2 \rightleftarrows CaCl_2 + {}^1/_2O_2$	–107000	$3{,}10 \cdot 10^4$
$MnO + Cl_2 \rightleftarrows MnCl_2 + {}^1/_2O_2$	–41400	$5{,}00 \cdot 10$
$FeO + Cl_2 \rightleftarrows FeCl_2 + {}^1/_2O_2$	–21700	7,80
${}^1/_4V_2O_3 + Cl_2 \rightleftarrows {}^1/_2VCl_4 + {}^3/_5O_2$	10600	3,56
$MgO + Cl_2 \rightleftarrows MgCl_2 + {}^1/_2O_2$	25000	$8{,}68 \cdot 10^{-2}$
${}^1/_3Al_2O_3 + Cl_2 \rightleftarrows {}^2/_3AlCl_3 + {}^1/_2O_2$	39000	$2{,}46 \cdot 10^{-2}$
${}^1/_2TiO_2 + Cl_2 \rightleftarrows {}^1/_2TiCl_4 + {}^1/_2O_2$	66500	$1{,}86 \cdot 10^{-3}$
${}^1/_2ZrO_2 + Cl_2 \rightleftarrows {}^1/_2ZrCl_4 + {}^1/_2O_2$	70300	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$
${}^1/_3Cr_2O_3 + Cl_2 \rightleftarrows {}^2/_3CrCl_3 + {}^1/_2O_2$	77800	$6{,}46 \cdot 10^{-4}$
${}^1/_2SiO_2 + Cl_2 \rightleftarrows {}^1/_2SiCl_4 + {}^1/_2O_2$	89000	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$

$$Me_xO_y + yCl_2 + (y/2)C \rightleftarrows xMeCl_{2(y/x)} + (y/2)CO_2; \quad (4.24)$$

$$Me_xO_y + yCl_2 + yCO \rightleftarrows xMeCl_{2(y/x)} + yCO_2. \quad (4.25)$$

Энергетика реакций (4,23)–(4.25) в значительной степени определяется температурой и характером взаимодействия углерода с кислородом, а также оксидов углерода с углеродом и кислородом. В промышленных хлораторах при температуре хлорирования 800 °С образуется преимущественно CO_2. На основании данных о термодинамической вероятности реакций хлорирования компоненты титанового сырья по активности можно расположить в следующий ряд:

$$CaO > MnO > FeO > V_2O_3 > MgO > Al_2O_3 >$$
$$> TiO_2 > ZrO_2 > Cr_2O_3 > SiO_2.$$

В связи с тем, что процесс ведут с максимальным хлорированием диоксида титана, оксиды, стоящие в ряду до TiO_2, хлорируются практически полностью. Оксиды циркония, хрома и кремния хлорируются в меньшей степени. Эта закономерность справедлива и при хлорировании в присутствии восстановителя.

Интенсивность реакций хлорирования определяется химической активностью хлорируемых оксидов и молекул хлора. В реакции хлорирования участвуют, по-видимому, только диссоциированные молекулы хлора. Диссоциация молекулярного хлора на атомарный сопровождается значительным поглощением энергии.

Активирующее действие на диссоциацию хлора могут оказывать монооксид углерода, углерод, некоторые другие составляющие хлорируемого материала (FeO, CaO, MgO, ZrO_2, редкие земли и др.), хлориды серы, образующиеся при хлорировании кокса. Часть образующихся высших хлоридов при температуре хлорирования диссоциируют с выделением активного хлора, который действует подобно кислороду в момент выделения и более легко вступает в реакцию с оксидами.

Активизирующее действие на процесс хлорирования могут оказывать также расплавленные хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. Они сравнительно хорошо растворяют хлор и значительно меньше – кислород, в их присутствии связь между атомами хлора в молекуле ослабевает. В результате равновесие реакций (4.21) и (4.22) сдвигается в сторону образования хлорида.

Механизм хлорирования оксидов титана в расплаве хлористых солей в интервале 750–850 °С можно представить следующим образом. В расплаве, окружающем пузырьки газа, происходит абсорбция хлора, десорбция растворенных оксидов углерода и свежеобразованных хлоридов металлов. На поверхности частиц титанового шлака идет взаимодействие по реакциям:

$$TiO_2\ (тв) + Cl_2\ (раств) \rightleftarrows TiOCl_2\ (раств) + {}^1/_2O_2\ (раств); \quad (4.26)$$

$$4TiO_2\ (тв) + 2CO\ (раств) \rightleftarrows 2Ti_2O_3\ (тв) + 2CO_2\ (раств). \quad (4.27)$$

Не исключено взаимодействие по реакции:

$$2Ti_2O_3\ (тв) + 2Cl_2\ (раств) \rightleftarrows TiCl_4\ (раств) + 3TiO_2\ (тв). \qquad (4.28)$$

В расплаве на поверхности частиц кокса протекают главным образом реакции:

$$2CO_2\ (раств) + 2C\ (тв) \rightleftarrows 4CO\ (тв);$$

$$O_2\ (раств) + C\ (тв) \rightleftarrows CO_2\ (раств).$$

На поверхности частиц кокса, кроме регенерации CO_2 с образованием CO, могут выделяться CCl_4, C_6Cl_6, $COCl_2$. Однако эти хлоруглеродные соединения термически неустойчивы, и при температурах выше 600–700 °C их существование маловероятно. При хлорировании в расплаве образуется значительно меньше хлоруглеродных соединений, чем при хлорировании кокса без расплава, и влияние их на скорость хлорирования несущественно.

В зависимости от реальных условий хлорирования (поверхности абсорбции хлора, концентрации его в смеси газов, поверхности частиц титана и кокса, соотношения их поверхностей, концентрации хлоридов железа) зависит протекание той или иной из реакций, указанных выше. Их контролирующее влияние на скорость суммарного процесса хлорирования будет зависеть от реальных конкретных условий протекания процесса.

Состав рабочего расплава хлоратора зависит от концентрации примесей в титановом шлаке (Fe, Fe_2O_3, CaO, MgO, SiO_2 и др.), а также от состава солей, загружаемых в хлоратор. Хлорирование в присутствии углерода происходит по реакциям:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + C \rightleftarrows TiCl_4 + CO_2;$$

$$Fe_2O_3 + 3Cl_2 + {}^3/_2C \rightleftarrows 2FeCl_3 + {}^3/_2CO_2;$$

$$CaO + Cl_2 + {}^1/_2C \rightleftarrows CaCl_2 + {}^1/_2CO_2;$$

$$MgO + Cl_2 + {}^1/_2C \rightleftarrows MgCl_2 + {}^1/_2CO_2;$$

$$Al_2O_3 + 3Cl_2 + {}^3/_2C \rightleftarrows 2AlCl_3 + {}^3/_2CO_2;$$

$$SiO_2 + 2Cl_2 + C \rightleftarrows SiCl_4 + CO_2.$$

Основная часть образующихся по этим реакциям хлоридов, имеющих высокое давление паров ($TiCl_4$, $SiCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$), в газообразном состоянии удаляется из расплава и покидает хлоратор. Хлориды, имеющие низкое давление паров ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$), накапливаются в расплаве.

В связи с тем, что скорость хлорирования диоксида кремния в десятки раз ниже скорости хлорирования диоксида титана, в расплаве со временем накапливается дисперсный диоксид кремния, который значительно снижает жидкотекучесть расплава. При дальнейшем повы-

шении концентрации твердых частиц в расплаве происходит сильное снижение скорости хлорирования, и в отходящих газах появляется неиспользованный свободный хлор.

Образующиеся при хлорировании металлического и оксидного железа, вносимого шлаком, хлориды железа являются очень важными компонентами расплава, определяющими скорость хлорирования. При стабильной работе хлоратора в регламентируемом режиме основная масса хлоридов находится в двухвалентной форме в виде комплекса $NaFeCl_3$ или $KFeCl_3$. В расплаве устанавливается соотношение концентраций трехвалентного и двухвалентного хлорида железа 1:10. Обычно в основной массе расплава концентрация $FeCl_2$ составляет 15–25 и $FeCl_3$ – 0,1–1,0% (по массе). Снижение концентрации диоксида титана в расплаве с 2,6 до 1,5% приводит к повышению концентрации $FeCl_3$ с 0,37 до 2,7%. Это происходит в результате снижения скорости хлорирования, что вызывает уменьшение расхода $FeCl_3$ на реакцию с TiO_2. Поскольку в расплаве у поверхности пузырьков хлора попрежнему происходит образование $FeCl_3$ по реакции:

$$FeCl_2 + {}^1/_2Cl_2 \rightleftarrows FeCl_3, \qquad (4.29)$$

то в расплаве начинает увеличиваться концентрация трехвалентного железа. При достижении определенной концентрации $FeCl_3$ реакция (4.29) замедляется, скорость абсорбции хлора расплавом снижается, и в отходящих газах появляется свободный хлор.

Аналоничные явления могут произойти и при низкой концентрации углерода в расплаве, когда процесс хлорирования тормозится вследствие недостатка восстановителя, что приводит к снижению расхода $FeCl_3$ на хлорирование, его накоплению в расплаве и появлению хлора в отходящих газах. Хлор в отходящих газах может появиться и при высоких концентрациях непрохлорированных оксидов кремния, когда процессы массопередачи в расплаве замедляются и хлор не успевает вступить во взаимодействие с шихтой.

При подаче в хлоратор хлора выше определенного предела он также появляется в отходящих газах. Этот предел тем больше, чем выше концентрация диоксида титана и углерода в расплаве даже при сохранении их отношения 1:1 и низкой суммарной концентрации твердых частиц.

Чтобы процесс хлорирования не нарушался и не было «проскоков» хлора через расплав, последний приходится частично выводить из хлоратора и тем самым поддерживать концентрацию SiO_2 в регламентируемых пределах:

$$C_{SiO_2} = C_{общ} - (C_{TiO_2} + C_C),$$

где $C_{общ}$ – общая концентрация твердых частиц; C_{TiO_2} – концентрация диоксида титана; C_C – концентрация кокса.

Общая концентрация твердых частиц в расплаве не должна превышать 23%.

Экспериментально установлено, что расплав однороден по составу во всем объеме хлоратора. Исключение, очевидно, составляет сравнительно небольшой объем расплава при входе в него струи хлора.

В зависимости от удельной производительности хлоратора в расплаве может возникнуть восстановительная или окислительная среда. При невысокой удельной производительности хлоратора среда в расплаве – восстановительная, она определяется наличием растворенного трехвалентного титана. В этом случае на поверхности расплава вокруг пузырьков газа идет абсорбция хлора и его взаимодействие с низшими хлоридами титана с получением тетрахлорида титана. Часть тетрахлорида титана и оксидов углерода десорбируется в газовый пузырек. По мере подъема пузырька и расходования хлора его абсорбция прекращается. При дальнейшем подъеме пузырька оксиды титана, железа, кальция и др., входящие в состав шлака, взаимодействуют с тетрахлоридом титана и образуют хлориды и оксихлориды этих металлов, например, по реакции:

$$TiO_2\ (тв) + TiCl_4\ (раств) \rightleftarrows 2TiOCl_2\ (раств).$$

Возможно восстановление диоксида титана монооксидом углерода по реакции (4.27), хлорирование диоксида титана хлоридом алюминия, тетрахлоридами кремния и ванадия:

$$3TiO_2\ (тв) + 4AlCl_3\ (раств) \rightleftarrows 3TiCl_4\ (раств) + 2Al_2O_3(тв);$$

$$TiO_2\ (тв) + SiCl_4\ (раств) \rightleftarrows TiCl_4\ (раств) + SiO_2\ (тв);$$

$$5TiO_2\ (тв) + 8VCl_4\ (раств) \rightleftarrows 2V_2O_3\ (тв) + $$
$$+ 5TiCl_4\ (раств) + 4VOCl_3\ (раств).$$

Эти реакции протекают на поверхности частиц шлака и на поверхности расплава, включая и расплав в переточных каналах хлоратора.

Оксихлорид титана, находясь в растворенном состоянии, восстанавливается до низших хлоридов титана на поверхности частиц углерода с образованием оксидов углерода. Кроме того, возможна реакция:

$$TiCl_2\ (раств) + TiCl_4\ (раств) \rightleftarrows 2TiCl_3\ (раств).$$

Образование $AlCl_3$ и $SiCl_4$, по-видимому, происходит преимущественно в области фурм, где в расплаве могут быть растворенный хлор и $FeCl_3$ в значительных концентрациях.

При высокой удельной производительности хлоратора среда в расплаве – окислительная, она определяется присутствием $FeCl_3$. На поверхности расплава вокруг пузырьков газа происходит абсорбция хлора и его взаимодействие с хлоридом железа с образованием $FeCl_3$. Часть тетрахлорида титана и оксидов углерода десорбируется в газовый пузырек. По мере подъема пузырька и расходования хлора его абсорбция прекращается.

Образовавшиеся в результате вторичных реакций оксихлориды титана и железа, находясь в растворенном состоянии, восстанавливаются до низших хлоридов на поверхности частиц углерода и сразу взаимодействуют с $FeCl_3$, образуя высшие хлориды.

Из изложенного следует, что от величины хлорной нагрузки зависит и механизм процессов, протекающих в хлораторе.

На характер протекания процесса, кроме химических факторов, большое влияние оказывают физические процессы массо- и теплообмена. Скорость последних зависит от размера и характера поверхности контактирующих фаз.

Одной из особенностей хлорирования оксидов в расплаве является возможность достижения высокой степени использования хлора и повышения скорости хлорирования путем подбора растворителя. Например, в случае хлорирования MgO при 850 °С в расплаве $MgCl_2$ равновесная концентрация хлора составляет 96,9, в расплаве $KCl \cdot MgCl_2$ – 46, в расплаве $2KCl \cdot MgCl_2$ – 6,1% (объемн). При протекании хлорирования в диффузионном режиме, что имеет место при температурах выше 700–800 °С, скорость хлорирования чистых оксидов определяется движением хлора в расплаве.

4.6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Основные свойства магния и его дихлорида приведены в табл. 4.6. На рис. 4.8 приведена зависимость плотности магния и хлорида магния от температуры.

Таблица 4.6

Свойства магния и дихлорида магния

Свойство	Mg	$MgCl_2$
Молекулярная (атомная) масса	24,32	95,22
Температура плавления, °С	651	714
Теплота плавления, кДж/моль	9,2	43,3
Температура кипения, °С	1107	1418
Теплота парообразования кДж/моль	131,5	137,1
Теплоемкость, кДж/(моль·К):		
жидкого	33,6	92,7
парообразного	20,87	54,4
Теплота образования ΔH^0_{298}, кДж/моль	0	642
Энтропия S^0_{298}, Дж/(моль·К)	32,5	89,7
Поверхностное натяжение (720 °С), Н/м	563	138
Плотность, г/см^3		
твердого	1,745	2,316
жидкого (800 °С)	1,45	1,68

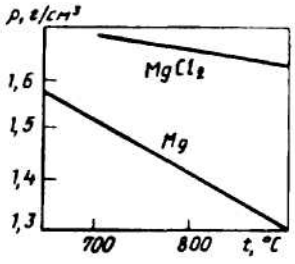

Рис. 4.8. Зависимость плотности ρ магния и $MgCl_2$ от температуры

Реакцию тетрахлорида титана с магнием можно выразить уравнением:

$$^1/_2TiCl_4 + Mg \rightleftarrows {}^1/_2Ti + MgCl_2$$

94,86 + 24,32 = 23,95 + 95,23 (молекулярной массы).

Реакция протекает ступенчато, через ряд бимолекулярных стадий. Основными из них являются следующие:

$$TiCl_4 + Mg \rightleftarrows 2TiCl_2 + MgCl_2; \quad (4.30)$$

$$TiCl_2 + Mg \rightleftarrows Ti + MgCl_2. \quad (4.31)$$

Кроме того, в зависимости от условий могут протекать и другие реакции:

$$TiCl_4 + TiCl_2 \rightleftarrows 2TiCl_3; \quad (4.32)$$

$$2TiCl_4 + Mg \rightleftarrows 2TiCl_3 + MgCl_2; \quad (4.33)$$

$$2TiCl_3 + Mg \rightleftarrows 2TiCl_2 + MgCl_2; \quad (4.34)$$

$$4TiCl_3 \rightleftarrows 3TiCl_4 + Ti; \quad (4.35)$$

$$2TiCl_2 \rightleftarrows TiCl_4 + Ti; \quad (4.36)$$

$$3TiCl_2 \rightleftarrows 2TiCl_3 + Ti. \quad (4.37)$$

Термодинамический анализ дает важную информацию о характере направленности химических реакций, а при сложном процессе, когда одновременно протекают различные реакции, он необходим для прогнозирования выхода того или иного продукта.

На рис. 4.9 приведены кривые изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в зависимости от температуры стехиометрически возможных реакций. Видно, что в данном интервале температур магнием могут быть восстановлены до металла все хлориды титана. Реакции взаимодействия $TiCl_4$ с магнием с образованием $TiCl_2$ и его последующего восстановления до металла имеют отрицательный потенциал вплоть до 2500 К. Термодинамический потенциал вторичных реакций с участием $TiCl_3$ понижается по мере роста темпе-

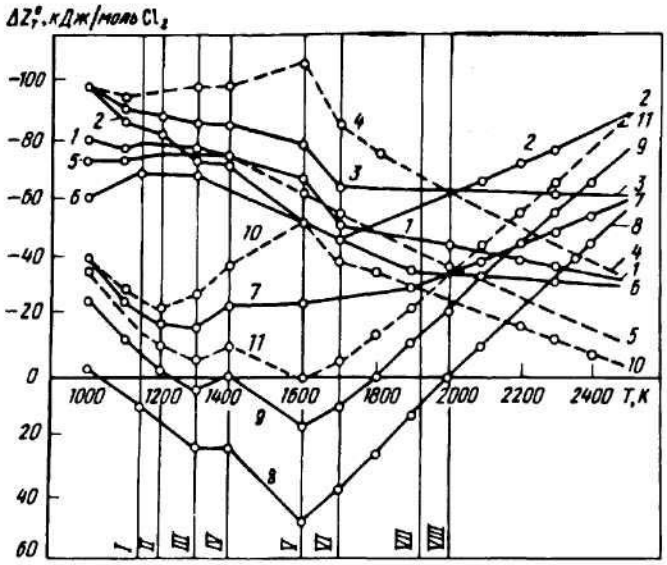

Рис. 4.9. Зависимость энергии Гиббса реакций восстановления от температуры:

1 – $^1/_2TiCl_4 + Mg = {}^1/_2Ti + MgCl_2$; *2* – $2TiCl_4 + Mg = 2TiCl_3 + MgCl_2$; *3* – $TiCl_4 + Mg = TiCl_2 + MgCl_2$; *4* – $2TiCl_3 + Mg = 2TiCl_2 + MgCl_2$; *5* – $^2/_3TiCl_3 + Mg = {}^2/_3Ti + MgCl_2$; *6* – $TiCl_2 + Mg = Ti + MgCl_2$; *7* – $^1/_2TiCl_4 + {}^1/_2Ti = TiCl_2$; *8* – $^1/_3TiCl_4 + {}^1/_3TiCl_2 = {}^2/_3TiCl_3$; *9* – $^1/_2TiCl_4 + {}^1/_6Ti = {}^2/_3TiCl_3$; *10* – $^2/_3TiCl_3 + {}^1/_3Ti = TiCl_2$; *11* – $^1/_2TiCl_4 + {}^1/_4Ti = {}^1/_4TiCl_2 + {}^1/_2TiCl_3$

Точки фазовых превращений: *I* – переход α-Ti в β-Ti; *II* – плавление $TiCl_3$; *III* – плавление $TiCl_2$; *IV* – кипение Mg; *V* – кипение $TiCl_3$; *VI* – кипение $MgCl_2$; *VII* – кипение $TiCl_2$; *VIII* – плавление Ti

ратуры до точки его кипения (1600 K), а затем быстро повышается и к температуре 2500 K в общем сравнивается с потенциалами основных реакций восстановления хлоридов титана магнием.

Процесс сильно экзотермичен, при протекании его в определенных условиях могут развиваться температуры значительно выше 1200 K.

Тепловой эффект реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} - (H_T - H_{298})_{исх} + (H_T - H_{298})_{кон}.$$

Данные, необходимые для расчетов тепловых эффектов и энергии Гиббса реакций, приведены в табл. 4.7.

Если исходные вещества и конечные продукты имеют различные температуры, например, при проведении процесса в промышленном реакторе, то количество выделившегося тепла является теплотой процесса, Дж:

Таблица 4.7

Свойства хлоридов титана

Свойство	$TiCl_2$	$TiCl_3$	$TiCl_4$
Молекулярная масса	118,81	154,27	189,73
Состояние при 25 °С	Твердый	Твердый	Жидкий
Цвет	Черный	Фиолетовый	Бесцветный
Температура плавления, К	1308	1200	250
Теплота плавления, кДж/моль	43,7	50,2	9,4
Температура кипения, К	1933	1600	409
Теплота парообразования в точке кипения, кДж/моль	151,1	205	36,2
Теплоемкость, Дж/(моль·К):			
жидкого	96,5	130	150
парообразного	58,7	83,8	234
Теплота образования ΔH^0_{298}, кДж/моль	–515,7	–722,1	–804,5
Теплота образования в точке кипения, кДж/моль	–289	–423	–763,2
Энтропия (твердый) ΔS^0_{298}, Дж/(моль·К)	86	140	209
Поверхностное натяжение (20 °С), Н/м	–	–	0,035
Плотность, г/см^3:			
твердого	3,06	2,65	2,03
жидкого	–	–	1,52–1,79

$$Q = \Delta H^0_{298} - \Sigma^{T_1}_{298} H_{исх} + \Sigma^{T_2}_{298} H_{кон} =$$
$$= -520600 - 2q_{Mg} - q_{TiCl_4} + 2q_{MgCl} + q_{Ti},$$

где q – энтальпия ($H_T - H_{298}$) каждого из реагентов.

Если например, подавать в реактор жидкий тетрахлорид титана при 298 К, жидкий магний при 1200 К и температуру продуктов реакции поддерживать равной 1200 К, то количество тепла, которое следует вывести из реактора, будет составлять:

$Q = -520600 - 0 - 2 \cdot 35360 + 2 \cdot 118030 + 30800 = -324470$ Дж/моль Ti.

Аналогичным способом можно рассчитать температуру, до которой нагреваются продукты, если процесс протекает в адиабатических условиях (без отвода тепла). В этом случае все тепло процесса бедут расходоваться на нагрев и изменения агрегатных состояний продуктов. Энтальпия их будет составлять:

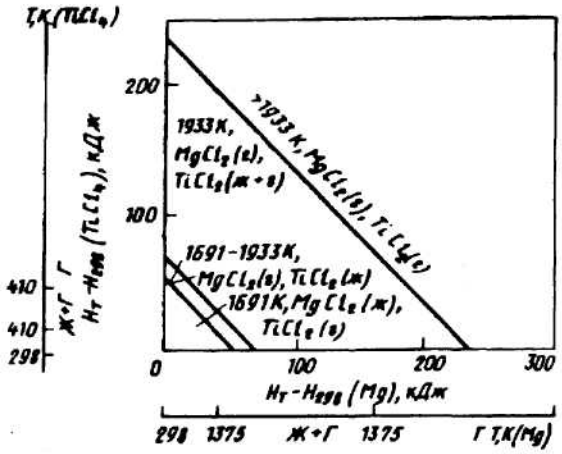

Рис. 4.10. Тепловая диаграмма реакции (4.30)

$$\Sigma_{298}^{T_к} Q = \Sigma_{298}^{T} Q_{исх} - \Delta H_{298}^{0},$$

где $T_к$ – температура, до которой нагреваются конечные продукты в адиабатическом процессе, если исходные вещества поступают в процесс при температуре T.

На рис. 4.10–4.12 приведены тепловые диаграммы основной восстановительной реакции, а также реакций (4.30), (4.31). По осям отложены значения энтальпий ($H_T - H_{298}$) исходных веществ; температуры и агрегатные состояния продуктов показаны в соответствующих зонах, ограниченных линиями, проведенными под углом 45° к ординатам. По тепловым диаграммам определяют агрегатные состояния образующихся продуктов при протекании процесса в адиабатических условиях, если энтальпия исходных веществ будет такой, какая указана меж-

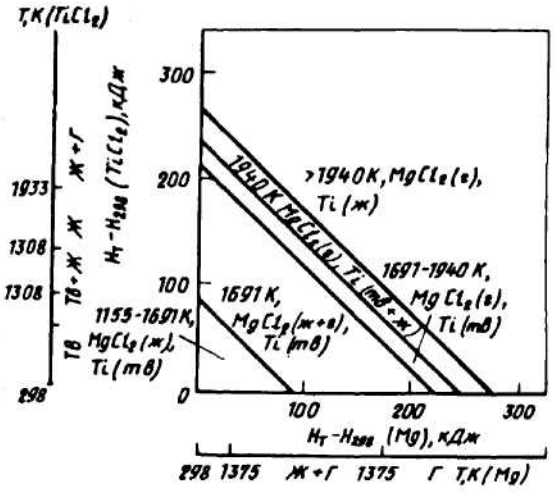

Рис. 4.11. Тепловая диаграмма реакции (4.31)

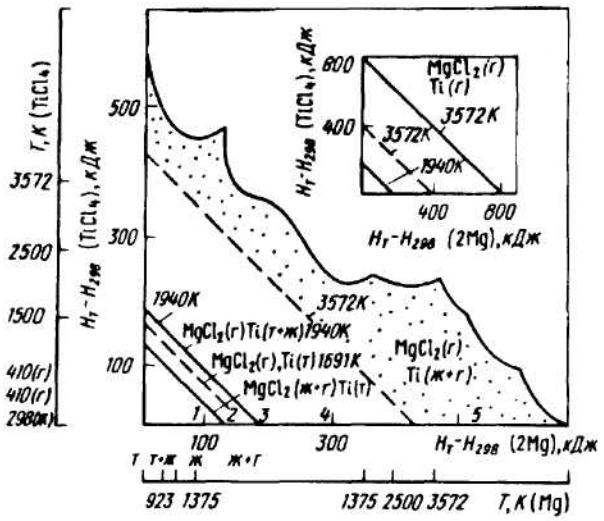

Рис. 4.12. Тепловая диаграмма суммарной реакции $TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$

ду соответствующими границами зон. Например, если суммарная энтальпия исходных веществ составляет 134–168 кДж (см. рис. 4.12, зона *2*), то после протекания основной реакции хлорид магния образуется в газообразном состоянии, титан – в твердом. Они будут нагреты до 1691–1940 К. Аналогичный анализ показывает, что если магний и тетрахлорид титана вступают в реакцию в газообразных состояниях, то хлорид магния образуется в виде газа, перегретого значительно выше точки кипения. В промышленном реакторе магний имеет температуру 1123–1173 К, тетрахлорид титана подается при 298 К. Если рассматривать реакцию между жидкими магнием и тетрахлоридом титана, то состояние продуктов реакции будет соответствовать зоне *1* (см. рис. 4.10). Температура их будет составлять не выше 1691 К. При перегреве $TiCl_4$ и магния могут развиваться температуры значительно выше точки кипения хлорида магния.

Предположим, что пары магния и тетрахлорида титана вступают в реакцию при температурах кипения этих веществ. В этом случае энтальпия ($H_{1375} - H_{298}$) магния равна 170780 Дж, тетрахлорида титана 52750 Дж, сумма составляет 223540 Дж. Как видно из диаграммы, представленной на рис. 4.12, для получения $TiCl_2$ и $MgCl_2$ в виде газа энтальпия исходных веществ должна быть не менее 251400 Дж. Следовательно, в адиабатических условиях часть $TiCl_2$ образуется в жидком виде, а при интенсивном отводе тепла, который происходит в реальных условиях протекания процесса, практически весь $TiCl_2$ будет вступать в реакцию в жидком виде.

Зависимость теплового эффекта от температуры некоторых реакций восстановления хлоридов титана магнием приведена на рис. 4.13.

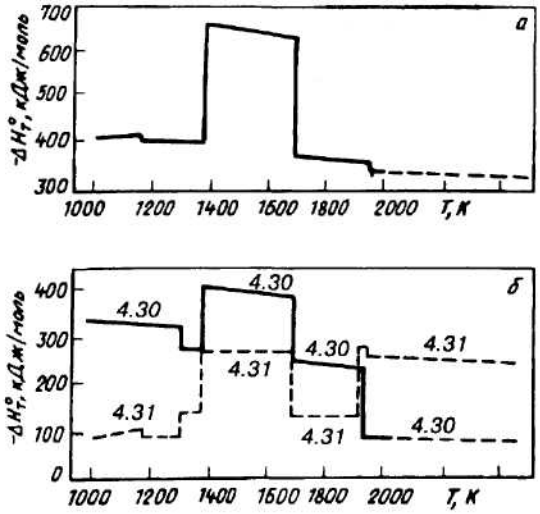

Рис. 4.13. Зависимость теплового эффекта основных реакций от температуры: *а* – суммарная реакция (см. рис. 4.12); *б* – реакции (4.30) и (4.31)

Следует отметить резкое повышение значений тепловых эффектов между точками кипения магния и хлорида магния, что делает этот интервал температур наименее подходящим для реализации процесса в промышленных условиях.

Зависимость теплового эффекта ряда вторичных реакций от температуры приведена на рис. 4.14. Вторичные реакции при температурах более 1600 К становятся эндотермическими. На основании данных, полученных при рассмотрении термодинамики процесса, его механизм можно представить следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} &Mg_{(г)} + TiCl_{4\,(г)} \rightleftarrows TiCl_{2\,(ж,\,г)} + MgCl_{2\,(г)} \\ &TiCl_{2\,(ж,\,г)} + Mg_{(ж,\,г)} \rightleftarrows Ti_{(тв,\,ж)} + MgCl_{2\,(г)}. \end{aligned}\right\} \qquad (4.38)$$

Образующийся $TiCl_2$ конденсируется на поверхности расплава или на твердых поверхностях, в том числе на кристаллах титана, затем восстанавливается до металлического титана. Конденсация дихлорида титана и дихлорида магния способствует теплообмену между зоной реакции и расплавом. Хлорид магния образуется на обеих стадиях в газообразном состоянии. Он является основным поставщиком тепла, которое расходуется на испарение магния по суммарной схеме:

$$\begin{array}{ccc} TiCl_{4\,(г)} + Mg_{(г)} & \rightarrow & Ti_{(тв)} + MgCl_{2\,(г)} \\ \uparrow & & \swarrow \\ Mg_{(ж)} & \leftarrow & MgCl_{2\,(ж)}. \end{array}$$

Полученный в результате реакции титан имеет вид прочно сросшихся дендритов. Это обстоятельство подтверждает, что титан в мо-

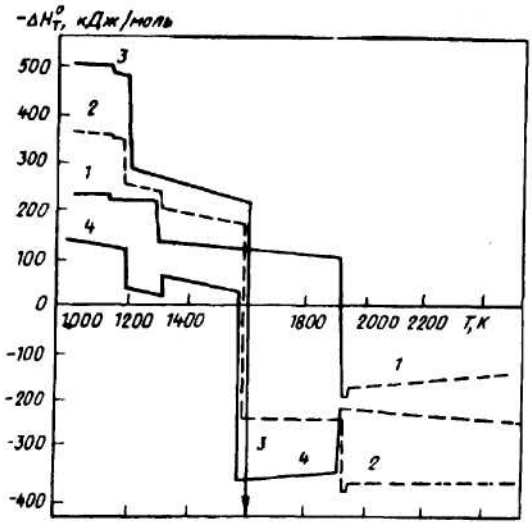

Рис. 4.14. Зависимость теплового эффекта вторичных реакций от температуры: *1* – $TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$; *2* – $2TiCl_4 + Ti = 2TiCl_3 + TiCl_2$; 3 – $3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3$; *4* – $TiCl_4 + TiCl_2 = 2TiCl_3$

мент образования имел высокую температуру, а хлорид магния был газообразным. Если бы хлорид магния образовывался в жидком состоянии, то вероятнее всего титан получался бы в виде взвеси в хлориде магния. Конденсация хлорида магния препятствует формированию кристалла в каком-либо определенном направлении. Необходимо учесть, что на процес дендритообразования влияет также различие количеств отводимого тепла конденсации и кристаллизации в различных направлениях в самом кристалле.

О том, что магний в большом количестве испаряется, прежде чем вступить в реакцию, свидетельствуют результаты анализа газовой фазы над реакционной поверхностью и присутствие высокодисперсного магния в различных осадках, обнаруживаемых в холодных зонах реактора после его вскрытия.

Низшие хлориды ($TiCl_2$ и $TiCl_3$) образуются в основном по реакциям (4.30), (4.32) и (4.36). Присутствие их в реакторе может быть обусловлено следующими факторами:

1. Недостатком восстановителя.

2. Низкими температурами в зоне реакции (при температурах ниже 1023–1073 К скорости реакций образования низших хлоридов становятся выше скоростей их восстановления).

3. Наличием холодных зон в реакторе, если даже они значительно удалены от основной зоны реакции. При этом могут сложиться условия, указанные и в первом, и во втором случае. Кроме того, вследствие высокого давления пара трихлорид титана может улетать и конденсироваться в холодных зонах.

4. Недостатком активной поверхности в зоне реакции.

Образование низших хлоридов в процессе получения титана – явление крайне нежелательное: во-первых, низшие хлориды – это потери титана, так как при последующей переработке они должны быть удалены из реактора и для производства титана не используются; во-вторых, присутствие низших хлоридов приводит к сильному дымлению и загоранию (после вскрытия реактора). Дымление происходит вследствие взаимодействия низших хлоридов с влагой воздуха, в результате чего образуется HCl. Загорание возникает вследствие окисления химически активных высокодисперсных осадков магния и низших хлоридов титана, отложившихся в холодных зонах реактора.

Реакция тетрахлорида титана с магнием относится к гетерогенной. На ее скорость влияют прежде всего факторы, определяющие равновесие химического акта: температура, давление, концентрация реагирующих веществ. Но поскольку реагенты находятся в различных фазах ($TiCl_4$ – пар, Mg – жидкость) и для взаимодействия им необходимо перемещаться к поверхности раздела фаз, то скорость реакции также зависит от физических факторов, определяющих массопередачу между фазами (размера поверхности раздела, параметров диффузии реагента к границе раздела, диффузии из реакционной зоны). Физические факторы зависят от скорости потока паро-газовой смеси, присутствия посторонних примесей, гидродинамики отстаивания хлорида магния и металлического титана в магнии, заполняющем реактор, и пр.

Скорость взаимодействия тетрахлорида титана с магнием можно вычислить по уравнению:

$$w = Kc^2,$$

где c – концентрация тетрахлорида титана; K – константа скорости реакции (т. е. скорость реакции при $c = 1$).

Судя по показателю степени концентрации, реакция имеет второй порядок по $TiCl_4$. Константа K зависит от температуры по экспоненциальному закону (закон Аррениуса):

$$K = \alpha c^{-E/RT},$$

где α – фактор, зависящий от числа активных столкновений молекул реагентов; E – энергия активации (т. е. избыточная энергия, необходимая для взаимодействия молекул); R – универсальная газовая постоянная.

Например, при концентрации $TiCl_4$ $0{,}85 \cdot 10^{-2}$ моль/л значение K при 750, 850 и 950 °С составляет соответственно 0,75; 2,25 и 7,48 л/(моль·с). Это обусловливает быстрое ускорение реакции с ростом температуры.

Если измерить скорость реакции опытным путем при двух температурах T_1 и T_2 (или более) и одинаковой концентрации тетрахлорида титана, то можно вычислить энергию активации. Логарифмируя выражение для w и K, получим:

$$\ln w_1 = \ln K_1 + 2\ln c \quad \text{и} \quad \ln w_2 = \ln K_2 + 2\ln c,$$

т. е. $\ln w_2/w_1 = \ln K_2/K_1$;

$$\ln K_1 = \ln \alpha - E/RT_1 \quad \text{и} \quad \ln K_2 = \ln \alpha - E/RT_2,$$

т. е. $\ln K_2/K_1 = (E/R)\,(1/T_1 - 1/T_2)$.

Отсюда энергия активации составляет:

$$E = R\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{w_2}{w_1}.$$

Величина E необходима для правильного толкования механизма процесса и при решении инженерных задач.

Гетерогенная химическая реакция может протекать только в том случае, если происходит непрерывная диффузия реагентов к поверхности, на которой протекает реакция, и непрерывная обратная диффузия продуктов реакции. Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. Если скорость самого химического акта больше скорости диффузии, то скорость процесса вынужденно станет равной скорости диффузии. Наблюдаемая кинетика реакции будет подчиняться закономерностям диффузии и, следовательно, не будет отражать истинной скорости химической реакции. В этом случае процесс протекает в диффузионной области. Процесс при этом чаще всего описывается уравнением реакции первого порядка, так как скорость диффузии пропорциональна концентрации.

Если скорость химической реакции значительно меньше, чем скорость диффузии, то скорость процесса в целом определяется скоростью химического взаимодействия, а процесс протекает в кинетической области. Если скорость диффузии и скорость химической реакции соизмеримы, то имеется переходная область.

Энергия активации взаимодействия $TiCl_4$ с магнием составляет, по данным различных исследований, 92–118 кДж/моль. Поскольку для диффузионных процессов значение E обычно не превышает 42 кДж/моль, то скорость химического процесса растет с повышением температуры значительно быстрее, и при низких температурах процесс протекает в кинетической области. Установлено, что для магниетермического восстановления $TiCl_4$ лимитирующими стадиями являются перемещение магния по капиллярам губчатого титана с энергией активации 67 кДж/моль и вязкое течение хлорида магния, обволакивающего частицы титана, с энергией активации ~26 кДж/моль. Граница диффузионной области при 750 °С соответствует скорости* 150–200 кг/(м^2·ч) и при 920 °С – 1200 кг/(м^2·ч). При температурах, которые обычно наблю-

* Скорость магниетермического процесса обычно относят к площади поперечного сечения реактора и выражают в кг $TiCl_4$/(м^2·ч), хотя это и не совсем точно отражает влияние размера реакционной поверхности.

даются в промышленных реакторах (800–900 °С), если скорость взаимодействия не достигает 600 кг/(м^2·ч), процесс протекает в переходной области.

По мере использования магния в реакторе скорость взаимодействия $TiCl_4$ с магнием несколько возрастает, что можно объяснить увеличением активной реакционной поверхности титана вследствие его губчатого строения.

Большое влияние на скорость реакции восстановления тетрахлорида титана оказывает его концентрация и общее давление в реакторе. Так, при изменении концентрации от $0{,}42 \cdot 10^{-2}$ до $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость реакции при 850 °С возрастает с 90 до 478 кг/(м^2·ч).

Благодаря ряду теплофизических особенностей магниетермическое восстановление может быть охарактеризовано как тепловое горение. Для магниетермической реакции свойственны следующие признаки теплового горения: реакция экзотермична и ее скорость быстро возрастает с повышением температуры; необходимая для быстрого взаимодействия высокая температура создается в самом процессе; при некоторых критических условиях над реакционной поверхностью возникают свечение и пламя, происходит воспламенение или затухание реакции (стационарное протекание процесса переходит в нестационарное и наоборот), процесс распространяется в пространстве посредством передачи тепла. Естественно, в реальных условиях следует проводить магниетермическую реакцию в наиболее благоприятном температурном режиме и с большой скоростью.

При тех значениях теплосъема, которые применяют в промышленных реакторах, температура воспламенения колеблется в небольших пределах: от 900 до 960 °С. Наступление нестационарного состояния можно предотвратить интенсификацией теплоотвода из зоны реакции или понижением концентрации реагентов.

4.7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ СЕПАРАЦИИ

После восстановления в реакторе остается спекшийся, монолитный блок реакционной массы, состоящий из титановой губки, пропитанной магнием и хлоридом магния. Для очистки от них титановой губки применяют вакуумную сепарацию.

Состав реакционной массы (средний по блоку) примерно следующий, %: Ti 55–60, Mg 25–35, $MgCl_2$ 9–12. Кроме того, в ней могут присутствовать низшие хориды титана (0,01–0,1%). Блок в значительной части прочно спаян со стенками реактора и его невозможно извлечь без разрушения места спая.

Разделение компонентов реакционной массы основано на значительном различии равновесного давления паров магния, хлорида магния и металлического титана при 960–1020 °С. При создании вакуума точки кипения снижаются, и скорость испарения легкокипящих ве-

ществ возрастает во много раз, что приводит к быстрому их отделению от труднокипящего вещества.

Скорость испарения вещества можно определить по уравнению:

$$w = 56833 \cdot 10^{-2} (p_0 - p_1) F \sqrt{M/T},$$

где p_0 – давление насыщенного пара; p_1 – давление пара над поверхностью испарения; F – поверхность испарения; M – молекулярная масса; T – температура.

Зависимость давления паров магния и хлорида магния от температуры приведена на рис. 4.15. При 900 °С давление паров магния, хлорида магния, титана соответственно равно 13; 1 и 10^{-5} кПа. Если пары магния и $MgCl_2$ отводить и осаждать на холодной поверхности, то из реакционной массы будут испаряться новые их порции.

Однако на кинетику испарения из пористого тела решающее влияние оказывают его свойства. В конденсаторе при осаждении создается более низкое давление паров магния и хлорида магния. Таким образом, движение паров из реактора в конденсатор происходит вследствие разности давлений в них.

Из реакционной массы в период сепарации выделяются и другие пары и газы (главным образом водород): эти газы непрерывно откачиваются вакуум-насосом через конденсатор.

Параметры процесса (температура, давление, конденсация), определяющие скорость очистки титановой губки, зависят от многочисленных факторов, которые можно разделить на несколько групп. К первой группе относятся параметры, связанные непосредственно с реакционной массой: начальная, конечная концентрация и распределение ее летучих компонентов, температура, теплота физико-химических превращений и температуропроводность веществ, соотношение масс связанного вещества и пористого тела, состояние его поверхности, пористость, форма, размер пор, их расположение и соединение между собой и пр. Ко второй группе относятся параметры нагреваемой

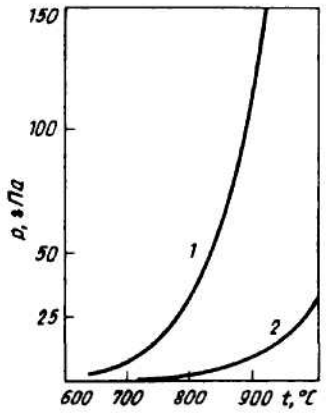

Рис. 4.15. Зависимость давления паров p магния (*1*) и дихлорида магния (*2*) от температуры

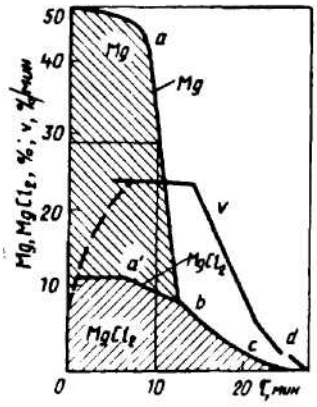

Рис. 4.16. Изменение концентрации магния $MgCl_2$, а также скорости сепарации v от времени τ

реторты и конденсатора: конфигурация стенок и теплового экрана, их теплопроводность, поле температур на рабочих поверхностях, размеры поверхностей нагрева и охлаждения, механизм конденсации, форма теплопередачи и др. Ряд параметров зависит от конструктивного исполнения аппарата: мощности нагревателей, к.п.д. печи, теплоемкости и других свойств хладоагента, направления теплопотоков, сопротивления потоку газа через тепловой экран, точности измерения и регулирования температуры и др.

При выбранной конструкции аппарата влияние различных факторов на ход процесса неодинаково, некоторые из них оказываются решающими, роль других второстепенна.

На рис. 4.16 показана скорость сепарации и последовательность испарения магния и хлорида магния из равномерно прогретого слоя реакционной массы. Кривая *1* (*abcd*) соответствует общей убыли массы, кривая *2*(*a'bc*) – убыли массы хлорида магния. До точки *a* образец нагревается. Испарение магния и хлорида магния начинается одновременно (точки *a* и *a'*), но скорость испарения на участке *ab* примерно в 20 раз больше. Вследствие этого в течение первого периода (*ab*) магний испаряется почти полностью. На участке *bc* испаряется в основном только хлорид магния с понижающейся скоростью. На участке *cd* скорость испарения еще более снижается. Здесь концентрация хлорида магния составляет 1–2%.

Таким образом, процесс сепарации состоит из ряда стадий, а испарение хлорида магния представляет собой более трудную задачу по сравнению с испарением магния. Первая стадия (после нагрева) может быть определена как период постоянной скорости отгонки летучих компонентов, вторая, период падающей скорости, является длительной высокотемпературной выдержкой для испарения последних порций хлорида магния, остаточная концентрация которого в конечном продукте должна составлять 0,05–0,12% (в пересчете на хлор).

Процесс удаления летучих из пористого тела состоит из следующих этпов: 1) подведения тепла к реакционной массе (над которой создан

вакуум); 2) испарения магния и хлорида магния с поверхности реакционной массы, из крупных пор и макропустот (период постоянной скорости); 3) диффузии паров через поры губки к поверхности (период падающей скорости); 4) диффузии паров от поверхности испарения в конденсатор; 5) конденсации паров.

Естественно, что скорость сепарации в целом зависит от скорости протекания наиболее медленного этапа процесса. Два последних этапа определяются конструктивным оформлением процесса и при правильном техническом решении не должны лимитировать скорости сепарации.

Летучие испаряются с поверхности реакционной массы лишь в самом начале процесса. Затем фронт испарения углубляется внутрь блока: в макропустоты, крупные поры и капилляры, где одновременно существует пленочное течение жидкой фазы и перемещение газов и паров. Испарение из крупных пор происходит так же интенсивно, как с отрытой поверхности, поэтому скорость сепарации в первом периоде процесса остается постоянной. Под действием перепада давления, возникшего в аппарате в результате отвода летучих в конденсатор, движение паров и газов внутри крупных капилляров осуществляется молярным потоком, т. е. перемещением целых объемов.

На рис. 4.17 показана зависимость скорости испарения хлорида магния с открытой поверхности от температуры при различном давлении в аппарате. Скорость резко увеличивается, если давление пара хлорида магния превышает давление в аппарате. Следовательно, для быстрого испарения хлорида магния достаточно снизить давление до 0,1 кПа и чтобы температура была равной 800 °С, потому что при этой температуре давление пара хлорида магния составляет ~0,2 кПа. Однако при сепарации реакционной массы хлорид магния испаряется не с открытой поверхности, а в основном из пор губки.

Когда открытая поверхность магния и $MgCl_2$ в реакционной массе полностью исчезает, начинается испарение из тонких капилляров и мелких пор. Скорость испарения при этом резко падает, а скорость подъема жидкости в капиллярах благодаря поверхностным силам становится сравнимой со скоростью испарения. Резкое уменьшение скорости испарения вызвано усложнением движения паров в капиллярах.

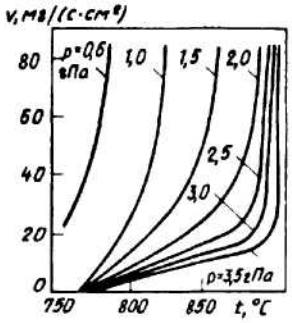

Рис. 4.17. Зависимость скорости испарения (v) $MgCl_2$ с открытой поверхности от температуры при различном давлении в аппарате

При испарении вещества, которое смачивает стенки капилляра, снижается давление пара этого вещества; его рассчитывают по уравнению:

$$\Delta p = p_н - p' = 2\sigma_{\rho_0}/r\rho, \qquad (4.39)$$

где $p_н$ и p' – давление насыщенного пара вещества над открытой поверхностью и над вогнутой поверхностью с радиусом кривизны r; σ – поверхностное натяжение; ρ_0 – плотность насыщенного пара; ρ – плотность жидкости.

Расчеты показывают, что заметное снижение давления пара хлорида магния (на ~0,7 кПа) будет происходить лишь в капиллярах радиусом <0,01 мкм, а в капиллярах радиусом 1 мкм давление снизится только на 7 Па.

Существующими методами исследований поры размером <0,01 мкм не обнаружены. Однако при радиусе кривизны <0,01 мкм вполне возможно изменение поверхностного натяжения, так как оно не может оставаться постоянным, если в объеме жидкости не существует пространства, вполне свободного от влияния твердой поверхности. В поре радиусом 0,01 мкм по поперечному сечению в один ряд может быть расположено всего 20–25 молекул $MgCl_2$. При таких обстоятельствах вполне вероятно взаимодействие всех молекул с поверхностью титана вследствие сорбционных сил, поэтому закономерности, описываемые уравнением (4.39), по-видимому, в данном случае не соблюдаются.

При малых размерах капилляров возникает другой вид переноса пара – молекулярный (кнудсеновский), называемый эффузией. Эффузия имеет место тогда, когда длина свободного пробега молекулы больше диаметра капилляра. Под влиянием разности давлений газ будет перемещаться не целыми объемами, а только в результате теплового движения молекул, их соударений между собой и со стенками капилляра.

Продолжительность сепарации в период падающей скорости определяется структурой материала и длиной свободного пробега молекулы.

Молекулярный перенос пара через микрокапилляр совершается под действием не только давления, но и температуры. Здесь происходит следующее. Число молекул, проходящих через микрокапилляр, пропорционально числу ударов молекул на единицу площади. Вместе с тем, число ударов пропорционально числу частиц в единице объема и средней скорости молекулы, т. е. произведению $n\sqrt{T}$.

При равновесии $n_1\sqrt{T_1} = n_2\sqrt{T_2}$, а поскольку число молекул пропорционально $p\sqrt{T_1}$, то $p_1/\sqrt{T_1} = p_2/\sqrt{T_2}$, т. е. пар в микрокапиллярах перетекает в сторону более высокой температуры (T_1, T_2, p_1, p_2 – произвольно выбранные температуры и давления).

Основная энергия на последних стадиях сепарации затрачивается на удаление хлорида магния, поэтому в дальнейшем будем рассматривать процесс применительно к этому веществу.

Длина свободного пробега молекулы хлорида магния при 950 °С составляет 7 мкм при давлении его насыщенного пара 2 кПа; 20 мкм при

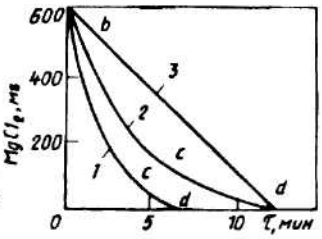

Рис. 4.18. Диаграмма испарения $MgCl_2$ из реакционной массы в виде стружки (*1*), монолита (*2*) и открытой поверхности (*3*)

0,7 кПа; 100 мкм при 0,1 кПа. Таким образом, в порах диаметром <7 мкм у поверхности испарения перенос паров хлорида магния будет эффузионным. В титановой губке значительная доля пор имеет размер <7 мкм.

Для обеспечения высоких скоростей испарения целесообразно увеличивать поверхность, с которой испаряются летучие. Лучше всего монолитный блок реакционной массы перевести в тонкую стружку, а затем подвергнуть ее вакуумной сепарации. Сравнительные данные о сепарации реакционной массы в виде стружки и монолитных образцов приведены на рис. 4.18.

Кривые *1* и *2* на рис. 4.18 соответствуют участку *bcd* на рис. 4.16. В случае испарения из губки (кривые *1* и *2*) скорость испарения из крупных пор (до точек *c*) значительно выше скорости испарения с открытой поверхности (кривая *3*). Это объясняется значительно большей поверхностью испарения. На участке *cd* скорость резко снижается и становится меньше, чем скорость испарения с открытой поверхности (из стружки в 1,5 раза, из монолита в 2,3 раза). Это следует объяснить затруднением выхода паров из мелких пор, в которых еще имеется 1–2% хлорида магния. Здесь скорость процесса в 6–8 раз меньше, чем в период отгонки из крупных пор.

В периоде падающей скорости жидкость к поверхности испарения доставляется капиллярными силами, благодаря которым становится возможным подъем и пленочное течение жидкости в тонких капиллярах. Наконец, пленочное течение уступает место новому механизму массопереноса – десорбции вещества из слоев молекул, более или менее прочно связанных с поверхностью титана в порах. В это же время удаляется защемленный пар из закрытых пор, которые при достаточно длительной выдержке «вскрываются».

Механизм удаления паров в период падающей скорости можно представить как равномерное испарение из всех тонких капилляров, нагретых до одинаковой температуры. Такой механизм становится возможен потому, что сопротивление выходу паров из капилляров, создаваемое в крупных каналах по пути к поверхности нагреваемого тела, не лимитирует скорости процесса; лимитирующей стадией является испарение и движение паров в тонких капиллярах. Из приведенного анализа следует, что процесс вакуумной сепарации аналогичен процессу сушки влажных пористых тел в вакууме. Вакуумная сепара-

ция губчатого титана по сравнению с сушкой имеет следующие особенности:

1. Процесс протекает при высокой температуре и низком давлении.

2. Пористое тело состоит из металла, теплопроводность которого выше, чем теплопроводность трудноудаляемого вещества ($MgCl_2$).

3. Удаляемые пары и газы не откачиваются насосом и не выносятся потоком газа, а конденсируются в том же аппарате, в котором находится титановая губка. Следовательно, скорость процесса сепарации зависит не только от работы насосов, но и от размера поверхности, интенсивности охлаждения конденсатора, а эти параметры в течение процесса изменяются.

4. Концентрация хлорида натрия после сепарации должна составлять сотые доли процентра, тогда как после сушки микропористых тел остаточное количество воды обычно значительно больше.

Несмотря на указанные особенности, основные теоретические положения процесса сушки приемлемы и для сепарации. К таким положениям относятся углубление поверхности испарения внутрь пористого тела, влияние структуры пористого тела, наличие двух различных режимов удаления паров: молярного и эффузионного потока.

Глава 5

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫПЛАВКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

Важнейшим условием успешного проведения процесса плавки железотитановых концентратов при любых способах подготовки шихты является выбор восстановителя и его правильная дозировка. Восстановителями могут служить различные углеродсодержащие материалы: нефтяной кокс, антрацит, древесный уголь. Восстановители должны иметь высокую реакционную способность, низкую электрическую проводимость, малую зольность, невысокую стоимость.

Основной восстановитель при производстве титановых шлаков – антрацит. Обычно применяют антрацит марки АММ с зольностью до 10% и крупностью частиц $\leqslant 8$ мм.

Процесс плавки железотитановых концентратов очень чувствителен к содержанию углерода в шихте. Избыток углерода, как известно, вызывает образование повышенного количества низших оксидов титана и его карбида, что повышает температуру плавления шлака. Недостаток восстановителя также нежелателен, так как в шлаке возрастает доля оксида железа.

Обычно количество углерода, вводимого в шихту, рассчитывают, исходя из получения после расплавления шихты первичного шлака с концентрацией 8–10% FeO и в конце плавки добавляют остальной углерод (доводка шлака) для получения шлака, содержащего $\leqslant 5\%$ FeO. Исключение составляет выплавка титановых шлаков в закрытом режиме, когда в шихту вводят сразу весь углерод из расчета получения шлаков с концентрацией $\leqslant 5\%$ FeO, с достаточной жидкотекучестью и отношением Ti_2O_3:TiO_2 $\leqslant$1:1,2.

При производстве титанового шлака используют обычно порошковую шихту, но пригодна и предварительно брикетированная или гранулированная. В этом случае в качестве связующего используют сульфитно-спиртовую барду (с.с.б) на кальциевой или натриевой основе. Последний тип связующего более предпочтителен, так как натрий, входящий в его состав, повышает реакционную способность восстановителя. Обычно расход с.с.б составляет 2–7% от массы шихты.

В настоящее время выплавку титановых шлаков производят в открытых и закрытых руднотермических печах периодическим спосо-

бом, т. е. путем проплавления всей загруженной в печь шихты и последующего выпуска продуктов плавки. Периодичность процесса обусловлена необходимостью получения титановых шлаков с минимальным содержанием оксидов железа, для чего в конце плавки в ванну печи погружают восстановитель (операция доводки шлака).

Периодический процесс в открытой печи, особенно в период доводки шлака, когда зеркало расплава шлака не покрыто твердой шихтой, сопровождается большими потерями тепла с отходящими газами и с излучением поверхности расплава и стенок ванны печи. Использование закрытых сводов руднотермических печей для выплавки шлаков позволяет значительно улучшить технико-экономические показатели процесса, так как повышается производительность печи, снижается удельный расход электроэнергии, уменьшаются потери концентрата (пылеунос) с отходящими газами вследствие значительно меньшего (в несколько раз)количества образующихся отходящих газов, снижаются потери тепла.

При восстановлении метатитаната железа углеродом в различных температурных интервалах протекают следующие основные реакции:

при <1270 °C $FeO{\cdot}TiO_2 + C = Fe + TiO_2 + CO$; $3TiO_2 + C = Ti_3O5 + CO$;

при 1270–1400 °C $2Ti_3O_5 + C = 3Ti_2O_3 + CO$;

при 1400–1600 °C $Ti_2O_3 + C = 2TiO + CO$.

Как отмечено выше, оксиды Ti_3O_5 и Ti_2O_3 способны растворять монооксид железа и ильменит, а также образовывать растворы с TiO_2 и монооксидом титана TiO. В результате образуются сложные соединения, кристаллизующиеся при затвердевании шлаков. Основное из них – аносовит, состав которого выражается формулой $m[(Mg, Fe, Ti)O{\cdot}2TiO_2]{\cdot}n[(Al, Fe, Ti)_2O_3{\cdot}TiO_2]$. Из формулы следует, что в аносовите титан находится в различных валентных состояниях: Ti^{4+}, Ti^{3+}, Ti^{2+}, однако основой шлака является Ti_3O_5.

На рис. 5.1 показана схема печи мощностью 5000 кВ·А, а на рис. 5.2 общий вид печи для выплавки шлаков. Ванна представляет собой цилиндрический кожух, футерованный магнезитовыми огнеупорами (см. рис. 5.1). Стены ванны выполнены уступами книзу. Летка расположена выше нижней точки подины. Над ванной установлены в охлаждаемых электрододержателях три графитированных электрода, которые связаны с механизмом передвижения.

Для защиты футеровки стен от быстрого разъедания агрессивным титанистым шлаком на них предварительно наращивают гарниссаж – слой застывшего тугоплавкого шлака (~0,5 м). Чтобы шлак не разъедал подину, на ней постоянно поддерживают высокий слой чугуна (⩽0,5 м).

Плавку ведут с закрытым колошником, т. е. с дугами, закрытыми шихтой (электроды глубоко погружены в шихту). Компоненты шихты (концентрат, уголь) из бункеров загружают в дозировочные тележки, из которых шихту засыпают в три печных бункера, расположенных

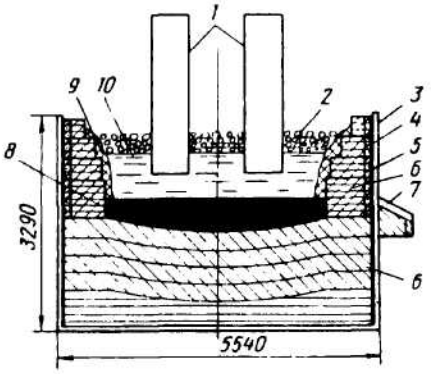

Рис. 5.1. Схема электродуговой печи для выплавки титановых шлаков:

1– электроды (третий электрод не показан); *2* – шихта; *3* – стальной кожух; *4* – асбест; *5* – магнезитовая крупка; *6* – магнезитовый огнеупорный кирпич; *7* – летка; *8* – чугун; *9* – гарниссаж; *10* – шлак

над печью (см. рис. 5.2). Из бункеров по подвижным лоткам шихта поступает в промежутки между электродами и вдоль стен печи.

Для лучшего использования восстановителя, уменьшения пыления и снижения удельного расхода электроэнергии выгодно работать с

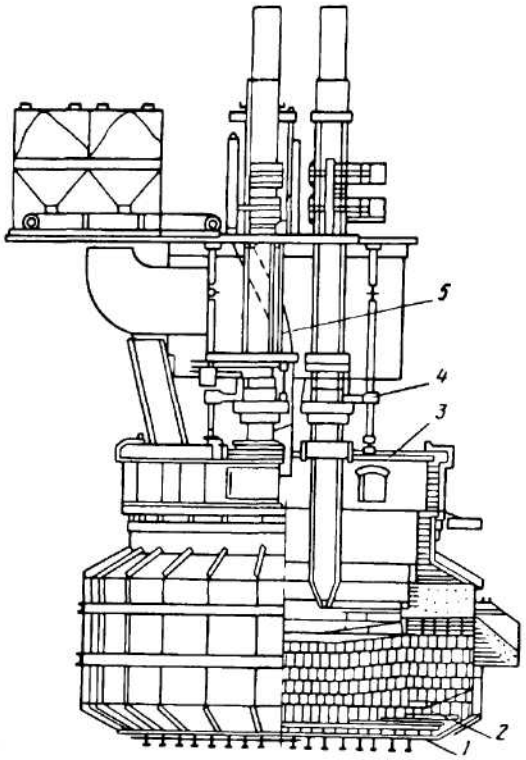

Рис. 5.2. Конструкция печи для выплавки титановых шлаков:

1 – металлический кожух; *2* – магнезитовая футеровка; *3* – водоохлаждаемый свод; *4* – система подвески и перепуска электродов; *5* – система токоподвода

брикетированной шихтой. Однако вследствие спекания брикетов и цементирования их кипящим расплавом нарушается газопроницаемость шихты. В связи с этим в заводской практике освоена также плавка с комбинированной шихтой, представляющей собой смесь брикетированной и порошковой шихт. Соотношение между ними зависит от типа титанового концентрата, доля порошковой шихты колеблется от 20 до 50%. Брикеты приготовляют на вальцовых прессах, используя в качестве связующего с.с.б.

Существуют различные режимы плавки. Ниже описан один из них применительно к периодическому процессу. Цикл плавки делится на три периода: расплавления шихты, интенсивное восстановление, доводка шлака перед выпуском. Количество углерода рассчитывают так, чтобы получить шлак, содержащий 5–6% FeO. Выплавить шлаки с более низкой концентрацией FeO без добавок флюсов трудно, так как они тугоплавки и быстро застывают. Это объясняется присутствием в таких шлаках карбида или оксикарбида титана. При достаточном количестве FeO оксикарбид титана взаимодействует с FeO по реакции:

$$TiC{\cdot}TiO + 3FeO = Ti_2O_3 + 3Fe + CO.$$

Проведение плавки облегчается, если сначала задать в шихту только часть углерода в расчете на получение легкоплавкого шлака (до 8–12% FeO), затем постепенно засыпать остальную часть угля и восстановление вести в жидкой фазе со снижением доли FeO до 5–6% (процесс доводки шлака).

По окончании операции довосстановления шлака подачу антрацита на поверхность расплава прекращают и шлак прогревают в течение 15–30 мин. В этот момент происходит практически полное отделение корольков восстановленного железа и переход их в слой металла, а также прогрев титанового шлака, что необходимо для обеспечения его продвижения до последних изложниц каскада при разливке. В период доводки шлака электроды печи приподняты над расплавом и печь работает с открытой дугой. В этот период плавки одновременно с доводкой шлака открытой дугой происходит оплавление настылей на стенках печи и образовавшихся сводах.

Шлак и чугун периодически сливают через летку в каскад изложниц. В первых по ходу слива изложницах остается чугун, имеющий бóльшую плотность, а в последующих – шлак. После остывания чугун и шлак извлекают из изложниц; чугун направляют на склад металлолома, а шлак – на дробление, измельчение и приготовление шихты для хлорирования.

Плавку ведут при напряжении 130–170 В. Общая продолжительность плавки шихты массой 12 т составляет ~4 ч. Расход электроэнергии примерно 2500 кВт·ч на 1 т шлака. Выплавленный титановый шлак имеет следующий примерный состав,%: TiO_2 85–90; FeO 4,5–6,5; MnO 1–2; SiO_2 4–5; Al_2O_3 1,5–3,0; MgO 1–3; CaO 0,5–1,0; Cr_2O_3 0,5–1,5. Извлечение титана из концентрата в шлак составляет 95–96%, осталь-

ной титан находится в чугуне (до 2%), теряется с отходящими газами в виде пыли.

В процессе охлаждения шлака в изложницах или в виде слитков, извлеченных из изложниц и направленных на остывочные площадки (склад) для окончательного охлаждения, низшие оксиды титана окисляются, в результате чего доля титана в шлаке снижается, а шлак, частично рассыпается. Различие количества титана в шлаке, проанализированном сразу после выпуска из печи и опробованном после длительного хранения, составляет 2–5%.

После охлаждения нерассыпавшиеся куски шлака дробят, затем измельчают и подвергают магнитной сепарации для извлечения корольков чугуна. Магнитную сепарацию ведут так, чтобы в шлаке оставалось минимальное количество магнитной фракции, обычно не более 3–4%. Шлак используют для получения тетрахлорида титана. Титановый шлак можно использовать и для получения пигментного диоксида титана. В этом случае выплавляют шлак, содержащий 13–15% оксидов железа. Повышенное количество оксидов железа в таком шлаке необходимо для облегчения выполнения технологических операций сернокислотного растворения шлака при получении пигмента.

Автоматизация процесса плавки состоит в автоматическом регулировании охлаждения печного трансформатора, водяного охлаждения свода печи, перепуска и подъема электродов, регулировании подсводного давления и других параметров. Автоматическая установка охлаждения печного трансформатора контролирует температуру масла в печном трансформаторе. Регулятор обеспечивает постоянную температуру масла, изменяя расход воды на его охлаждение.

Система контроля и регулирования температуры воды, охлаждающей свод печи, состоит из электронного потенциометра и термопар, установленных на трубопроводах, а также электроконтактного манометра и блока сигнализации, установленных на подводящем трубопроводе и обеспечивающих подачу сигнала при падении давления воды.

Подъем и перепуск электродов осуществляется пневмогидравлическим механизмом, состоящим из гидроцилиндров подъема и пневмоцилиндров разжима зажимных колец. Работой механизма подъема и перепуска электродов управляют с централизованного щита управления. Для подъема или опускания электрода включаются электромагниты, управляющие движением золотников в маслораспределителе гидроцилинда механизма подъема. Перепуск электрода производится при помощи зажимных колец и пневмоцилиндров механизма электрода. Сжатый воздух из сети через влагоотделитель и регулятор давления поступает на воздухораспределители с электропневматическим управлением.

Система автоматического регулирования подсводного давления содержит регулирующее пневматическое устройство, которое управляет с помощью пневомоцилиндров шиберами, установленными в газоходах. Регулятор обеспечивает поддержание стабильного давления в подсводном пространстве, изменяя положение шиберов.

Химический состав титановых шлаков, получающихся при переработке различных концентратов и их смесей, как правило, изменяется в незначительной степени и определяется главным образом полнотой протекания реакций восстановления оксидов железа и степенью перевосстановления диоксида титана TiO_2 до низших оксидов.

Основу титановых шлаков (80% в пересчете на TiO_2) составляют оксиды титана, которые образуют твердые растворы. Специальными исследованиями по изучению минералогического состава шлаков установлено, что наиболее характерными для них являются два твердых раствора: тагировит – твердый раствор на основе Ti_2O_3 и аносовит – твердый раствор на основе Ti_2O_5 ($TiO \cdot 2TiO_2$). Оксиды других металлов входят изоморфно в решетки этих растворов, замещая двух- и трехвалентный титан.

Минералогический состав титанового шлака в значительной мере зависит от температуры восстановления концентрата. По мере повышения температуры количество аносовита в шлаке уменьшается, а тагировита – возрастает при практически одинаковом количестве остальных фаз (стекловидной массы и металлического железа, встречающегося в шлаке в виде единичных корольков размером от нескольких микрометров до десятых долей миллиметра).

Присутствующие в титановом шлаке низшие оксиды титана, особенно Ti_2O_3, является хорошим растворителями ильменита и FeO.

Доля диоксида титана в молотом шлаке снижается по сравнению со шлаком на выпуске из печи более чем на 2–5%. Эта особенность татинового шлака описана выше.

Характерной особенностью титанового шлака, обусловленной его минералогическим составом, является способность саморассыпаться. Она связана с окислением низших оксидов титана кислородом воздуха, которые превращаются в диоксид титана, т. е. саморассыпаемость шлака связана с его рутилизацией. Это окисление шлака происходит, по-видимому, с уменьшением его объемной массы, вследствие чего происходит декриптация: растрескивание слитка от наружной поверхности до сердцевины.

Важнейшими свойствами титановых шлаков, которые определяют процесс восстановительной плавки, а также возможность полного разделения чугуна и шлака и выпуска их из печи, являются плавкость, вязкость и электрическая проводимость.

Плавкость титанового шлака определяется главными образом концентрацией оксидов титана и соотношением Ti_2O_3 и TiO_2. Присутствующие в небольших количествах оксиды других металлов снижают температуру плавления и вязкость шлака. На практике, в зависимости от состава выплавляемого титанового шлака, температура плавления его колеблется в пределах 1550–1750 °С. В процессе восстановительной плавки, т.е. по мере уменьшения концентрации FeO и повышения Ti_2O_3 в шлаке, плавкость и вязкость его увеличиваются. По своей природе титановые шлаки относятся к числу характерных «коротких»

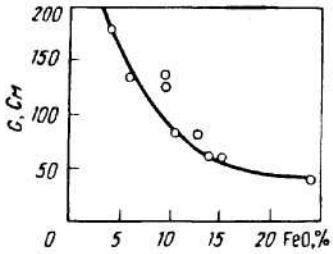

Рис. 5.3. Зависимость электрической проводимости G титановых шлаков от концентрации монооксида железа в шлаке при 1700 °С

металлургических шлаков, т. е. таких, которые в расплавленном состоянии имеют малые значения вязкости (0,1–0,3 Па·с) и кристаллизуются в очень узком температурном интервале.

Электрическая проводимость титановых шлаков, являющихся при плавке телом нагрева, характеризует положение электродов относительно расплава и длину электрической дуги между электродами и расплавом, чем, в частности, определяется удельный расход электроэнергии. И железотитановые концентраты, и титановые шлаки в расплавленном состоянии имеют высокую электрическую проводимость. Например, железотитановый концентрат Самотканского месторождения имел электрическую проводимость при температуре плавления 1500 °С 20–25 См и при 1800 °С 59,2 См. Высокая электрическая проводимость обусловлена значительной электрической проводимостью основных составляющих концентрата – TiO_2 и FeO, образующихся при термическом разложении титансодержащего минерала. Указанные соединения обладают высокой электронной проводимостью в расплавленном состоянии.

По мере протекания восстановительного процесса в ванне печи состав расплава по содержанию FeO и TiO_2 и низших оксидов титана изменяется, определяя изменение значения его электрической проводимости. Общей закономерностью для всех титановых шлаков, взятых в различные периоды плавки (рис. 5.3), является увеличение электрической проводимости с уменьшением концентрации FeO в шлаке и повышением его температуры, что наглядно иллюстрируется кривыми рис. 5.4. Таким образом, электрическая проводимость промышленных

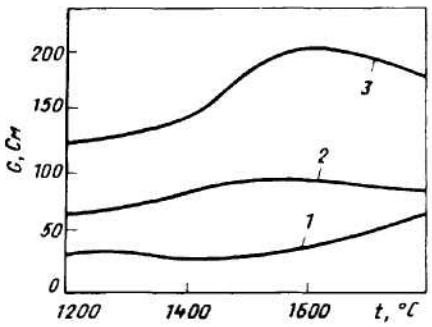

Рис. 5.4. Зависимость электрической проводимости G титановых шлаков от температуры:
1 – концентрат; *2* – шлак (10,67% FeO); *3* – конечный шлак (3,77% FeO)

Таблица 5.1

Материальный баланс выплавки шлаков из ильменитового концентрата

Загружено	Количество вещества, кг	Получено	Количество вещества, кг	Состав продукта, %
1. Концентрат	100,00	1. Шлак	54,68	100,00
В том числе:		В том числе:		
TiO_2	50,80	Ti_3O_5	47,50	86,90
FeO	36,40	FeO	1,80	3,29
Fe_2O_3	7,86	FeO	1,80	3,29
Al_2O_3	1,18	Al_2O_3	1,39	2,54
SiO_2	1,86	SiO_2	1,86	3,40
MgO	0,69	MgO	0,69	1,26
MnO	0,68	MnO	0,68	1,24
CaO	0,18	CaO	0,18	0,33
2. Антрацит	12,60	2. Чугун	33,51	100,00
В том числе:		В том числе:		
Fe_2O_3	0,27	Fe	32,59	97,25
Al_2O_3	0,21	Si	0,19	0,57
SiO_3	0,42	C	0,65	1,94
C	11,00	S	0,08	0,24
		3. Газы	(24,41)	–
		В том числе:		
		CO	10,35	–
Всего	112,60	Всего	112,60	

титановых шлаков возрастает особенно значительно при <10% FeO. В конце плавки шлаки имеют электрическую проводимость 250–180 См. Такое повышение электрической проводимости обусловлено увеличением в шлаке концентрации диоксида титана, который сам по себе обладает небольшой электрической проводимостью, а в присутствии углерода в расплаве теряет часть атомов кислорода, что увеличивает число свободных электронов и обусловливает повышенную электрическую проводимость.

Материальный и тепловой балансы электропечи позволяют определить тепловые потери при плавке, выявить резервы увеличения производительности печи, наметить пути дальнейшего улучшения технологического режима плавки.

В табл. 5.1 и 5.2 приведены материальный и тепловой балансы выплавки титановых шлаков из ильменитового концентрата в открытой руднотермической печи. При переработке аризонитового концентрата выход шлака, в связи с повышенной концентрацией в нем диоксида

Таблица 5.2

Тепловой баланс выплавки титановых шлаков из ильменитного концентрата

Статьи баланса	Количество тепла	
	кДж	%
Приход		
Тепло, вносимое электроэнергией	405000	100,0
Всего	405000	100,0
Расход		
Разрушение ильменита	8400	2,1
Восстановление:		
оксидов железа и кремния	105800	26,0
диоксида титана	62500	15,5
Потери тепла:		
чугуном	41900	10,3
шлаком	129100	32,0
газами	16800	4,1
Другие потери тепла (излучением, с охлаждаемой водой и др.)	40500	10,0
Всего	405000	100,0

титана в сравнении с ильменитовым концентратом, более высокий, а чугуна – более низкий. В промышленных условиях количество восстановителя корректируют в зависимости от колебаний состава исходных материалов, принятой технологии плавки, количества шлака, оставшегося в печи от предыдущей плавки, состояния ванны печи и других факторов. Корректировку осуществляют при помощи номограмм или таблиц.

Глава 6

ПРОИЗВОДСТВО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

6.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ

Для титансодержащего сырья применяют три основных способа хлорирования: 1) измельченной шихты в расплаве хлористых солей (в расплавных хлораторах); 2) брикетированной шихты в подвижном слое шихты (в хлораторах шахтного типа); 3) измельченной или гранулированной шихты в кипящем слое (в хлораторах кипящего слоя). Выбор способа хлорирования определяется прежде всего составом и дисперсностью исходного сырья.

Наименее «чувствительным» аппаратом к составу исходного сырья (по концентрации оксидов щелочных и щелочноземельных металлов) является расплавной (солевой) хлоратор. Образующийся в процессе хлорирования легкоплавкие хлориды кальция и магния растворяются в солевом растворе, но в кипящем слое обволакивают шихту, приводят к свищам и большому «проскоку» хлора. Для создания устойчивого кипящего слоя следует снижать температуру, значительно увеличивать долю кокса в шихте.

Однако в расплавном хлораторе нельзя перерабатывать сырье с большим количеством диоксида кремния в виде труднохлорируемых форм, например кварца. При хлорировании кварц накапливается в расплаве и вызывает необходимость увеличения загрузки хлористых солей и соответствующего вывода больших количеств расплава. Образуется много отходов, нейтрализация и переработка которых связана с большими затратами.

Сырье с высоким содержанием кремния, например, титанокремниевый концентрат, имеет сравнительно небольшую концентрацию оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и может быть использовано в реакторе кипящего слоя, особенно при селективном режиме хлорирования диоксида титана. При хлорировании и в расплаве солей, и в кипящем слое сырье должно иметь определенную дисперсность. Переизмельчение сырья приводит к повышенным потерям титана с пылью, «выносу» кипящего слоя. Тонкодисперсное сырье для

кипящего слоя требует грануляции. Для хлораторов шахтного типа используют брикетированную шихту. Ее приготовление требует дополнительных операций брикетирования или гранулирования и прокаливания.

Хлорирование в расплавных хлораторах имеет некоторые преимущества перед остальными способами: меньше потери хлора с хлоридами попутных металлов (железа и кремния), более высок по качеству продукт хлорирования – технический тетрахлорид титана, он почти не содержит фосгена.

Если в реакторах подвижного и кипящего слоя вся примесь железа из шихты хлорируется до $FeCl_3$, то в расплавном – до $FeCl_2$, в нем ниже степень хлорирования диоксида кремния.

При хлорирование в расплавном хлораторе в основном образуется диоксид углерода, его содержание в отходящих газах обычно 40–50% (объемн.). В реакторе подвижного слоя в основном образуется монооксид углерода [40-55% (объемн.)]. Вследствие этого при проскоках хлора и без них в реакторе с подвижным слоем по сравнению с расплавным хлоратором в отходящих газах содержится больше фосгена. Фосген может образовываться и в пылевых камерах при термическом разложении $FeCl_3$ по реакции (4.29). В этом случае образовавшийся хлор частично взаимодействует с монооксидом углерода, образуя фосген.

В настоящее время удельная производительность (на 1 $м^2$ горизонтального сечения хлорирующей камеры хлоратора) всех рассматриваемых типов хлораторов примерно одинакова. В этом отношении трудно отдать предпочтение какому-либо типу аппарата. Однако попытки увеличить производительность реакторов подвижного и кипящего слоя более 100 т тетрахлорида титана в сутки связаны с большими техническими трудностями. В этих реакторах сложно обеспечить равномерность распределения хлора в слое шихты при диаметре хлоратора >3 м. Производительность расплавного хлоратора можно повысить за счет увеличения его длины (не изменяя ширины хлорирующего отделения).

В экологическом отношении более предпочтительны хлораторы кипящего слоя. В хлораторах шахтного типа образуется больше хлоридных отходов в виде возгонов, а в расплавных хлораторах количество возгонов и отработанного расплава достигает 200 кг на 1 т тетрахлорида титана. Эти отходы хлорирования пока не находят применения. Вредные хлориды, содержащиеся в них, могут попадать в грунтовые воды и отравлять их.

В конечном итоге выбор способа хлорирования определяется всеми перечисленными выше технологическими, а также экономическими факторами.

Принципиальные технологические схемы хлорирования в расплавном и шахтном хлораторах приведены на рис. 6.1 и 6.2. Схема хлорирования в кипящем слое аналогична приведенной на рис. 6.2, за исключением того, что на хлорирование не падают хлориды металлов

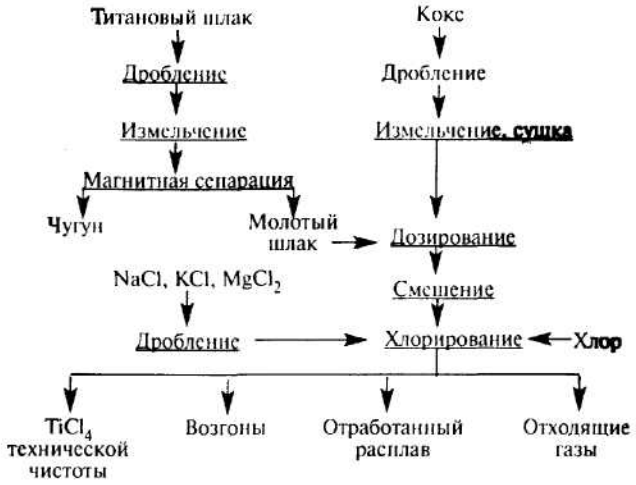

Рис. 6.1. Технологическая схема хлорирования титанового шлака в расплавном хлораторе

для создания солевой ванны, и следовательно, вместо отработанного расплава выводят огарок.

Все схемы включают две основных стадии: подготовку шихты для хлорирования и собственно хлорирование. В зависимости от способа хлорирования и типа хлоратора шихту готовят двух видов: порошкообразную сухую шихту для расплавного хлоратора или реактора кипящего слоя, брикетированную шихту для реактора подвижного слоя.

Рис. 6.2. Технологическая схема хлорирования титанового шлака в шахтном хлораторе

Титановые шлаки обычно дробят в две стадии на дробилках различных типов, затем тонко измельчают. После измельчения от шлака отделяют корольки чугуна магнитной сепарацией.

Восстановитель, в качестве которого применяют нефтяной или пековый кокс, также дробят в две стадии и измельчают. Для приготовления сухой шихты измельчение кокса проводят в токе горячего воздуха или перед дроблением прокаливают шлак и кокс при ~500 °С. Это необходимо для удаления паров воды и части летучих углеводородов.

Для приготовления расплава можно использовать хлорид натрия или отработанный электролит магниевых электролизеров, состоящий главным образом из хлоридов калия, натрия и магния. Электролит может поступать на хлорирование в расплавленном или сухом виде. В последнем случае его дробят перед загрузкой в хлоратор.

Измельченные шлак, кокс и соли загружают в хлоратор раздельно, иногда предварительно смешивают. Хлорирование в расплаве солей осуществляют 100%-ным хлором либо анодным хлоргазом. Основным продуктом хлорирования является технический тетрахлорид титана. При хлорировании образуется несколько видов отходов: отработанный расплав, сухие или плавкие возгоны, отходящие газы.

Для хлорирования в кипящем слое сырье готовят аналогичным образом. При использовании тонкодисперсного титанового сырья шихту гранулируют. Гранулы можно готовить двух типов: 1) стехиометрического состава TiO_2 и углерода; 2) с углеродистым скелетом. В первом случае в процессе хлорирования масса гранулы расходуется целиком. Применение гранул с углеродистым скелетом позволяет увеличить удельную линейную скорость хлора и использовать для хлорирования более бедные TiO_2 материалы,например ильменитовые концентраты.

В хлораторах шахтного типа хлорируют брикетированную шихту. Измельченные шлак и кокс дозируют в смеситель одновременно со связующим веществом – сульфитцеллюлозным щелоком или расплавленным каменноугольным пеком. Концентрация щелока плотностью 1,26 г/см^3 должна составлять 12–14%. Шихта в смесителе подогревается паром и выдерживается некоторое время для удаления части воды из щелока. Конечное содержание воды в шихте составляет 1,5–3%, углерода 18–22%. Шихта должна быть непылящей, сухой, сыпучей и не содержать комков. Горячую шихту брикетируют, отделяют мелочь от брикетов грохочением, после чего брикеты коксуют. Коксование ведут с целью удаления воды и основной части летучих, которые при взаимодействии с хлором могли бы образовать хлорид водорода и различные хлоропроизводные углерода, загрязнить тетрахлорид титана и вызвать большие безвозвратные потери хлора. Коксованные брикеты должны содержать летучих $\leqslant$0,3%, углерода 20–28%.

При хлорировании брикетов в хлораторах шахтного типа основными отходами являются возгоны, отходящие газы и непрохлорированный остаток, выгружаемый из хлоратора в сухом виде. Аналогичные отходы образуются и при хлорировании в кипящем слое.

6.2. АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Для подготовки сырья к хлорированию применяют в основном стандартную аппаратуру. Дробление титановых шлаков производят на щековых, затем конусных дробилках, измельчение – в шаровых мельницах, работающих на сухом помоле.

Кокс дробят последовательно в щековой и молотковой дробилках, окончательный размол проводят либо в шаровых, либо в молотковых мельницах с воздушной сепарацией.

Установка для измельчения кокса (рис. 6.3) имеет основной агрегат – молотковую мельницу *3*, куда подается питателем *1* дробленый нефтяной или пековый кокс крупностью до 10 мм из бункера *7*. Туда же поступает сушильный агент – воздух, нагреваемый в калориферах *2*. Шахта *4* служит одновременно сепаратором, транспортным устройством и камерой для сушки измельченного кокса. Верхняя часть шахты соединена с пылеулавливающей системой, состоящей из последовательно установленных двух групп циклонов *5* и рукавного всасывающего фильтра *6*. Из циклонов и фильтра измельченный кокс собирается в бункер *9*, из которого камерным насосом *10* (напорным пневмотранспортом) передается потребителю. Необходимое разрежение в системе

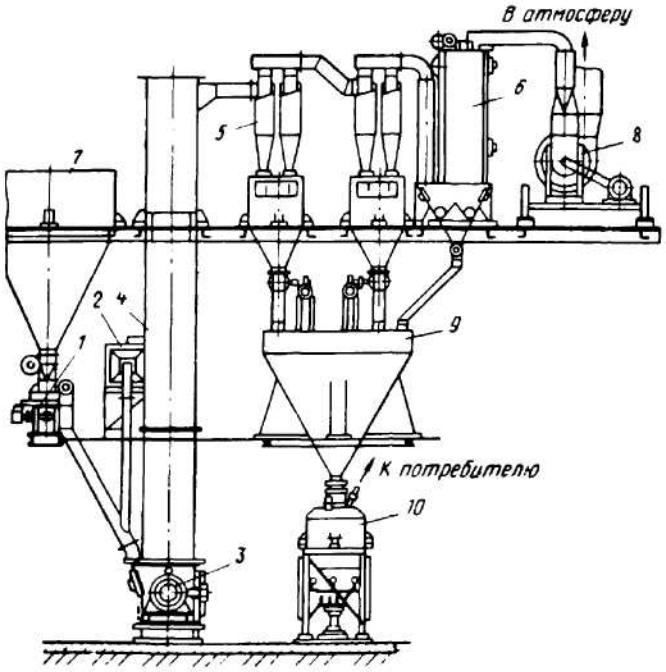

Рис. 6.3. Установка для измельчения кокса

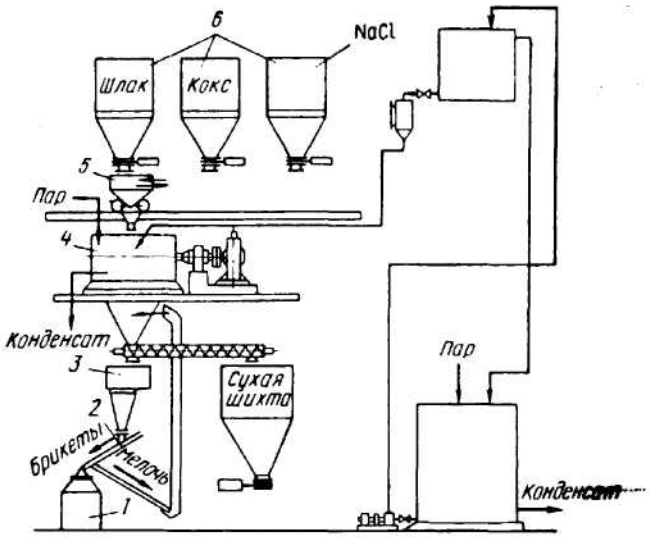

Рис. 6.4. Установка для подготовки сухой шихты при хлорировании

установки создается хвостовым вентилятором *8*. Молотковая мельница состоит из стального герметического корпуса и ротора. На вал ротора надеты два диска с шарнирно прикрепленными к ним билами. Для защиты от износа внутренние поверхности корпуса мельницы футерованы броневыми плитами, изготовленными из износостойкой стали.

Установка для подготовки сухой шихты (рис. 6.4) состоит из приемных бункеров *6* для измельченных компонентов шихты и смесителя *4*, в который они засыпаются в заданном соотношении при помощи передвижной весовой тележки *5*. Перемешенная и подсушенная шихта из смесителя поступает в сборный бункер *3* и при помощи питателя *2* в кюбель *1*, откуда транспортируется к хлоратору.

Основным аппаратом является смеситель для перемешивания сухих и пастообразных материалов, например роторного типа (рис. 6.5). Боковые чугунные крышки смесителя снабжены рубашками для обогрева паром. Внутренняя поверхность корпуса и боковых крышек футерована листами из износостойкой стали. В желобах нижней части корпуса расположены рабочие органы: две зетообразных стальных ротора, вращающихся в противоположных направлениях с различной частотой. Смешанную и подсушенную шихту разгружают через люки. Продолжительность перемешивания и подсушивания шихты в смесителе определяется ее физическими свойствами, в частности влажностью исходных компонентов. Производительность смесителя (т/ч), можно рассчитать по формуле:

$$Q = V\rho \cdot 60/\tau.$$

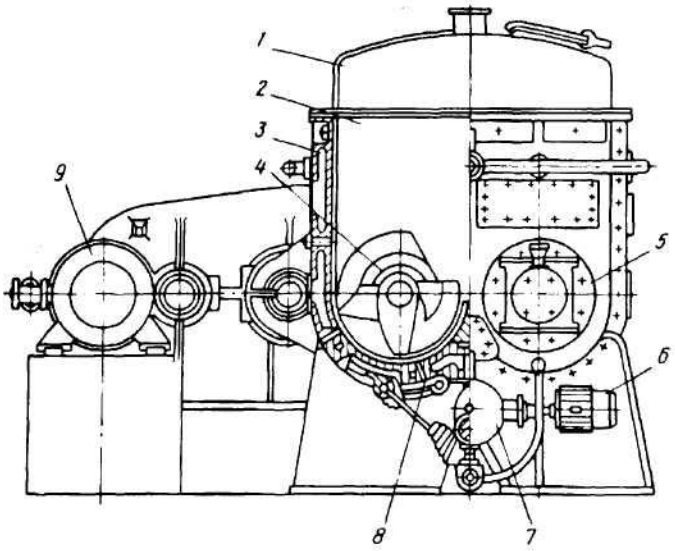

Рис. 6.5. Смеситель роторного типа:
1 – верхняя крышка; *2* – боковая крышка; *3* – корпус; *4* – ротор; *5* – подшипники; *6, 9* – электродвигатели; *7* – редуктор; *8* – разгрузочный люк

где V – объем загруженных материалов, м^3; ρ – насыпная плотность загруженных материалов, г/см^3; τ – продолжительность цикла смешения и подсушивания, мин.

Установка для получения брикетированной шихты включает практически те же агрегаты, что и установка, показанная на рис. 6.4.

Брикетируют шихту на прессах, один из вариантов которого показан на рис. 6.6. На станине пресса смонтированы два вальца с бандажами, вращающимися в противоположных направлениях. Для удаления брикетов, застрявших в ячейках пресса, имеются сбрасыватели, вращающиеся синхронно с вальцами. Производительность вальцевого брикетного пресса (кг/ч) определяют по формуле:

$$Q = nmv \cdot 60\eta/100,$$

где n – общее число ячеек на одном вальце; m – масса одного брикета, кг; v – частота вращения вальца, мин$^{-1}$; η – к.п.д. пресса, %.

Производительность пятиручьевого пресса составляет ~3 т/ч при частоте вращения вальца 4,2 мин$^{-1}$.

Коксование брикетов проводят в камерных («ямных») печах или шахтных печах непрерывного действия. В камерные печи устанавливают кюбеля (из жаростойкой стали), загруженные сырыми брикетами. В верхней крышке кюбеля имеется отверстие для выхода газов. Кюбеля обогревают топочными газами от сгорания мазута или природного газа. Производительность печи (т/ч) определяют по уравнению:

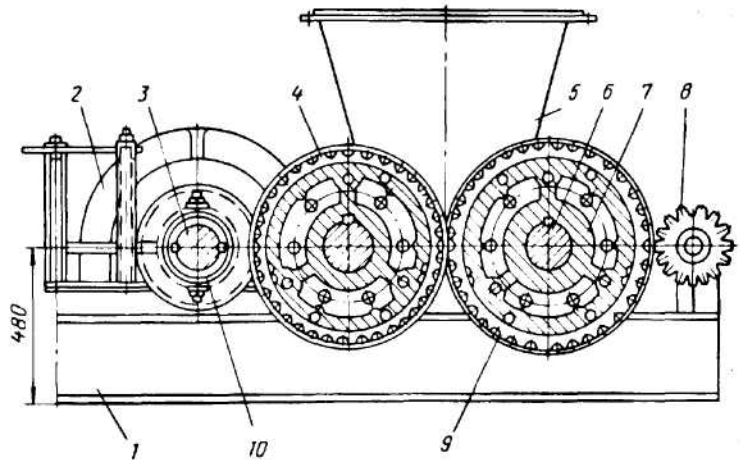

Рис. 6.6. Вальцовый пятиручьевой брикетный пресс:
1 – станина; *2* – редуктор; *3* – кулачковая муфта; *4* – бандаж; *5* – питающая воронка; 6 – вал; *7* – валец; *8* – сбрасыватель; *9* – зубчатая передача; *10* – ведущая шестерня

$$Q = V\rho n/\tau,$$

где V – объем загружаемых брикетов в один кюбель, м^3; ρ – насыпная плотность брикетов; г/см^3; n – число кюбелей, одновременно устанавливаемых в печь; τ – продолжительность цикла коксования брикетов, ч.

К недостаткам камерных печей следует отнести низкую производительность, периодичность процесса, низкий тепловой к.п.д. и необходимость использования дефицитной жаростойкой стали для кюбелей.

Более экономичны и производительны шахтные печи непрерывного коксования. Шахтная печь обычно состоит из нескольких секций, выполненных из шамотного кирпича. Сверху печи расположены приемные бункера с загрузочными устройствами, на боковых стенках печи – фурмы с горелками. В нижней части печи имеются вертикальные водоохлаждаемые холодильники с разгрузочными течками и камерами дожигания горючих газов, проникающих через слой брикетов. Сырые брикеты непрерывно поступают в печь и, перемещаясь вниз, коксуются при 850–900 °С. Скорость перемещения брикетов должна обеспечить достаточно глубокое удаление летучих из брикетов. Для создания восстановительной среды в печи природный газ сжигают с недостатком воздуха. Газ из печи отводиться через патрубки, установленные в своде. Коксованные брикеты непрерывно выгружаются через холодильники.

Для хлорирования применяются хлораторы трех типов: расплавные, шахтные и кипящего слоя. В странах СНГ применяют, главным образом, расплавные хлораторы. Одна из конструкций расплавного хлоратора изображена на рис. 6.7.

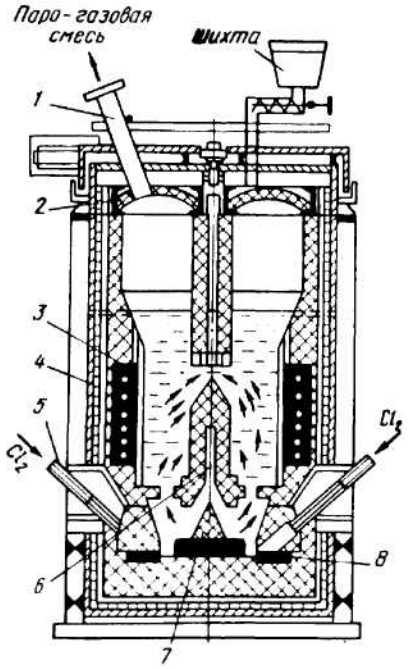

Рис. 6.7. Расплавной хлоратор:
1 – газоотход; *2* – свод; *3* – электроды с водоохлаждаемыми штангами; *4* – кожух; *5* – фурма; *6* – переточный канал; *7* – распределительный шамотный камень; *8* – термопара

Корпус хлоратора изготовляют из листовой стали, футеровку выполняют из огнеупорного кирпича. Обычно хлоратор имеет несколько хлорирующих отделений, образованных вертикальными стенками. Высота слоя расплава в хлораторе 4–5,5 м. Хлор подается в нижнюю часть хлоратора по фурмам. Хлорирующие камеры перекрыты сводами из огнеупорного кирпича, через которые производится загрузки шихты дозаторами и питателями.

Конструкция электродов дает возможность разогревать расплав при пуске хлоратора и при работе его с низкой производительностью. При работе с высокой производительностью, когда вследствие протекания реакций хлорирования образуется достаточное количество тепла, возможна работа хлоратора с электродами, отключенными от трансформаторов.

В хлорирующих отделениях имеются летки для слива расплава. Верхняя часть газового пространства хлоратора сообщается с системой конденсации. В своде хлоратора находятся люки для обслуживания хлорирующих отделений. В стенках хлоратора установлены термопары для измерения температуры расплава, а в области возможного газовыделения из хлоратора – заборные устройства для отсоса газов.

Конструкция хлоратора шахтного типа более проста. Хлоратор (рис. 6.8) состоит из стального корпуса, обклеенного по внутренней поверхности диабазовой плиткой. В верхней части корпус дополнительно футерован шамотным кирпичом, а в нижней части, в зоне бо-

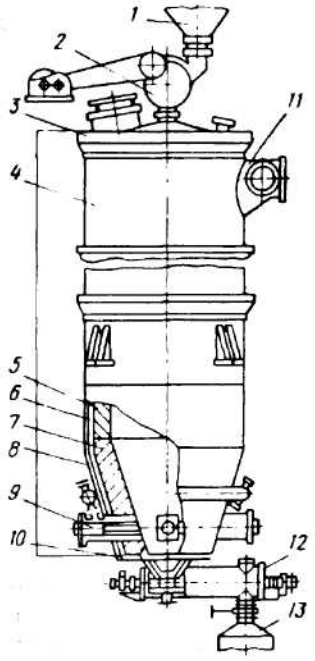

Рис. 6.8. Шахтный хлоратор непрерывного действия

1 – бункер; *2* – золотниковый питатель; *3* – свод; *4* – стальной кожух; *5* – диабазовая плитка; *6* – шамотный кирпич; *7* – графитовая плитка; *8* – кессоны; *9* – фурма; *10* – люк для шурования огарка; *11* – патрубок для вывода парогазовой смеси; *12* – шнековый разгрузитель; *13* – кюбель для огарка

лее высокой температуры, – графитовыми плитками. Кессоны предназначены для охлаждения графитовой футеровки. Водоохлаждаемая конусная воронка имеет люки для розжига хлоратора и шурования огарка в случае его зависания.

Для непрерывной выгрузки непрохлорированного остатка (огарка) хлоратор снабжен шнеком, управление которым автоматизировано. К выгрузочному патрубку шнекового разгрузителя герметично прикреплен кюбель (для сбора огарка), который по мере заполнения заменяют.

В нижней части хлоратора расположены фурмы, подающие газообразный хлор или хлоровоздушную смесь. Верхняя часть перекрыта сводом, на котором смонтированы загрузочное устройство и люк взрывного клапана. Загрузочное устройство состоит из бункера и золотникового питателя для подачи брикетов. Управление привода питателя – автоматическое. Парогазовая смесь из хлоратора через соединительный патрубок поступает в конденсационную систему. Температурный режим хлоратора контролируется термопарами, установленными в зону реакции и на выходе парогазовой смеси.

Хлоратор кипящего слоя представляет собой шахтную печь круглого или овального сечения (рис. 6.9), по конструкции отличается она тем, что выгрузка огарка производится в его боковой части на уровне верхнего слоя шихты. Как и в шахтных хлораторах, выгрузка огарка ведется непрерывно. Хлораторы кипящего слоя могут быть цилиндрической формы с керамической газораспределительной решеткой или

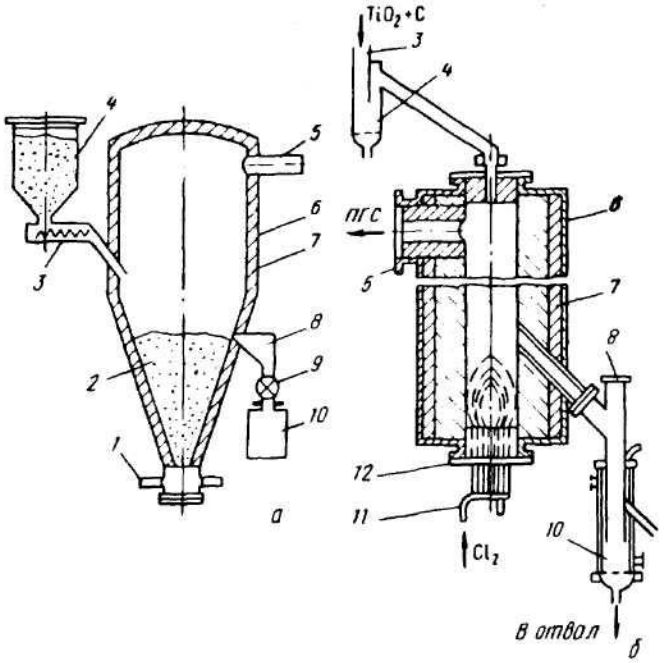

Рис. 6.9. Хлораторы кипящего слоя:
а – без распределительной решетки; *б* – с распределительной решеткой; *1* – фурмы; *2* – кипящий слой; *3* – загрузочный шнек; *4* – загрузочный бункер; *5* – патрубок для отвода парогазовой смеси; *6* – кожух; *7* – футеровка; *8* – разгрузочное устройство; *9* – запорное устройство; *10* – приемник непрохлорированного остатка; *11* – хлорный коллектор; *12* – поддон с распределительным устройством

конусной формы с фурменным газораспределением. За рубежом хлораторы кипящего слоя наиболее широко применяют для хлорирования главным образом рутила, а иногда шлаков.

6.3. ТЕХНОЛОГИЯ ХЛОРИРОВАНИЯ В РАСПЛАВНЫХ И ШАХТНЫХ ХЛОРАТОРАХ

Хлорирование в расплаве солей ведут при 700–800 °С с непрерывным отводом избыточного тепла. Минимальная и максимальная температуры определяются оптимальной скоростью хлорирования TiO_2 и оксидов примесей. При температуре <700 °С заметно снижается скорость хлорирования TiO_2, >800 °С – значительно повышается скорость хлорирования примесей. Температура процесса определяется и видом перерабатываемого сырья. Так, при хлорировании природного рутила поддерживают максимальную температуру, поскольку в нем оксиды титана плохо вскрываются хлором, а примесей меньше, чем в шлаке.

Частицы титанового шлака и кокса находятся в расплаве во взвешенном состоянии равномерно по всему объему. Для предотвращения осаждения частиц шихты на подине хлоратора в нем создается направленная циркуляция расплава. В хлорирующих отделениях расплав увлекается газовыми пузырьками вверх и попадает в переточные каналы, по которым движется вниз. По пути расплав освобождается от пузырьков газа. Внизу, у подины, расплав из переточных каналов вливается в хлорирующие отделения и как бы промывает подину, не позволяя осаждаться твердым частицам. Хлор подается при избыточном давлении 70 кПа под углом к подине, дробится на мелкие пузырьки, которые сорбируются на поверхности частиц шихты и взаимодействуют с оксидами. Непрерывному барботажу расплава способствуют пузырьки хлора и хлоровоздушной смеси, а также газообразные продукты хлорирования. Уровень расплава в хлораторе поддерживают таким, чтобы хлор успевал полностью прореагировать в объеме расплава.

Массовая доля оксида титана в расплаве должна составлять 1,5–5%, если она <1,0%, то снижается скорость хлорирования TiO_2. Накопление в расплаве TiO_2 и других нерастворимых соединений приводит к ухудшению физических свойств расплава, поэтому по мере накопления нерастворимых соединений расплав периодически обновляют, сливая часть расплава и взамен загружая в хлоратор чистые хлористые соли.

В качестве последних используют отходы калийной промышленности или отработанный электролит магниевых электролизеров состава, %: KCl 50–80; NaCl 5–10; $CaCl_2$ 8–10; $MgCl_2$ 4–5. Оптимальный состав рабочего расплава следующий, %: TiO_2 1,5–5; C 2–5; NaCl 15–20; KCl 30–40.

На процесс хлорирования существенно влияет количество хлора в хлорирующем газе (хлоргазе). В анодном хлоргазе оно составляет 70–90% (объемн.). Разбавление хлора воздухом приводит к уменьшению парциального давления хлора, снижению скорости хлорирования и увеличению потерь титана вследствие пылеуноса. Кроме того, повышается выход отходящих газов и увеличивается тепловыделение в хлораторе, что осложняет процессы хлорирования и конденсации хлоридов. В связи с этим концентрацию хлора в хлоргазе поддерживают по возможности максимальной путем улучшения организации его отвода от магниевых электролизеров либо обогащения анодного хлоргаза.

Основными нарушениями технологического режима хлоратора являются «проскоки» хлора через расплав, вспенивание последнего и образование плавких возгонов в системе конденсации.

«Проскоки» хлора через расплав [концентрация хлора в отходящих газах более 0,1–0,2% (объемн.)] могут возникнуть вследствие пониженной концентрации (менее 1–1,5%) диоксида титана или углерода в расплаве хлоратора, повышенного количества твердых частиц в расплаве, образования вязкого нежидкотекучего расплава. К появлению «проскоков» хлора приводит длительная работа хлоратора с повышен-

ной температурой. При этом возрастает давление паров хлоралюминатов натрия и калия, а также хлорферрита натрия и калия. Вследствие испарения последних снижается количество сливаемого расплава. В нем накапливаются оксиды кремния и повышается содержание твердых частиц.

Обычно «проскоки» хлора через расплав сопровождаются повышенным образованием фосгена, что крайне нежелательно в связи с загрязнением окружающей среды.

Причины вспенивания расплава до настоящего времени недостаточно изучены, но установлено, что они наиболее часто совпадают с обеднением расплава диоксидом титана при повышенной подаче кокса.

Плавкие возгоны образуются эпизодически в системе конденсации и нарушают ее работу. Их образование возможно при использовании отработанного электролита магниевых электролизеров, а также хлорида натрия. Они возникают в период работы хлоратора, когда в расплаве имеется повышенная концентрация $FeCl_3$. В таких возгонах по сравнению с неплавкими содержится меньше диоксида титана и больше $AlCl_3$, NaCl.

Ниже приведен примерный состав возгонов при использовании хлорида натрия, %:

	TiO_2	$FeCl_2$	$FeCl_3$	NaCl
Плавкие возгоны	9–11	7–13	15–18	13–16
Неплавкие	20–23	10–13	8–10	9–13

	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$AlCl_3$
Плавкие возгоны	1–2	до 1	до 1	16–23
Неплавкие	1–2	до 1	до 1	12–16

Образование плавких возгонов не зависит от количества соли, загружаемой в хлоратор; основная причина их образования – обеднение рабочего расплава хлоратора диоксидом титана (<1%).

Для снижения концентрации $FeCl_3$ и $AlCl_3$ необходимо увеличит содержание шлака и кокса в расплаве (при постоянном гранулометрическом составе шлака и кокса). При возросшей хлорной нагрузке и большей концентрации TiO_2 в расплаве обеспечивается работа хлоратора без образования плавких возгонов.

Распределение основных компонентов по продуктам хлорирования при работе хлоратора с сухой системой конденсации и загрузке в него хлорида натрия показано в табл. 6.1. Извлечение титана в тетрахлорид достигает 93%. Потери титана с расплавом обусловлены периодическим обновлением последнего и определяются концентрацией титана в рабочем расплаве.

Потери титана с возгонами зависят от режима работа хлоратора. Титан в возгонах может находиться в виде диоксида титана, тетрахлорида титана и его гидролизованных форм, низших хлоридов титана. Основные потери титана вызваны присутствием в возгонах тонкодис-

Таблица 6.1

Распределение компонентов по продуктам хлорирования, %

Продукт	Основные компоненты					
	Ti	Cl	C	Na	Al	Fe
Тетрахлорид титана	92–93	71–72	–	–	0,3	0,2
Расплав из хлоратора	1–1,2	12–14	16–19	88–90	46–49	74–76
Возгоны	5–6	2–4	4–6	10–12	51–54	14–16
Кислые стоки скруббера	0,5–0,7	11–14	–	–	–	–
Отходящие газы	–	–	75–77	–	–	–

персного диоксида титана рутильной формы, который является продуктом химического взаимодействия, а не рутилизованным шлаком. Потери титана вследствие пылеуноса шихты составляют до 1/3 общих потерь титана с возгонами. При низких концентрациях TiO_2 в расплаве потери титана с возгонами снижаются в результате большей степени хлорирования оксидов кремния и алюминия в расплаве и протекания вторичных реакций их хлоридов с диоксидом титана в парогазовой смеси. Возможно, что TiO_2 образуется в области фурм в пузырьках газа при взаимодействии кислорода хлоровоздушной смеси с парами $TiCl_4$, десорбирующимися из расплава. Часть образовавшегося тонкодисперсного TiO_2 выносится пузырьками газа из расплава и попадает в систему конденсации.

Основная масса железа (75%) и почти половина алюминия удаляется из хлоратора со сливаемым расплавом.

При получении тетрахлорида титана в расплавном хлораторе, как и в хлораторах других типов (кипящий и подвижный слой), происходит образование фосгена ($COCl_2$). Частично фосген образуется в пузырьках расплава, возможно его образование в трубных камерах системы конденсации. В трубных камерах вследствие термической диссоциации хлорного железа может протекать реакция:

$$FeCl_3 \rightleftarrows FeCl_2 + {}^1/_2Cl_2 \qquad (6.1)$$

Выделившийся хлор может частично взаимодействовать с оксидом углерода с образованием фосгена. Однако в связи с тем, что в газах расплавного хлоратора концентрация CO в несколько раз ниже [5% (объемн.)], чем в газах хлораторов других типов (~60%), в нем фосгена образуется очень мало. Он всегда присутствует во время работы хлоратора с «проскоками» хлора. В этот период концентрация фосгена в отходящих газах может составлять 40 мг/л. Если хлоратор работает без нарушения технологического режима (без «проскоков» хлора через расплав), в отходящих газах фосген практически не обнаруживается.

В шахтных хлораторах осуществляется непрерывное хлорирование в подвижном слое титансодержащих брикетов. При установившемся ходе процесса в таком хлораторе образуются две зоны. В нижней час-

ти выше пояса фурм находится зона активного хлорирования, где связывается основное количество хлора и выделяется тепло вследствие протекания реакций хлорирования и горения углерода в кислороде хлорвоздушной смеси. В верхней части слоя шихты находится зона, в которой можно выделить область кипения слоя (поверхностный слой шихты) и область подогрева брикетов и начала их хлорирования. Проследим прохождение брикета через реактор сверху вниз.

Загружаемый брикет погружается в кипящий слой, возникший поверх брикетированной шихты, укладывается на нее и нагревается вследствие теплообмена с частицами кипящего слоя. Подогрев брикета происходит также горячими газами, поступающими из нижней зоны. По мере хлорирования брикета и выгрузки огарка, подогретый до 500–700 °С брикет опускается в нижнюю зону активного хлорирования, где хлорируется и разогревается до 900–1000 °С. Крупные остатки брикетов, пройдя фурменную зону, теряют часть тепла и непрерывно или периодически выгружаются. Мелкие частицы брикетов и огарка выносятся из слоя брикетированной шихты и образуется кипящий слой. Пылевидные частицы из кипящего слоя с парогазовой смесью поступают в систему конденсации. Образующиеся в активной зоне хлорирования хлориды поднимаются в зону подогрева, где часть из них ($TiCl_4$, $SiCl_4$, $AlCl_3$) может взаимодействовать с оксидами железа, кальция, магния и др.

Благодаря непрерывной выгрузке огарка брикетированная шихта непрерывно движется вниз с большой скоростью. Это снижает возможность спекания шихты и образования свищей в ее слое, но не исключает последнее. Подвижность шихты позволяет регулировать температурный режим в хлораторе и аппаратах конденсационной системы путем изменения количеств подаваемого хлора, загружаемых брикетов и выгружаемого непрохлорированного остатка. Тем самым в значительной степени упрощается процесс и облегчается его автоматизация.

Уровень шихты в хлораторе поддерживают в интервале 1,2–3,2 м.

Удельная производительность промышленных хлораторов составляет 20–25 т/(м^3 · сут).

Извлечение титана в тетрахлорид находится примерно на том же уровне, что и при хлорировании в расплавных хлораторах. Основные потери титана связаны с выносом шихты в систему конденсации и вторичным окислением $TiCl_4$, вызываемым подсосами воздуха в аппараты конденсации. Потери титана с пылями составляют 6–7%. С огарком выводится из хлоратора ~1% титана.

6.4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ

Образующиеся в процессе хлорирования титансодержащих материалов продукты представляют собой сложную систему, состоящую из паров хлоридов и газов.

Температура парогазовой смеси на выходе из хлоратора может составлять 600–900 °С и зависит от типа хлоратора и его производительности. При этой температуре часть хлоридов может находиться в парообразном, твердом или жидком состоянии. Хлориды, температура кипения которых ниже температуры парогазовой смеси, а также газы увлекают из хлоратора часть высококипящих хлоридов магния, марганца, хрома, кальция, натрия, калия. Для разделения хлоридов и выделения главного продукта, тетрахлорида титана, применяют широко распространенный в химических производствах прием – конденсацию.

Под процессом *конденсации* понимают переход вещества из парообразного состояния в жидкое. Если вещество из парообразного состояния сразу переходит в твердое, минуя жидкое состояние, то такой процесс называется *асублимацией*. Например, пары $FeCl_3$ и $AlCl_3$ при охлаждении и нормальном давлении сразу переходят в твердое состояние.

При конденсации и асублимации всегда выделяется тепло. Так, теплота конденсации паров $TiCl_4$ равна 36,21 кДж/моль (это же количество тепла необходимо для испарения 1 моля жидкого $TiCl_4$). Если конденсация хлорида происходит при температуре, меньшей температуры его кипения, то необходимо учитывать тепло, которое выделяется при охлаждении хлорида от температуры кипения до заданной. При асублимации хлорида также необходимо учитывать тепло, которое выделяется при охлаждении хлорида.

Замкнутое пространство над конденсируемыми веществами всегда заполнено их парами. Давление паров веществ называется равновесным, когда число молекул, осаждающихся из паров, равно числу молекул, переходящих в парообразное состояние. Если снизить температуру в системе, то пары вещества будут конденсироваться или асублимировать, понизится равновесное давление пара. Равновесное давление паров зависит от температуры. На рис. 6.10 приведены зависимости равновесного давления паров хлоридов, наиболее часто встречающихся в титановом производстве, от температуры.

В смеси нескольких газов или паров температура перехода вещества из парообразного в жидкое или твердое состояние зависит от парциального давления его паров в парогазовой смеси. Теоретически переход наступает при достижении точки росы. В замкнутом объеме, заполненном парами нескольких веществ и газами, общее давление смеси равно сумме парциальных давлений паров и газов, составляющих смесь:

$$p_{общ} = p_1 + p_2 + p_3 + ... + p_n.$$

Парциальное давление можно определить по формуле:

$$p_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + ... + n_k},$$

где n_i – число молей данного пара или газа.

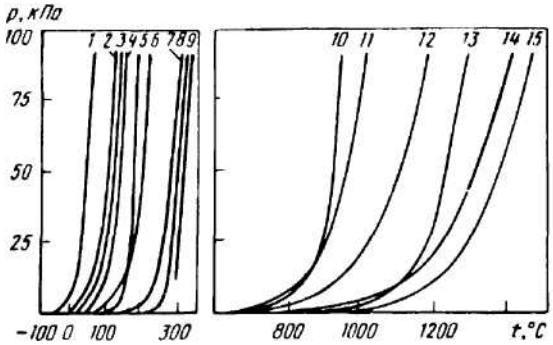

Рис. 6.10. Зависимость равновесного давления паров хлоридов от температуры:
1 – $SiCl_4$; *2* – $VOCl_3$; *3* – $TiCl_4$; *4* – Si_2OCl_6; *5* – $AlCl_3$; *6* – $Si_3O_2Cl_8$; *7* – C_6Cl_6; *8* – $FeCl_3$; *9* – $ZrCl_4$; *10* – $CrCl_3$; *11* – $FeCl_2$; *12* – $MnCl_2$; *13* – $CrCl_2$; *14* – $MgCl_2$; *15* – NaCl

Эта и последующие формулы справедливы в том числе, если поведение газов и паров подчиняется закономерностям идеального газа. Обычно реальные газы и пары в областях умеренных температур и давлений до нескольких мегапаскалей подчиняются закономерностям идеального газа.

Зная парциальное давление паров вещества при данной температуре, можно вычислить количество этого вещества в паре по уравнению состояния идеального газа: $pV = nRT$, где n – число молей парообразного вещества; R – универсальная газовая постоянная; V – объем пара.

Число молей вещества можно определить, если известно количество вещества q молекулярная масса вещества M. Тогда $n = q/M$.

На практике наиболее часто определяют q как количество граммов вещества в 1 л или килограммов в 1 м^3 газа при заданной температуре.

Для перехода к парциальному давлению (кПа) можно использовать формулу:

$$p = q \cdot 101 \cdot 22{,}4(1 + \alpha t)M,$$

где α – температурный коэффициент объемного расширения газов $\alpha = 1/273 = 0{,}00366$; 22,4 – объем 1 моля, ... или 1 кмоля, м^3; M – молекулярная масса вещества.

Количество парообразного вещества, выходящего с потоком газов из конденсатора в единицу времени, определяют из соотношения:

$$M_п n_п = \frac{M_п p_п V_{отх}}{RT_{отх}}$$

где $M_п$ – молекулярная масса паров конденсируемого вещества; $n_п$ – количество молей конденсируемого вещества, выходящего из конденсатора в единицу времени с газовым потоком; $p_п$ – равновесное парци-

альное давление пара конденсируемого вещества над конденсированной фазой при температуре отходящего газа; $T_{отх}$ – температуры отходящего газа.

Количество парообразного вещества на входе в аппарат можно вычислить по аналогичной формуле.

Общее давление парогазовой смеси в аппарате равно сумме парциальных давлений газов и паров конденсируемых соединений. Тогда

$$\Sigma p_г = p_{общ} - \Sigma p_п.$$

Суммарная молярная доля всех газообразных веществ (неконденсирующихся в данных условиях газов) в выходящей из конденсатора парогазовой смеси равна:

$$V_{отх.\ г} = \Sigma p_{отх.\ г}/p_{общ} = 1 - \Sigma p_п/p_{общ}.$$

Зная объем газов, выходящих из аппарата в единицу времени, определим соответствующий объем парогазовой смеси:

$$V_{отх} = \frac{V_{отх.\ г}}{V^0_{отх.\ г}} = V^0_{отх.\ г}\frac{T_{отх.}\cdot 101}{273(p_{общ} - \Sigma p_п)},$$

где $V_{отх.\ г}$ – объем газов, выходящих в единицу времени из аппарата; $V^0_{отх.\ г}$ – объем тех же газов, отнесенный к нормальным условиям; 101 – давление, кПа.

Значение $V_{отх.\ г}$ подсчитывают, суммируя объемы газообразных продуктов, образующихся в соответствии с уравнениями реакций хлорирования каждого компонента. Если известен состав хлорирующего газа, подаваемого в хлоратор, и состав отходящих газов, то можно вычислить степень использования хлора и суммарное количество воздуха, поступающего в конденсационную систему и в хлоратор вследствие негерметичности аппаратуры.

Пример определения объема газов, выходящих из конденсатора в единицу времени. Допустим, что установка работает в стабильном режиме. В качестве хлорирующего газа будем использовать, например, хлоровоздушную смесь, объемная для хлора в которой равна *C*. Учитывая, что в отходящей парогазовой смеси присутствуют газы: N_2, Cl_2, O_2, CO_2, CO, составим уравнение материального баланса. Обозначим объемные доли перечисленных газов в отходящей парогазовой смеси их химическими символами. Суммарный объем подсосанного воздуха обозначим *A* (м^3), а объем отходящих газов – *B* (м^3). Все объемы газов будем считать при нормальных условиях. Поскольку при хлорировании большинства оксидов – основных компонентов титанового шлака – 2 моля хлора замещают 1 моль кислорода, подсчитаем количества кислорода и азота, введенные в систему и выведенные из нее. Для удобства расчет будем вести на 100 м^3 подаваемой в хлоратор хлоровоздушной смеси.

1. Поступило в систему, м^3: а) с хлоровоздушной смесью: кислорода 100 (1 – *C*)·0,21; азота 100(1– *C*)·0.79; б) с подсосанным воздухом:

кислорода 0,21 A; азота 0,79 A; в) кислорода с прохлорированными оксидами: $(100C - B\,Cl_2)/2$.

2. Вышло из системы с парогазовой смесью: а) кислорода $B(CO_2 + O_2 + {}^1/_2CO)$; б) азота $B(1 - CO_2 - CO - O_2 - Cl_2)$.

Приравняв введенные количества к выведенным, получим систему двух уравнений с двумя неизвестными A и B:

$$100(1 - C)\cdot 0{,}21 + 0{,}21A + (100C - B\,Cl_2)/2 = B(CO_2 + O_2 + {}^1/_2CO),$$

$$100(1 - C)\cdot 0{,}79 + 0{,}79A = B\cdot(1 - CO_2 - O_2 - Cl_2).$$

Решая эту систему уравнений, получим:

$$A = \frac{29C\cdot n + 21n - 79m(1 - C)}{0{,}79m - 0{,}21n};$$

$$B = \frac{79(1 - C)}{n} + \frac{29C + 21 - 79m/n(1 - C)}{0{,}79m - 0{,}21n},$$

где $n = 1 - CO_2 - CO - O_2 - Cl_2$,

$m = CO_2 + O_2 + {}^1/_2CO + {}^1/_2Cl_2$.

При хлорировании чистым хлором, когда $C = 1$, уравнения несколько упрощаются. Зная объем хлорирующего газа, вводимого в хлоратор в единицу времени $V_{хл}$ (м^3), определим объемы подсосанного воздуха $A°$ и отходящих газов за тот же период:

$$V^0_{отх.\,г} = B\,V^0_{хл}/100; \quad A^0 = A\,V^0_{хл}/100.$$

Степень использования хлора

$$\alpha = \frac{100C - B\,Cl_2}{100C} = 1 - \frac{B\,Cl_2}{100C}$$

В технологических расчетах принимают, что каждый хлорид, конденсируясь в виде индивидуального соединения, образует отдельную фазу. В этом случае парциальное давление насыщенного пара конденсирующегося соединения равно давлению насыщенного пара над этим соединением при той же температуре. Поскольку соответствующие данные имеются в литературе для хлоридов всех основных компонентов титанового шлака (см. рис. 6.10), нахождение $\Sigma p_п$ не представляет особых трудностей.

Величины $T_{вх}$ и $T_{отх}$ замеряют непосредственно или их задают наперед.

Для первого по ходу парогазовой смеси конденсатора $p_{1вх}$ определяют, исходя их состава парогазовой смеси на выходе их хлоратора:

$$p_{1вх} = p_{общ}y_{1вх},$$

где $y_{1вх}$ – мольная доля хлорида в парогазовой смеси на входе в конденсатор.

Для последующих конденсаторов $p_{1вх}$ равно $p_п$ предыдущего конденсатора.

Количество хлорида, уловленного в конденсаторе в единицу времени, равно:

$$M_1(n_{1\,вх} - n_{1\,отх}) = M_1 \frac{p_{1вх} V_{вх}}{RT_{вх}} - \frac{p_п V_{отх}}{RT_{отх}}.$$

Объем парогазовой смеси, входящей в конденсатор в единицу времени, вычисляют по формуле:

$$V_{вх} = \frac{V^0_{вх.\,г}\, T_{вх} \cdot 101}{273(p_{общ} - \Sigma p_{вх.\,п}},$$

где $V^0_{вх.\,г}$ – объем отнесенный к нормальным условиям объема газов в парогазовой смеси, входящих в конденсатор в единицу времени; $\Sigma p_{вх.п}$ – сумма парциальных давлений парообразных хлоридов на входе в конденсатор.

Общее давление практически одинаково во всех аппаратах конденсационной системы и равно атмосферному; $V^0_{вх.г}$ и $V^0_{отх.г}$ различаются на величину объема подсосов воздуха в рассматриваемом конденсаторе.

6.5. СЕЛЕКТИВНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Компоненты парогазовой смеси по температуре кипения (табл. 6.2) можно разделить на несколько групп:

1. Высококипящие твердые хлориды: $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_2$, NaCl, KCl.
2. Низкокипящие твердые хлориды: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $NbCl_5$, C_6Cl_6, $NbOCl_3$ и комплексные соединения хлоридов железа, калия и натрия.
3. Низкокипящие жидкие хлориды: $TiCl_4$, $SiCl_4$, $VOCl_3$, $SiOCl_6$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 и др.
4. Газы: CO, CO_2, HCl, SO_2, Cl_2, $COCl_2$, N_2 и др.

Если создать систему конденсации из ряда аппаратов с постепенно понижающейся рабочей температурой, хлориды могут конденсироваться раздельно (селективно). Поскольку целевым продуктом хлорирования является тетрахлорид титана, желательно вначале сконденсировать все хлориды с более высокой температурой кипения, а после конденсации $TiCl_4$ – все хлориды с более низкой температурой кипения. Селективная конденсация диктуется необходимостью извлечения попутных ценных компонентов из парогазовой смеси.

На практике четкого селективного разделения хлоридов не достигается в связи с тем, что по мере конденсации понижаются концентрации осаждаемого хлорида и его точка росы. В аппаратах системы конденсации (от хлоратора) понижается количество осажденных высококипящих и увеличивается количество низкокипящих хлоридов.

Таблица 6.2

Температуры плавления и кипения основных хлоридов смеси при атмосферном давлении

Хлорид	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
NaCl	800	1465
KCl	775	1407
$CaCl_2$	782	1900
$MgCl_2$	714	1413
$MnCl_2$	660	1190
$FeCl_2$	667	1026
$FeCl_3$ (Fe_2Cl_6)	302	319
$AlCl_3$ (Al_2Cl_6)	193 (под давлением)	180(сублимация)
$TiCl_4$	−24	136,6
$SiCl_4$	−70,4	56,8
$VOCl_3$	−77	127,7

Основная масса твердых хлоридов конденсируется в первых по ходу парогазовой смеси аппаратах конденсации, жидкие хлориды конденсируются совместно.

Выводимые из системы конденсации твердые хлориды большей частью не находят широко промышленного применения, поэтому аппараты конденсации выбирают не по принципу их селективного разделения, а по интенсивности теплосъема.

6.6. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СХЕМЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ КОНДЕНСАЦИИ

В промышленном производстве тетрахлорида титана применяют несколько схем конденсации: раздельную «сухую», комбинированную совместную и солевую.

«Сухая» схема конденсации (рис. 6.11) позволяет раздельно сконденсировать твердые и жидкие хлориды. Она состоит из кулеров, рукавного фильтра и оросительных конденсаторов, работающих в замкнутом цикле орошения с теплообменниками.

Парогазовая смесь поступает из хлоратора в первый кулер, где охлаждается до 350–400 °C, и далее во второй кулер, где ее температуры понижается до 140 °C. При этом в кулерах происходит конденсация и асублимация паров хлоридов кальция, магния, марганца, хрома, железа и алюминия с образованием тонкодисперсных (1–10 мкм) частиц. При конденсации парогазовой смеси расплавного хлоратора, особенно в период повышенного выделения хлоридов железа и алюминия, которые испаряются в форму хлоралюминатов и хлорферритов натрия и калия и образуют жидкую фазу, могут получаться плавкие возгоны. Эпизодическое появление плавких возгонов нарушает работу системы

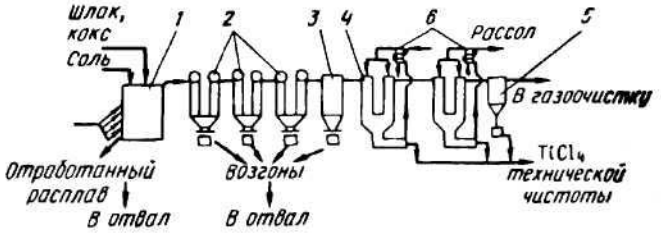

Рис. 6.11. Схема «сухой» системы конденсации:
1 – хлоратор; *2* – кулеры; *3* – рукавный фильтр; *4* – оросительные конденсаторы; *5* – каплеуловитель; *6* – теплообменники типа «труба в трубе»

конденсации вследствие образования на стенках кулеров настылей, затрудняющих отвод тепла. Образовавшийся расплав сильно разрушает металлические стенки кулеров и выводит их из строя.

В кулерах также осаждаются пылевые частицы шихты и оксиды, которые могут образовываться при частичном взаимодействии хлоридов титана, кремния, железа, алюминия и др. с кислородом воздуха, подсосанным в хлоратор и систему конденсации. Во избежание подсосов необходимо поддерживать систему конденсации в герметичном состоянии.

Выделившиеся твердые частицы попадают в конус кулера и непрерывно выгружаются в кюбель. Часть твердых частиц уносится из кулера с парогазовой смесью.

Охлажденная парогазовая смесь из кулеров поступает в рукавный фильтр для отделения твердых частиц высококипящих хлоридов и шихты от парогазовой смеси. Температура на фильтре всегда должна быть на несколько градусов выше температуры точки росы паров $TiCl_4$, поэтому корпус фильтра термостатируют.

Для успешной работы рукавного фильтра нужно поддерживать в нем стабильную температуру. Чрезмерное повышение температуры парогазовой смеси увеличивает «проскок» паров хлорида алюминия, что приводит к загрязнению тетрахлорида титана твердыми примесями. Кроме того, повышение температуры способствует резкому снижению срока службы фильтровальной ткани. Понижение температуры ниже точки росы $TiCl_4$ недопустимо, так как вызывает конденсацию его паров в рукавном фильтре. В результате фильтровальная ткань покрывается слоем вязкой массы, сопротивление фильтра прохождению газов возрастает и процесс приходится прекращать вследствие чрезмерного повышения давления в конденсационной системе.

Осевшие на рукава твердые хлориды удаляют встряхиванием или обратной продувкой оборотными сухими газами.

Очищенную от твердых частиц на фильтре парогазовую смесь подают на охлаждение и конденсацию в два оросительных конденсатора. Чем ниже температуры охлаждения парогазовой смеси во втором конденсаторе, тем меньше безвозвратные потери $TiCl_4$ с отходящими газа-

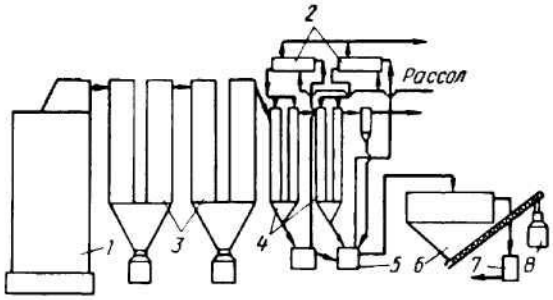

Рис. 6.12. Схема комбинированной системы конденсации:
1 – хлоратор; *2* – теплообменники типа «труба в трубе»; *3* – кулеры; *4* – оросительные конденсаторы; *5* – сборный бак пульпы; *6* – сгуститель; *7* – фильтр; *8* – кюбель

ми. Конденсаторы охлаждают тетрахлоридом титана, который при помощи погруженных центробежных насосов подается в теплообменники типа «трубы в трубе» для охлаждения. Охлажденный $TiCl_4$ через форсунки поступает в конденсаторы, где на поверхности капель и происходит конденсация его паров. Сконденсировавшийся $TiCl_4$ непрерывно выводят из циркуляционного контура и после контрольной фильтрации от твердых хлоридов направляют на передел очистки от примесей.

Принципиальным отличием *комбинированной схемы* конденсации (рис. 6.12) от «сухой» является отсутствие рукавного фильтра, поэтому в конденсируемом продукте содержится много твердых частиц высококипящих хлоридов.

По мере охлаждения и конденсации паров $TiCl_4$ в кулерах и оросительных конденсаторах пульпа из сборного бака поступает в сгуститель и на охлаждение в теплообменниках. Сгущенная пульпа из конуса сгустителя шнеком загружается в кюбеля и направляется на переработку с целью выделения тетрахлорида титана. Осветленный тетрахлорид титана через верхний слив сгустителя направляют на контролькую фильтрацию и затем подают на передел очистки.

Существуют различные варианты комбинированной системы конденсации. Например, пульпа из оросительного конденсатора подается в хлоратор на испарение. Благодаря этому отводится избыточное тепло из хлоратора и снижаются потери титана с возгонами твердых хлоридов, выгружаемых из пылевых камер. При таком варианте комбинированной системы конденсации перераспределяется тепло, отводимое в аппаратах, и резко возрастает общий поток тепла из хлоратора в результате испарения пульпы и возврата паров тетрахлорида титана в систему конденсации. С испаренной циркуляционной пульпой из хлоратора в систему конденсации поступает около одной трети и более общего прихода тепла.

В такой системе основной теплосъем приходится на оросительный скруббер, где отводится почти две трети общего теплового потока, по-

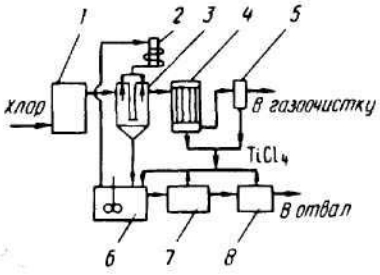

Рис. 6.13. Схема системы совместной конденсации:
1 – хлоратор; *2* – теплообменник типа «труба в трубе»; *3* – оросительный конденсатор; *4* – конденсатор; *5* – каплеуловитель; *6* – бак с насосом; *7* – фильтр; *8* – выпарной аппарат

ступающего в систему конденсации. Невысокий теплосъем в пылевых камерах комбинированной системы конденсации вызван тем, что на их стенках образуется слой твердых хлоридов, который ухудшает отвод тепла через стенку камеры. Вследствие подачи пульпы в хлоратор в парогазовой смеси резко возрастает доля паров $TiCl_4$, соответственно повышается доля тепла, выделяемого при их конденсации в оросительных скрубберах.

Совместная схема конденсации хлоридов состоит лишь из жидкостных конденсаторов (рис. 6.13), в которых твердые и жидкие хлориды конденсируются одновременно. При этом образуется пульпа, содержащая до 250 кг/м^3 твердых взвесей. Отвод тепла производится жидким тетрахлоридом титана, орошающим парогазовую смесь. Определенные трудности вызывает большое количество твердых взвесей в пульпе при орошении и последующем выделении из нее тетрахлорида титана. В связи с этим рационально возвращать пульпу в хлоратор и орошать парогазовую смесь непосредственно на выходе из хлоратора. В расплавленных хлораторах часть орошающей пульпы попадает на расплав, где улавливают твердые частицы. Это позволяет снизить концентрацию твердых взвесей в пульпе оросительных конденсаторов в несколько раз и уменьшить температуру парогазовой смеси на входе в оросительный конденсатор до 200 °С. При такой схеме в системе конденсации осаждается только тетрахлорид титана, а все примеси выводятся с отработанным солевым расплавом.

Солевая схема конденсации (рис. 6.14) основана на улавливании хлоридов железа и алюминия насадкой из NaCl или из смеси NaCl и KCl. При этом образуются легкоплавкие комплексные соединения $NaAlCl_4$ и $NaFeCl_4$, которые стекают с насадки и выводятся в виде сплава. Твердые частицы уносимой из хлоратора шихты и другие высококипящие хлориды улавливаются предварительно в пылевой камере.

Вместо насадки может быть применена расплавленная солевая ванна. Солевая очистка позволяет полностью уловить твердые хлориды и получить технический тетрахлорид титана с малым количеством твердых примесей.

Таким образом, для конденсации парогазовой смеси применяют следующие основные аппараты: кулеры, рукавные фильтры, ороси-

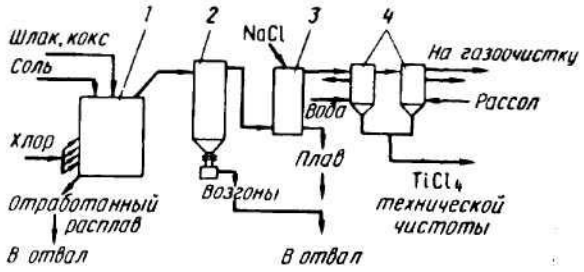

Рис. 6.14. Схема системы солевой конденсации:
1 – хлоратор; *2* – пылевая камера; *3* – солевой фильтр; *4* – оросительные конденсаторы

тельные конденсаторы, сгустители. Кулеры бывают много- и двухтрубные. Охлаждение стенок может осуществляться водой или воздухом. Наибольшее распространение получили кулеры с естественным воздушным охлаждением. Конуса кулеров обычно термостатированы, однако при высокой производительности хлоратора необходимость термостатирования отпадает. На рис. 6.15 представлена одна из конструкций многотрубного кулера. Он состоит из двух рядов стальных труб, расположенных вертикально и соединенных в верхней части коллекторами, а в нижней части коробом. В коллекторах имеются патрубки для входа парогазовой смеси и для ее выхода. Для очистки внутренних стенок труб от высококипящих хлоридов предусмотрены встряхиватели.

В разгрузочном устройстве кулера вращается вал с лопастями, перемещающий твердые возгоны от периферии к центру разгрузочного патрубка. Двухтрубные кулеры имеют меньшую поверхность охлаждения и более простую конструкцию нижней части, которая представляет собой конус с разгрузочным патрубком и пневматическим шибером. Обычно стояки первой пылевой камеры футеруются графитовыми плитками или жароупорным и кислотостойким бетоном. Это предотвращает разрушение стальных стенок камер в период образования плавких возгонов и «проскоков» хлора через хлоратор.

На рис. 6.16 представлен фильтр для отделения пыли и высококипящих хлоридов от паров тетрахлорида титана в парогазовой смеси, выходящей из кулеров. Фильтр состоит из корпуса, имеющего рубашку, в которой циркулирует жидкий теплоноситель, обеспечивающий заданную температуру внутри фильтра. Для сокращения тепловых потерь в окружающую среду поверхность фильтра теплоизолирована. Корпус фильтра состоит из секций, которые разделены перегородками, в каждой из которых размещены тканевые рукава. Разгрузочное устройство фильтра имеет конструкцию, аналогичную такому же устройству в кулере.

Оросительный конденсатор представляет собой полый (реже – насадочный) одно- и двухходовой скруббер. Оросительные конденсаторы различных конструкций различаются габаритами вертикальных

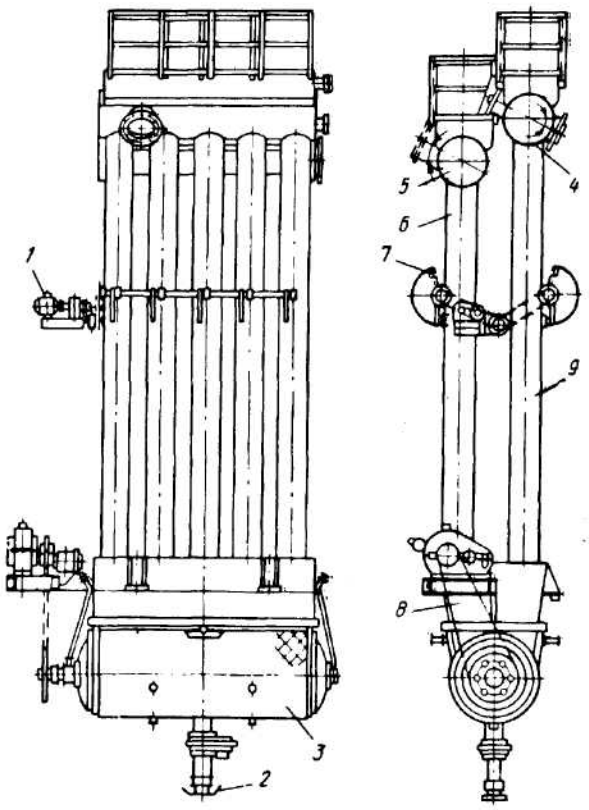

Рис. 6.15. Конструкция многотрубного кулера:
1 – электродвигатель; *2* – разгрузочный патрубок; *3* – разгрузитель; *4, 5* – коллекторы; *6, 9* – ряды стальных труб; *7* – встряхиватель; *8* – короб

стояков и выполнением нижней конусной части конденсатора. Иногда конус выполняет функции сборного бака, иногда несколько конусов конденсаторов соединяются с одним сборным баком.

На рис. 6.17 представлена одна из конструкций оросительного конденсатора. Две вертикальные стальные трубы установлены на сборнике. В верхней части труб расположены форсунки для орошения, входной и выходной патрубки для парогазовой смеси. На крышке сборника установлен погружной насос и патрубок для подачи тетрахлорида титана. Через напорный патрубок насоса пульпа подается на циркуляционное орошение. Избыток пульпы выводится из сборника. Оросительный конденсатор, работающий в конце системы конденсации при отрицательных температурах, должен быть теплоизолирован.

Парогазовая смесь идет по входной трубе сверху вниз, а несконденсированная часть проходит через сборник и поднимается по другой трубе снизу вверх. Погружным насосом создается напор пульпы, необходимый для интенсивного смыва хлоридов, оседающих на стенках

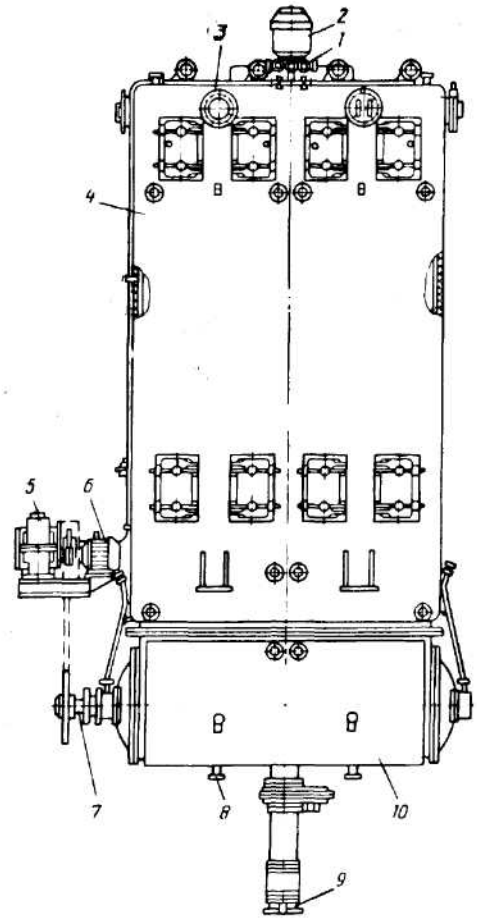

Рис. 6.16. Рукавный фильтр: *1, 8* – патрубки для ввода теплоносителя; *2* – коллектор и клапаны обратной обдувки рукавов; *3* – выходной патрубок парогазовой смеси; *4* – корпус; *5* – редуктор; *6* – электродвигатель; *7* – вал для подгребания возгонов; *9* – разгрузочный патрубок; *10* – разгрузитель

скрубберов, и преодоления сопротивления циркуляционной системы, включая теплообменники и форсунки.

Охлаждение циркуляционной пульпы оросительных конденсаторов производят обычно в холодильниках типа «труба в трубе». Пульпа идет по внутренней трубе, а хладагент подается в пространство между внутренней и внешней трубой. В качестве хладагента используют воду или рассол хлорида кальция. При использовании рассола внешние трубы теплоизолируют. Достоинство таких теплообменников заключается в высоком удельном съеме тепла. К недостаткам следует отнести появление осадка из хлоридов на внутренней стенке внутренней трубы; кроме того, на внешней стенке внутренней трубы образуется шлам, выпадающий из охлаждающей воды. В результате этого теплосъем холодильника снижается и необходима чистка его стенок.

Для отделения твердых примесей сконденсированного тетрахлорида титана используют сгустители (рис. 6.18). Сгуститель состоит из ци-

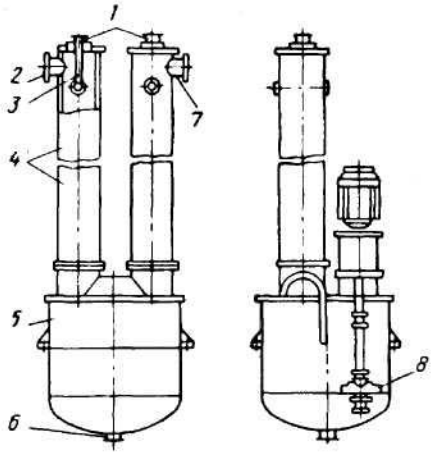

Рис. 6.17. Оросительный двухходовой конденсатор:
1 – патрубок ввода $TiCl_4$ на орошение; *2* – входной патрубок парогазовой смеси; *3* – форсунки для орошения; *4* – стальные трубы; *5* – сборник $TiCl_4$; *6* – патрубок вывода пульпы; *7* – выходной патрубок парогазовой смеси; *8* – погружной насос

линдрической и конусной частей. Конусная часть связана с корытом разгрузочного шнека. Цилиндрическая часть сгустителя герметично закрывается крышкой. На крышке размещается привод гребкового устройства. Гребки, вращаясь в конусной части, перемещают осадок высококипящих хлоридов к центру конуса в корыто разгрузочного шнека. Пульпа тетрахлорида титана поступает через входной патрубок в загрузочную корзину. Осветленный тетрахлорид титана сливается че-

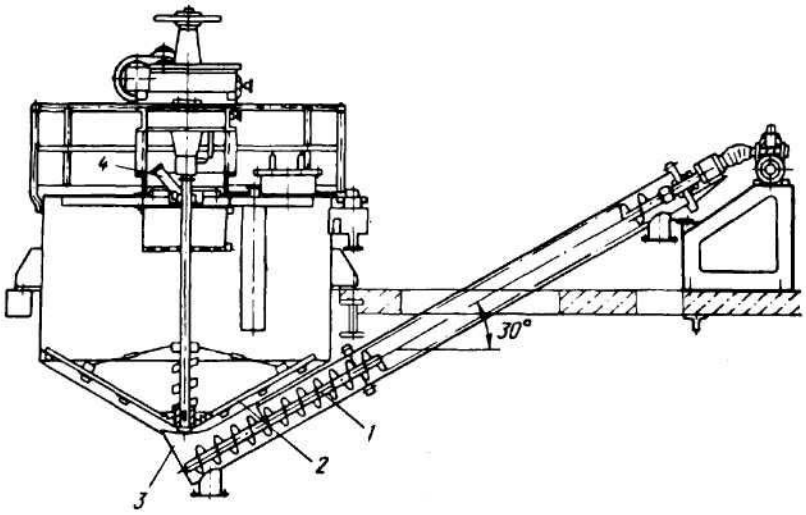

Рис. 6.18. Сгуститель:
1 – разгрузочный шнек; *2* – гребковое устройство; *3* – корыто для пульпы; *4* – входной патрубок продукта

рез сливной желоб на периферии сгустителя. Осаждение частиц в сгустителе происходит под действием силы тяжести. Производительность сгустителя (т/ч) можно определить по формуле:

$$Q = 0{,}785D^2 w\rho;$$

где D – диаметр сгустителя, м; w – средняя скорость осаждения частиц, м/ч; ρ – плотность тетрахлорида титана, г/см^3.

Для нормальной работы сгустителя необходимо пульпу подавать с той же температурой, что и в сгустителе. Это исключает образование конвективных потоков внутри сгустителя и улучшает качество осветленного продукта. Загрузка пульпы должна быть непрерывной и равномерной. Высота осветленного слоя имеет вполне определенное значение в зависимости от габаритов сгустителя.

6.7. КАЧЕСТВО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ

Полученный в результате хлорирования титансодержащих материалов жидкий тетрахлорид титана содержит примеси в растворенном состоянии и в виде твердых частиц, суспендированных в объеме жидкой фазы. Количество примесей зависит от состава исходного сырья, типа хлоратора, режима хлорирования и конденсации.

Например, в тетрахлориде титана, полученном в расплавном хлораторе, содержится всегда меньше $SiCl_4$ и $COCl_2$, чем в продукте, полученном в реакторе подвижного слоя.

При понижении температуры конденсации тетрахлорид титана обогащается примесями, растворимость которых при этом повышается. К таким примесям относятся: хлорид водорода, фосген, хлор, кислород, азот. Понижение температуры конденсации в то же время вызывает снижение концентрации растворенных хлоридов алюминия, хрома, магния, марганца и др., которые при низких температурах имеют ничтожную растворимость в тетрахлориде титана.

В промышленной практике обычно не пользуются изменением температуры конденсаций как мерой регулирования концентрации примесей в тетрахлориде титана. Пытаются поддерживать наиболее низкую температуру конденсации, обеспечивающую минимальные потери паров $TiCl_4$ с отходящими газами.

Концентрация примесей в тетрахлориде титана, получаемом в результате хлорирования (его называют техническим продуктом), следующая, %: V 0,1–0,15: Si – 0,001–0,02; Cl (газообразного) 0,07–0,15; фосгена и хлорацетилхлоридов (в сумме) 0,003–0,25; твердого остатка 2–4 г/см^3. Эти примеси контролируют, их уровень регламентируют и эти данные используют в качестве выходных для выбора технологических режимов. Ряд примесей (рассмотрены далее) удаляется совместно с указанными примесями, поэтому их не контролируют и не регламентируют.

При нормальных условиях тетрахлорид титана представляет собой бесцветную жидкость с температурой плавления 24,0 °С и кипения 136,6 °С. Молекула имеет тетраэдрическую форму, неполярна. Тетрахлорид титана является диэлектриком. В нем растворяются лишь подобные ему вещества, т. е. легкоплавкие хлориды с малыми диэлектрическими постоянными и малыми дипольными моментами, имеющие молекулярную кристаллическую решетку. Вещества с ионными решетками практически нерастворимы в $TiCl_4$. Концентрирующиеся в тетрахлориде титана примеси можно разделить на две основные группы: неорганические и органические. К неорганическим примесям относятся:

1. Элементарные газы: N_2; O_2; Ar; Cl_2.

2. Соединения металлов: HCl; CO; $COCl_2$; COS; SO_2; CS_2; $SOCl_2$; SO_2Cl_2; $POCl_3$.

3. Соединения металлов: $SiHCl_3$; $SiCl_4$; $SnCl_4$; $VOCl_3$; Si_2OCl_6; $TiCl_3Br$; MoO_2Cl_2; $AlCl_3$; $Si_3O_2Cl_8$; AlOCl; $TiOCl_2$; $NbCl_5$; $FeCl_3$; $ZrCl_4$; $NbOCl_3$.

Примеси органических соединений разделяются на три класса:

1. Предельные хлорзамещенные углеводороды: CH_2Cl_2; $CHCl_3$; C_2H_5Cl; $C_2H_4Cl_2$; CCl_4; $C_2H_3Cl_3$; C_2H_4; C_2Cl_6.

2. Ароматические углеводороды: C_6Cl_6; $C_6H_4Cl_2$.

3. Производные уксусной кислоты: $CH_2ClCOCl$; $CHCl_2COCl$; CCl_3COCl.

Тетрахлорид титана содержит примеси во всех агрегатных состояниях: газообразные, жидкие и твердые.

За исключением O_2, $POCl_3$, MoO_2Cl_2 и $AlCl_3$, все перечисленные примеси находятся в $TiCl_4$ в молекулярном виде и не вступают с ним во взаимодействие. Кислород не замещает хлор в $TiCl_4$ при температуре конденсации.

$POCl_3$ образует с $TiCl_4$ комплексное соединение $POCl_3 \cdot TiCl_4$ с температурой кипения 143,2 °С. Соединение представляет собой твердое вещество белого цвета, растворимое в $TiCl_4$.

Относительно MoO_2Cl_2 существует предположение, что он также образует с $TiCl_4$ комплексное соединение $MoO_2Cl_2 \cdot TiCl_4$, устойчивое в паре.

Трихлорид алюминия, по-видимому, также взаимодействует с тетрахлоридом титана, на что указывает значительное отклонение его раствора от идеального, а также повышенная (по сравнению с расчетной) летучесть.

Следует отметить, что в техническом тетрахлориде титана в момент конденсации ряд нерастворимых примесей находится в растворенном состоянии: $FeCl_2$, $MnCl_2$, KCl; NaCl, $MgCl_2$ и др. Это связано с неравновесностью процесса конденсации. При хранении технического тетрахлорида титана эти соединения выделяются из раствора в виде твердых осадков.

6.8. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Большинство примесей в значительной степени отличается от $TiCl_4$ температурами плавления и кипения. Следовательно, они могут быть отделены известными физическими методами, например, фильтрацией, центрифугированием, адсорбцией, дистилляцией, кристаллизацией.

Применение фильтрации и центрифугирования затруднительно по нескольким причинам. Твердые примеси находятся в $TiCl_4$ в тонкодисперсном состоянии; они, как и $TiCl_4$, легко взаимодействуют с влагой воздуха, образуя вязкие смеси. Это требует создания эффективных, высокопроизводительных герметичных аппаратов.

Адсорбционную очистку не применяют в связи с отсутствием способов регенерации сорбентов.

Метод кристаллизации в противоточных колоннах позволяет достаточно эффективно очистить тетрахлорид титана от многих примесей, однако он требует больших энергетических затрат. Аппаратура для его применения конструктивно сложна.

Наиболее экономичны и просты в техническом отношении методы дистилляции и ректификации, которые и используют в промышленном производстве очищенного тетрахлорида титана. Методом дистилляции отделяются главным образом твердые и часть газообразных примесей (элементарных газов CO_2, SO_2, HCl, COS, $COCl_2$); ректификацией – основное количество газов и жидкие соединения (CS_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $SiHCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $Si_3O_2Cl_8$, органические соединения).

Дистилляция (простой перегонкой) – это процесс последовательного испарения и конденсации жидкости. При нагреве в пар переходят легколетучие вещества, которые затем конденсируются на охлаждаемых поверхностях. Вышекипящие примеси (их температура кипения выше температуры кипения $TiCl_4$) концентрируются в остатке от испарения. Таким методом могут быть отделены лишь растворимые вещества, температура кипения которых сильно отличается от температуры кипения $TiCl_4$ ($FeCl_3$, AlOCl, $NbCl_5$, $ZnCl_4$, $NbOCl_3$), и все нерастворимые твердые примеси.

Ректификация – это процесс разделения примесей при помощи одновременно и многократно повторяемых частичных испарений и конденсаций.

Сущность этого процесса можно проследить при помощи $t - x - y$ диаграммы (рис. 6.19) на примере двухкомпонентной смеси. Нагревая исходную смесь состава x_1 до температуры кипения (точка *a*), получим находящийся в равновесии с жидкостью пар (точка *b*). Отбор и конденсация этого пара дают жидкость состава x_2, обогащенную недокипящим компонентом. Нагревая эту жидкость далее до температуры кипения t_2 (точка *c*), получим пар (точка *d*), концентрация которого дает жидкость с еще большей концентрацией нижекипящего компо-

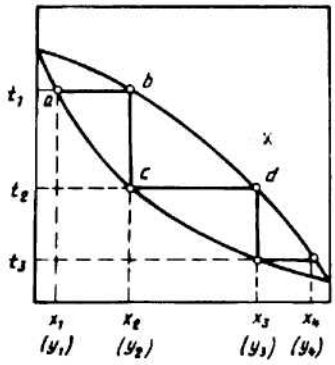

Рис. 6.19. Разделение бинарной смеси методом ректификации на $t - x - y$ диаграмме

нента, имеющего состав x_3, и т.д. В итоге можно получить жидкость (дистиллят), представляющую собой практически чистый нижекипящий компонент.

Аналогично, исходя из паровой фазы, соответствующей составу жидкости x_4, путем проведения ряда последовательных процессов конденсации и испарения можно получить жидкость, состоящую почти целиком из вышекипящего компонента.

Более наглядно процесс ректификации можно рассмотреть на схеме тарельчатой колонны. Колонна представляет собой вертикальную трубу, разделенную на множество равных отрезков горизонтально расположенными перегородками – тарелками. Каждая тарелка имеет большое число отверстий для прохода пара и переливные трубки для слива сконденсированной жидкости. На нижнюю тарелку поступает пар из испарителя, так называемого куба; на выходе из колонны пар направляется в дефлегматор, где конденсируется.

Пусть концентрация жидкости на первой тарелке равна x_1 (по нижекипящему компоненту), а ее температура t_1. В результате взаимодействия между жидкостью и паром, имеющим более высокую температуру, жидкость частично испаряется, причем в пар переходит преимущественно нижекипящий компонент, поэтому на следующую тарелку поступает пар с концентрацией нижекипящего компонента $y_1 > x_1$.

Испарение жидкости на тарелке происходит за счет тепла конденсации пара. Из пара конденсируется и переходит в жидкость преимущественно вышекипящий компонент, концентрация которого в поступающем на тарелку паре выше, чем в жидкости на тарелке. При равенстве теплот испарения компонентов бинарной смеси для испарения 1 моля нижекипящего компонента необходимо сконденсировать 1 моль вышекипящего компонента, т. е. фазы на тарелке обмениваются эквимолярными количествами компонентов.

На второй тарелке жидкость имеет состав x_2, содержит больше нижекипящего компонента, чем на первой, и соответственно кипит при более низкой температуре ($t_2 < t_1$). Соприкасаясь с ней, пар состава y_1

частично конденсируется, обогащается нижекипящим компонентом и удаляется на расположенную выше тарелку, имея состав $y_2 > x_2$, и т. д.

Таким образом, пар, представляющий собой на выходе из куба-испарителя почти чистый вышекипящий компонент, по мере движения вверх все более обогащается нижекипящим компонентом и покидает верхнюю тарелку колонны в виде почти чистого нижекипящего компонента, который практически полностью переходит в паровую фазу на пути пара от куба-испарителя до верха колонны.

На выходе из колонны пар полностью конденсируют. Часть сконденсированной жидкости направляют на орошение колонны – эту жидкость называют *флегмой*; другая часть выводится из процесса – ее называют *дистиллятом*.

Флегма представляет собой почти чистый нижекипящий компонент. Однако, стекая по колонне и взаимодействуя с паром, она все более обогащается вышекипящим компонентом, конденсирующимся из пара. Когда жидкость достигает нижней тарелки, она становится практически чистым вышекипящим компонентом и поступает в куб-испаритель.

Исходную жидкость подают в среднюю часть колонны на ту тарелку, где концентрация удаляемой примеси в жидкости равна ее концентрации в исходной жидкости.

Питающая тарелка как бы делит колонну на две части, имеющая различное значение. В верхней части должно быть обеспечено возможно большее «укрепление» паров, т. е. обогащение их нижекипящим компонентом, чтобы с верха колонны выводились пары, близкие по составу к чистому нижекипящему компоненту, поэтому данная часть колонны называется *укрепляющей*. В нижней части колонны необходимо в максимальной степени удалить из жидкости нижекипящий компонент, т. е. «исчерпать» жидкость для того, чтобы в куб-испаритель стекала жидкость, близкая по составу к чистому вышекипящему компоненту. Соответственно эта часть колонны называется *исчерпывающей*.

Основной характеристикой компонентов смеси, используемой при разделении методом ректификации, является коэффициент относительной летучести или коэффициент разделения. Он представляет собой отношение концентрации нижекипящей примеси и основного компонента в паровой и жидкой фазах в состоянии равновесия. Его рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{y_i/y_{TiCl_4}}{x_i/x_{TiCl_4}},$$

где x_i и y_i – мольная доля i-того компонента в жидкости и равновесном с ней паре; x_{TiCl_4} и y_{TiCl_4} – мольная доля основного компонента – $TiCl_4$ в жидкости и паре; коэффициент α можно также рассчитать как отношение давления пара чистых компонентов: i-того и основного при одной и той же температуре.

Если $\alpha > 1$, то паровая фаза обогащается примесью; если $\alpha < 1$, то примесь концентрируется в кубовой жидкости. Ориентировочно α можно рассчитать по формуле:

$$\lg \alpha \approx 9(t_{TiCl_4} - t_i)/(t_{TiCl_4} + t_i),$$

где t – температура кипения компонентов i и $TiCl_4$, °C.

Системы, у которых коэффициент разделения во всем диапазоне концентраций компонентов сохраняется постоянным, называются *идеальными*. Такими обычно являются смеси веществ с близкими свойствами, например $TiCl_4 - VOCl_3$, $TiCl_4 - SiCl_4$, $TiCl_4 - SnCl_4$, $TiCl_4 - CCl_3COCl$, $TiCl_4 - Si_2OCl_6$ и др.

Идеальные системы подчиняются закону Рауля, согласно которому

$$p_i = x_i/p_i',$$

где p_i – давление пара i-того компонента; x_i – концентрация компонента в жидкости; p_i', – давление пара чистого компонента.

Для идеальных бинарных систем концентрации компонентов в жидкости (x) и паре (y) связаны уравнением:

$$y_i = \frac{\alpha x_i}{1 + (\alpha - 1)x_i}. \qquad (6.2)$$

Это уравнение называют уравнением фазового равновесия системы жидкость – пар.

Чем ваше коэффициент относительной летучести, тем более полно разделяются компоненты смеси. Вмести с тем, эффективность разделения в большей степени зависит от соотношения между количеством стекающей жидкости и поднимающегося пара. Это соотношение называют *флегмовым числом* (R). Для укрепляющей части колонны флегмовое число равно отношению количества флегмы к количеству дистиллята; для исчерпывающей части колонны – отношению суммарного количества флегмы к количеству питающей жидкости. Колонна имеет максимальную разделяющую способность, когда сконденсированный пар возвращается в колонну в виде флегмы, и питание близко к нулю.

Разделительную способность ректификационной колонны характеризуют числом теоретических тарелок для тарельчатых колонн или числом единиц переноса для насадочных колонн.

Теоретическая тарелка (теоретическая ступень разделения) представляет собой равновесное состояние между жидкостью и паром на тарелке и описывается уравнением (6.2). На основе этого уравнения находят необходимое число теоретических тарелок для разделения двойной смеси при работе колонны с полным возвратом флегмы (уравнение Фенске-Андервуда):

$$N = \frac{\lg \frac{y_i}{x_i} \left(\frac{1 - x_i)}{1 - y_i} \right)}{\lg \alpha},$$

где x_i и y_i соответственно концентрация нижекипящего компонента в жидкости на нижней тарелке и в паре, уходящем с верхней тарелки, мольные доли.

При работе колонны в рабочем режиме, т. е. с непрерывным питанием и непрерывным отбором продуктов, число необходимых теоретических тарелок определяется не только концентрациями исходного и конечных продуктов, но и расходом исходной жидкости (т. е. производительностью колонны), степенью отбора продуктов и флегмовым числом. Эффективность разделения уменьшается с увеличением производительности колонны и уменьшением флегмового числа, которое прямо пропорционально энергетическим затратам на испарение жидкости.

Чем меньше коэффициент относительной летучести примеси, тем больше высокое флегмовое число требуется для ее отделения, поэтому отделять близкокипящие примеси ректификацией неэкономично. Для таких примесей применяют химические методы очистки. В производстве тетрахлорида титана химическими методами отделяют хлорид алюминия и трихлорид ванадия.

Наиболее эффективным реагентом для очистки от хлорида алюминия является вода. При их взаимодействии образуется хлороксид алюминия, нерастворимый в тетрахлориде титана:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftarrows AlOCl\downarrow + 2HCl.$$

Для химической очистки от трихлороксида ванадия используют такие реагенты, как медный порошок, сероводород, трихлорид титана, минеральные масла и некоторые другие вещества. Эти способы основаны на переводе $VOCl_3$ в малолетучие соединения ванадия или комплексные соединения $VOCl_3$ с органическими веществами.

Наиболее простым является метод очистки медным порошком. Медь восстанавливает $VOCl_3$ до $VOCl_2$, нерастворимого в $TiCl_4$:

$$VOCl_3 + Cu \rightleftarrows VOCl_2\downarrow + CuCl.$$

Образующиеся продукты могут взаимодействовать, образуя соединения $CuVOCl_3$.

Медь также реагирует с растворенными в техническом тетрахлориде титана хлором, $FeCl_3$, $AlCl_3$, некоторыми органическими и сернистыми соединениями. $AlCl_3$ при концентрации в $TiCl_4$ более 0,01% пассивирует медный порошок, поэтому технический $TiCl_4$ предварительно очищают от алюминия. Очистка медным порошком эффективна, но трудоемка и дорога. Образующиеся меднованадиевые кеки обладают способностью цементироваться, что приводит к трудностям в

эксплуатации оборудования и большим затратам тяжелого ручного труда. Расход медного порошка на очистку высок – 2,5–4,0 кг/т $TiCl_4$, порошок дефицитен.

Более прогрессивным и широко распространенным методом является очистка трихлоридом титана. Последний получают в виде смешанной соли с хлоридом алюминия путем взаимодействия алюминиевой пудры с тетрахлоридом титана:

$$Al + 3TiCl_4 = 3TiCl_3 \cdot AlCl_3.$$

Процесс получения смешанной соли ведут с использованием катализатора трихлорида алюминия или хлора. Смешанная соль является активным восстановителем $VOCl_3$:

$$3TiCl_3 \cdot AlCl_3 + 3VOCl_3 = 3VOCl_2\downarrow + 3TiCl_4 + AlCl_3\downarrow.$$

Как и медь, смешанная соль взаимодействует с хлором, органическими и сернистыми соединениями, связывая их в менее летучие комплексы.

Недостаток этого метода очистки – повышенная опасность в связи с тем, что алюминиевая пудра пожаро- и взрывоопасна.

Способ очистки сероводородом широко распространен за рубежом.

Сероводород избирательно восстанавливает $VOCl_3$:

$$2VOCl_3 + H_2S \rightleftarrows 2VOCl_2\downarrow + HCl + S\downarrow.$$

Недостаток этого процесса – значительное загрязнение тетрахлорида титана соединениями серы. В СССР способ не нашел применения вследствие высокой токсичности H_2S и взрывоопасности.

Органические вещества (минеральное масло, мыло и др.) эффективно связывают $VOCl_3$ и позволяют получить $TiCl_4$ с очень низкой концентрацией ванадия. Однако они загрязняют тетрахлорид титана трудноотделяемыми органическими соединениями. В результате органические вещества применяют лишь при очистке тетрахлорида титана, предназначенного для производства титанового пигмента.

6.9. ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРА ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Обычно применяют трехступенчатую схему очистки, сочетающую химическую очистку от трихлороксида ванадия и ректификационную очистку от ниже- и вышекипящих и твердых примесей. Химическая очистка медным порошком осуществляется в каскаде реакторов с мешалками. В первый реактор непрерывно подают технический тетрахлорид титана и подогревают его до 60–80 °С. Сюда же подают влажный активированный уголь и медный порошок. Уголь загружается для удаления растворенного хлорида алюминия, пассивирующего медный порошок. Увлажнение регулируют, чтобы

не было большого избытка воды и потерь тетрахлорида титана по реакции:

$$TiCl_4 + H_2O \rightleftarrows TiOCl_2 + 2HCl.$$

На переделе очистки от алюминия тетрахлорид неизбежно загрязняется кислородом вследствие образования оксихлорида, это – недостаток способа.

Расход медного порошка зависит от концентрации ванадия в тетрахлориде титана. Продолжительность контакта $TiCl_4$ с медью составляет 2–3 ч. Образующиеся пары тетрахлорида титана конденсируют в обратных холодильниках и возвращают в реакторы. Производительность установки очистки определяется объемом реакторов и их количеством в каскаде.

В результате взаимодействия меди с трихлороксидом ванадия образуется твердая взвесь черного цвета, суспендированная в тетрахлориде титана. Суспензию направляют на фильтрацию или отстаивание. Используют герметичные сгустители диаметром 3,0–6,5 м (см. рис. 6.18). Осветленный тетрахлорид титана направляют на контрольную фильтрацию. Осажденные твердые частицы в виде медно-ванадиевого кека выгружают из сгустителя шнеком. Во избежание цементации кека необходима непрерывная работа мешалок и сгустителя. При длительных остановках необходимо удалять кек из аппаратов.

В кеке обычно содержится до 5% V и значительная часть тетрахлорида титана, поэтому такой кек подвергают переработке с целью получения товарных соединений ванадия и доизвлечения тетрахлорида титана.

Очистку от $VOCl_3$ трихлоридом титана чаще всего совмещают с процессом дистилляции технического тетрахлорида титана от твердых примесей, используя кубы-испарители в качестве сосуда для их контактирования. Образующийся в результате взаимодействия $VOCl_3$ и $TiCl_3$ твердый дихлороксид ванадия выводят из кубов вместе с остальными твердыми примесями технического $TiCl_4$ в виде пульпы. Как и медно-ванадиевый кек, пульпу перерабатывают с извлечением ванадия и тетрахлорида титана. Очищенный от ванадия и твердых примесей тетрахлорид титана выводится из дистилляционной колонны в виде дистиллята и направляется на ректификационную очистку.

Технологическая установка для ректификационной очистки тетрахлорида титана в непрерывном режиме состоит из двух последовательно работающих ректификационных колонн (рис. 6.20). Ректификационная колонна первой ступени предназначена для очистки от нижекипящих примесей. Она состоит из двух частей: верхней, выше точки питания, укрепляющей и нижней, исчерпывающей. Тетрахлорид титана предварительно подогревают в трубчатом подогревателе до 60–135 °С и подают в среднюю часть ректификационной колонны. При контактировании в колонне с восходящими парами тетрахлорида титана часть нижекипящих компонентов исходной смеси ($SiCl_4$, $COCl_2$ и др.) испаряется и в виде пара поднимается вверх, контактируя с текущей

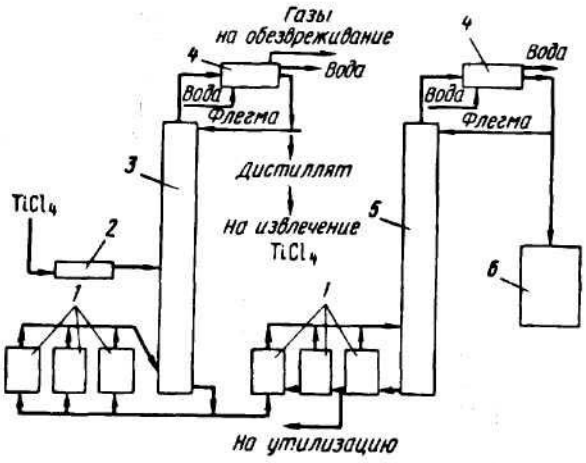

Рис. 6.20. Схема ректификации:
1 – кубы-испарители; *2* – подогреватель; *3* – ректификационная колонна; *4* – дефлегматор; *5* – дистилляционная колонна; *6* – бак очищенного тетрахлорида титана

вниз флегмой. В результате такого обмена из паров конденсируются $TiCl_4$ и вышекипящие компоненты ($AlCl_3$, $TiOCl_2$ и др.), пар обогащается нижекипящими компонентами, а текущая вниз флегма – вышекипящими. Из верха колонны пары, обогащенные тетрахлоридом кремния, фосгеном, неконденсирующимися газами (CO_2, HCl, N_2 и др.) и другими нижекипящими примесями, поступают в трубчатый конденсатор-дефлегматор, охлаждаемый водой. Здесь происходит конденсация паров $SiCl_4$, $TiCl_4$ и других соединений, которые частично в виде флегмы возвращаются в колонну на орошение. Часть сконденсированного продукта выводится из дефлегматора в виде легкокипящего дистиллята, из которого извлекают тетрахлорид титана и возвращают обратно в цикл. При конденсации в дефлегматоре накапливаются неконденсируемые газы: CO_2, N_2, O_2, $COCl_2$, которые через гидрозатвор подаются на обезвреживание от фосгена и выбрасываются через трубку в атмосферу.

На первой ступени ректификации происходит очистка $TiCl_4$ от неорганических соединений водорода, углерода, серы, фосфора, молекулярных газов, соединений кремния (кроме $Si_3O_2Cl_8$), органических соединений (кроме ароматических углеводородов).

Все остальные примеси, вышекипящие, концентрируются в кубах колонны ректификации первой ступени и непрерывно выводятся в кубы колонны ректификации второй ступени, которая и предназначена для очистки от вышекипящих соединений: хлороксида титана, хлоридов железа и алюминия, $Si_3O_2Cl_8$, ароматических углеводородов. Ректификационная колонна второй ступени состоит только из укрепляющей части. Испарившийся в кубах-испарителях тетрахлорид титана поступа-

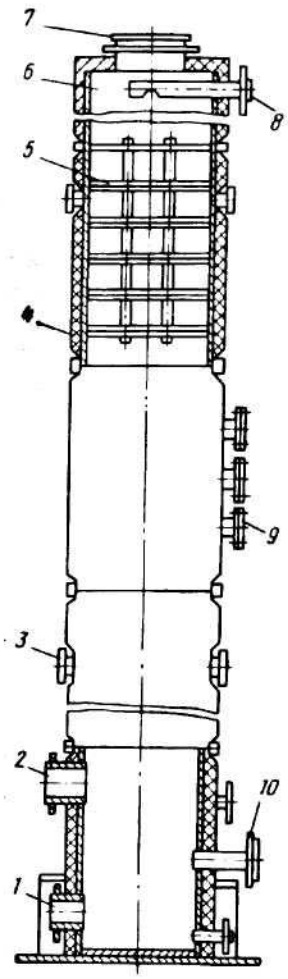

Рис. 6.21. Ректификационная колонна:
1 – выходной патрубок жидкости; *2* – входной паровой патрубок; *3* – смотровой лючок; *4* – теплоизоляция; *5* – тарелки; *6* – корпус; *7* – патрубок вывода паров; *8* – патрубок для ввода флегмы; *9* – патрубок для ввода исходной жидкости; *10* – патрубок вывода готового продукта

ет в нижнюю часть колонны и поднимается вверх, встречая стекающий поток флегмы. Здесь также происходит массообмен между паром и жидкостью, в результате чего пары обогащаются нижекипящим компонентом, в данном случае – тетрахлоридом титана, и отводится вверху колонны в кожухотрубный теплообменник-дефлегматор. В дефлегматоре конденсируется чистый тетрахлорид титана. Часть его, как готовый продукт, выводят в баки-сборники готового продукта; другую часть подают на орошение колонны в качестве флегмы. Возможен вариант, когда в дефлегматоре конденсируют только часть паров, соответствующую количеству флегмы. Тогда неконденсированные пары направляют для конденсации и охлаждения в специальный холодильник. В результате работы колонны в кубах-испарителях накапливается хлороксид титана и другие вышекипящие примеси, которые непрерывно или периодически выводят из кубов и направляют на утилизацию с целью извлечения тетрахлорида титана.

В производстве тетрахлорида титана применяют насадочные и тарельчатые ректификационные колонны.

В качестве насадки используют керамические кольца Рашига.

В тарельчатых колоннах (рис. 6.21) используют два вида контактных устройств: провальные решетчатые тарелки и ситчатые тарелки с переливом. Схема работы тарелок показана на рис. 6.22.

Решетчатые тарелки изготавливают либо фрезерованием щелей различной длины в металлическом листе, либо штамповкой в листе щелей одинаковых размеров. Фрезерованные тарелки перед установкой в колонну собирают в кассеты по 5–15 шт. в каждой. При таком способе сборки не гарантируется жесткость тарелки; между корпусом и краем тарелки остается зазор, который уплотняют фторопластовой пленкой. Конструкции решетчатых тарелок и уплотнений приведены на рис. 6.23, 6.24.

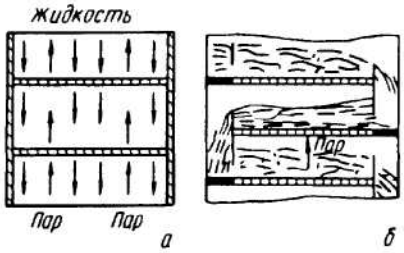

Рис. 6.22. Схема работы решетчато-провальной тарелки (*а*) и ситчатой тарелки с переливом (*б*)

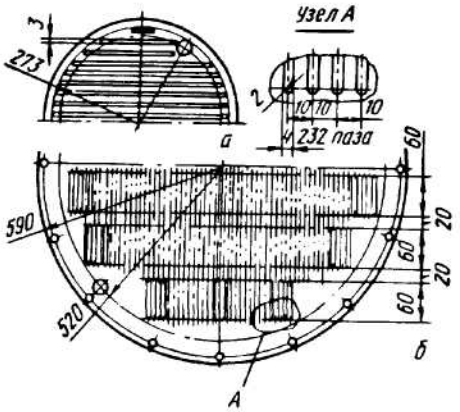

Рис. 6.23. Нестандартное (*а*) и стандартное (*б*) исполнение конструкции решетчатой тарелки

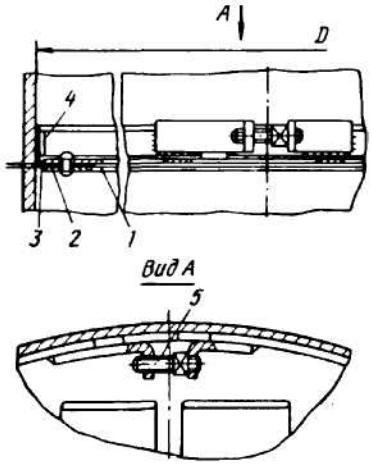

Рис. 6.24. Уплотнение решетчатой тарелки (нестандартное исполнение):
1 – тарелка; *2* – прижимное кольцо; *3* – фторопластовая пленка; *4* – распорное кольцо; 5 – болт

Ситчатая стандартная тарелка представляет собой плоский перфорированный лист с переливным устройством для жидкости; устройство имеет вид планки с регулируемой высотой. Между сливной перегородкой вышележащей тарелки и переливной планкой создается гидрозатвор (см. рис. 6.22).

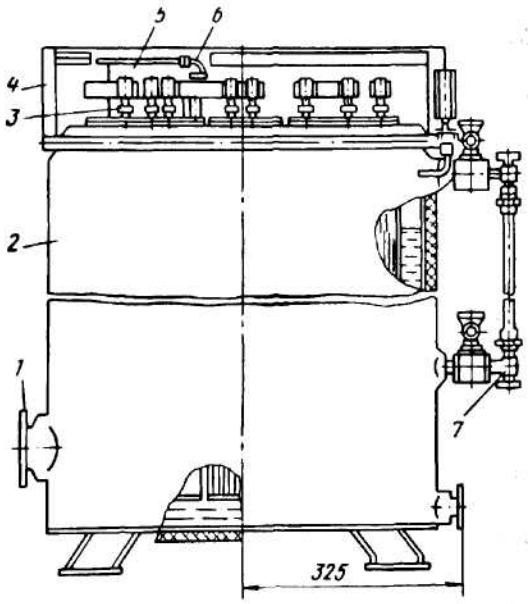

Рис. 6.25. Вертикальный дистилляционный куб:
1 – патрубок ввода жидкости; *2* – корпус; *3* – нагреватели; *4* – защитный кожух; *5* – паровой патрубок; *6* – контактная система; *7* – уровнемер

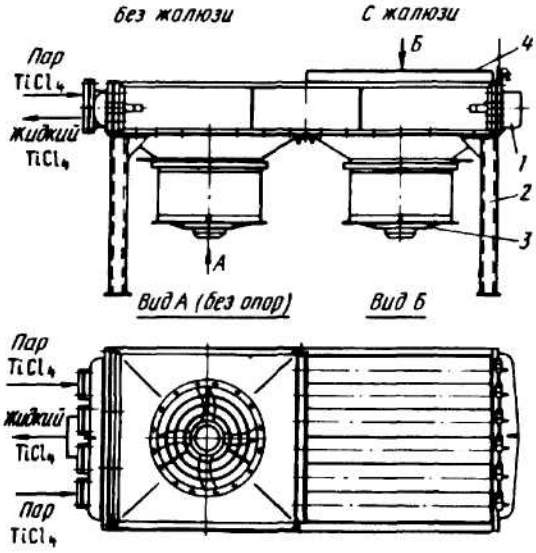

Рис. 6.26. Аппарат воздушного охлаждения, применяемый при ректификации в качестве конденсатора-дефлегматора:
1 – секция с ребристыми трубами; *2* – стойка; *3* – осевой вентилятор; *4* – жалюзи для регулирования расхода воздуха

По сравнению с решетчатыми тарелками сетчатые более сложны и трудоемки в изготовлении. Однако эти тарелки имеют более высокий к.п.д., который к тому же в широком диапазоне паровой нагрузки остается практически постоянным. В производстве имеют место резкие и частые колебания электрической мощности кубов-испарителей, и это преимущество очень важно. Особенностью колонн для ректифи-

кационной очистки $TiCl_4$ является высокая герметичность. Поскольку тетрахлорид титана неэлектропроводен, его нагревают в кубах-испарителях (рис. 6.25) открытыми нихромовыми спиралями.

Для конденсации паров тетрахлорида применяют два типа конденсаторов-дефлегматоров: водоохлаждаемые кожухотрубные и аппараты воздушного охлаждения (вертикальные или горизонтальные). Водоохлаждаемые дефлегматоры имеют существенные недостатки: малый срок службы (не более одного года), возможность попадания воды в трубы с $TiCl_4$ и в колонну. Аппараты воздушного охлаждения служат 10–12 лет, не вызывают аварийных ситуаций. Несмотря на большие габариты, обусловленные значительно меньшим коэффициентом теплопередачи воздух–металл [49–80 кДж/(м^2 · ч · °С)], они более выгодны. Пример конструкции такого аппарата показан на рис. 6.26.

6.10. РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

Целью расчета ректификационной колонны являются, определения необходимой разделяющей способности, т. е. числа теоретических тарелок, диаметра и высоты колонны, электрической мощности куба; выбор конденсатора-дефлегматора.

Расчет разделяющей способности колонны. Число теоретических тарелок ректификационных колонн можно определить графическим или аналитическим методом. Графическим методом можно рассчитать разделение смесей с высокими коэффициентами относительной летучести, например $SiCl_4$. Однако цель ректификационной очистки $TiCl_4$ – отделение не только $SiCl_4$, но и большого количества других примесей, в том числе близкокипящих, поэтому расчет ректификации $TiCl_4$ следует вести по наиболее трудноопределяемой примеси. В качестве такой примеси целесообразно принять гексахлордисилоксан, который имеет заметную концентрацию в техническом, а также очищенном тетрахлориде титана. Расчет отделения близкокипящих примесей можно выполнять только аналитическим путем.

В основу метода положены уравнения равновесия между концентрациями нижекипящего компонента в жидкости и паре (6.2). При этом предполагается постоянство молярных потоков жидкости и пара по высоте колонны. Уравнения равновесия используют для расчета среднего значения давления в колонне. Вначале определяют массовый расход дистиллята, кг/с:

$$G_д = G_F \frac{a_F - a_w}{a_д - a_w},$$

где G_F – заданный массовый расход питания, кг/с; a_F, $a_д$ и a_w – заданная массовая доля нижекипящегл компонента в питании, дистилляте и кубовой жидкости соответственно, % (например, для Si_2OCl_6 a_F = 0,004, $a_д$ = 0,06–0,01, a_w = 0,001).

Потом вычисляют массовый расход кубового остатка, кг/с:

$$G_w = G_F - G_д.$$

Затем находят концентрацию нижекипящего компонента, мольные доли:

$$\text{в дистилляте } x_д = \frac{a_д/M_1}{(a_д/M_1) + (1 - a_д)/M_2};$$

$$\text{в питании } x_F = \frac{a_F/M_1}{(a_F/M_1) + (1 - a_F)/M_2};$$

$$\text{в кубовом остатке } x_w = \frac{a_w/M_1}{(a_w/M_1) + (1 - a_w)\ M_2};$$

где M_1 и M_2 – молекулярная масса нижекипящего и основного компонентов.

Молекулярная масса составляет:

для питания $M_F = x_F M_1 + (1 - x_F) M_2$;

для дистиллята $M_д = x_д M_1 + (1 - x_д) M_2$;

для кубового остатка $M_w = x_w M_1 + (1 - x_w) M_2$.

Рассчитывают число Ф и тепловой параметр Ω питания:

$$Ф = c_F M_F/(c_д - M_д);$$

$$\Omega = 1 - (\Delta H_{пF} - \Delta H_{жF})/\lambda_F,$$

где $\Delta H_п$ и $\Delta H_ж$ – энтальпия пара и жидкости, Дж/кг; λ_F скрытая теплота преобразования смеси, Дж/кг.

Определяют граничные концентрации $x_{гр}$ и $y_{гр}$. При $\Omega = 0$ $x_{гр} = x_F$, а $y_{гр} = \alpha x_F$, где α – коэффициент относительной летучести нижекипящего компонента (для Si_2OCl_6 1,13). Если $0 < \Omega < 1$, то для определения $x_{гр}$ и $y_{гр}$ решают совместно уравнения Ω-линии:

$$y = \frac{\Omega - 1}{\Omega} - x + \frac{x_F}{\Omega}$$

и уравнение равновесной кривой (6.2).

Определяют минимальное флегмовое число, затем рабочее число R, принимая коэффициент избытка флегмы $K = 1{,}2 \div 2{,}5$:

$$R_{min} = \frac{x_д - y_{гр}}{y_{гр} - x_F};$$

$$R = KR_{min}.$$

Рассчитывают вспомогательные комплексы:

$$A_1 = R + 1;\ A_2 = R/A_1;\ A_3 = x_д/A;$$

$$A_4 = \frac{A_1 - \Phi\Omega}{R + \Phi(1 - \Omega)}; \quad A_5 = \frac{(\Phi - 1)\, x_w}{R + \Phi(1 - \Omega)}.$$

Концентрация жидкости на тарелке питания:

$$x_\Omega = [x_д + (\Phi - 1)\, x_w/\Phi.$$

Принимают текущий номер тарелки в укрепляющей части колонны $i = 1$ (верхняя тарелка), тогда мольная доля нижекипящего компонента (Si_2OCl_6) в паре на первой тарелке будет $y_1 = x_д$.

Равновесную концентрацию в жидкости на первой и всех последующих тарелках определяют по преобразованному уравнению (6.2):

$$x_i = y_i/(\alpha - (\alpha - 1)\, y_i].$$

Равновесную концентрацию в паре на второй и всех последующих тарелках укрепляющей части определяют по уравнению:

$$y_{i+1} = A_2 x_i + A_3.$$

Расчет ведут от тарелки к тарелке до получения значения $x_i = x_\Omega$. Число тарелок в укрепляющей части $N_{у.т} = i$. Затем рассчитывают исчерпывающую часть колонны, для которой принимают текущий номер тарелки $i = 1$ для первой тарелки снизу. Тогда $x_1 = g_w$. Концентрацию нижекипящего компонента в паре на i-тарелке вычисляют по уравнению (6.2), а в жидкости на второй и всех последующих тарелках – по уравнению:

$$x_{i+1} = A_4 y_i + A_5.$$

Расчет ведут, как и для укрепляющей части, до получения значения $x_i \approx x_\Omega$. Число теоретических тарелок в исчерпывающей частио $N_{и.т} = i$. Общее число теоретических тарелок в колонне:

$$N_т = N_{у.т} + N_{и.т}.$$

Если величина $N_т$ по каким-либо причинам не может быть реализована в промышленном цехе, для которого ведут расчет, увеличивают коэффициент избытка флегмы K и расчет повторяют.

Расчет расхода тепла. Для определения количества тепла, необходимого для нагрева и испарения жидкости в кубе колонны, рассчитывают: энтальпию пара дистиллята, жидкости дистиллята, пара питания, жидкости питания и жидкости кубового остатка, Дж/кг:

$$\Delta H_п = (T - 273)[(c_1 y + c_2(1 - y)] + [\lambda_1 y + \lambda_2(1 - y);$$
$$\Delta H_ж = (T - 273)[c_1 x + c_2(1 - x)],$$

где c_1 и c_2 – соответственно удельная теплоемкость, Дж/(кг · К); λ_1 и λ_2 – теплота парообразования нижекипящего и основного компонентов, Дж/кг.

По полученным значениям ΔH рассчитывают тепловые потоки верха колонны $Q_д$, паровой и жидкой фаз питания $Q_{пF}$ и $Q_{жF}$, жидкой фазы кубового остатка $Q_{жw}$, Вт:

$$Q_д = c_д[(R + 1)\,\Delta H_{пд} - R\Delta H_{жд}];$$
$$Q_{пF} = \Omega c_F \Delta H_{пF};$$
$$Q_{жF} = (1 - \Omega) c_F \Delta H_{жF};$$
$$Q_{жw} = c_w \Delta H_{жw}.$$

Количество тепла, подводимого в куб колонны, определяют по уравнению, Вт:

$$Q_к = 1{,}053(Q_д - Q_{пF} - Q_{жF} + Q_{жw}),$$

где 1,053 – коэффициент, учитывающий потери тепла.

Расчет материальных потоков. Для укрепляющей части колонны определяют нагрузку по пару и жидкости для тарелок питания. Вначале рассчитывают вспомогательные комплексы:

$$A_6 = \frac{0{,}05 Q_к}{N_т}; \quad A_7 = \frac{R + \Phi(1 - \Omega)}{(R + 1) - \Phi\Omega}$$

и тепловой поток паровой фазы на i-той тарелке питания, Вт:

$$Q_{пi} = Q_д + A_6\,(i - 1).$$

Нагрузка по пару G_i и жидкости L_i составляет, кг/с:

$$Q_i = \frac{Q_{пi}}{\Delta H_{пi}}; \qquad \mathrm{Li} = \frac{Q_i\ M_{жi}}{M_{пi}} A_2,$$

где $M_{жi}$ и $Q_{пi}$ – молекулярная масса жидкости и пара на i-ой тарелке. Эти величины определяют следующим образом:

$$M_{пi} = y_i M_1 + (1 - y_i) M_2;$$
$$M_{жi} = x M_1 + (1 - x_i) M_2.$$

Для исчерпывающей части колонны расчет ведут для верхней исчерпывающей тарелки. Тепловой поток паровой фазы:

$$Q_{пi} = Q_д - Q_{пF} + A_6\,(i - 1).$$

Нагрузку по пару и жидкости определяют по уравнениям (6.3), но вместо вспомогательного комплекса A_2 используют A_7.

Расчет диаметра колонны. Диаметр колонны определяют по паровой нагрузке колонны и допустимой скорости пара. Рассчитывают вспомогательный комплекс:

$$A_1 = \sqrt{(\rho_ж - \rho_п)/\rho_п},$$

где $\rho_ж$ и $\rho_п$ – плотности жидкости и пара, которые можно принять равными плотности чистого $TiCl_4$. Плотность пара определяют при заданном давлении низа колонны $p_н$:

$$\rho_п = 0{,}12 \frac{M_2 p_н}{1000\ T_н}.$$

Объемная нагрузка по пару составит:

$$G_V = G/\rho_п,$$

где G – максимальная по высоте колонны массовая паровая нагрузка.

Допустимую скорость пара определяют при помощи вспомогательного комплекса A_1:

$$w_д = 0{,}1A_1.$$

Диаметр колонны (м) рассчитывают по формуле:

$$D = \sqrt{1{,}274G_V/w_д}$$

и принимают ближайший из стандартного ряда.

Расчет высоты колонны. Высоту колонны определяют по формуле:

$$H = \eta_T h \cdot N_T + вN_T + h_к + h_н,$$

где η_T – к.п.д. тарелки; h – расстояние между тарелками; $h_к$ – расстояние от верхней тарелки до крышки колонны (0,5–0,6 м); $h_н$ – расстояние от нижней тарелки до днища колонны (0,8–1,0 м). К.п.д. решетчатых тарелок принимается равным 0,3, ситчатых 0,7.

Расстояние между тарелками зависит от диаметра колонны. Для колонн диаметром 300–800 мм его принимают равным 200–250 мм, для колонн диаметром 1000–1600 мм – 300–400 мм.

Расчет конденсатора-дефлагматора. Расчет кожухотрубных водоохлаждаемых теплообменников описан в литературе о производстве тетрахлорида титана. В этой связи рассмотрим расчет только аппарата воздушного охлаждения. Выбор теплообменника производят по необходимой поверхности теплосъема, которую рассчитывают по формуле, м^2:

$$F = Q_д/(K\Delta t_{ср}),$$

где $Q_д$ – тепловой поток верха колонны, Дж/с; K – обобщенный коэффициент теплопередачи; $\Delta t_{ср}$ – средняя разность температур.

Коэффициент теплопередачи определяют по формуле

$$K = \frac{1}{\dfrac{1}{\alpha_1} + \dfrac{1}{1/r_{31}} + \Sigma\dfrac{\delta}{\lambda_c} + \dfrac{1}{1/r_{32}} + \dfrac{1}{\alpha_2}},$$

где α_1 – коэффициент теплопередачи при пленочной конденсации пара $TiCl_4$; α_2 – коэффициент теплопередачи воздуха; δ – толщина стенки теплообменника; λ_c – теплопроводность стали 1Х18Н10Т $\lambda_c = 17{,}5$ Вт/(м · К); $1/r_{31}$ – тепловая проводимость внутренней поверхности трубки, которую принимают равной 12 000 Вт/(м^2 · К); $1/r_{32}$ – тепловая проводимость загрязнений наружной поверхности трубки, которую принимают равной 3000 Вт/(м^2 · К).

Коэффициенты теплоотдачи α_1 и α_2 рассчитывают по формулам:

$$\alpha_1 = 3{,}79\,\lambda_1 \sqrt{\frac{\rho_1^2\, dn}{\mu_1\, G_п}}; \quad \alpha_2 = \frac{Nu\,\lambda_2}{l};$$

$$Nu = 0{,}21\varepsilon_\varphi\, Re^{0{,}65}; \quad Re = \frac{wl\,\rho_2}{\mu_2},$$

где λ_1 – коэффициент теплопроводности $TiCl_4$, которой принимают равным 0,1016 Вт/(м^2 · К); ρ_1 и ρ_2 – плотность соответственно $TiCl_4$ и воздуха; d и l – внутренний диаметр и длина трубки теплообменника, м; n – число труб теплообменника (принимают по каталогу); μ_1 и μ_2 – соответственно вязкость $TiCl_4$ и воздуха ($\mu_1 = 0{,}366 \cdot 10^{-3}$ Па · с, $\mu_2 = 0{,}02 \cdot 10^{-3}$ Па · с); $G_п$ – паровой поток для верхней тарелки колонны; ε_φ – коэффициент, равный 1 при угле обдувания 90°; w – скорость воздуха (8–15 м/с).

Среднюю разность температур рассчитывают по формуле:

$$\Delta t_{ср} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2{,}3 \lg \dfrac{\Delta t_1}{\Delta t_2}},$$

где Δt_1 и Δt_2 – разность между исходной и конечной температурами $TiCl_4$ и воздуха соответственно.

Если рассчитанная поверхность теплосъема значительно отличается от стандартных теплообменников, то расчет повторяют для скорректированных значений d, l, n и w.

6.11. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ОЧИЩЕННОГО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Чистоте тетрахлорида титана уделяется большое внимание, так как этим определяется качество тех продуктов, для которых $TiCl_4$ является сырьем: губчатый титан, получаемые из него титановые сплавы, титановые пигменты. Требования к очищенному тетрахлориду титана приведены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Концентрация регламентированных примесей в очищенном тетрахлориде титана

Примесь	Концентрация (%) примеси в $TiCl_4$ марки	
	ОТТ-О	ОТТ-1
Ванадий	0,0002	0,0006
Кислород оксихлорида титана	0,0001	0,0005
Кремний	0,0002	0,0010
Сумма фосгена и ацетилхлоридов	0,0002	0,0003
Сероуглерод	0,00004	0,00006
Углерод	0,003	0,010
Растворенный кислород	0,0002	0,0004
Растворенный азот	0,0005	0,0010

Эти данные свидетельствуют о том, что в очищенном $TiCl_4$ лимитируются лишь некоторые примесные вещества. Прежде всего, это ванадий и крумний, контроль концентрации которых необходим для ведения технологии химической очистки и ректификации. Об эффективности ректификационной очистки судят также по концентрации сероуглерода, сумме фосгена и ацетилхлоридов.

Все регламентированные примеси являются вредными, однако контроль только этих примесей не гарантирует высокого качества тетрахлорида титана. К вредным примесям $TiCl_4$ относятся соединения с серой, кислородом, азотом, фосфором, углеродом. Из них контролируют лишь растворенные газы и по одному из соединений с кислородом, серой. Только соединения с углеродом определяют полностью – о них судят по общей концентрации углерода. Выборочно определяют общую концентрацию серы. Суммарные количества кислорода, азота, фосфора не контролируют из-за отсутствия методов анализа.

6.12. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ХЛОРИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

В производстве тетрахлорида титана применяют локальные схемы автоматизации. Солевые хлораторы обеспечены тремя регулирующими системами. В зависимости от расхода хлора регулируется подача шлака и возврат пульп в хлоратор. Пневматический сигнал от расходомера хлора поступает на регулятор расхода пульпы, одновременно преобразуется в электрический и подается на регулятор подачи шлака. Возврат пульп в хлоратор корректируется по температуре хлоратора: электрический сигнал от датчика температуры преобразуется в пневматический и поступает на регулятор расхода пульпы. С повышением расхода хлора увеличивается подача шлака и пульпы в хлоратор. Такая же зависимость существует между температурой хлоратора и возврата пульпы.

Расход воды на холодильники оросительного скруббера регулируется при изменении температуры между царгами скруббера и уровня в баке с пульпой. Электрические сигналы от датчиков преобразуются в пневматические и направляются на регулятор расхода воды. Расход воды увеличивается с повышением температуры в скуббере или уменьшением уровня пульпы в этом баке.

На ректификационных колоннах применяют элементы автоматизации при поддержании уровня $TiCl_4$ в кубах-испарителях: при минимальном уровне отключаются нагреватели, при максимальном – отключается подача исходной жидкости в колонну. Уровень $TiCl_4$ в кубе измеряется уровнемером, электрический сигнал от которого поступает на регулирующий прибор, а от прибора – на исполнительный механизм.

На колоннах дистилляции поддерживается автоматический вывод кубового остатка, который задается в зависимости от присутствия в нем твердых частиц. В этом случае управление клапаном вывода кубо-

вого остатка связано с реле времени. Постоянный расход исходной жидкости и отбор легкокипящего дистиллята и очищенного тетрахлорида титана поддерживается при помощи расходных клапанов и шайб.

6.13. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

Исходное сырье для производства тетрахлорида титана, титановый шлак, содержит значительное количество примесных оксидов, в том числе оксиды железа, алюминия, ванадия, циркония, ниобия, скандия и др. Все эти примеси отделяют при хлорировании шлака и очистке тетрахлорида и выводят в виде твердых, жидких и газообразных отходов.

Отходами производства тетрахлорида титана являются твердые возгоны пылевых камер и фильтров, огарок хлораторов, отработанный расплав хлораторов, сконцентрированный легкокипящий дистиллят, кубовый остаток дистилляции, отходящие газы, кислые стоки от промывки оборудования.

Примерный состав возгонов приведен в табл. 6.2. Отвальный огарок хлораторов содержит следующие компоненты, %: TiO_2 6,5; FeO 3,0; Al_2O_3 1,9; MgO 0,1; $MgCl_2$ 3,4; CaO 0,3; $CaCl_2$ 27,9; SiO_2 20,6; C 36,2.

Основу отработанного расплава хлораторов составляет хлорид калия, в котором в виде соединений с ним или в растворенном состоянии находятся хлориды других металлов, твердые непрохлорированные оксиды, углерод. Примерная концентрация примесей в расплаве следующая, %: Ti 1,7; C 5,3; Fe 7,2; Al 0,6; Si 4,5; Cr 1,9; Mn 1,9; V 0,017; Nb 0,007; Sc 0,014; Zr 0,08; Na 3,2; Mg 3.0.

Сконцентрированный легкокипящий дистиллят содержит примерно 40–45% $TiCl_4$, 40–45% $SiCl_4$, остальное – соединения с углеродом и серой.

Кубовые остатки более богаты тетрахлоридом титана. Примерный состав кубовых остатков дистилляции следующий, %: $TiCl_4$ 90,0; $VOCl_2$ 3,5; AlOCl 1,5; $FeCl_3$ 0,3; $AlCl_3$ 2,5.

Основную массу отходов вывозят в отвал или путем размыва переводят в кислые стоки. В настоящее время ведут разработку малоотходной технологии производства с попутным извлечением ценных компонентов. Хлориды пылевых камер частично используют в производстве бетона. Они могут быть переработаны также (с попутным извлечением хлормагниевых солей) на полиметаллические порошки, пригодные для модифицирования стали. Однако эта технология требует высоких энерго- и трудозатрат. Другой способ из возможного использования – хлорирование при 600–800 °С с получением расплава хлорида железа и алюминия, который может быть применен в качестве коагулянта. Недостаток этого способа – низкая степень извлечения титана в виде $TiCl_4$ (~50%). Переплавленные возгоны пригодны для обезжиривания стоков обогатительных фабрик.

Отработанный расплав хлораторов может быть регенерирован путем добавки в него оксида магния, доломита или шлама магниевых электролизеров и последующей фильтрации (или отстаивания) от ок-

сидов железа, кремния и титана. Процесс сложен в аппаратном оформлении и требует больших энергозатрат. Однако продукт пригоден для использования в хлораторах в качестве рабочего расплава.

Из отработанного расплава гидрометаллургическим способом извлекают скандий. Отработанный расплав выщелачивают в слабом растворе соляной кислоты (20–40 г/л HCl). При этом хлорид скандия из расплава переходит в раствор. Раствор фильтруют, корректируют концентрацию в нем хлоридов железа путем восстановления избытка $FeCl_3$, после чего из него экстрагируют скандий с использованием 70%-ного раствора трибутилфосфата (ТБФ) в керосине. Экстракт промывают концентрированной соляной кислотой (220–240 г/л), переводят скандий из него в реэкстракт 7%-ного раствора соляной кислоты, который затем обрабатывают щавелевой кислотой для осаждения оксалата скандия:

$$ScCl_3 + H_2C_2O_4 \rightarrow Sc_2(C_2O_4)_3\downarrow + HCl.$$

Вместе с оксалатом скандия образуются и оксалаты примесей. Твердые оксалаты отделяют фильтрацией, сушат и прокаливают при 700 °С. В результате получают оксид скандия технической чистоты (30–50% Sc_2O_3). Этот продукт вновь растворяют в соляной кислоте и повторяют цикл экстракции, после чего получают продукт с концентрацией ~99% Sc_2O_3. Его подвергают очистке, растворяя в слабой азотной кислоте, осаждая сначала примеси иодатом калия, затем – гидроксид скандия при помощи водного раствора аммиака. Гидроксид скандия вновь переводят в оксалат, после прокаливания которого получают товарный оксид скандия чистотой до 99,9%. При осуществлении этой технологии отходы в виде отработанного расплава заменяют большим количеством отходов в виде кислых стоков и кеков.

Сконцентрированный легкокипящий дистиллят гидролизуется водой, нейтрализуется известковым молоком и направляется в стоки. Наиболее рациональный способ утилизации легкокипящего дистиллята – сжигание с получением титанового пигмента.

Кубовые остатки дистилляции, в которых концентрируется ванадий, перерабатывают с получением пентаксида или трихлороксида ванадия. Сконцентрированный продукт, содержащий ванадий, направляют на получение V_2O_5 методом гидролиза (рис. 6.27) или получают из него товарный $VOCl_3$ методом ректификации. При извлечении ванадия количество жидких отходов не уменьшается, дополнительно к ним появляются еще отходы в виде отработанного расплава.

Отходящие газы хлораторов и ректификационных колонн состоят в основном из азота, кислорода, оксидов углерода, содержат примеси хлора, $COCl_2$, COS, CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$, HCl. Газы очищают в скрубберах водой или щелочными растворами, в результате образуются кислые стоки и гипохлоритная пульпа. При высоких концентрациях фосгена газы перед мокрой очисткой нагревают в печи до его разложения.

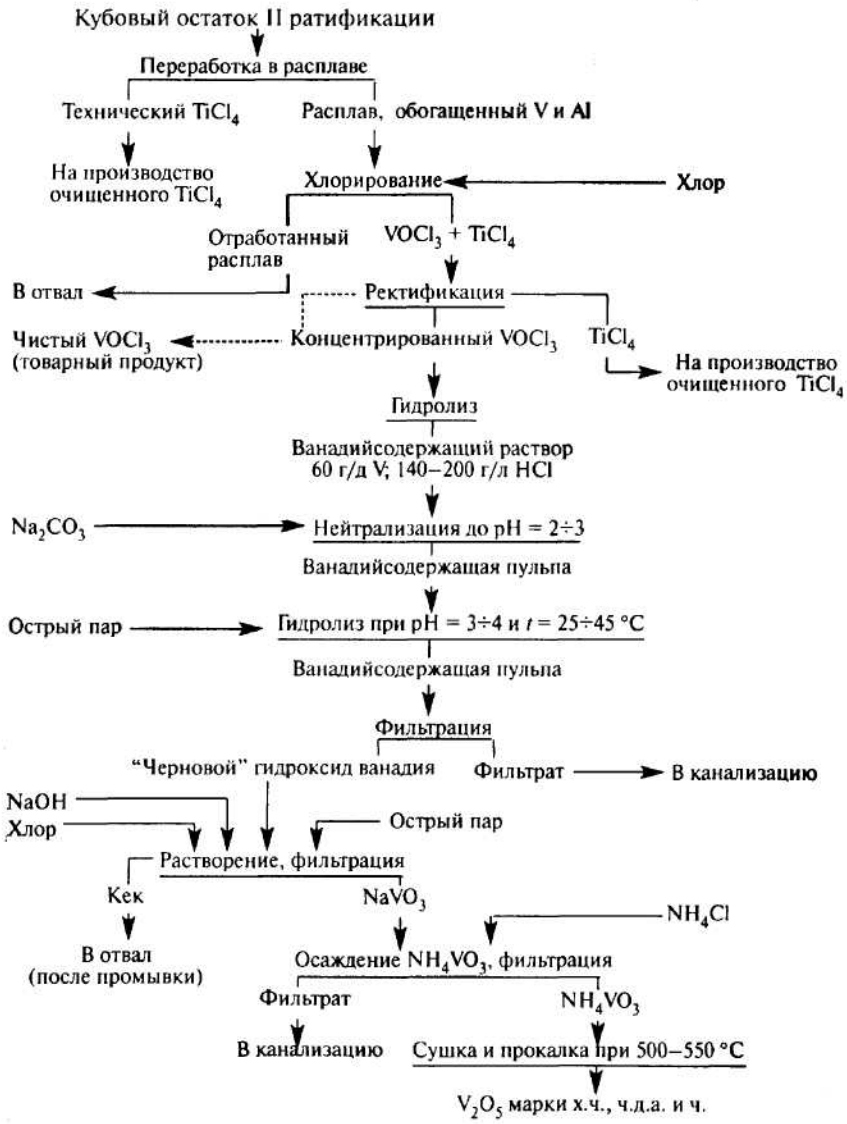

Рис. 6.27. Схема получения пентаксида ванадия

Примерный состав кислых стоков, %: HCl 23,0; $Fe_2(SO_4)_3$ 2,0; $TiCl_2$ 0,9; $MgCl_2$ 0.3; остальное – вода. Состав гипохлоритной пульпы, %: $CaCl_2$ 61,0; $Ca(OCl)_2$ 22,0; CaO 14,8; TiO_2 1,4. Гипохлоритная пульпа содержит до 100–120 г/л активного хлора и находит применение при очистке сточных вод обогатительных фабрик, химических производств. Перспективный вариант переработки гипохлоритных пульп и кислых стоков – разложение пульпы соляной кислотой с получением газообразного концентрированного хлора.

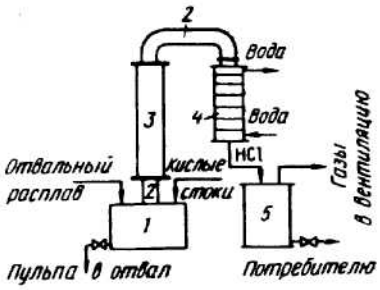

Рис. 6.28. Схема переработки кислых стоков с получением соляной кислоты:
1 – реактор; *2* – газоход; *3* – тарельчатая ректификационная колонна; *4* – абсорбер; *5* – бак-сборник соляной кислоты

Из кислых стоков может быть получена 31%-ная соляная кислота.

Кислоту извлекают методом ректификации (рис. 6.28). Хлорид водорода образует с водой азеотропную смесь при концентрации 20,2% HCl . Чтобы получить кислоту с более высокой концентрацией HCl, нужно понизить активность воды в кислых стоках путем введения высаливателей – хлоридов магния, кальция, двухвалентного железа. Обычно в качестве высаливателя используют отработанный расплав титановых хлораторов.

6.14. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Тетрахлорид титана – отравляющее вещество. В процессе его производства, при хлорировании и очистке, ему сопутствуют другие вредные вещества, причем HCl, $COCl_2$, Cl_2, $VOCl_3$, V_2O_5 – вещества высокоопасные.

Тетрахлорид титана попадает в атмосферу производственных помещений в виде пара или жидкости при проливах или разгерметизации оборудования. При взаимодействии с влагой воздуха $TiCl_4$ образует хлорид водорода, который вызывает раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей, токсические бронхиты, отек легких. Попадание $TiCl_4$ на влажную поверхность тела приводит к термическим ожогам второй и третьей степени, а попадание в глаза – к конъюнктивиту и помутнению роговицы. ПДК для HCl в атмосфере производственных помещений составляет 5 мг/м^3. Для защиты от воздействия $TiCl_4$ и HCl применяют суконную спецодежду, резиновые сапоги, рукавицы и перчатки из кислотостойких материалов, противогаз марки БКФ (М или В).

Хлор газообразный может попадать в атмосферу цеха при разгерметизации аппаратов хлорирования и конденсации, трубопроводов. Он действует на дыхательные пути так же, как и HCl, вызывает резь в глазах, слезотечение. При высокой концентрации хлора в атмосфере смерть может наступить мгновенно. ПДК хлора составляет 1 мг/м^3. Индивидуальным защитным средством является противогаз марки БКФ (М или В). При концентрации в атмосфере помещения хлора, $TiCl_4$ или HCl более 2% применяют кислородный изолирующий или шланговый противогаз.

Фосген в заметных количествах содержится в отходящих газах хло-

раторов и ректификационных колонн, в легкокипящем дистилляте. Он также может попадать в атмосферу цеха при разгерметизации оборудования; Фосген вызывает потерю обоняния, вкуса, тошноту, сонливость, вялость. Иногда признаки отравления появляются не сразу, а спустя 4–8 ч. ПДК фосгена составляет 0,5 мг/м^3. Для защиты применяют тот же противогаз, что и для хлора.

Моноксид углерода содержится в отходящих газах хлораторов. Вызывает тяжелые отравления кровеносно-сосудистой системы, разрушает гемоглобин крови. ПДК в производственной атмосфере составляет 20 мг/м^3. При концентрации СО в атмосфере до 2% применяют для защиты противогазы марок СО, М, а также БКФ с гопкалитовым патроном (В). При больших концентрациях используют кислородный изолирующий или шланговый противогаз. При концентрации в воздухе 12,5–74,0% (объемн.) СО образует взрывоопасную смесь.

Пентаксид ванадия – попутный продукт производства $TiCl_4$, сильный яд, вызывает изменения в кровообращении, органах дыхания, нервной системе, обмене веществ, изменяет общую реактивность организма. ПДК в производственных помещениях составляет 0,5 мг/м^3. Индивидуальными средствами защиты является противогаз марки В с фильтром или БКФ, респиратор «Лепесток».

Трихлороксид ванадия – попутный продукт производства $TiCl_4$ и может попадать в атмосферу цеха при разгерметизации оборудования. Токсические свойства аналогичны V_2O_5. ПДК в производственной атмосфере составляет 0,5 мг/л в пересчете на V_2O_5. Для индивидуальной защиты применяют спецодежду из полихлорвиниловой ткани и противогаз марки В, В с фильтром или БКФ.

Пыль кокса пожароопасна, а при некоторых условиях может быть и взрывоопасна. ПДК ее равна 5 мг/м^3. Для защиты от пыли шлака и кокса применяют респиратор «Лепесток». При работе с открытым огнем рекомендуется смочить водой рабочую площадку во избежание возгорания кокса. Необходимо не допускать длительного хранения молотого кокса и вентилировать сосуды с ним, так как при повышенных влажности воздуха и температуре возможно образование СО. Ремонтные работы внутри сосудов с коксом необходимо проводить после полного освобождения от него и при наличии данных химического анализа об отсутствии СО.

Алюминиевая пудра может присутствовать в виде тонкой пыли в атмосфере помещения, в котором приготовляют трихлорид титана. Пудра пожаро- и взрывоопасна. Температура ее воспламенения равна 640 °С, нижний предел взрываемости 40 г/м^3. ПДК в атмосфере производственных помещений составляет 2 мг/м^3. Индивидуальные средства защиты – респиратор «Лепесток» или противогаз БКФ.

При работе с алюминиевой пудрой необходимо соблюдать следующие правила: применять электрооборудование во взрывобезопасном исполнении; не допускать открытые источники огня; использовать для работы инструмент из неискрящего металла; регулярно проводить мокрую уборку помещения.

При обслуживании хлораторов существует опасность получения термических и химических ожогов от жидкого расплава хлораторов. Расплавы несовместимы с водой; попадание воды в расплав или расплава в воду приводит к взрыву. Для защиты от поражения расплавами носят суконную спецодежду, маску, валенки, спецрукавицы.

В производстве титана широко используют электрообогрев аппаратов, оборудование с электроприводами, поэтому существует опасность поражения обслуживающего персона *электрическим током*. Электрический ток может оказывать на человека механическое (удар, возникающий при непосредственном контакте с токоведущей частью), термическое (ожоги тканей), электрохимическое (электролиз в клетках ткани) и биохимическое (общая рефлекторная реакция центральной нервной и сердечно-сосудистой систем) действия. Безопасным является ток до 0,05 А. Ток 0,1 А и выше смертелен для человека.

Первая помощь пострадавшим заключается в немедленном освобождении от источника тока и применение искусственного дыхания. Главная мера предупреждения от поражения электрическим током – надежное заземление металлических корпусов оборудования и металлических сооружений.

Основные меры безопасного ведения технологических процессов хлорирования шлака и очистки тетрахлорида титана следующие:

1. Обеспечение герметичности оборудования.
2. Промывка баков для $TiCl_4$ только после их полного освобождения.
3. Исправность вытяжной и приточной вентиляции.
4. Промывка и очистка съемного оборудования только в вентилируемом помещении.
5. Обеспечение чистоты и сухости вблизи хлораторов, сухости баков для $TiCl_4$ и отходов; уборка пролитого $TiCl_4$ сухим способом с использованием опилок.
6. Постоянный контроль уровней твердых и жидких продуктов в сосудах; заполнение сосудов не более чем на 80% их объема.
7. Постоянный контроль давления в системах отходящих газов; поддержание давления в пределах установленных норм.
8. Своевременная профилактика (замена) предохранительных взрывных клапанов на хлораторе, системе конденсации и установке получения $TiCl_4$; немедленное включение аварийной вентиляции и прекращение подачи хлора при срабатывании клапана.
9. Постепенная подача воды в штангу хлоратора; немедленное прекращение подачи воды при прогорании штанги.
10. Постоянный контроль слива воды с теплообменных аппаратов; прекращение подачи воды и остановка технологического процесса при характерном стуке и снижении pH воды.
11. Транспортировка коробов с расплавом и выбивка соли только после полного застывания расплава.
12. Соблюдение особой осторожности при разогреве и пробивке хлоропроводов.

Глава 7

МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

7.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Восстановление $TiCl_4$ магнием сопровождается выделением большого количества тепла, которое необходимо отвести от реакционной зоны. Отсюда возникает необходимость направленной принудительной системы охлаждения реактора. Вместе с тем, нереакционные зоны должны быть нагреты: нижняя часть реактора до температуры, обеспечивающей поддержание хлорида магния в жидком состоянии, т. е. выше 720 °С, а верхняя часть (крышка) – до температуры, предотвращающей конденсацию магния и низших хлоридов титана. Для этой цели используют электропечь.

Немаловажное значение имеют объемные соотношения титана, магния и хлорида магния: на каждую единицу объема, занимаемого титаном, приходится 2,8 единицы объема магния и 10,4 единицы объема $MgCl_2$. Для более полного использования рабочего объема реактора необходимо сливать хлорид магния по мере его накопления. Порции сливаемого $MgCl_2$ могут быть различными. Если они малы, то в реакторе постепенно накапливается хлорид магния. Но можно его и не накапливать, а оставлять минимальное количество после каждого слива, однако это приводит к чрезмерному перемещению реакционной зоны в нижнюю часть реактора.

Физико-химические свойства $TiCl_4$ таковы, что его сравнительно легко подавать непрерывно в реактор по трубопроводам при обычной температуре, тогда как магний технически наиболее просто загружать крупными порциями в жидком виде перед началом реакции. Высокая химическая активность титана, магния и $TiCl_4$, особенно, при повышенных температурах, вынуждает создавать для них инертную атмосферу и герметические сосуды, проводить все загрузочно-разгрузочные операции в реакторе с предосторожностями, предотвращающими загрязнение этих веществ. Герметичность самого реактора обеспечивается минимальным количеством вакуум-плотных сварных швов на корпусе и надежным фланцевым резиновым уплотнением крышки. В связи с применением резины, фланцы имеют водяное охлаждение.

Технологический процесс восстановления заключается в прерывистой или непрерывной подаче $TiCl_4$ с постоянной или переменной скоростью на зеркало расплавленного магния. В соответствии с различными точками зрения на механизм процесса предложены и осуществлены различные виды программ подачи $TiCl_4$. Основой одного вида программы служит попытка следовать так называемой абсолютной реакционной способности реактора (данного типа). Другие виды программ основаны на стремлении стабилизировать тепловой режим реактора, поэтому предполагают подачу $TiCl_4$ с одинаковой скоростью от начала до конца процесса. Третьи предназначены для более полного использования магния (65–85%), для чего во второй стадии процесса, фильтрационном периоде, подача $TiCl_4$ снижается плавно или ступенчато. Режим скорости подачи тетрахлорида титана в процессе восстановления и коэффициент использования магния существенно влияют на продолжительность процесса сепарации.

В настоящее время в промышленности применяют аппараты производительность 3–5 т и более титана за цикл. Конструктивно аппараты несколько различаются, но все они должны состоять из одних и тех же основных частей и узлов: печи, реактора (или реторты) , узла ввода тетрахлорида титана, узла ввода магния, узла слива хлорида магния, приборов контроля и регулирования процесса.

Параметры для определения оптимальных размеров реакторов и их цикловой производительности изучены недостаточно. В общем размеры реактора определяют, исходя их технических возможностей применяемых материалов, с учетом требующихся масштабов производства титана и экономики производства.

Производственный процесс состоит из отдельных операций, периодически повторяющихся для каждого цикла. Закрытую крышкой и проверенную на герметичность реторту устанавливают в разогретую печь, откачивают и заполняют аргоном. К реторте подсоединяют узел питания тетрахлоридом титана и узел управления сливом хлорида магния. После заливки магния и разогрева его до 800–850 °С в реторту подают тетрахлорид титана.

По окончании процесса восстановления реторту охлаждают, извлекают из печи и передают на следующий передел, где полученный губчатый титан отделяют от остатков магния и хлорида магния методом вакуумной сепарации.

На рис. 7.1 приведены примерные кривые изменения температуры и давления, а также количества магния, хлорида магния и титана в реакторе в течение процесса восстановления. Температура показана в трех точках наружной стенки реактора, расположенных в зоне реакции на одном горизонтальном сечении под углом 120°. Как видно, различие температур в этих точках достигает 60–80 °С, а давление в реакторе резко падает после каждого слива хлорида магния, а затем снова повышается. Это происходит в результате изменения газового объема в реакторе, а также вследствие различия скоростей реакции в

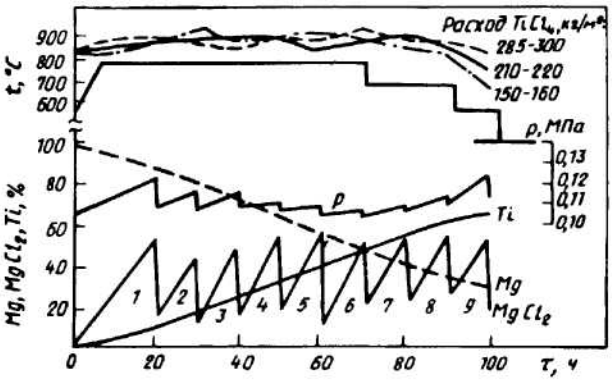

Рис. 7.1. Изменение температуры, давления, расхода $TiCl_4$, продуктов в процессе восстановления $TiCl_4$ в промышленном реакторе:
1–9 – сливы $MgCl_2$

этих местах до и после слива, что отражается на температуре в газовом пространстве и непосредственно на парциальном давлении реагентов.

Взаимодействие тетрахлорида титана с магнием начинается при 300 °С, но при этой температуре реакция протекает с небольшой скоростью. Приемлемой для промышленных условий является такая скорость начала процесса, которая развивается при температурах >800 °С. При таких температурах магний и образующийся хлорид магния в течение всего процесса находятся в жидком состоянии, в этом случае возможно разделение этих веществ и нормальное проведение процесса. Если магний залит в реактор при температуре <800 °С, то перед началом процесса восстановления необходимо вводить в реактор тепло. В течение процесса на 1 кг получаемого титана выделяется ~687 МДж тепла. Тепло необходимо отводить, иначе температура в реакторе будет быстро возрастать.

Для повышения скорости процесса желательно, чтобы температура в зоне реакции было по возможности высокой. В центральных зонах реактора можно допустить развитие высоких температур, но в тех местах, где титан, магний и тетрахлорид титана контактируют со сталью, увеличение температуры выше определенных пределов недопустимо. Если сталь находится в контакте с магнием и тетрахлоридом титана при температуре >900 °С, получаемый титан загрязняется железом. Самым опасным является взаимодействие стали с титаном при высоких температурах. Железо с титаном образует сплав с температурой плавления 1085 °С (температура плавления сплава титана с никелем еще ниже). Следовательно, если температура в коком-то месте стальной стенки реактора поднимается выше 1085 °С, реактор в этом месте проплавится.

В связи с изложенным процесс ведут при строго определенной температуре стенки реактора.

Реакция восстановления протекает с уменьшением объема, так как тетрахлорид титана находится в газообразном состоянии, а продукты реакции – в твердом и жидком. Следовательно, повышение общего давления должно способствовать увеличению скорости процесса. При нормальном ведении процесс протекает достаточно быстро и в том случае, если общее давление в реакторе ниже атмосферного. Однако с понижением давления начинается интенсивное испарение магния и хлоридов титана, которые могут конденсироваться в холодных зонах реактора, неизбежных при существующем конструктивном оформлении. Давление выше атмосферного следует поддерживать и для того, чтобы исключить подсосы воздуха в реактор.

Для скорости процесса большое значение имеет парциальное давление тетрахлорида титана. Эта величина различна в различных зонах реактора; на поверхности расплава тетрахлорид титана находится в виде кипящих капель, следовательно, наибольшее парциальное давление его у поверхности расплава возле тех мест, в которых в данный момент находятся капли. С удалением от поверхности расплава парциальное давление тетрахлорида титана уменьшается вследствие протекания процесса восстановления.

По мере накопления продуктов реакции общее давление в реакторе возрастает в результате увеличения парциального давления аргона, поэтому аргон и, по-видимому, выделяющийся из магния водород периодически необходимо выпускать из реактора. После этого общее давление возрастает до 103–118 кПа, но в основном в результате увеличения парциального давления тетрахлорид титана, что способствует ускорению процесса.

В связи с тем, что реакция $TiCl_4$ с магнием протекает ступенчато, диффузионные процессы играют большую роль в ее завершении и получении конечного продукта. Проведение процесса в большой ванне расплава, в которой успевают довосстанавливаться низшие хлориды титана, способствует протеканию реакции до конца, металлический титан получается с почти стехиометрическим выходом. Отсюда следуют преимущества периодического способа, реализованного на практике.

Механизм формирования блока реакционной массы в промышленном реакторе можно представить следующим образом (рис. 7.2). В первый период титановая губка образуется в основном на поверхности расплава и опускается на дно вместе с хлоридом магния. Образуясь на поверхности, губка «впитывает» в себя и магний, и хлорид магния, конденсирующийся вследствие интенсивного отвода тепла губкой в расплав. Тепло конденсации расходуется на испарение магния. Вследствие недостатка восстановителя, который может возникнуть начиная с определенного периода процесса, губка «впитывает» и дихлорид титана, растворяющийся в хлориде магния. Дихлорид титана может образовываться в результате вторичной реакции тетрахлорида титана с уже имеющимся в реакторе титаном. Попадая под верхние слои

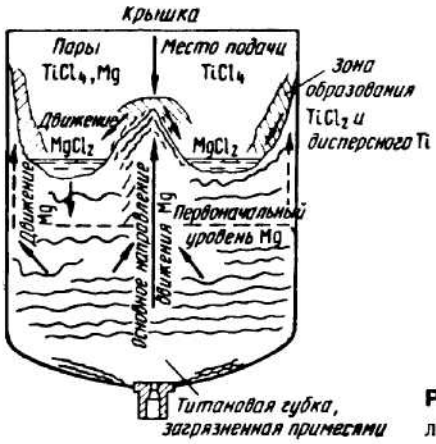

Рис. 7.2. Схема процесса восстановления $TiCl_4$ в промышленном реакторе

реакционной массы, губка встречает поток магния, направленный в зону реакции. Магний восстанавливает дихлорид титана и вытесняет хлорид магния из мелких пор губки. Это подтверждается соотношением количества магния и хлорида магния: в верхней зоне оно составляет 2:1, в средней 4:1, в нижней 10:1. Таким путем формируется мелкопористая губка. Несмотря на наличие мелких пор, реакционная масса из средней зоны сепарируется быстрее, чем из верхней зоны. Мелкие поры в средней зоне заполнены в основном магнием, а в верхней зоне – хлоридом магния.

По мере уплотнения губки в результате вторичной реакции доступ магния в зону реакции затрудняется, и процесс постепенно замедляется, переходя во вторую стадию. Кроме того, на затухание влияет еще и то обстоятельство, что к концу процесса почти весь оставшийся магний находится в порах губки и удерживается в них силами смачивания.

Блок губки занимает почти все сечения реактора (рис. 7.3, *а*). В центре – это монолитная масса, у стенок – более рыхлая, слоистая. Это означает, что процесс протекает не только в центре, а по всему сечению. Периферийные зоны блока формируются по той же схеме, что и центральные, только магния сюда поступает обычно меньше. В этих зонах расположены основные русла, по которым стекает хлорид магния. Во время проведения некоторых сливов структура блока нарушается (губка оседает, нарушается «мост» во второй стадии процесса и пр.). Вследствие этого на периферии образуются также русла, по которым магний интенсивно поступает к поверхности губки. Такое положение подтверждается резким повышением температуры в отдельных местах периферийной зоны во второй стадии процесса.

Рассмотренный процесс является полунепрерывным, точнее – периодически-непрерывным, циклическим. О его жизнеспособности свидетельствуют следующие положительные факторы:

1. Сравнительная простота конструктивного оформления.

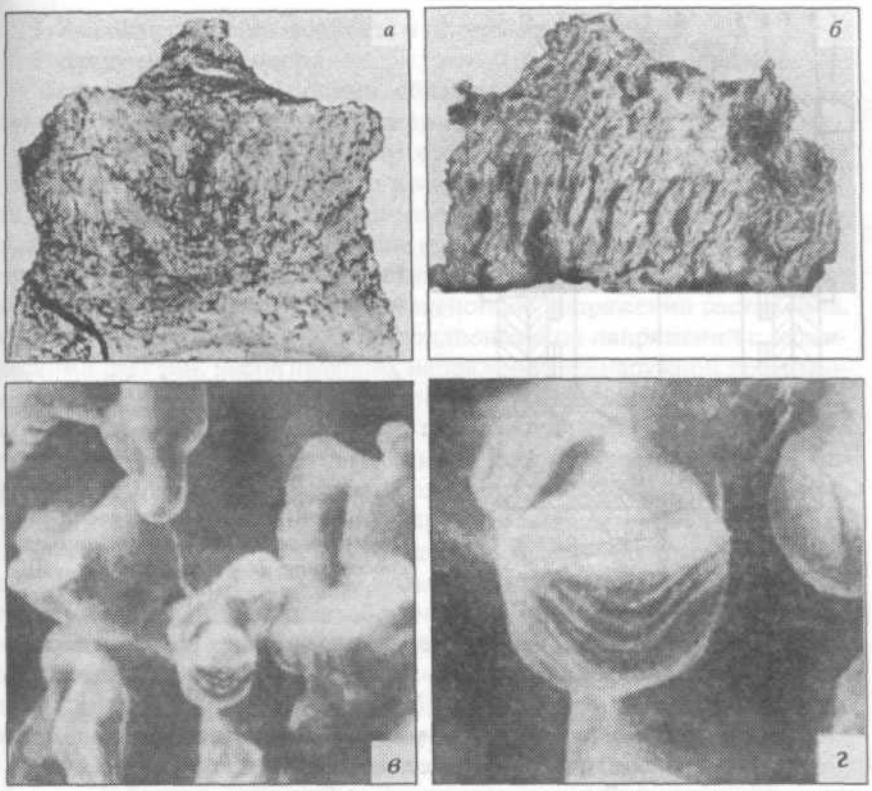

Рис. 7.3. Магниетермический губчатый титан:
а – блок, извлеченный из реактора; *б* – кусок гарниссажной губки; *в*, *г* – микроструктура губчатого титана под растровым электронным микроскопом (*в* – ×1000, *г* – ×3000)

2. Возможность предварительного рафинирования магния до начала процесса в том же реакторе.

3. Возможность отделения основного количества хлорида магния перед последующим процессом – вакуумной сепарацией.

4. Приемлемая производительность, которая может в дальнейшем возрастать.

5. Хорошее сочетание процессов восстановления и вакуумной сепарации, осуществляемых в одной реторте.

6. Высокий выход металлического титана, приближающийся к стехиометрическому.

7.2. АППАРАТУРА ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Аппарат восстановления (реактор) является основным технологическим оборудованием передела. Он конструктивно тесно связан с последующим переделом – вакуумной сепарацией, поскольку в

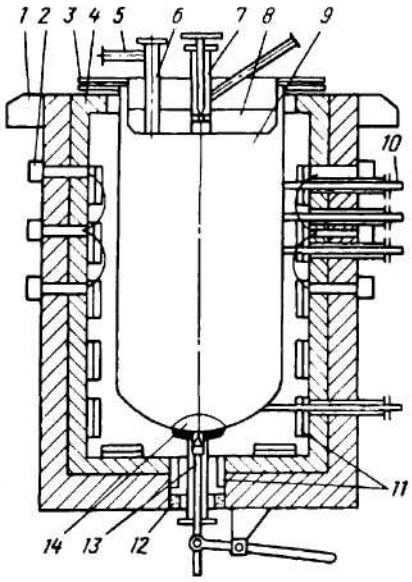

Рис. 7.4. Схема аппарата восстановления, помещенного в печь:
1 – опора печи; *2* – коллекторы подачи и отвода воздуха; *3* – водоохлаждаемое фланцевое соединение; *4* – футеровка печи; *5* – штуцер вакуумирования и подачи аргона; *6* – узел заливки магния; *7* – узел подачи $TiCl_4$; *8* – крышка реактора; *9* – реторта; *10* – контактные термометры (термощупы); *11* – нагреватели; *12* – песочный затвор; *13* – шток сливного приспособления; *14* – ложное днище

магниетермическом процессе поочередно выполняет роль реактора (в процессе восстановления), муфеля и конденсатора (в процессе вакуумной сепарации).

На рис. 7.4 схематически показано устройство аппарата восстановления.

Реактор – это цилиндрическая стальная реторта с фланцем и сферическим днищем. В таком исполнении конструкция устойчива, технологична в изготовлении, удобна в эксплуатации. Легированная сталь, из которой обычно изготовляют реторты, необходима главным образом для уменьшения окисления наружных стенок реактора, которые продолжительное время контактируют с воздухом при высоких температурах. Кроме того, несколько снижается опасность загрязнения титана железом. Применение хромоникелевых сталей обеспечивает получение высококачественного металла и достаточно продолжительную службу реактора.

Для надежной длительной работы и получения высококачественного губчатого титана материал реактора должен обладать комплексом свойств, следующих из специфики условий эксплуатации. Основные требования к материалу следующие:

1. Длительная коррозионная стойкость в расплавах и парах магния и хлорида магния, хлоридов титана различной валентности.

2. Жаростойкость в воздушной среде.

3. Отсутствие склонности к спеканию с титаном, к образованию эвтектических сплавов и соединений с титаном при $\geqslant$1000 °С.

4. Высокий предел длительной прочности при 1000 °С и, соответственно, малая скорость ползучести, стойкость в условиях цикличности механических и термических нагрузок.

5. Высокая теплопроводность в интервале 20–1000 °С.

6. Вакуумная плотность.

Материал реактора должен обладать хорошей свариваемостью, сварные швы – стойкостью в указанных условиях.

Загрузка, собственная масса реторты и избыточное давление вызывают растягивающие кольцевые и меридиональные напряжения в цилиндрической оболочке. Указанные выше градиенты температуры вызывают значительные термические напряжения. Горячие слои и зоны с температурой, превышающей среднюю, подвергаются действию напряжений сжатия, а более холодные – действию напряжений растяжения. Сложение рабочих кольцевых и меридиональных напряжений с термическими дает пик растягивающих напряжений на наружной поверхности оболочки, а циклические тепловые удары приводят к знакопеременным пластическим деформациям, поскольку остаточные напряжения превышают предел текучести материала. Такие условия возникают в периоды подачи охлаждающего воздуха, когда температурный перепад по толщине стенки достигает 70 °С (наружная температура 850 °С).

Опора (подвеска) разогретого реактора на водоохлаждаемый фланец в печах и при транспортировке вызывает изгибающий момент, который передается на нагретый пояс оболочки. Возникающие при этом деформации зависят от градиента температуры, который находится в прямой зависимости от толщины оболочки. Следовательно, увеличение толщины стенок в данном случае усугубляет накопление деформаций и не приводит к существенному увеличению долговечности реторты.

Реактор может быть выполнен из двух самостоятельных деталей – реторты и стакана, который в нее вставляется на время процесса и извлекается вместе с продуктами после охлаждения. Такое усложнение конструкции реактора неоправданно, хотя в зарубежной практике подобные аппараты встречаются.

Показатели эксплуатации реактора в значительной степени зависят от соотношения его высота к диаметру. При малом значении этого соотношения несколько уменьшается коэффициент использования объема реактора, при большом – усложняется операция извлечения спеченного блока титановой губки из реактора после проведения процесса.

Из анализа рассмотренного выше механизма процесса восстановления следует, что с увеличением диаметра реактора и уменьшением его высоты процесс ускоряется, так как при этом расширяется центральная зона интенсивной реакции и улучшаются условия транспортировки магния и хлорида магния внутри реактора.

Кроме того, с уменьшением высоты реактора снижается расход электроэнергии в процессе восстановления, потому что нижние зоны и сливное устройство при этом прогреваются за счет теплоты процесса. Больший диаметр реактора дает возможность отводить большее количество тепла через крышку, что более целесообразно, чем отвод тепла через стенки реактора, так как наибольшее количество тепла выделяется в центральной части реактора на поверхности реакционной массы.

Крышка служит в основном для герметизации реактора. Кроме того, она выполняет роль теплового экрана при нагреве реактора и теплоотводящего элемента при протекании реакции. Герметизация соединения крышки с реактором осуществляется при помощи резиновой прокладки, зажатой между водоохлаждаемыми фланцами крышки и реактора. В реакторе нежелательно иметь зоны с низкой температурой, а при наличии водоохлаждаемых фланцев они неизбежны. Существует несколько конструкций крышек восстановительных реакторов; назначение их – устранить или снизить влияние холодных зон. Монтаж и демонтаж крышки на болтовых соединениях несложен. Одним из преимуществ конструкции вогнутой крышки (см. рис. 7.4) является то, что через нее можно отводить из реактора значительное количество тепла, а это позволяет существенно ускорить ведение процесса. Кроме того, крышка размещается в реакторе в том же месте, где должны быть расположены экраны в период сепарации. Такая конструкция крышки нашла широкое применение в промышленной аппаратуре для проведения металлотермических реакций.

Узел загрузки магния. Магний может быть загружен в реактор в жидком или твердом виде. В последнем случае он загружается в холодную реторту в виде чушек с тщательно очищенной поверхностью. Жидкий магний загружают в реактор тогда, когда он находится в печи и разогрет. Существуют различные технологические приемы загрузки жидкого магния. Наиболее простой – заливка из тигля с нижним сливом. На рис. 7.5 показан один из возможных вариантов подсоединения тигля с жидким магнием к реактору в период заливки. Такая конструкция надежно предохраняет магний от контакта с воздухом в период загрузки.

Узел подачи тетрахлорида титана. Это вертикальная или наклонная труба, располагаемая обычно в центральной части крышки реактора. Расход тетрахлорида титана измеряют по изменению уровня в расходном баке, из которого $TiCl_4$ подается в реактор, а также ротаметром или расходомером. Для разбрызгивания тетрахлорида титана, поступающего в реактор, и предотвращения зарастания питающей трубы применяют различные приспособления.

Узел слива хлорида магния. Конструктивное оформление сливного приспособления зависит от особенностей конструкции реактора. Назначение приспособления – надежно перекрыть отверстие, через которое хлорид магния сливают из реактора. Обычно приспособление съемное, поскольку отверстие в днище реторты необходимо герметизировать перед проведением вакуумной сепарации. Механическое запорное приспособление (см. рис. 7.4) состоит из стального штока с шарообразной головкой и конусного гнезда в днище реторты. Для предотвращения попадания титановой губки на запирающие контактные поверхности над сливным приспособлением устанавливают ложное дно. После установки реактора в печь и заполнения его аргоном запорный шток соединяют с узлом управления сливом, например с пневмоцилиндром. Применяют бесштоковые приспособления для слива хло-

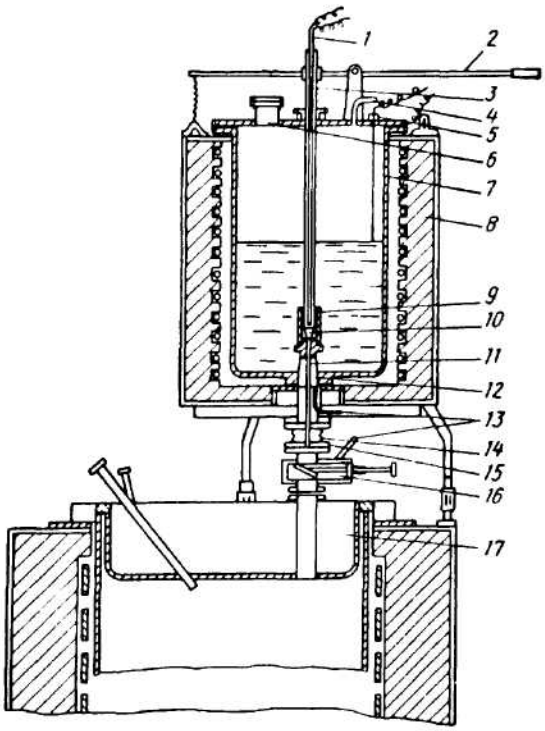

Рис. 7.5. Устройство для загрузки расплавленного магния в реактор:
1 – термопара; *2*– управление штоком; *3* – шток; *4* и *13* – штуцеры подачи аргона; *5* – контактный уровнемер; *6* – патрубок загрузки магния; *7* – тигель; *8* – футеровка; *9* – стакан; *10* – запорная игла; *11* – сливная труба; *12* – теплоизоляция; *14* – пружинный компенсатор; *15* – фланцевое соединение; *16* – задвижка; *17* – крышка реактора

рида магния «с замораживанием» (рис. 7.6), однако управлять таким устройством сложно, обслуживание требует больших трудозатрат.

Печь. Подвод тепла в реактор необходим только для подогрева магния в случае, если он загружен при температуре, недостаточно высокой для начала процесса (750–850 °С), и для подогрева сливного приспособления. Прогрев какой-либо из зон реактора в период проведения реакции требуется только при ненормальном ходе процесса или неудачной конструкции аппарата. Тем не менее печь является неотъемлемой частью аппарата восстановления и вместе с ним относится к основному технологическому оборудованию передела.

Отвод тепла из реактора обычно осуществляется путем обдува его стенок воздухом через фурмы в футеровке печи. Расположенные на одной высоту фурмы подсоединены к одному из коллекторов, приваренных к кожуху печи. Через эти коллекторы воздух нагнетается в печь или отводится из нее. Тепло отводится на том горизонтальном уровне, в районе которого в данный момент процесс протекает наиболее ин-

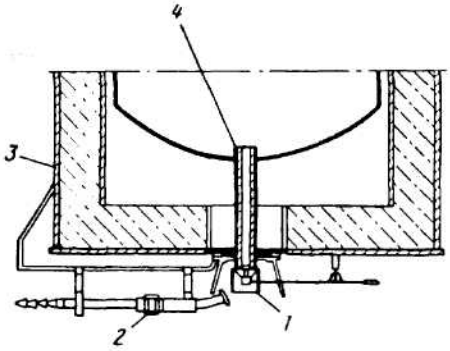

Рис. 7.6. Бесштоковое сливное приспособление
1 – рычаг; *2* – горелка; *3* – печь; *4* – сливная труба

тенсивно. Зону реакции определяют по температуре стенки реактора, которую измеряют контактными термопарами.

Правильное расположение охлаждающих устройств, точности измерения температуры стенок реактора и герметичность печного пространства являются важными условиями управления процессом. Герметизация необходима в месте соприкосновения фланца реактора с крышкой печи и особенно в месте выхода из печи сливного приспособления, иначе крышка аппарата и сливной патрубок будут омываться холодным воздухом, в то время как в реакционную зону направится только часть охлаждающего воздуха.

Мощность нагревателей должна обеспечивать быстрый разогрев магния перед началом процесса, а в случае необходимости – и разогрев сливного приспособления или какой-либо из зон реактора.

Вспомогательное оборудование. Для обслуживания аппаратов восстановления необходимо разнообразное оборудование: ковши для загрузки расплавленного магния, монтажные стенды с вакуумной системой, демонтажные стенды с вытяжной вентиляцией, выставочные стенды, холодильники для охлаждения реакционной массы до комнатной температуры (для реакторов совмещенного и полусовмещенного типа не требуются), баки-мерники для временного хранения и текущего потребления тетрахлорида титана, вытяжные установки для отсоса газов от печей при сливе хлорида магния, ковши для слива из реакторов и транспортировки хлорида магния в цех электролиза, грузоподъемные механизмы (мостовые краны, кран-балки и др.).

7.3. ОСНОВЫ РАСЧЕТА АППАРАТА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Из технологических расчетов наиболее важными являются определение часовой (годовой) производительности одного аппарата, его геометрических размеров и вместимости, расчеты прочности стенок реторты и других конструктивных узлов. Вопросы, возникающие при расчете механической прочности реторты и конструктивных узлов аппарата, рассмотрены в предыдущем разделе. Расчеты вместимости и производительности изложены ниже.

Часовая производительность определяется отношением производительности основной аппаратуры за цикл к продолжительности цикла. Основной аппаратурой в цехе восстановления является печь и реторта. Продолжительность занятости реторты за цикл примерно в полтора раза больше, чем продолжительность занятости печи. Это объясняется тем, что перед установкой в печь реторта должна быть подготовлена к процессу и смонтирована с другими конструктивными узлами в виде реактора, а после извлечения ее из печи – охлаждена и демонтирована. Все эти операции выполняются на монтажных стендах, стоимость сооружения и эксплуатации которых значительно меньше, чем печных установок, поэтому продолжительность цикла следует считать по занятости печи.

Печной цикл последовательно состоит из следующих операций:

1. Установки реактора в печи и монтажа (подсоединения линии аргона, питания тетрахлоридом титана, водоохлаждения, монтажа сливного приспособления).
2. Заливки магния.
3. Разогрева до температуры начала процесса.
4. Процесса восстановления.
5. Охлаждения печи.
6. Демонтажа и извлечения реактора из печи.

Все операции, кроме собственно восстановления (период подачи тетрахлорида титана), называются вспомогательными.

Часовая производительность аппарата (по печному циклу), зависит от циклового съема (определяющегося загрузкой магния и коэффициентом его использования), скорости процесса (часового расхода тетрахлорида титана) и продолжительности вспомогательных операций.

Существенное увеличение часовой производительности может быть достигнуто путем повышения скорости процесса (продолжительность собственно процесса составляет 60–80% от продолжительности всего цикла), сокращения продолжительности ряда операций (загрузки жидкого магния вместо твердого, усовершенствования сливного приспособления и узлов питания магнием и тетрахлоридом титана). Уменьшение продолжительности охлаждения после проведения процесса позволяет уменьшить и продолжительность цикла сепарации. Такой результат достигается при эксплуатации совмещенного или полусовмещенного аппарата.

Цикловой съем (вместимость) аппарата определяется геометрическими размерами реторты, коэффициентом использования ее объема (80–90%), коэффициентом использования магния (58–63%) и плотностью блока реакционной массы.

В зависимости от режима процесса восстановления и геометрических размеров реторты плотность блока реакционной массы колеблется в пределах 1,3–2 г/см^3. При расчете вместимости реактора плотность реакционной массы обычно вычисляют, исходя из соотношения ее компонентов (титана, магния, $MgCl_2$) и их плотностей при соответствующей температуре. Плотность блока губки значительно меньше

плотности самой реакционной массы, так как в блоке имеются крупные пустоты объемом до нескольких литров. В связи с этим теоретический расчет объема реторты, наполняемого реакционной массой, оказывается заниженным на 15–20%.

При увеличении геометрических размеров аппарата увеличивается и его цикловой съем; продолжительность цикла также увеличивается, но не пропорционально размерам аппарата, а в меньшей степени. Это дает возможность несколько повысить часовую производительность.

Часовая производительность аппарата обусловливается взаимосвязью между параметрами процессов восстановления и сепарации, а также их влиянием на качество и выход титановой губки. При повышении загрузки магния выше определенного предела снижается коэффициент его использования. Оптимальным коэффициентом использования магния можно считать 60–63%, при повышении его снижается выход качественной губки вследствие образования низших хлоридов, а также повышается концентрация хлора в губке. При чрезмерном повышении коэффициента использования объема реторты выход губки снижается потому, что при уменьшении расстояния между поверхностью расплава и крышкой реторты процесс восстановления протекает на крышке.

Из всех параметров восстановления наибольшее влияние на качество титановой губки оказывает скорость процесса. При скорости выше определенного значения образуется губка со структурой, неблагоприятной для вакуумной сепарации. Однако такое влияние сказывается только в конце процесса, поэтому вначале процесс можно вести с высокой скоростью.

Тепловой баланс реактора на период его разогрева представлен в табл. 7.1.

Кладка печи аккумулирует значительное количество тепла, поэтому необходимо так организовать работу печей, чтобы это тепло использовалось в последующем цикле. О том, насколько это эффективно, можно судить по статьям прихода. Реактор был установлен в горячую печь, через 0,5 ч после извлечения предыдущего. При этом оказалось возможным использовать 16,6/26,6·100 = 62,5% тепла, израсходованного на аккумуляцию при разогреве.

Тепловой баланс процесса восстановления приведен в табл. 7.2. Процесс вели со стабильной скоростью подачи $TiCl_4$ – 162 кг/(м^2·ч). Необходимая температура в зоне реакции поддерживалась периодической подачей воздуха с расходом 1790 м^3/ч.

Ниже показано, как распределяются потери с основных конструктивных элементов печи и реактора:

Направление теплопотока	Потери тепла, %
Через стенки печи	6,5
Через подину печи	3,2
Через крышку аппарата	5,6
От фланца печи и реторты	10,4

Таблица 7.1

Тепловой баланс на период разогрева реактора

Статья	Количество тепла %	Статья	Количество тепла %
Приход		*Расход*	
1. Электроэнергия	81,01.	1. Нагрев:	
2. Тепло:		реторты	14,6
нагретой кладки	16,6	крышки	2,2
кожуха печи	2,4	секторов	2,7
		конденсата	19,1
		залитого магния	2,4
		2. Аккумуляция:	
		кладкой печи	26,6
		кожухом печи	1,3
		3. Потери:	
		со слитой солью конденсата	3,2
		с охлаждающей водой	12,6
		теплоотдачей с элементов конструкции	15,3
Итого	100,0	Итого	100,0

Эти данные показывают, что принудительное охлаждение стенок реактора играет большую роль в отводе тепла реакции. Тем не менее значительная часть тепла отводится через крышку и фланец реактора. Много энергии расходуется на подогрев нижних зон реактора, хотя для этой цели целесообразно было бы использовать теплоту экзотермической реакции.

В табл. 7.2 приведен приход теплоты и тепла продуктов реакции:

$$TiCl_{4ж\,[298K]} + 2Mg_{ж\,[1078K]} =$$
$$= Ti_{тв\,[1123K]} + 2MgCl_{2ж\,[1103K]}$$
$$Q = -\Delta H^{o}_{298} + (q_{TiCl_4} + q_{Mg}) - (q_{Ti} + q_{MgCl_2}) =$$
$$= 523 - (61{,}4 - 25{,}8 - 223{,}8) = 334{,}8 \text{ кДж}.$$

Тепло продуктов реакции полностью фигурирует и в статьях расхода, так как продукты реакции в конечном итоге удаляются из реактора и это тепло теряется. Количество тепла, получаемое за счет электроэнергии и самого процесса, равно количеству тепла, уносимому искусственным и естественным охлаждением (третья статья расхода).

Теоретический расход магния на 1 т титана составляет ~1020 кг, тетрахлорида титана – 3960 кг. При этом получается 3980 кг хлорида магния.

Таблица 7.2

Тепловой баланс процесса восстановления

Статья	Количество тепла %	Статья	Количество тепла %
Приход		*Расход*	
1. Электроэнергия	22,8	1. Энтальпия реакционной массы	8,7
2. Теплота процесса	42,0	2. Энтальпия слитого хлорида магния	26,5
3. Тепло продуктов реакции:		3. Тепло унесенное:	
титана	3,2	воздушным охлаждением	26,1
хлорида магния, оставшегося в реакционной массе	0,7	водяным охлаждением	13,0
сливаемого хлорида магния	26,5	теплоотдачей с элементов конструкций	25,7
магния, оставшегося в реакционной массе	4,8		
Итого	100,0	Итого	100,0

В табл. 7.3 приведен баланс по исходным веществам и полученным продуктам.

Коэффициент использования магния здесь принят равным 65%, коэффициент слитого в процессе восстановления хлорида магния 96%.

Таблица 7.3

Материальный баланс процесса получения титановой губки

Продукт	Количество кг	Продукт	Количество кг
Приход		*Расход*	
1. Титан	1000	1. Тетрахлорид титана	3960
2. Хлорид магния, слитый в процессе восстановления	3820	2. Магний	1570
3. Хлорид магния в конденсате	160		
4. Магний в конденсате	550		
Итого	5530	Итого	5530

7.4. КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА

Комплексная автоматизация процесса восстановления до сих пор представляет проблему из-за периодичности процесса, недостаточной точности контроля материальных потоков, сложности взаимосвязей параметров.

Одна из особенностей аппаратов восстановления как объектов автоматизации – нестационарность их температурного поля. В течение процесса зона максимального выделения тепла (зона реакции) перемещается по высоте реторты.

Задачей автоматического регулирования процесса восстановления является поддержание температуры стенки реактора и давления в заданных пределах и расхода тетрахлорида титана в соответствии со скоростью течения процесса. Однако в связи с ограниченными возможностями системы принудительного охлаждения и с опасностью чрезмерного усложнения конструкции аппарата, системы контроля и автоматизации эта задача пока решена приближенно.

В большинстве случаев применяют способ автоматического регулирования, при котором тетрахлорид титана подается в реактор по заданной программе расхода. Критериями нормального течения процесса является температура наружной стенки реактора, измеряемая в нескольких точках по высоте реторты при помощи наружных термопар, и значение избыточного давления в аппарате.

Температура стенки реторты в заданных пределах поддерживается автоматически путем изменения направления потока охлаждающего воздуха относительно отдельных участков (поясов) реторты. На входном и выходном воздухоотводах установлены поворотные заслонки, при помощи которых воздушный поток направляется в зону наибольшей температуры, т. е. наиболее интенсивного выделения тепла.

На рис. 7.7 приведена принципиальная схема автоматического контроля и регулирования процесса восстановления.

Контроль температуры стенки реторты в наиболее характерных точках осуществляется контактными термопарами – термощупами *18–21* и в нижней части печи термопарой *17*, подключенными к многоточечному регулирующему потенциометру *11*. Горячие спаи термощупов прижимаются к поверхности реторты и отводятся при помощи пневматических исполнительных механизмов, включающихся с панели дистанционного управления 9.

Расход тетрахлорида титана измеряется и интегрируется при помощи ротаметрического датчика *8* и вторичного прибора *5*. Давление в реторте измеряется пневматическим датчиком давления *4* в комплексе с электроконтактным манометром *1*.

В соответствии с технологией ведения процесса восстановления схема обеспечивает работу аппарата в режимах «нагрев» и «процесс». Для переключения режимов работы схемы имеется универсальный переключатель *13*.

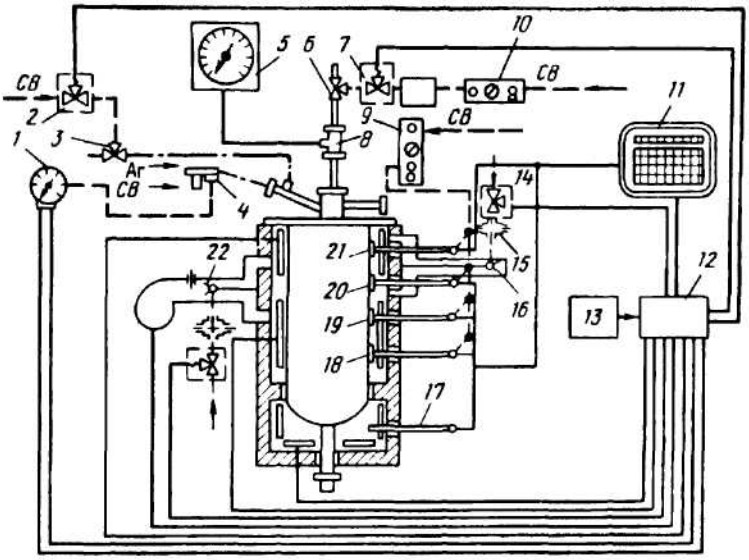

Рис. 7.7. Принципиальная схема автоматического контроля и регулирования процесса восстановления (СВ – сжатый воздух)

Во время нагрева реторты электронный потенциометр через релейный блок *12* обеспечивает позиционное регулирование температуры всех зон при помощи электрических нагревателей.

Во время процесса электронный потенциометр *11* продолжает управлять работой нагревателей нижней зоны по показанию термопары *17*, а получаемые им сигналы от терпощупов *19*, *20* и *21* используются для управления работой поворотных заслонок *16*.

При достижении на одном из спаев термощупов *19*, *20* и *21* максимально допустимой температуры включается вентилятор *22*; одновременно перекидные заслонки при помощи электропневматических клапанов *15* и пневматических исполнительных механизмов *14* устанавливаются в положение, соответствующее обдуву зоны реторты, в которой произошло превышение температуры. Если температура продолжает расти и достигает критического значения, происходит отсечка расхода тетрахлорида титана при помощи электропневматического клапана *7*.

Расход тетрахлорида титана в ходе процесса изменяется по заданной программе при помощи датчика *10* и регулирующего клапана *6*. Подачей аргона в реактор управляют при помощи пневматического клапана *3* и электропневматического клапана *2*, связанного через релейный блок с электроконтактным манометром *1*.

Системы многоприборного регулирования недостаточно надежны в работе. Их постепенно вытесняет микропроцессорная техника.

Поскольку одновременно в цехе работают большое число реакторов, то параметры процессов в них регулируют при помощи электрон-

новычислительных машин централизованного управления. При этом достигается своевременная обработка информации о ходе процессов, регистрация отклонений и сигнализация о их появлении.

7.5. УТИЛИЗАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Производство губчатого титана магниетермическим методом является малоотходным. Отходы металлического титана несущественны и практически полностью используются при производстве титана марки ТГ-ТВ, направляемого в черную металлургию.

Вследствие несовершенства конструктивного оформления в аппаратах восстановления и вакуумной сепарации существуют холодные зоны, где осаждаются магний и хлорид магния, образуя плотные и прочные конденсаты. Эти осадки собирают и переплавляют с целью извлечения металлического магния. Хлорид магния при этом сильно загрязняется оксидами и далее его перерабатывают как шлам.

При сливе из аппаратов восстановления хлорид магния заметно гидролизуется на воздухе, выделяя в атмосферу хлорид водорода. Печи восстановления снабжены вентиляционными установками для забора воздуха, загрязненного хлоридом водорода. Выброс такого воздуха производится через очистительную установку по газоходам в 120-м трубу.

Аппарат восстановления и вакуумной сепарации имеет водоохлаждаемые фланцевые соединения, в процессе вакуумной сепарации конденсатор охлаждается водой. В цехе, в котором одновременно работают десятки таких аппаратов, отходящие воды нагреваются и аккумулируют значительное количество тепла. Также много тепла отводится с воздухом, охлаждающим стенки аппарата восстановления. Горячая вода и нагретый воздух от систем охлаждения являются существенными источниками так называемых вторичных энергоресурсов (ВЭР), которые целесообразно использовать взамен тепла, специально вырабатываемого ТЭЦ. Такие источники тепла относятся к низкопотенциальным, тем не менее для их утилизации существуют серийно выпускаемые теплообменные аппараты, например холодильные теплонасосные машины.

7.6. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Производство губчатого титана на всех переделах связано с применением и получением вредных химических веществ в различных агрегатных состояниях. Газо- и парообразные вещества при нарушении технологии и в аварийных случаях могут попасть в атмосферу производственных помещений, землю, сточные воды и представляют опасность для работников цеха и населения, живущего вблизи предприятия. Другие вещества, будучи в расплавленном состоянии, могут вызвать пожары и взрывы (например, при соприкосновении с водой).

В процессе производства рабочие управляют различными механизмами с электрическими приводами, обслуживают электрические и другие нагревательные печи, контролируют технологические процессы, протекающие под избыточным давлением и в вакууме. Таким образом, производство губчатого титана является опасным и требует соблюдения техники безопасности и производственной санитарии. Сложное оборудование в производстве губчатого титана обслуживают хорошо подготовленные специалисты.

Ниже дана характеристика опасных и вредных веществ и других факторов опасности, имеющих место в производстве губчатого титана.

Тетрахлорид титана, хлорид водорода, пары хлора – сильнодействующие отравляющие вещества. они появляются в цехе только при несоблюдении профилактических мер. Их характеристика приведена выше (см. гл. 6).

Магний – поступает в цех в расплавленном состоянии, его используют как восстановитель, а также в виде конденсата. Склонен к воспламенению и горит ослепительно белым пламенем с образованием клубов дыма, при горении развивается температура до 2850 °С. Активно, со взрывом, разлагает воду, поэтому горящий магний следует засыпать только сухими порошкообразными веществами – обычно это песок, отработанный электролит, карналлит. Опасность представляют также тонкодисперсная пыль и пленки магния, которые образуются при вакуумной сепарации в монтажных зазорах конденсатора (см. гл. 6) и иногда покрывают магниевый конденсат, возвращаемый на восстановление. Мерами безопасности являются: медленное контролируемое окисление при разборке аппаратов («пассивация»), проведение демонтажных работ только при отсутствии очагов возгорания, предотвращение осыпания пыли и пленок на блок губчатого титана.

Низшие хлориды титана ($TiCl_2$ и $TiCl_3$) – твердые пылевидные легковоспламеняющиеся вещества. Как и магниевая пыль, образуют осадки в монтажных зазорах и вакуумных коммуникациях. Вредно действуют на органы дыхания и кожу.

Водород – бесцветный газ, не имеющий запаха. При концентрации в воздухе 4–74% (объемн.) водородная смесь взрывается от искры или пламени. Водород образуется на участке мойки и сушки оборудования. Меры по предупреждению взрывов: постоянно действующая общеобменная вентиляция в производственных помещениях, хранение соляной кислоты в кислотоупорной таре.

Электрический ток – один из основных факторов опасности в производстве губчатого титана. Его характеристика приведена в гл. 4.

Правила безопасной работы на участке восстановления в основном следующие:

1. Чистота и порядок на рабочих местах, отсутствие загромождения зон обслуживания, проходов и проездов.

2. Исправность местных отсосов, ограждений, полов, рабочих площадок.

3. Удаление пролитой воды опилками, сушка полов.

4. Использование только сухих аварийных коробов.

5. Предварительный прогрев сосудов, предназначенных для приема расплавов.

6. Использование чистого и сухого инструмента, а при работе с расплавом – прогретого.

7. Предотвращение попадания масла и других нефтепродуктов в систему канализации.

8. Немедленное устранение течей трубопроводов или запорной арматуры, особенно в сосудах, заполненных тетрахлоридом титана (сосуды заполняются тетрахлоридом титана не более чем на 0,8 их объема).

9. Проведение ремонтных и профилактических работ на трубопроводах с $TiCl_4$ после предварительного освобождения линии от $TiCl_4$ с продувкой аргоном и отсечения заглушками ремонтируемого участка.

10. Присутствие наблюдающего при ремонте и чистке электрических печей.

11. Использование исправных манометров, редукторов и вентилей при опрессовке вакуумных систем, трубопроводов и аппаратов.

12. Снятие напряжения с электрической печи в случае извлечения из нее (или установки) аппарата или ремонта самой печи.

13. Принятие немедленных мер в случае прогорания реторты: снятие напряжения, отключения трубопроводов и вакуумпроводов, предотвращение пролива расплава из печи.

На участках вакуумной сепарации существуют почти те же опасности, что и на участке восстановления, однако степень их несколько ниже вследствие отсутствия $TiCl_4$, расплавленных магния и хлорида магния.

Глава 8

ВАКУУМНАЯ СЕПАРАЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ

8.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОЙ СЕПАРАЦИИ

Приведенные закономерности раскрывают общий характер кинетики и механизмы процесса вакуумной сепарации. Целесообразно рассмотреть макромеханизм, т. е. закономерности протекания процесса в крупных аппаратах, где существенно сказывается масштабный характер.

Под температурой сепарации обычно подразумевают температуру наружной стенки реторты: реакционная масса в течение процесса имеет переменную температуру, так как прогревается от стенки к центру. Под давлением в реторте в период сепарации подразумевают давление неконденсирующихся паров и газов (H_2, H_2O, HCl, $TiCl_4$ и др.), измеряемое на выходе из конденсатора. Давление паров магния и хлорида магния наружными приборами нельзя измерить, так как в место замера давления эти вещества могут попасть только в конденсируемом состоянии.

Процесс вакуумной сепарации заключается в том, что реакционную массу нагревают в герметичном аппарате, в котором создают вакуум. Хлорид магния и магний испаряются и осаждаются в конденсаторе. Реактор с реакционной массой стыкуется непосредственно с конденсатором. Изменяя интенсивность его внешней теплопередачи, можно управлять процессом конденсации. Регулируемым параметром обычно является температура стенки конденсатора, характер изменения которой подобен изменению скорости конденсации. Это обстоятельство накладывает отпечаток на технологический режим сепарации.

Выше было показано, что продолжительность процесса сепарации определяется температурой, давлением, геометрической формой и размерами блока и структурой титановой губки.

Температура процесса лимитируется температурой стальной стенки реторты и не должна превышать 1085 °С, как при проведении процесса восстановления. Следовательно, регулирование температуры ограничивается созданием равномерного обогрева блока со всех сторон при максимально возможной температуре стенки реторты. Увеличить

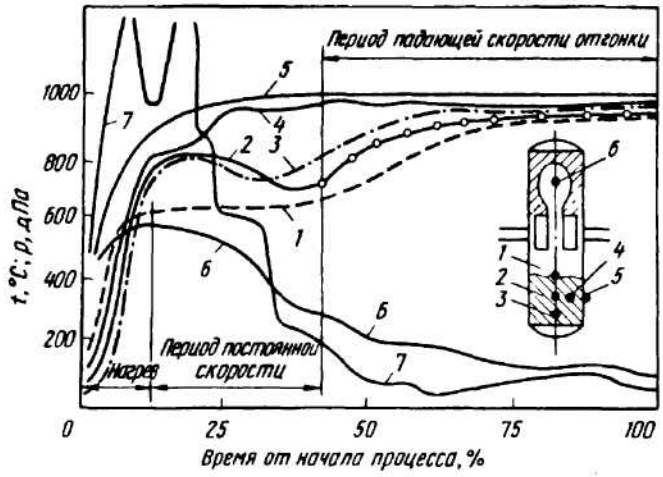

Рис. 8.1. Характер изменения температуры (*1–6*) и давления (*7*) в промышленном аппарате вакуумной сепарации

скорость прогрева реакционной массы можно в результате интенсификации теплопередачи внутри реторты от стенок к блоку. Это можно сделать, например, подавая в реторту в определенный период сепарации на несколько часов инертный газ.

Характер изменения температуры в различных точках крупных блоков сепарируемой реакционной массы (рис. 8.1) свидетельствует о том, что вначале разогрев происходит равномерно и с одинаковой большой скоростью вплоть до 600–700 °С. Это объясняется присутствием значительных количеств магния (с высокой теплопроводностью) в порах титановой губки. Затем начинается собственно сепарация. В периоде постоянной скорости по диаметру и высоте блока устанавливается градиент температуры, изменение которого зависит от интенсивности и последовательности испарения магния и хлорида магния из пор. Однако локальные температуры остаются послойно почти неизмененными (в пределах 650–750 °С) до того момента, пока из пор не удалится основная масса летучих.

Температурный градиент в блоке в этот период свидетельствует о том, что процесс испарения распространяется внутрь последовательно, так что период постоянной скорости наступает в каждом отдельном слое с некоторым запаздыванием по сравнению со слоями, расположенными ближе к греющим поверхностям. Вместе с тем, градиент возникает вследствие увеличения термического сопротивления по мере освобождения пористого тела от более теплопроводного компонента магния.

Перенос тепла в блоке реакционной массы в периоде постоянной скорости происходит в основном вследствие теплопроводности. Конвективный перенос тепла в жидкой и газовой фазах незначителен, и

им можно пренебречь. Передача тепла внутри капилляров излучением также мала, так как температура блока в этот период не превышает 750 °С.

Процесс внешнего переноса тепла от поверхности реакционной массы в конденсатор протекает как передача лучистой энергии и движения нагретой парогазовой смеси.

Чем больше количество подведенного тепла, тем быстрее повышается температура в слое реакционной массы и тем больше скорость испарения. При быстром нагревании отводится больше летучих и затрачивается больше тепла на испарение, по мере удаления летучих снижается давление паров компонентов, в результате уменьшается скорость испарения. Это вновь приводит к повышению температуры и т. д. Следовательно, в системе возникает саморегулирование процесса отгонки. Такой процесс называется автотермическим.

Как следует из рис. 8.1, в период снижения скорости температура в центре блока реакционной массы, содержащей 1–2% и менее $MgCl_2$, изменяется так, как если бы это был сплошной цилиндр из плотного материала при постоянной температуре его поверхности. По характеру изменения температуры центральной точки блока реакционной массы можно судить о наступлении той или иной стадии процесса и дать оценку эффективности сепарации в аппаратах различных геометрических размеров.

В период снижения скорости теплопередача в блоке сепарируемой титановой губки обусловлена теплопроводностью губки и излучением ее нагретых слоев, перенос тепла в конденсатор – теплопроводностью паров и остаточных газов и излучением поверхности блока губки. Доля излучения в общей теплопередаче резко возрастает по достижении 900 °С.

На рис. 8.2 представлена диаграмма сепарации реакционной массы при различных давлениях. В приведенном интервале давлений (0,1–266 Па) в первый период процесса скорость его не зависит от давления (все кривые сливаются).

К технологическим приемам, при помощи которых можно интенсифицировать процесс сепарации благодаря уменьшению длины пути паров хлорида магния, можно отнести: просверливание блока реакционной массы в центре после восстановления, получение губки при восстановлении с крупнопористой структурой.

Из изложенного следует, что особенности технологического режима и конструктивного оформления процесса вакуумной сепарации обусловлены характером структуры губчатого титана, получаемой при восстановлении, и во многом зависят непосредственно от параметров процесса восстановления.

Процесс сепарации заканчивается тогда, когда вся губка прогрета до максимально возможной температуры. Исходя из этого, об окончании процесса можно было бы судить по достижении этой температуры в той точке реакционной массы, которая прогревается в последнюю очередь. Такой точкой обычно является середина поверхности блока

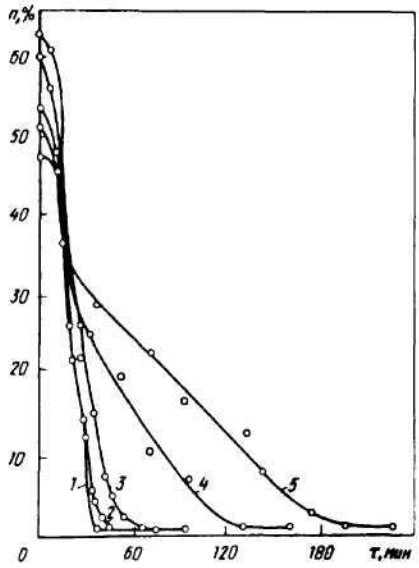

Рис. 8.2. Зависимость отношения массы недосепарированного магния и хлорида магния $MgCl_2$ к массе губки n от времени τ и давления p, Па: *1* – 0,1; *2* – 10; *3* – 50; *4* – 133; *5* – 266

реакционной массы. Однако этот параметр, во-первых, трудно замерить, во-вторых, он не всегда достаточно надежен.

Вторым, более точным методом определения окончания процесса является метод измерения давления газов в реторте после отключения вакуумной линии. На рис. 8.3 показано давление в реторте и температура в некоторых точках. Процесс сепарации был прекращен в тот момент, когда температуры во всех точках поверхности блока (t_1, t_2 и t_3) сравнялись. На кривой давления векторами a_1, a_2, a_3 и a_4 обозначены давле-

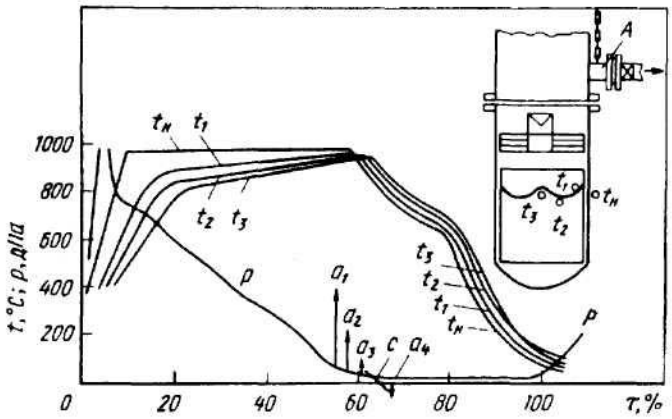

Рис. 8.3. Определение момента окончания сепарации по изменению температуры и давления в аппарате:
A – место замера давления; *t* – места замера температур

ния, которые достигаются в реторте через 3 мин после перекрытия вакуумного вентиля. Последний вектор a_4 направлен вниз, в этот момент после перекрытия вентиля давление не увеличилось, а уменьшилось. Следовательно, был такой момент, когда давления в реторте и в вакуумной линии были равны и движения газов ни в ту, ни в другую сторону не происходило. Этот момент принято называть точкой поворота газового потока. Данная точка *c* на кривой давления находится в районе пересечения кривой давления линией, соединяющей концы векторов a_3 и a_4. Точка поворота газового потока определяет окончание процесса сепарации. Газовый поток поворачивается, вследствие того, что прекращается выделение газов (в основном водорода) из губки, которое происходит в течение всего процесса, и тогда губка начинает поглощать газы, натекающие в реторту через неплотности. Давление в реторте (вектор a_4) в этот момент становится меньше, чем в вакуумной линии.

Дальнейший ход кривой давления свидетельствует о том, что давление в реторте начинает возрастать только после того, как температура губки станет <200 °С. Тогда губка перестает поглощать натекающие в реторту газы.

Другие способы определения момента окончания сепарации основаны главным образом на измерении количества тепла, затрачиваемого на возгонку летучих.

8.2. АППАРАТУРА ДЛЯ ВАКУУМНОЙ СЕПАРАЦИИ

К основным элементам аппарата вакуумной сепарации относятся реторта с реакционной массой, печь, конденсатор и теплоизоляционный экран. Схема аппарата сепарации показана на рис. 8.4.

Реторта (или муфель) с реакционной массой является нагреваемой частью аппарата. Высота муфеля должна обеспечивать равномерное распределение температур по его рабочей части, т. е. в зоне, где находится титановая губка. При небольшой высоте муфеля перепад температур, который должен быть между муфелем и конденсатором, должен быть создан на очень небольшом отрезке высоты. Это возможно только при усиленном нагреве верхней части муфеля вблизи холодного фланца, что влечет за собой большие потери тепла. При отсутствии усиленного нагрева верхней части муфеля тепловой экран зарастает конденсатом.

Конструктивные особенности реторты для случая, когда она является частью аппарата восстановления, были подробно описаны в гл. 7.

Печь. Для сепарационной печи наиболее целесообразен электрический обогрев: нагреваемый электрическим током муфель удобнее помещать в вакуумированную печь. Если применять печь с газовым обогревом, то в ней невозможно создать контрвакуум, и необходимо изготовлять толстостенный муфель из жаропрочной стали.

Расположение электрических нагревателей в печи, системы контроля и регулирования температуры должны обеспечивать максималь-

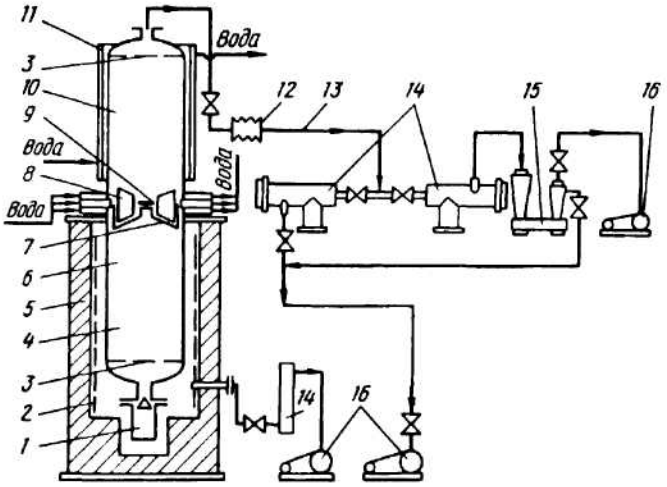

Рис. 8.4. Схема аппарата вакуумной сепарации:
1 – вакуумный колпак; *2* – нагреватели печи; *3* – ложное днище; *4* – реакционная масса; *5* – электропечь; *6* – реактор; *7* – крышка реактора; *8* – теплоизоляционный экран; *9* – легкоплавкая заглушка; *10* – реторта-конденсатор; *11* – охладитель конденсатора; *12* – компенсатор трубопровода; *13* – вакуумпровод; *14* – вакуумная ловушка; *15* – бустерный вакуумный насос; *16* – золотниковый вакуумный насос

но равномерное распределение температуры на рабочей поверхности муфеля. Мощность печи должна обеспечивать нагрев стенки муфеля до температуры выдержки в возможно короткий срок. Наибольшая мощность требуется при нагреве реакционной массы. В период постоянной скорости отгонки потребление энергии несколько снижается, а затем в период снижения скорости печь расходует примерно треть первоначальной мощности (мощность холостого хода).

Для сепарации 1 т губки теоретически требуется ~1500 кВт·ч электроэнергии. Практически ее расходуется в 3–4 раза больше. Такой низкий к.п.д. печи объясняется периодичностью процесса, а также длительной отгонкой последних порций хлорида магния, когда почти вся энергия расходуется на восполнение потерь тепла через футеровку и конденсатор.

Экран является тепловой изоляцией между реакционной массой и конденсатором. Он создает препятствие излучению тепла из муфеля в конденсатор и на фланцы, которыми конденсатор состыкован с муфелем.

Конденсатор. Охлаждаемая поверхность конденсатора должна быть достаточной для отвода тепла, приносимого осаждающимися магнием и хлоридом магния. Очень интенсивное охлаждение поверхности осаждения приводит к образованию тонкодисперсного магния, который способен к самовозгоранию. Замедление отвода тепла также нежелательно, поскольку отвод тепла является основной функцией конден-

сатора, способствующей ускорению процесса. Для удобства разгрузки и предотвращения образования самовозгорающегося конденсата иногда в конденсатор вставляют обечайку-осадитель, где осаждается основное количество паров.

По мере осаждения паров и утолщения осадка охлаждаемая поверхность нагревается вследствие затруднения отвода тепла.

Сложной операцией является разгрузка конденсатора, поэтому в аппаратах, где конденсат не расплавляется, непосредственно в конденсаторе-реторте, предусматривают приспособление, упрощающие разгрузку обечайки (сектора и др.).

При демонтаже реторты конденсат не должен осыпаться в отсепарированную губку.

При выборе конструкции сепарационного аппарата важное значение имеет положение конденсатора; он может быть расположен сверху, снизу или сбоку по отношению к печи и муфелю. Конденсатор, расположенный сбоку, имеет серьезный недостаток: в этом случае необходим обогреваемый паропровод, по которому пары магния и хлорида магния должны поступать из муфеля в конденсатор. Вакуумные уплотнения должны быть также обогреваемыми, что усложняет конструкцию конденсатора.

В аппарате с нижним конденсатором часть магния и хлорида магния из реакционной массы можно выплавить. На это требуется меньше тепла и времени, чем на испарение в случае сепарации в аппарате с верхним конденсатором. При разгрузке нет опасности загрязнения губки осыпающимся конденсатом. Однако выигрыш в расходе электроэнергии и в производительности аппарата получается не столь значительным, как представляется, потому что основная часть времени в процессе сепарации тратится на отгонку последних порций хлорида магния, а этот период в обоих аппаратах по продолжительности одинаков. Существенный недостаток аппаратов с нижним конденсатором состоит в необходимости применения колпаковых съемных печей сложной конструкции.

Вакуумное оборудование – неотъемлемая составная часть аппаратурного оформления технологического процесса получения губчатого титана. Оно позволяет откачивать воздух и другие газы из аппаратов восстановления и вакуумной сепарации. Тем самым предотвращается контакт газов с губчатым титаном, магнием и другими веществами, участвующими в процессе, создаются условия для получения высококачественного продукта. Кроме того, вакуум снижает температуру кипения веществ, следовательно, ускоряет их испарение, что имеет первостепенное значение, например, в процессе очистки губчатого титана от магния и хлорида магния.

Для создания вакуума используют различные насосы, серийно выпускаемые промышленностью. Часто пользуются механическими вращательными насосами, в которых рабочей жидкостью является специальное вакуумное масло. Эти насосы применяют для откачки реакто-

Таблица 8.1

Технические характеристики наиболее часто применяемых вакуумных насосов

Характеристика	Золотниковые (плунжерные) масляные насосы				
	ВН-1 мг	НВЗ-20	ВН-6 г	НВЗ-150	ВН-300
Быстрота действия, $м^3/с$	0,015	0,020	0,117	0,150	0,3
Предельное остаточное давление, Па	0,4	66	13	66	13
Максимальное выпускное давление, Па	–	–	–	–	–
Количество масла на одну заправку, $м^3$	0,0038	0,0025	0,055	0,024	0,08
Расход охлаждающей воды, $м^3/ч$	–	–	3	1,3	5,5
Электрическая мощность, кВт	2,8	2,2	20,0	15,0	40,0

Характеристика	Бустерные паромасляные насосы			
	БН-3	БН-1500	БН-2000	НВБМ-2,5
Быстрота действия, $м^3/с$	0,45	1,5	2,0	2,5
Предельное остаточное давление, Па	0,06	0,06	0,06	0,0007
Максимальное выпускное давление, Па	80	200	400	200
Количество масла на одну заправку, $м^3$	0,0015	0,002	0,016	0,03
Расход охлаждающей воды, $м^3/ч$	0,18	0,8	0,45	0,36
Электрическая мощность, кВт	3,5	14,0	7,5	6,0

ров, в которых не требуется высокого вакуума либо необходимо предварительное разрежение для работы высоковакуумных бустерных насосов. В качестве бустерных насосов обычно применяют паромасляные насосы большой производительности.

Механические насосы откачивают газы, находящиеся при атмосферном давлении, создавая давление, равное в лучшем случае 0,5 Па, при этом производительность насоса резко снижается. В связи с этим установку таких насосов рассчитывают на достижение остаточного давления ~1,3 Па, выше которого насос работает устойчиво с высокой производительностью. В современных механических роторных насосах имеется газобалластное устройство, выполняющее напуск балласт-

ного воздуха в камеру сжатия, что препятствует разбавлению и окислению вакуумного масла конденсатной влагой.

В паромасляных насосах образующиеся при нагреве пары масла проходят последовательно через несколько сопл, из которых истекают со сверхзвуковой скоростью, захватывая и увлекая поступающий в насос газ. Пары масла конденсируются на охлаждаемых стенках, а газ откачивается форвакуумным насосом. Предварительная откачка необходима потому, что паромасляные насосы начинают надежно работать при достижении на впускном патрубке давления <53 Па.

Характеристики широко применяемых насосов приведены в табл. 8.1.

Схема подсоединения вакуумной системы к откачиваемому объему приведена на рис. 8.4. В состав вакуумной системы входят, кроме механических и бустерных насосов, трубопроводы, ловушки, вакуумные вентили, компенсаторы, штуцеры для подключения мановакуумметров. Вакуумную систему обычно изготовляют из корозионностойкой стали, она термостойка, надежна, удобна в эксплуатации и профилактических ремонтах. Фланцевые соединения между участками системы имеют обычно резиновые уплотнения, хотя для этой цели можно применять также фторопласт, полиэтилен, полихлорвинил.

После сборки вакуумной системы проверяют ее герметичность при остаточном давлении 9,3 Па. Допустимое натекание <0,5 Па/мин при проверке в течение 5 мин. При более высоком натекании систему опрессовывают сжатым воздухом под давлением <167 кПа, сварные швы и фланцевые соединения обмыливают, места течи устраняют.

8.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ АППАРАТА ВАКУУМНОЙ СЕПАРАЦИИ

Часовая производительность аппарата определяется количеством губки в составе реакционной массы (цикловым съемом) и продолжительностью цикла. Производительность аппарата сепарации определяется занятостью печи, как и производительность аппарата восстановления.

Чем больше геометрические размеры аппаратов, тем больше продолжительность выдержки (т. е. собственно процесса) и относительно меньше доля вспомогательных операций. При этом уменьшается число трудоемких операций монтажа и демонтажа аппаратов, поэтому целесообразно увеличение циклового съема.

В аппарате определенного циклового съема часовая производительность может быть увеличена в основном благодаря уменьшению продолжительности цикла. Возможно, во-первых, уменьшение продолжительности неосновных элементов цикла (всех, кроме выдержки), во-вторых, самой выдержки при максимальной температуре. Продолжительность выдержки зависит от поддерживаемой температуры, степени равномерности прогрева реакционной массы, точности

Таблица 8.2

Баланс тепла в аппарате вакуумной сепарации

Статья	Количество тепла %	Статья	Количество тепла %
Приход		*Расход*	
1. Аккумуляция:		1. Электроэнергия	90,5
титаном, ретортой и нагревателями	8,5	2. Тепло нагретой кладки печи	9,5
кладкой печи	11,6		
2. Съем тепла конденсатором:			
водяными рубашками	21,6		
конвекцией	10,4		
аккумулировано конденсатором (оборотной ретортой)	1,4		
3. Потери тепла печью:			
через подину	1,3		
теплоотдачей с элементов конструкций	6,7		
водоохлаждаемыми фланцами печи, реторты и конденсатора	38,5		
Итого	100,0	Итого	100,0

контроля температуры и момента окончания процесса. Например, при определенной точности средств контроля рекомендуемая температура наружной стенки стальной реторты составляет 980 °С. Необходимо принимать меры по улучшению методов контроля температуры и более равномерному размещению нагревателей, чтобы повысить температуру стенки до >1000 °С. Тем самым можно существенно уменьшить продолжительность выдержки.

Производительность аппарата вакуумной сепарации в значительной мере зависит от рационального использования тепла при организации этого процесса. В табл. 8.2 показано распределение тепла в аппарате в период протекания процесса.

Значительное количество тепла (9,5%) экономится в результате установки реторты в горячую печь. Большое количество тепла теряется через водоохлаждаемые фланцы.

8.4. КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ

Контроль и регулирование процесса вакуумной сепарации осуществляют при помощи индивидуальных приборов, установленных на местных щитах управления, или с использованием машин цен-

трализованного контроля и управления. Регулируемыми параметрами являются температура в печи, остаточное давление в печном пространстве (контрвакуум), расход воды на охлаждение конденсатора.

Термопары, измеряющие температуру в 3—4 точках стенки реторты, поочередно подключаются к прибору автоматическими переключателями. Контрвакуум измеряется вакуумметром типа МЭД, сигнал с которого вводится автоматически в машину централизованного управления. Остаточное давление в аппарате вакуумной сепарации в диапазоне 0,1—13,6 Па измеряется при помощи машины централизованного управления, а контроль низкого вакуума осуществляется вакуумметрами, установленными на местных щитах управления. Регистрируется прекращение подачи воды на охлаждение аппарата и выдается световой сигнал оператору. Расход аргона на заполнение аппарата по окончании процесса измеряют счетчиком.

Машина централизованного контроля и управления может обслуживать одновременно десятки аппаратов вакуумной сепарации и осуществлять в них основные операции по ведению процесса: включение нагревателей печи, подачу воды на охлаждение конденсатора, открытие вентиля контрвакуума и поддержание его заданной величины, регулирование температуры стенки реторты. Подача разного рода сигналов, регистрация основных параметров ведутся автоматически.

Глава 9

ПЕРЕРАБОТКА И СОРТИРОВКА ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

9.1. ИСТОЧНИКИ ПРИМЕСЕЙ В ГУБЧАТОМ ТИТАНЕ И ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

В губчатом титане в качестве основных примесей присутствуют: кислород, азот, железо, хлор, углерод, кремний, никель, магний, водород. Концентрация примесей в губке неодинакова в различных партиях металла и в пробах, отобранных из одной партии. Повышенная неоднородность титановой губки затрудняет создание крупных изделий, требующих равнопрочности во всех своих частях. Качество титана, как и других металлов, оценивают по механическим свойствам, в частности, для него твердость может служить обобщающим показателем качества. Чем выше твердость титана, тем ниже его качество. Не все примеси в одинаковой степени влияют на механические свойство титана. При одновременном присутствии различных примесей влияние их можно считать практически аддитивным. На рис. 9.1 показано влияние каждой из примесей на приращение твердости (по Бринеллю) титана. Зная химический состав титановой губки и пользуясь кривыми, приведенными на рис. 9.1 можно вычислить ее твердость. Для этого необходимо учесть твердость титана (50 НВ), не содержащего основных примесей. Удобнее рассчитывать твердость, пользуясь табл. 9.1, составленной в соответствии с кривыми рис. 9.1.

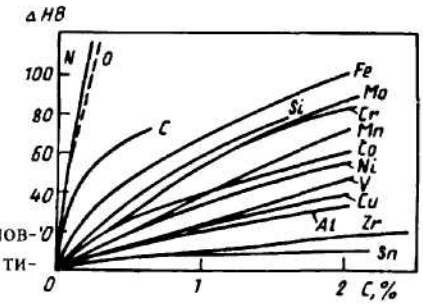

Рис. 9.1. Влияние концентрации основных примесей *C* на прирост твердости титана ΔHB

Таблица 9.1

Приращение твердости по Бринеллю НВ титана в зависимости от концентрации азота, кислорода, углерода, железа и кремния (по данным Мак-Кинли)

Концентрация примеси, %	Приращение твердости НВ при содержании примеси				
	N	O	C	Fe	Si
0,01	8,2	6,7	4,4	2,6	0,7
0,02	16,0	13,0	8,8	5,0	1,4
0,03	23,0	13,8	13,2	7,3	2,1
0,04	29,6	24,4	17,2	9,4	2,8
0,05	36,0	29,6	21,0	11,3	3,5
0,06	42,4	34,8	24,6	13,1	4,2
0,07	48,6	40,0	27,8	14,7	4,9
0,08	54,4	45,0	31,0	16,3	5,6
0,09	59,8	50,0	34,0	17,7	6,3
0,10	65,0	55,0	37,0	19,0	7,0
0,12	74,2	64,0	42,5	21,4	8,4
0,14	83,0	72,0	45,6	23,8	9,8
0,16	91,6	80,0	48,2	26,0	11,2
0,18	100,0	88,0	50,1	28,1	12,6
0,20	108,4	96,0	51,9	29,9	14,0

Пользуясь правилом аддитивности, из приведенных данных можно рассчитать концентрацию какой-либо примеси в том случае, если имеются данные по концентрации всех остальных основных примесей. Такой косвенный метод определения концентрации какой-то примеси заключает в себе ошибки, возможные при определении всех остальных примесей, однако при оценочных расчетах им пользоваться можно.

Пример. Определить концентрацию кислорода в титане расчетным методом. Количество примесей составляет, %: N 0,017; C 0,05; Fe 0,10; Si 0,05; твердость НВ 130.

По табл. 9.1 находим значения приращения твердости, соответствующие каждому из элементов, и, суммируя их с твердостью титана с нулевой концентрацией (НВ° 50) основных примесей, получаем НВ:

$$(14 + 21 + 19 + 3{,}5) + 50 = 107{,}5.$$

Следовательно, увеличение твердости за счет кислорода составит 130 – 107,5 = 22,5; такое приращение твердости соответствует концентрации кислорода 0,037%.

Источники попадания примесей в губку различны. Основными из них являются исходные вещества – магний и тетрахлорид титана. Некоторая часть азота и кислорода попадает в губку в период проведения процессов восстановления и вакуумной сепарации, а также в результате сорбции губкой газов и паров из воздуха в период ее переработки и хранения.

Таблица 9.2

Баланс примеси кислорода при магниетермическом процессе получения титана

Источники примеси	Количество примеси в продукте, кг/т	Приращение примеси в губчатом титане, %
Поступило:		
Тетрахлорида титана	0,008	0,0003
Общей массы загруженного магния	0,052	0,0016
Оксидных пленок в магнии	0,166	0,0166
Оборотного конденсатного магния	0,047	0,0014
Оборотного конденсатного хлорида магния	0,044	0,0013
Аргона	0,001	0,0001
Воздуха при адсорбции чистой поверхностью	0,012	0,0012
С влагой воздуха	0,066	0,0066
Окисление при дроблении	0,060	0,0060
Натекание в аппаратуру	0,026	0,0026
Неконтролируемые источники	0,188	0,0188
Всего:	0,670	0,0565
Обнаружено:		
Губчатый титан	0,565	–
Хлорид магния	0,105	–

Кислород попадает в губку из воды, которую адсорбируют при контакте с воздухом реакционная масса, конденсат, губка, а также внутренние поверхности деталей основного оборудования. В качестве примера в табл. 9.2 приведен баланс примеси кислорода при магниетермическом процессе, из которого видна роль того или иного источника поступления кислорода в титан. В процессе восстановления и сепарации в губку из материала реактора переходит железо, никель, хром, частично углерод.

В табл. 9.3 показано увеличение твердости губки за счет примесей, перешедших в нее из основных веществ (при равномерном распределении примесей в губке).

Концентрацию примеси, попавшей в блок титановой губки (в % от массы блока) из исходных веществ, можно рассчитать по уравнению:

$$C = (C_{Mg}/\eta) + 4C_{Ti},$$

где C_{Mg} и C_{Ti} – концентрация примеси в магнии и $TiCl_4$, %; η – коэффициент использования магния.

Примеси, содержащиеся в аргоне (в основном азот и кислород), также переходит в титан. Их количество (% от массы блока), попадающее в губку можно рассчитать по уравнению:

$$C = V a M/(22{,}4 \cdot 10^4),$$

Таблица 9.3

Увеличение твердости за счет основных примесей, содержащихся в исходных веществах

Примесь	Всего в губке (в среднем), %	Поступление примеси				Увеличение твердости за счет	
		из тетрахлорида титана		из магния		исходных веществ	основных примесей
		% от массы губки	увеличение твердости	% от массы губки	увеличение твердости		
Кислород	0,055	0,008	5,2	0,016	10,4	15,6	32,2
Азот	0,025	0,001	0,8	0,007	5,8	6,6	19,6
Железо	0,055	0,001	0,1	0,020	5,0	5,1	12,2
Углерод	0,015	0,012	5,3	0,003	0,9	6,2	6,6
Кремний	0,005	0,001	0,1	0,003	0,2	0,3	0,4
Итого:	–	–	11,5	–	22,3	33,8	71,0

где V – расход аргона на 1 т титана; a – концентрация примеси в аргоне, % (объемн.); M – молекулярная масса примеси.

Загрязнение железом в процессе восстановления может существенно влиять на качество губки. При отклонении хода процесса от нормального даже из очень чистых исходных веществ может быть получен металл низкого качества вследствие повышенной концентрации железа.

Железо может попасть из материала реактора в титан в процессе восстановления тремя путями: 1) диффузный непосредственно в губку, формирующуюся на стенках реактора; 2) вследствие растворения в магнии; 3) через газовую фазу в результате взаимодействия с тетрахлоридом титана.

Губка, которая находится вблизи стенок и на дне реактора, содержит железа значительно больше, чем губка, находящаяся в центральных зонах. Часть железа в виде хлорида попадает в хлорид магния и сливается вместе с ним из реактора. С хлоридом магния частично удаляются из реактора и другие примеси, поступающие с исходными веществами: азот, углерод, кислород.

Натекание воздуха вследствие неплотностей аппарата вакуумной сепарации – один из главных источников азота в губчатом титане. Снижение норм натекания – важная задача усовершенствования конструкции и технологии сборки аппарата перед проведением процесса вакуумной сепарации.

После вакуумной сепарации в титановой губке остается до 0,2% хлора в составе хлористых солей. Остаточный хлор-ион (в промышленности его называют хлором) можно разделить на две категории: хлор «поверхностный», который выщелачивается из губки раствором азотной кислоты, и хлор «внутренний», остающийся после выщелачивания. Последний определяют, полностью растворяя выщелоченную губку в плавиковой кислоте.

Хлор как примесь в титановой губке может содержаться в виде хлорида магния и частично – низших хлоридов титана, растворенных в хлориде магния. Носителем хлора могут быть и другие, более труднолетучие хлориды кальция, натрия и калия, которые попадают в реактор вместе с электролитическим магнием. Если эти хлориды содержатся в хлориде магния, то в процессе вакуумной сепарации конденсированная фаза обогащается ими, особенно хлоридом кальция. По-видимому, хлорид кальция может служить в какой-то степени причиной повышенной концентрации хлора в губчатом титане.

Источником неудаляемого внутреннего хлора могут быть также поверхностные химические соединения субхлоридного типа. Их образование вполне вероятно в тот период нагрева титановой губки, когда в ней происходит фазовое превращение α-Ti $\rightarrow$ β-Ti* и возникает разупрочнение микрорельефа титана с увеличением числа центров адсорбции. В газовой фазе, окружающей титан во время вакуумной сепарации, содержатся HCl и $TiCl_4$, которые способны взаимодействовать с активными центрами на поверхности титана и образовывать поверхностные соединения типа $Ti(TiCl_2)$. Поскольку кристаллическая решетка $TiCl_2$ размерно соответствует структуре α-Ti, самостоятельная фаза $TiCl_2$ может прочно удерживаться нижележащими поверхностными слоями титановой основы, а характер связи от металлической до ионной изменяется постепенно. По этим причинам поверхностные соединения, очень прочно связанные с металлической подложкой, практически не удаляются при вакуумной сепарации.

Возможно, что в производстве губчатого титана имеют значение все рассмотренные выше источники примеси хлора, чем и обусловливается неравномерное распределение ее в титане.

9.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

Удельная поверхность титановой губки

Как и всякое пористое тело, титановая губка имеет большую удельную поверхность. На воздухе эта поверхность контактирует с газами, входящими в его состав, титан как химически активный элемент вступает во взаимодействие с ними. Степень этого взаимодействия зависит от размера поверхности губки, характера взаимодействия, состава газов и температуры.

При дроблении, прессовании и других операциях отдельные куски губки нагреваются до 250–300 °С. Это способствует ускорению химического взаимодействия титана с газами. Присутствие хлористых солей на поверхности губки делает ее контакт с воздухом более опасным, поскольку некоторые хлориды интенсивно поглощают воду. Эти свой-

* В титане технической чистоты интервал температур фазового превращения довольно широк: от 800 до 960 °С.

ства губки при определенных условиях проявляются настолько резко, что из высших сортов может быть получено изделие низкого качества и даже бракованное.

Для определения размера поверхности порошкообразных и пористых материалов обычно находят поверхность 1 г вещества, так называемую удельную поверхность. Чем мельче частицы, из которых состоит пористое тело, тем это значение больше. Например, удельная поверхность ламповой сажи составляет 200–300, глинозема 1–10, пористой керамики 1–100 $м^2/г$. Непосредственно измерить поверхность подобных материалов невозможно, поэтому обычно используют косвенные методы.

Для определения размера поверхности пористых металлических тел применяют методы, основанные на их адсорбционных свойствах или на оценке скорости растворения металла в кислоте. Определенная при помощи этих методов удельная поверхность титановой губки колеблется в пределах 0,1–0,4 $м^2/г$. Удельная поверхность некондиционной мелкокристаллической губки составляет 1–2 $м^2/г$.

Существует прямая связь между величиной удельной поверхности губки и количеством газов, адсорбированных этой поверхностью из воздуха. Так, на поверхности губки, равной 0,1 $м^2/г$, содержится 0,005% O_2. Поверхность титана размером 1 $м^2$ адсорбирует до 0,03 г паров воды из воздуха. Даже при частичном связывании кислорода или воды титаном в процессе плавки губки твердость металла заметно повышается.

Адсорбция титаном газов, входящих в состав воздуха

Молекулы газов, ударяясь о поверхность твердого тела, задерживается на ней некоторое время – происходит адсорбция газов поверхностью. Связь между молекулами газов и поверхностью адсорбента осуществляется благодаря электростатическим силам.

Поверхностная физическая адсорбция свойственна всем газам и зависит в основном от состоянии поверхности и природы адсорбента. С повышением температуры физическая адсорбция уменьшается. Процесс её обратим. При повышении температуры физическая адсорбция постепенно переходит в активированную. Дальнейший рост температуры ускоряет процесс активированной адсорбции и приводит к увеличению количества адсорбированного газа. При активированной адсорбции решающую роль играют силы химического взаимодействия.

При взаимодействии титана с газами, входящими в состав воздуха, преобладают реакции взаимодействия титана с кислородом и азотом.

Прежде всего на поверхности адсорбируется кислород, образуя мономолекулярный оксидный слой. Этот слой на поверхности долго существовать не может, так как при соприкосновении с металлами атомы кислорода переходят в отрицательно заряженные ионы, а атомы металла – в положительно заряженные ионы. При этом возникает

двойной электрический слой с определенной напряженностью поля, которое вызывает движение ионов металла и электронов через этот слой. В результате происходит дальнейшая адсорбция газа.

Учитывая свойства и концентрацию различных газов, входящих в состав воздуха, можно представить, что на воздухе титан вступает в химическую реакцию с кислородом; над образовавшимся оксидным слоем адсорбируются пары воды, затем азот, неон, аргон, углекислый газ и в незначительной степени водород.

Химическое взаимодействие титана с газами

Титан взаимодействует с кислородом при всех температурах. При избытке кислорода образуется диоксид титана TiO_2, в иных условиях – TiO и Ti_2O_3. Образовавшийся при комнатной температуре адсорбционный слой состоит их химически связанного кислорода и надстройки слабо связанных с поверхностью атомов газов. В начальный период процесса на скорость роста оксидной пленки в основном влияет температура. Поверхность титана окисляется главным образом в течение первых 1–2 ч. Дальнейшая выдержка при ⩽300 °С приводит к незначительному изменению состояния поверхности. Это связано с защитными свойствами оксидной пленки.

При температурах >400 °С структура пленки нарушается, скорость окисления титана резко возрастает благодаря увеличению скорости диффузии ионов кислорода с поверхности в глубь металла.

На рис. 9.2 приведены данные скорости окисления титана при 250–600 °С. Окисление титана на воздухе протекает более интенсивно, чем в чистом кислороде вследствие присутствия азота, который способствует образованию дефектов в решетке оксида и повышает скорость окисления.

Взаимодействие титана с кислородом сопровождается образованием не только оксидной пленки, но и газонасыщенного слоя.

В системе Ti—O перитерического вида, кроме твердого раствора кислорода, в титане имеются прочные химические соединения TiO, Ti_2O_3, TiO_2 и оксиды промежуточного состава Ti_3O_2, Ti_3O_5, Ti_6O и Ti_3O.

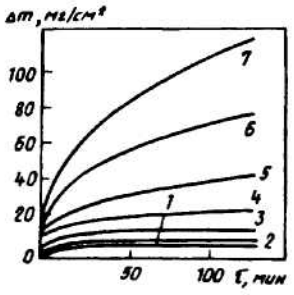

Рис. 9.2. Зависимость прироста массы титана Δm от продолжительности окисления и температуры, °С:
1 – 250; *2* – 300; *3* – 400; *4* – 450; *5* – 500; *6* – 550; *7* – 600

Оксиды титана имеют следующую окраску: TiO_2 – бесцветный, синий, в форме анатаза – коричнево-черный, в форме брукита – белый; TiO – желтый или черный; Ti_2O_3 – фиолетово-черный или красный. При температуре ⩽800 °С процесс окисления подчиняется параболической закономерности с постоянной константой скорости реакции при данной температуре, а при температуре >800 °С по истечении некоторого времени может наблюдаться внезапное увеличение скорости окисления. При этом окисление также подчиняется параболическому закону, но константа скорости имеет другое значение. Увеличение скорости окисления происходит в результате разрушения оксидной пленки на титане. Причина разрушения – сжимающие напряжения, возникающие в результате значительного различия объемов оксиды и металла (в 1,6 раза). Скорость диффузии ионов титана через оксидную пленку по сравнению со скоростью диффузии кислорода очень мала. Однако при повышении температуры диффузия титана несколько увеличивается.

Установлено, что критическое давление, ниже которого происходит уменьшение скорости окисления титана, равно 46,5 Па. При этом к поверхности поступает кислорода меньше, чем расходуется в процессе диффузии в металл.

В результате химического взаимодействия титана с азотом образуется нитрид титана TiN. На воздухе до 300 °С титан незначительно взаимодействует с азотом, так как оксидная пленка на титане препятствует этому. С повышением температуры до 400 °С нарушается структура поверхностной оксидной пленки, в результате взаимодействие титана с азотом воздуха интенсифицируется.

На рис. 9.3 приведены кривые, характеризующие взаимодействие азота с титаном при 50–400 °С. До 550 °С диффузия азота в глубь металла протекает медленно, но резко активизируется при 700 °С.

В системе Ti—N имеется область твердого раствора азота, фаза на основе мононитрида титана и фаза на основе нитрида титана предположительного состава Ti_3N. Мононитрид титана обладает обширной областью гомогенности. Нитрид титана Ti_3N, обнаруженный в сплавах при температуре <1050 °С, имеет узкую область гомогенности в пределах 6,8–8,9% N и кристаллизуется в тетрагональной системе.

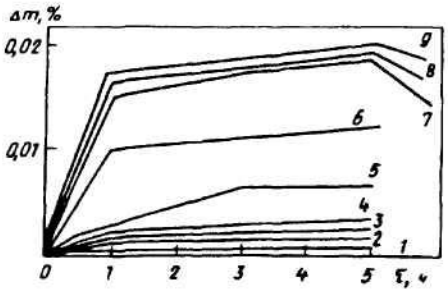

Рис. 9.3. Зависимость прироста массы азота Δm в в титановом порошке после выдержки на воздухе (*1–4*) и в среде азота (*5–9*) от времени τ и температуры, °С: *1, 5* – 50; *2, 6* – 100; *3, 7* – 200; *4, 8* – 300; *9* – 400

Мононитрид титана TiN (22,6% N) по внешнему виду металлоподобен: цвет его в зависимости от степени чистоты и дисперсности изменяется от бронзово-желтого до светло-коричневого.

Непрерывный ряд твердых растворов образуется в системе TiN–TiO.

Субнитрид титана Ti_3N (8,88% N) – металлоподобное вещество желтовато-серого цвета. При обычной температуре Ti_3N химически устойчив, при нагревании до 1050 °С диспропорционирует с образованием мононитрида, а при высокой температуре поглощает азот, переходя при этом в мононитрид.

Процесс взаимодействия титана с азотом описывается параболической зависимостью. С повышением температуры интенсивность взаимодействия значительно возрастает. Вместе с тем, скорость взаимодействия титана с азотом значительно ниже, чем с кислородом. Константа скорости реакции титана с кислородом в 50 раз больше, чем реакция титана с азотом. При одной и той же температуре скорость поглощения титаном азота примерно в 7 раз меньше, чем кислорода.

Параболическая зависимость при взаимодействии титана с азотом свидетельствует о том, что в этом процессе диффузия компонентов осуществляется через плотную нитридную пленку, образующуюся на поверхности титана, а скорость взаимодействия определяется интенсивностью диффузии.

В интервале 800–1100 °С вначале образуется твердый раствор азота в титане с ограниченным количеством азота. Твердый раствор быстро переходит в богатую азотом нитридную фазу Ti_3N. Превращение начинается на фазовой границе газ – твердая поверхность, несколько распространяется вглубь с образованием сплошного нитридного слоя. В этом слое диффузия атомов азота сильно замедляется, поэтому нитридные «окалины» имеют чрезвычайно малую толщину. При еще более длительной выдержке титана в азоте происходит переход $Ti_3N \rightarrow Ti_2N$ и затем в TiN с наибольшим количеством азота.

Взаимодействие титана с *воздухом* имеет большое практическое значение, так как оно имеет место при получении титана, выплавке и обработке титановых сплавов в металлургическом и машиностроительном производстве, а также в процессе эксплуатации, когда детали и узлы из титана подвергаются воздействию высоких температур в атмосфере воздуха.

Так же, как и при взаимодействии титана с чистыми газами, его взаимодействие с воздухом протекает, как правило, через первоначально образующийся слой продуктов реакции. Этот слой может иметь различный состав, поэтому диффузия через него протекает поразному в зависимости от состава, структуры и свойств пленки оксидов, ее прочности и силы сцепления с металлом. Однако при всей сложности газовой фазы воздействие ее на титан следует рассматривать прежде всего как реакцию взаимодействия с ним самой активной и довольно значительной по количеству составляющей – кислорода.

Титан способен окисляться на воздухе или в воде даже при низких температурах, хотя при этом количество поглощенного кислорода оказывается небольшим. Например, в результате окисления на воздухе или в воде при 100 °С в течение 6 ч примесь кислорода в губчатом титане с очищенной поверхностью площадью 1 $м^2$ увеличивается примерно на 0,1%. Более интенсивно процесс протекает при повышенных температурах. При этом на поверхности металла образуется слой рутила. Рутил, как правило, имеет переменный состав (от 1,9 до 2,0 атомов кислорода на 1 атом титана). Окраска окалины зависит от количества кислорода, изменяясь от синевато-голубой до черной.

Обычно окалина на титане многослойная. Несмотря на это она состоит из одного рутила, отдельные слои которого несколько различаются по составу. При температуре <500 °С образующаяся пленка имеет постоянную толщину, равную нескольким десятым нанометра. При повышении температуры окисления пленка утолщается, но других фаз не содержит, а имеет два слоя – наружный толстый, который при выдержке >1 ч при 850 °С отслаивается, и внутренний черный подслой, имеющий структуру полукристаллического рутила. Наряду с образованием окалины при достаточно высокой температуре происходит растворение кислорода в титане.

Этот процесс начинается при 400 °С, а заметное растворение происходит с 550–600 °С.

В интервале 675–930 °С наблюдается переход от параболического закона окисления к линейному.

Различие в окраске оксидного слоя объясняется также присутствием в титане различных примесей. Наиболее надежные данные получены на основе оптических методов и электронной сканирующей микроскопии (табл. 9.4).

Слои титана под пленкой имеют характерную окраску. Так, при 700–800 °С под поверхностной бело-голубой пленкой располагается слой бронзового цвета. При 875–1050 °С под пленкой образуется несколько слоев окалины: темно-синий со структурой рутила; далее – мелкий порошок пурпурного цвета, соответствующий формуле Ti_2O_3; затем слой TiO + TiO с некоторым количеством титана, а глубже – Ti + TiO порошкообразный.

При окислении губчатого титана воздухом в интервале 850–1000 °С происходит совместное обогащение поверхности металла кислородом и азотом. Возникают отдельные зоны преимущественного обогащения металлов азотом при незначительном (в 2–3 раза) увеличении примеси кислорода. Концентрация азота в этих зонах достаточна для образования нитрида Ti_3N, устойчивого до 1050 °С.

В условиях магниетермического процесса маловероятно образования мононитрида титана TiN, устойчивого до 2950 °С.

Продукты взаимодействия губчатого титана с воздухом имеют ярко выраженные цвета, сильно отличающиеся от цвета технически чистого титана, поэтому изготовляют набор образцов на недопустимые «де-

Таблица 9.4

Структура и окрашенность оксидных пленок на поверхности титана

Температура окисления, °С	Длительность экспозиции, ч	Цвет пленки	Толщина пленки, мм	Характеристика пленки
300	17	Золотисто-желтый	–	Слой неоднородный
300–500	17	Ярко-голубой, блестящий	–	То же
550	12	Фиолетовый	–	Матовый слой с хорошей адгезией к металлу
850	4	Белый	0,39	Порошкообразная пленка, частично сцеплена с основой
700–900	6	Белый, слегка серый (бело-голубой)	0,63	Компактная порошкообразная пленка, полностью отделяется от основы
1000	1	Бледно-желтый	0,69	То же
1000	4	Желтый, ярко-розовый	0,31	Параллельные хрупкие слои
1250	17	Ярко-розовый	0,46	То же

фектные» куски и используют его для визуального и автоматического контроля, основанного на цветовом различии.

При химическом взаимодействии титана с водой по схеме:

$$Ti + 2H_2O \rightleftarrows TiO_2 + 2H_2$$

протекают одновременно два процесса: поглощение титаном водорода и образование оксидных соединений. Окисление титана в воде протекает интенсивно; увеличение концентрации кислорода в титане вследствие взаимодействия с водой более чем в 10 раз превышает окисление на воздуха при тех же температурах; концентрация водорода в титане после контакта с водой возрастает в 3–4 раза.

При взаимодействии титана с *водородом* образуется гидрид титана TiH_2. Кроме того, титан поглощает ~30% (ат.) водорода, который занимает октаэдрические пустоты решетки. Если адсорбировано незначительное количество водорода, то наблюдается только расширение кристаллической решетки без изменения ее структуры. Дальнейшая адсорбция создает значительное напряжение в кристаллической решетке. Водород диффундирует в титан с очень большими скоростями. Так, при 500 °С коэффициент диффузии водорода в α-Ti равен $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ см^2/с.

Поглощение водорода титаном – процесс обратимый, при температурах >800 °С водород может быть удален из титана. Тщательная дегазация позволяет устранять один из продуктов реакции титана с водой, однако оксидные соединения полностью остаются в металле и приводят к ухудшению его качества.

Адсорбция паров воды поверхностью титановой губки

Титановая губка поглощает влагу воздуха пропорционально его влажности и удельной поверхности (рис. 9.4). Скорость адсорбции паров воды открытой поверхностью титана очень велика, и насыщение протекает практически нацело в течение первых минут контакта титана с влажным воздухом (рис. 9.5). Кроме того, в порах губчатого титана возможна капиллярная концентрация влаги из воздуха, которая происходит в те периоды, когда температура губчатого титана и окружающего воздуха существенно различается. Отсюда следует, что все операции, связанные с выборкой, хранением и транспортировкой титановой губки, желательно выполнять с минимальной влажностью.

После вакуумной сепарации в губке остается некоторое количество хлоридов, главным образом гигроскопического хлорида магния. Увлажнение хлорида магния, расположенного на открытой поверхности губки, протекает ступенчато (в обычных условиях глубина проникновения влаги в толщу магния не превышает 1–2 мм).

Количественную связь между скоростью увлажнения титановой губки и различным содержанием в ней хлорида иллюстрируют кривые рис. 9.6. Из приведенных данных следует, что для предотвращения увлажнения губки из нее должны быть тщательно удалены хлориды, остаточная концентрация хлора должна быть <0,1%.

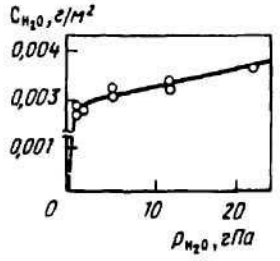

Рис. 9.4. Зависимость концентрации воды в титановой губке C_{H_2O} от парциального давления паров воды в воздухе p_{H_2O}

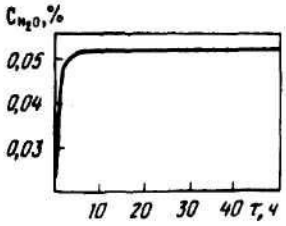

Рис. 9.5. Зависимость концентрации воды в титановой губке C_{H_2O} от продолжительности увлажнения τ

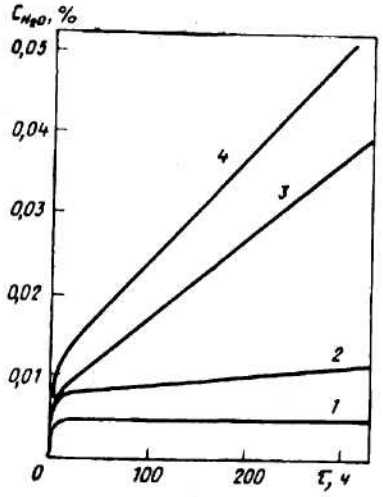

Рис. 9.6. Зависимость концентрации воды в титановой губке с различной поверхностной концентрацией хлора (в скобах – общая) от продолжительности увлажнения τ:
1 – 0% (0,03%); *2* – 0,02 (0,08); *3* – 0,10 (0,16); *4* – 0,14% (0,25%)

Если в процессе плавки в титановой губке осталось лишь 0,01% воды, то и это приведет к повышению твердости титана на 5 НВ. Следовательно, после сепарации титановую губку необходимо оберегать от контакта с влажным воздухом, а перед плавкой удалять адсорбированную воду – проводить предварительную дегазацию (десорбцию воды с поверхности губки и обезвоживание хлорида магния).

Основное количество адсорбированных водяных паров удаляется в первый период дегазации (в лабораторных условиях – за 30 мин).

В зависимости от температуры и продолжительности контакта часть адсорбированной воды остается в титане в виде оксидов, например, при 50 °С – 13%, при 200 °С – 36%.

Десорбция воды при 20 °С протекает медленнее, чем при более высокой температуре, поэтому целесообразно удалить основное количество воды при 20 °С, а затем повысить температуру губки до 200 °С. Этот прием позволяет более полно и с наименьшей продолжительностью десорбировать воду с поверхности титана.

В процессе подготовки титановой губки к плавке необходимо удалить воду и из увлажненного хлорида магния, причем обезвоживание следует проводить так, чтобы образование оксида магния было минимальным, иначе он останется в титане и загрязнить его кислородом. Наиболее целесообразно постепенно нагревать хлорид магния, что позволит удалить воду по стадиям: от шестиводного до четырех-, двух- и моногидрата. Разложение моногидрата протекает по более сложной схеме:

$$2MgCl_2 \cdot H_2O \begin{cases} \nearrow MgCl_2 + H_2O \\ \searrow MgOHCl + HCl. \end{cases}$$

Результаты четырехступенчатого нагрева увлажненного хлорида магния приведены на рис. 9.7. Нагрев хлорида магния до 200 °С позво-

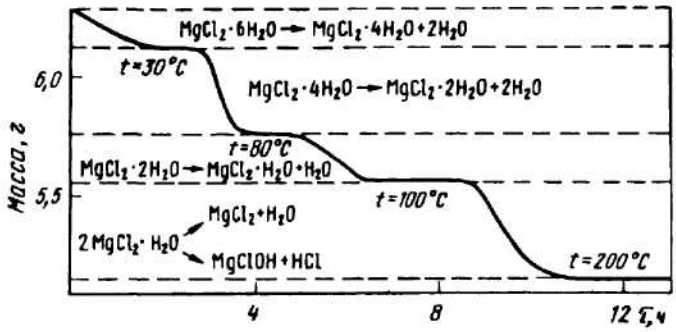

Рис. 9.7. Ступени дегидрадации увлажненного дихлорида магния при нагреве в вакууме (8–26 Па)

ляет в значительной степени разложить моногидрат, полное разложение которого протекает при 550 °С.

9.3. ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ГУБЧАТОГО ТИТАНА

К качеству губчатого титана предъявляют высокие требования в связи с необходимостью повышения надежности изделий из титановых сплавов. Параметрами качества являются: концентрация основных примесей (железа, углерода, кислорода, азота, кремния, никеля, хлора), твердость НВ*, фракционный состав, отсутствие или наличие кусков с дефектными включениями, однородность металла товарной партии.

По концентрации основных примесей и твердости губчатый титан разделяют на марки (сорта). Для выплавки слитков титановых сплавов используют губчатый титан марок ТГ-90, ТГ-100, ТГ-110, ТГ-120, ТГ-130 и ТГ-150. Губчатый титан марки ТГ-ТВ направляют в черную металлургию для раскисления и легирования сталей. Губчатый титан марки ТГ-ШМ имеет крупность <2 мм, т. е. фактически это порошкообразный материал, поэтому его используют в порошковой металлургии.

По фракционному составу губчатый тина разделяют следующим образом: наиболее употребляемой является фракции (<70)–(>12) мм, в меньшем количестве выпускают фракции (<12)–(>2), (≤12)–(>5), (<25)–(>12), (<5)–(>2) мм. Количество кусков, выходящих за пределы размеров поставляемой фракции, составляет 4–10%. Максимально допустимая крупность кусков 100 мм.

В табл. 9.5 приведены технические требования к титановой губке как к товарному продукту. Из рассмотренных выше (см. разд. 9.1) данных следует, что при равномерном распределении всех примесей в губ-

* Ранее браковочными признаками служили другие механические свойства: временное сопротивление разрыву, относительное удлинение, ударная вязкость.

Таблица 9.5

Химический состав титановой губки и иодидного титана

Марка титана	Содержание примесей, % (не более)					
	Fe	Si	C	Cl	N	O
ТГ-90	0,06	0,01	0,02	0,08	0,02	0,04
ТГ-100	0,06	0,02	0,03	0,08	0,02	0,04
ТГ-110	0,09	0,03	0,03	0,08	0,02	0,05
ТГ-120	0,11	0,03	0,04	0,08	0,03	0,06
ТГ-130	0,13	0,04	0,04	0,10	0,03	0,08
ТГ-150	0,2	0,04	0,05	0,12	0,04	0,10
ТГ-Тв	2,0	–	0,15	0,3	0,3	–
ТГ-ШМ	1,2	–	–	0,15	0,1	–
Иодидный титан	0,02	0,02	–	–	0,006	0,01

ке марку выше ТГ-130 получить невозможно. Однако такую губку получают в промышленности благодаря неравномерному распределению в блоке губки примесей, переходящих из магния, аргона и материала реактора.

Примеси, содержащиеся в магнии, концентрируются в первых порциях образующегося титана и в основном попадают в нижнюю часть блока губки. Примеси из тетрахлорида титана распределяются по всему блоку равномерно.

Одно из самых жестких требований – полное отсутствие в товарных партиях металла кусков губчатого титана с дефектами, отличающимися по цвету или яркости от технически чистого титана. Как показано выше, это различие в окраске и оттенках возникает вследствие повышенной концентрации примесей, особенно азота и кислорода. Куски губчатого титана с дефектами подразделяют на пять видов: 1) горелые (слои оксида или оксинитрида); 2) окисленные (ярко выраженные цвета побежалости от желтого до синего); 3) имеющие налеты или включения хлоридов; 4) шламистые; 5) обогащенные железом и сопутствующими элементами (со следами оплавления и образованием плотной литой структуры ферротитана).

Чтобы предотвратить попадание дефектных кусков в товарный губчатый титан, необходимо неукоснительно соблюдать технологические процессы восстановления и вакуумной сепарации, а также выводить из производственного цикла такие блоки губки, которые получены с отклонениями от заданных параметров.

При переработке губчатого титана в товарную продукцию постадийно осуществляют визуальный контроль: поверхности полученного блока губки; качества очистки поверхности крицы; кусков при резке крицы и гарниссажа на прессах и дробилках; дробленного губчатого

титана на сортировочном конвейере; кусков из средней пробы от товарной партии, предназначенной к приемке.

Контроль отсутствия дефектных кусков осуществляют на сортировочном транспортере вручную на основе визуального сравнения с образцами. На транспортере оборудованы приспособления, обеспечивающие получение слоя равномерной толщины, необходимой для осмотра каждого куска.

Кардинальным решением вопроса повышения качества губчатого титана по газонасыщенным кускам является применение объективных методов контроля качества каждого куска. Различия цветовых оттенков и коэффициентов отражения (для мелких фракций – также термоэлектрических и магнитных свойств) являются физической основой разрабатываемой в настоящее время автоматической сортировки и контроля наличия кусков, обогащенных примесями.

Товарные партии губчатого титана должны быть однородны по химическому и фракционному составу. Достаточная степень однородности достигается применением различного рода смесителей.

9.4. ХАРАКТЕРИСТИКА ГУБЧАТОГО ТИТАНА КАК ОБЪЕКТА МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В результате магниетермического процесса получают титан в виде не совсем правильных цилиндрических блоков губчатой структуры. Блоки губчатого титана измельчают, что позволяет использовать его для выплавки слитков титановых сплавов (шихтовать с другими металлами).

Губчатый титан измельчают механическими методами. Блоки губчатого титана представляют собой спеченный прочный и вязкий материал, неоднородный по структуре и химическому составу. Несмотря на пористую структуру и сравнительно высокую чистоту титана (в чистом виде он имеет наименьшую прочность), блок в целом обладает большой прочностью и требует приложения значительных усилий для разрушения на куски.

Конфигурация донной части блока губки зависит от формы ложного днища, она бывает плоской или слегка грибовидной (при изношенных днищах). Верхний торец блоков губки не имеет постоянной формы, он может быть овальным или заостренным, состоять из нагромождения гребешков и выступов. Боковая поверхность блоков содержит пустоты, иногда значительные. Более правильную цилиндрическую форму имеет нижняя, более плотная часть.

В блоке губчатого титана на различной глубине имеются зоны с включениями низкокачественного металла (рис. 9.8). Так, донная часть блока («нижняя пленка») загрязнена оксидами магния, титана, кремния, ферротитаном и другими примесями. Включения, как правило, абразивны и внедрены в вязкую основу качественного металла. На боковой поверхности блоков расположены очаговые включения,

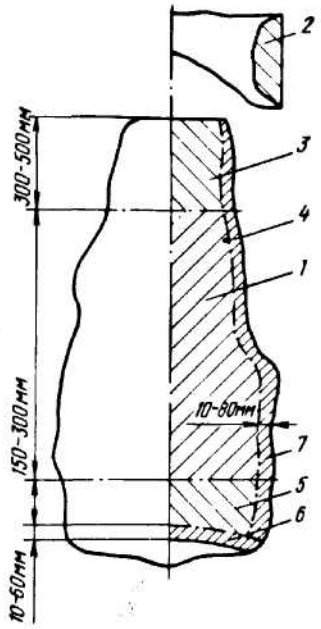

Рис. 9.8. Схема расположения в блоке губчатого титана слоев различного качества:
1 – качественный металл-крица; *2* – гарниссаж; *3* – «шляпа»; *4, 5* – боковой и нижний соответственно переходные слои; *6* – нижняя пленка; *7* – пленки боковой поверхности

преимущественно в виде железистых пленок. Верхний торец блока губки может иметь незначительный слой дисперсного чистого или окисленного титана. Дисперсные включения губки склонны к возгоранию при механической обработке на воздухе.

Как показано выше, перед отправкой потребителю из кускового губчатого титана должны быть полностью изъяты куски обогащенные примесями или имеющие ясно различимые включения примесей: горелые, с окисленной поверхностью, хлоридные, «шламистые», железистые.

Плотность губчатого титана по блоку колеблется в широких пределах: 1–3,5 г/см^3. Она уменьшается снизу вверх и от центра к периферии. Блоки одинакового габарита могут иметь различную среднюю плотность в зависимости от режима процесса восстановления. Блоки губки, получаемые в крупных реакторах, как правило, обладают повышенной плотностью.

Титановая губка – типичное поликапилларное тело, в любой ее части имеются макро- и микропоры и капилляры.

Поверхность блоков содержит множество выступов в виде хрупких сростков губки и дисперсных включений, которые могут осыпаться от трения и других механических воздействий.

Гарниссажная губка, полученная в одном и том же реакторе, но в различных циклах, может заметно различаться по объему, форме, прочности сцепления со стенками реактора. Для ее структуры характерны пространственно ориентированные сростки кристаллов (см. рис. 7.3, *б*).

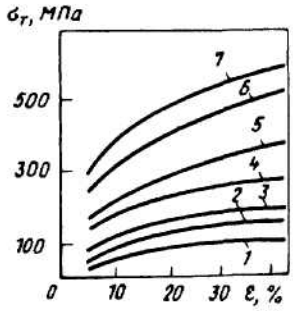

Рис. 9.9. Зависимость предела текучести при сжатии $\sigma_т$ от степени деформации ε и плотности губчатого титана, г/см^3:
1 – 2.7; *2* – 3,0; *3* – 3,3; *4* – 3,7; *5* – 3,9; *6* – 4,3; *7* – 4,5 (компактный титан)

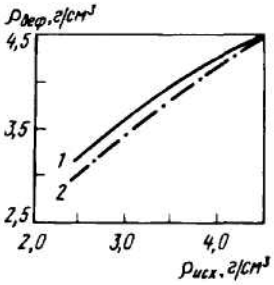

Рис. 9.10. Зависимость плотности губчатого титана после деформации $\rho_{деф}$ от исходной $\rho_{исх}$ при степени деформации 50 (*1*) и 30% (*2*)

Верхняя часть блока и гарниссаж имеют повышенную концентрацию кислорода, азота, хлора. Боковой слой блока и гарниссажная часть содержат больше железа и никеля, концентрация которых убывает к центру блока. Нижняя зона блока (слой выше «нижней пленки») содержит больше железа, азота и кислорода, чем средняя зона. Отчетливые слои губки с повышенной концентрацией примесей позволяют при разделке блока и сортировке губки выделить металл высокого качества.

Механические и технологические свойства губчатого титана изучены недостаточно. Некоторые представление о механической прочности губчатого титана можно получить из приведенных ниже данных.

Сопротивление сжатию (рис. 9.9) возрастает с повышением плотности губки и степени деформации. С увеличением размеров кусков прочностные показатели губки имеют тенденцию к снижению, что обусловливается увеличением числа трещин и пустот при увеличении размеров куска. В процессе осадки губчатый титан интенсивно уплотняется (рис. 9.10).

Прочность на изгиб, усилия и напряжения среза также в значительной степени зависят от плотности губки. Глубина внедрения инструмента при срезе до разрушения зависит от пластичности (вязкости).

Напряжения среза примерно в два раза меньше напряжений текучести при осадке губки с одинаковой исходной плотностью и твердостью.

Повышение плотности с 3 до 4 г/см^3 вызывает увеличение модуля сдвига с 40 до 120 МПа. Ударная вязкость губчатого титана примерно на порядок ниже ударной вязкости технически чистого титана, при

Таблица 9.6

Механические и физические свойства металлов

Марка металла	Временное сопротивление, МПа	Предел текучести, МПа	Ударная вязкость, Дж/м^2	Модуль упругости, МПа
ВТ1-1	450–600	380	70	105000
Сталь 45	680	400	60	200000
12Х18Н10Т	550	200	125	188000

* Данные для губчатого титана пористостью 50%.

плотности 3–3,5 г/см^3 она составляет 5–8 Дж/см^2. При ударе наблюдается местное разрушение не только в местах надреза, но и по сечениям, в которых имеется небольшое число дефектов, расположенных параллельно прилагаемой нагрузке.

Относительно пригодности к механической обработке губчатый титан занимает промежуточное положение между компактным и порошкообразным, особенно, если учесть, что по структуре губчатый титан близок к спеченным титановым порошкам.

Обрабатываемость компактного титана резанием вполне удовлетворительна, он легко поддается точению, строганию и фрезерованию. Обработка губчатого титана резанием затруднительна, так как он образует большое число выкрашивающихся частиц, которые затираются резцом, «схватываются» с ним, нагреваются и сильно окисляются. Эти явления усугубляются низкой теплопроводностью титана, которая значительно ниже теплопроводности железа.

Сравнительно легко губчатый титан разрушается клиньями при опоре куска на плоскости; в куске от внедрения клина создаются растягивающие напряжения.

По прочности литой технически чистый титан близок к углеродистым и коррозионностойким сталям (табл. 9.6), однако вследствие низкого модуля упругости при механической обработке обладает повышенной склонностью к упругому деформированию. Все это не позволяет применять на воздухе высокоскоростные методы механической обработки губчатого титана и инструмент с острой режущей кромкой.

9.5. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ И СОРТИРОВКИ ГУБЧАТОГО ТИТАНА

При переработке губчатого титана прежде всего отделяют более качественный металл от менее качественного. При разделке блока губки от кричной (центральной части блока) отделяют низ и верх блока. Из криц комплектуют партии металла наиболее высокого качества; партии металла, отобранного из остальных частей блока, являются менее качественными. Благодаря такому методу предваритель-

ной сортировки удается получить часть металла высших сортов, в которых концентрация примесей меньше, чем в среднем по блоку. Зато другая часть металла неизбежно получается менее высокого качества.

Кроме разделения блока губки на соответствующие части, проводят рассев губки по фракциям крупности, что ухудшает ее качество после дробления. В самые мелкие фракции губки (<2 мм) попадает наиболее хрупкий металл, имеющий самое низкое качество. Чем крупнее куски дробленной губки, тем они более высокого качества.

Технологическая схема переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию включает следующие основные операции:

1. Подрезку гарниссажной части губки в реакторах.
2. Выемку губки из реторты.
3. Очистку блока губки от поверхностных пленок и загрязнений.
4. Разрушение блоков губки на куски с доведением их крупности до требуемого размера товарной продукции.
5. Рассев с выделением товарных фракций.
6. Сортировку товарных фракций с извлечением некондиционных кусков, обогащенных примесями.
7. Усреднение товарного губчатого титана.
8. Пробоотбор.
9. Комплектацию товарной партии губчатого титана: распределение губки одной крупности и одного химического состава по упаковочным местам и затаривание.

Перед извлечением блока губки из реактора освобождают его проходное сечение от гарниссажной губки. Для этой цели используют отбойные молотки или специализированные механизмы.

Блоки губки извлекают из реторт при помощи выталкивающих прессов, вибровстряхивающих машин или механических захватов.

При разделке блоков губчатого титана необходимо учитывать его особые свойства (см. выше): быструю окисляемость при нагреве на воздухе; низкую теплопроводность; неравнопрочность при нагреве на воздухе; низкую теплопроводность; неравнопрочность и уплотняемость при механической обработке, «схватывание» с инструментом. Принимая во внимание эти свойства, можно сделать вывод, что для измельчения губчатого титана на воздухе более всего пригодны схемы многостадийного дробления.

Чтобы разрушить целый блок губки или крупный кусок, требуется сосредоточить большое усилие на малой режущей кромке. Агрегат должен одинаково эффективно дробить куски различного размера, его производительность должна быть соизмерима с производительностью других агрегатов, осуществляющих последующие стадии дробления. Этим условиям удовлетворяют пресс-ножницы, обрезные и ковочные гидравлические прессы. Скорости резания на этих прессах составляют 30–150 мм/с, они допустимы для обработки губчатого титана на воздухе без заметного ухудшения качества. Эти прессы целесообразно использовать для получения кусков крупностью >300 мм.

Большого внимания заслуживает метод отслаивания, применяемый для обработки цилиндрических поверхностей крупных тел. Обработка осуществляется самовращающимися роликами, которые снимают слой металла с наружной поверхности блока. Отслаивание может быть применено для очистки блока губчатого титана от поверхностных загрязнений или для его измельчения в одну стадию. В основе метода отслаивания лежит процесс, промежуточный между обработкой давлением и резанием. Отсутствие острых режущих кромок в роликовом инструменте позволяет применить форсированные режимы обработки, существенно не повышая температуру в зоне контакта с инструментом. Важное преимущество метода – получение крупной дробленой стружки регулируемого размера.

Кусковой материал крупностью <300 мм измельчают в дробилках различных конструкций. Наиболее производительно измельчение в дробилках ударного действия. В щековых и конусных дробилках может быть достигнута бо́льшая степень измельчения. Если в таких дробилках не применять инертной атмосферы (это сложно), то вследствие высокой скорости дробящих органов губка нагревается и окисляется, образуя «окатыши».

Валковые дискозубчатые дробилки являются тихоходными агрегатами, их обычно применяют в многостадийных схемах. Дробимый материал в них разогревается несущественно, так как инструмент периодически выводится из зоны обработки на сравнительно большой промежуток времени.

Дробленую губку рассеивают на барабанах или вибрационных грохотах для сортировки по фракциям. Внешний вид товарной титановой губки показан на рис. 9.11.

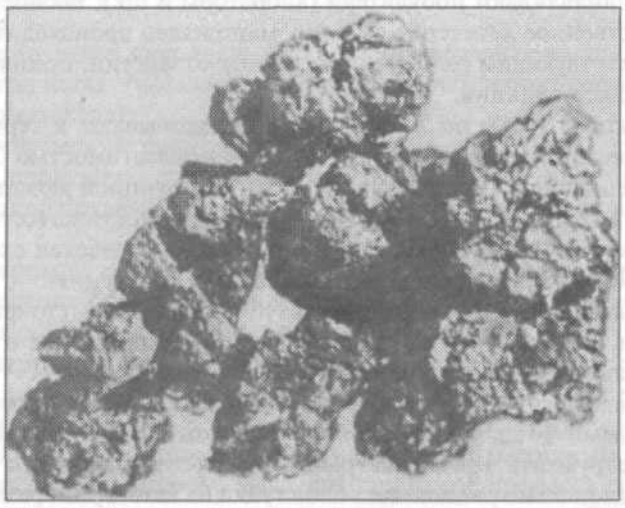

Рис. 9.11. Внешний вид дробленного губчатого титана после грохочения

Приготовление однородных по химическому составу товарных партий губчатого титана – важная технологическая операция. Трудность усреднения состоит в том, что фракционный состав товарной партии имеет широкий диапазон крупности кусков, существенно различающихся химическим составом и механическими свойствами. Для усреднения состава используют различные смесители и гомогенизаторы, не имеющие движущихся перемешивающих органов, способных вызвать искрение и возгорание губчатого титана. Применяют барабанные смесители периодического действия; гравитационные смесители непрерывного действия – бункерные, лотковые; конусные распределители.

Требования к устройствам для транспортировки и дозирования кускового материала связаны со свойствами губчатого титана и относятся в основном к материалу, из которого должны изготовляться детали, соприкасающиеся с губчатым титаном: материалы не должны вызывать искрения и возгорания его при трении и должны быть способны длительное время работать в присутствии мелких частиц губки на трущихся поверхностях.

Для блоков губчатого титана и крупных кусков целесообразно использовать манипуляторы, толкатели и адресователи. Наиболее подходящий агрегат для обращения с крупным материалом – манипулятор типа «механическая рука». Для средних и мелких кусков губчатого титана (крупностью <100 мм) можно использовать ленточные транспортеры и элеваторы. С целью сокращения протяженности транспорта применяют вибротранспортеры.

От правильного выбора и расчета размеров бункеров, затворов и питателей зависит непрерывность и равномерность подачи губчатого титана в технологическом потоке. Для предотвращения сводообразования устанавливают побудители (вибраторы и пр.). Беспрепятственное естественное истечение сыпучих материалов происходит благодаря соответствующим размерам выпускных отверстий, принятым в результате эксплуатации.

Титановую губку после усреднения упаковывают в герметичную или пылевлагонепроницаемую тару: бочки вместимостью 250 л или контейнеры вместимостью 500 л. Тара с продукцией может быть заполнена инертным газом для улучшения сохранности качества титана.

На рис. 9.12 приведена аппаратурно-технологическая схема переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию.

Учитывая особенности строения губчатого титана, его физико-химические и механические свойства, при его переработке в товарную продукцию необходимо выполнять следующие условия:

1. Предотвращать контакт блоков губки и ее кусков с возможными источниками загрязнения: окалиной, маслом с оборудования, обломками инструмента, грязью на транспортных средствах и пр.

2. Рационально разделывать блок губки на категории, различающиеся по качеству;

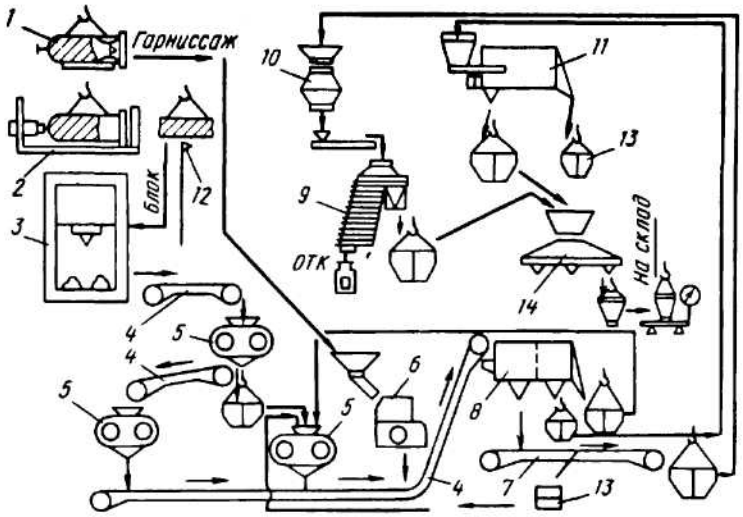

Рис. 9.12. Схема переработки губчатого титана в товарную продукцию:
1 – реактор с губкой; *2* – пресс для выталкивания блока губки из реторты; *3* – пресс крупного дробления; *4* – транспортировочный конвейер; *5* – дискозубчатая дробилка; *6* – щековая дробилка; *7* – сортировочный конвейер; *8* – грохот; *9* – пробоотборник; *10* – усреднитель; *11* – воздушный классификатор; *12* – инструмент для очистки блока губки от пленок и загрязнений; *13* – контейнер; *14* – распределитель по упаковочным местам

3. Исключать смешивание различных категорий дробленой губки, различающиеся химическим составом и однородностью.

4. Предотвращать россыпь губки; защищать движущиеся и трущиеся части механизмов от попадания мелких кусочков губки и титановой пыли.

5. Ограничивать крупность кусков, направляемых на каждую стадию измельчения (организация работы дробильных установок в «замкнутом цикле»).

Технологический процесс переработки блоков губчатого титана в товарную продукцию строят по принципу поточного производства с механизацией трудоемких подготовительных и заключительных операций.

На завершающем этапе производства товарной продукции необходимой операцией является сортировка, вызванная тем, что, несмотря на визуальный контроль на всех предшествующих операциях, в дробленом материале могут присутствовать в небольшом количестве куски губчатого титана с дефектами. Обычно сортировку осуществляют вручную на движущейся транспортерной ленте или на сортировочных столах. Метод визуального контроля является субъективным и недостаточно надежным, поэтому совершенствование процесса сортировки, создание автоматизированного метода на основе объективных

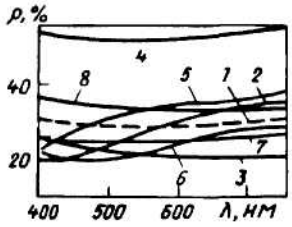

Рис. 9.13. Зависимость степени диффузионного отражения ρ технически чистого губчатого титана и его дефектных разновидностей от длины волны λ:

1 – технически чистый титан; *2* – окисленный желтый; *3* – окисленный синий; *4* – обогащенный железом; *5* – горелый белый; *6* – горелый бурый; *7* – шламистый; *8* – хлорный

признаков разделения качественных и некондиционных кусков – важное направление дальнейшего повышения качества продукции.

Автоматизированная сортировка кусковых материалов заключается в экспрессном определении каких-либо физических свойств сортируемого материала, тесно связанных с показателями его качества. К эффективным и широко применяемым методам относятся радиометрические, электромагнитные, ультразвуковые. Известны более 40 типов отечественных и зарубежных сепараторов, которые применяют для сортировки руд, минералов, угля, сельскохозяйственных продуктов.

Для губчатого титана, который приобретает существенную и разнообразную цветовую окраску при повышенной концентрации регламентированных примесей, основным разделяющим признаком служит оптические свойства в видимой и прилегающих областях спектра: коэффициент отражения, яркость. Спектры отражения технически чистого титана отличаются от спектров отражения дефектных кусков (рис. 9.13). Коэффициенты отражения большинства разновидностей дефектов на кусках губчатого титана имеют максимальное различие при длинах волн λ около 400 и 750 нм.

Существует также определенная зависимость между электрическими свойствами титана (коэффициент т.э.д.с.) и его структурой, фазовым составом, твердостью. Эффективно использовать этот разделяющий признак можно для мелких фракций губчатого титана – с размерами кусков от 12 до 5 мм. Для еще более мелких кусков можно применять магнитную сепарацию, широко используемую и для других слабомагнитных материалов.

Малая концентрация дефектных кусков в исходном материале, высокие требования к качеству конечного продукта, полидисперсность и разнообразие геометрических форм кусков определяют некоторые особенности конструктивного исполнения сепараторов. В частности, исходный материал необходимо рассеивать на узкие классы крупности, давать определение разделяющему признаку в каждом куске (а не в слое) и пр.

Методы фотометрической сортировки имеют преимущества перед другими в том, что в основе их лежит бесконтактное измерение физического свойства. Фотометрические сепараторы от приборов-автоматов отличаются относительно простым техническим исполнением и

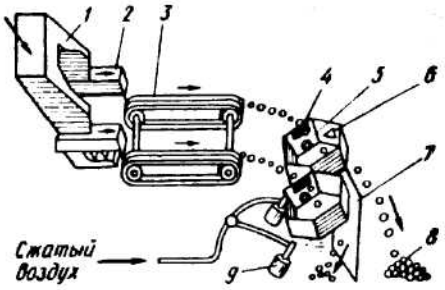

Рис. 9.14. Схема фотометрического сепаратора:
1 – бункер; *2* – вибролоток; *3* – конвейерная желобчатая лента; *4* – фон; *5* – фотоэлемент; *6* – осветитель; *7* – разделительная стенка; *8* – качественный губчатый титан; *9* – пневмоклапан

достаточно большой производительностью, легко стыкуются с управляющей ЭВМ.

Фотометрическая сортировка включает ряд операций: подачу куска в зону «осмотра», освещение всей его поверхности, измерение оптических свойств в отраженном свете, преобразование измеряемой величины в электрический сигнал, сравнение полученного сигнала с граничной величиной разделения материала, выдачу сигнала на соответствие или несоответствие оптического свойства регламентированному для товарной продукции, удаление некондиционного куска.

Схема фотометрического сепаратора показана на рис. 9.14. Кусковой материал, разделенный на узкие классы крупности, подается с конвейерной желобчатой ленты по одному куску внутрь фотокамеры. Кусок пролетает фотокамеру в течение нескольких микросекунд. За этот промежуток времени и выполняются измерения коэффициента отражения. На дальнейшем участке полета куска до приемного бункера в управляющей ЭВМ принимается решение о соответствии его качества установленным требованиям. Некондиционному куску изменяет траекторию полета быстродействующий пневмоклапан, сигнал которому поступает из ЭВМ, и такой кусок попадает в другой бункер – для некондиционного материала.

Автоматическая сортировка губчатого титана фракции (<12)–(>2) мм осложняется тем, что мелкие куски трудно разделить по одному признаку, необходимо измерять ряд свойств.

Комплексная автоматическая сортировка должна включать не только процесс отделения дефектных кусков из технически чистого титана, но и извлечение последнего из отходов.

Глава 10

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНОГО МЕТАЛЛА И ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

10.1. ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ ТИТАНА

Компактный титан получают вакуумной плавкой или порошковой металлургией. При производстве изделий из титана и его сплавов по обычной технологии выход годного не превышает 20–25%; 75–80% металла теряется с отходами на переделах шихта – слиток – полуфабрикат – изделие. Методы порошковой металлургии позволяют повысить коэффициент использования металла в 4–5 раз и в 1,5–2 раза снизить трудозатраты при механической обработке изделий. Порошковая металлургия дает возможность организовать производство новых типов изделий, изготовление которых традиционными методами невозможно (пористых фильтрующих элементов, газопоглотителей, металлополиммерных покрытий и др.).

Основные методы производства порошков титана

Известно несколько способов получения порошков: измельчение губчатого и компактного титана (механическое и с помощью гидрирования-дегидрирования), распыление жидкого металла, электролиз расплавов и металлотермическое восстановление диоксида и тетрахлорида титана. Наиболее широко применяются металлотермическое восстановление соединений титана, электролиз расплавов с растворимым анодом из отходов титана, механическое измельчение металлического титана. Эти способы позволяют получать титановые порошки, применяемые в ряде областей промышленности.

Металлотермическое восстановление соединений титана осуществляется кальцием (гидридом кальция) по реакции:

$$TiO_2 + 2CaH_2 = Ti + 2CaO + 2H_2.$$

Полученный в результате восстановления спек (смесь порошка титана, оксида кальция и непрореагировавшего гидрида кальция) обрабатывают водой. Затем ~90% образовавшегося оксида кальция отделяют от частиц титана гидроциклированием. Гидридно-кальциевые

порошки характеризуются высоким содержанием примесей: N 0,05–0,08; C 0,03–0,05; (Fe + Ni) 0,2–0,4; Ca 0,05–0,08. Спеченные заготовки из такого титана имеют низкие механические свойства и непригодны для изготовления конструкционных изделий. Полученные порошки содержат мало хлора (0,001–0,004%) и применяются в основном в радиоэлектронике для производства газопоглотителей и других целей. Этим способом можно также получать порошки сплавов на основе титана гидридно-кальциевым восстановлением смеси оксидов титана и легирующих компонентов:

$$(TiO_2 + MeO) + CaH_2 \rightarrow TiMe + CaO + H_2,$$

где *Me* – легирующий элемент (алюминий, цирконий, хром и др.).

Процесс гидрирования и дегидрирования титана основан на использовании высокой хрупкости наводороженного титана и простоте превращения в системе металл – гидрид: $Ti + H_2 \leftrightarrow TiH_2$.

При растворении водорода в титане увеличивается его объем, плотность линейно уменьшается до 3,76 г/см^3 (для состава, близкого к TiH_2). Это приводит к возникновению микротрещин в титане, слияние которых в макротрещины вызывает разрушение металла. Гидрированный материал дробится до любой крупности. При нагреве гидрированных титановых материалов при температурах >700 °С начинается процесс разложения гидрида титана с выделением водорода. Для снижения температуры процесса дегидрирования применяется вакуумирование. Для уменьшения спекания частиц при дегидрировании ограничивают толщину слоя материала до 50–100 мм. Получаемый спек легко измельчается и порошок титана имеет тот же гранулометрический состав, что и исходный металл.

Для получения высоконасыщенного гидрида из губчатого и электролитического титана применяют следующий температурный режим: нагрев до 350–450 °С в вакууме с последующей подачей водорода; саморазогрев материала за счет тепла гидрирования до 550–600 °С; ступенчатое (остановка на 0,5–2 ч через 50–100 °С) охлаждение в атмосфере водорода до 250–350 °С; охлаждение аппарата с гидридом до комнатной температуры (газовая среда в реторте – аргон или водород).

Основные фирмы-продуценты титанового порошка в Японии *Osaka Tutanium Company Ltd.* и *Toho Titanium Company Ltd.* применяют метод гидрирования для получения дисперсного порошка титана (фракций крупностью от <0,10 до >0,04 мм) с насыпной плотностью 1,5 г/см^3 (содержание газовых примесей не определяется).

Содержание газовых примесей в дегидрированном порошке повышается на 15–30% по сравнению с исходным титаном, поэтому метод гидрирования целесообразно использовать при получении дешевых порошков, применяемых в неответственных изделиях.

Механохимическое измельчение губчатого титана низших сортов. Существует несколько способов получения порошкообразного титана путем механической обработки компактных заготовок: строгание,

фрезерование или резание на станках. При определенных условиях получается стружка сечением от 0,1 до нескольких миллиметров. Стружку затем измельчают в шаровых мельницах в защитной атмосфере. Для измельчения титана также применяется электроимпульсный метод, при котором разрушение частиц металла достигается электрическим разрядом в жидкой среде.

В промышленном масштабе метод, основанный на использовании простых и недорогостоящих процессов измельчения, магнитной сепарации и рафинирования, применяется для переработки отсевов губчатого титана ТГ-Тв (фракций крупностью <1 или <2 мм), а также титана низших сортов.

Порошки титана, полученные механохимической обработкой губчатого титана ТГ-Тв, применяются для изготовления компактных спеченных изделий (типа колец Рашига), пористых фильтрующих элементов и для производства тугоплавких соединений титана (нитрида, карбида и карбонитрида) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Свойства порошков титана

Химический состав порошков титана – наиболее важная характеристика, во многом определяющая возможность использования их для изготовления конкретного типа изделий и поведение при прессовании и спекании. К числу примесей, в наибольшей степени влияющих на качество порошков, относятся кислород, азот, водород, углерод и железо. При получении порошков из отходов сплавов титана следует принимать во внимание содержание легирующих элементов, вследствие низкой точности существующей методики анализа содержание основного материала определяется редко.

Форма частиц порошков титана обусловливается методом их получения: порошки, полученные распылением, имеют сферическую или каплеобразную форму; полученные металлотермическим восстановлением, – грубую, пористую структуру; полученных гидрированием – осколочную форму и электролизом – дендритную (древовидную).

Химический состав и свойства порошков также зависят от способа их получения (табл. 10.1). Содержание углерода и кремния для большинства типов порошков не превышает 0,02–0,03% и практически не учитывается при оценке их качества.

По содержанию примесей наиболее чистыми являются порошки, полученные электролизом расплавов с растворимым анодом из отходов губчатого титана, затем – порошки полученные измельчением качественного металлического титана гидрированием или распылением. Низкое содержание примесей характерно и для порошков, полученных натриетермическим способом. Остальные типы порошков – гидридные, полученные из некондиционных отходов, металлотермические, полученные механическим измельчением, характеризуются по-

Таблица 10.1

Химический состав различных типов нелегированных порошков титана (содержание, %)

Порошок	Фракция, мм	Fe	Cl	N	O	C	Si	H
Гидридно-кальциевый	<0,04 (75%) <0,10–>0,04 (25%)	0,15–0,20	0,003–0,005	0,05–0,06	0,25–0,30	0,04–0,05	0,06–0,07	0,20–0,40
Отсевы магниетермического губчатого титана	<0,63–>0,18 <0,18	0,20–0,60 0,70–1,20	0,09–0,16 0,11–0,20	0,04–0,11 0,10–0,35	0,20–0,45 0,30–1,00	0,01–0,25 0,02–0,03	0,005–0,010	0,02–0,03
Полученный методом гидрирования-дегидрирования губчатого титана марки ТГ-100	<0,63–>0,18 <0,18	0,07–0,10 0,08–0,12	0,06–0,08 0,06–0,10	0,03–0,05 0,05–0,07	0,06–0,10 0,15–0,30	0,015–0,020 0,02–0,08	0,01–0,02 0,02–0,03	0,06–0,15 0,15–0,25
Электролитический	<0,63–>0,18 <0,18	0,02–0,08 0,02–0,18	0,03–0,08 0,05–0,15	0,01–0,03 0,02–0,03	0,03–0,09 0,05–0,30	0,01 0,02	0,01 0,02	0,02–0,04 0,03–0,06
Натриетермический	<0,63–>0,18 <0,18	0,01–0,02 0,03–0,08	0,10–0,13 0,10–0,15	0,008–0,015 0,016–0,020	0,10–0,04 0,10–0,30	0,01 0,02	0,006 0,10	0,02–0,03 0,003–0,06
Полученный механохимической переработкой губчатого титана	<0,63–>0,18 <0,18	0,05–0,40 0,05–0,60	0,10–0,15 0,10–0,15	0,02–0,08 0,03–0,09	0,1–0,4 0,1–0,5	0,06 0,10	0,01 0,01	0,03 0,04

Таблица 10.2

Характеристики некоторых титановых порошков

Порошок	Фракция, мм	Насыпная плотность, г/см^3	Масса утряски, г/см^3	Текучесть, г/с	Удельная поверхность, м^2/г
Электролитический	<0,63–>0,18	1,3–1,6	1,4–1,8	0,50–0,60	0,05–0,08
	<0,18	1,2–1,3	1,3–1,5	0,45–0,55	0,10–0,15
Отсевы губчатого	<0,63–>0,18	0,75–1,2	0,80–1,40	0,30–0,40	0,03–0,06
титана ТГ-Тв	<0,18	0,70–1,1	0,80–1,30	0,20–0,40	0,06–0,11

вышенным общим содержанием примесей, особенно кислорода, азота и железа. По содержанию хлора наиболее чистые гидридно-кальциевые порошки. Методы получения порошков титана позволяют регулировать гранулометрический состав в широких пределах, исключением является гидридно-кальциевое восстановление диоксида титана. Для выбора размеров пресс-формы и режимов дозирования, определения производительности прессового оборудования и т. п. большое значение имеют объемные характеристики (насыпная плотность, масса утряски), а также текучесть порошков. В табл. 10.2 приведены характеристики некоторых типов титановых порошков, нашедших широкое применение при изготовлении спеченных изделий.

Производство изделий из порошков титана

Холодное прессование, последующее спекание пресс-изделий. Гранулометрический состав порошков заметно влияет на их уплотняемость. Плотность брикетов при прочих равных условиях растет с повышением дисперсности порошков и с увеличением равномерности распределения частиц по крупности внутри исследуемой фракции. При повышении микротвердости порошка или уменьшении площади контактной поверхности необходимо увеличение давления прессования. Уплотняемость зависит как от гранулометрического состава порошка титана, так и от подшихтовки к нему порошков легирующих металлов и сплавов и ухудшается, если прочность добавок выше прочности основного металла.

Для холодного прессования порошков титана применяют механические и гидравлические прессы. На механических прессах-автоматах предусматривается работа пресс-формы «до упора», однако при этом не обеспечивается достаточная воспроизводимость свойств прессовок. Данный способ применяется только при изготовлении изделий простой формы, но довольно широкого ассортимента: детали типа колец Рашига, пористые газопоглотители, фильтры ацетиленовых редукторов и др.

Спекание титановых заготовок – многоступенчатый процесс нагрева и выдержки спрессованных изделий при температуре плавления

исходных порошков. При этом плотность и свойства прессовок приближаются к плотности и свойствам компактных материалов. Порошки титана обладают хорошей формуемостью и спекаемостью. Вследствие высокой химической активности титана при высоких температурах и большой способности к газопоглощению прессованные изделия спекают в герметичной аппаратуре в вакууме или в защитной среде инертного газа (обычно аргона). Оптимальная температура и продолжительность процесса спекания зависят от типа изделий (пористые или компактные), химического и гранулометрического состава исходных порошков титана. В общем случае температура спекания пористых фильтрующих материалов не превышает 900–1000 °С; высокоплотные конструкционные изделия спекают при 1200–1300 °С.

Горячее прессование (прессование при температуре, близкой к температуре спекания) позволяет добиться значительного повышения конечной плотности изделий и снижения трудоемкости процесса их изготовления.

Разновидностью *динамического горячего прессования является горячая штамповка и выдавливание (экструзия)* прессованных заготовок из порошков титана. Технологический процесс горячей штамповки деталей из титановых порошков предусматривает получение порошковых заготовок, приближенных к форме готовой детали и точных по массе, и последующую их горячую штамповку в закрытом штампе. В результате детали сложной формы можно получить за один рабочий ход с минимальными потерями металла или сократить их полностью за счет исключения отхода металла в облой и уменьшении припусков под последующую механическую обработку. Горячая штамповка конструкционных деталей из титановых порошков позволяет успешно использовать их для замены аналогичных деталей из проката, снизить себестоимость изготовления, повысить производительность труда. Таким способом получают, например, детали шатуна и крышки шатуна автомобильного двигателя и др. Так, в США освоена промышленная технология более 30 видов изделий из сплава Ti-6Al-4V горячей штамповкой спеченных заготовок. Детали после штамповки не подвергаются обработке, общие затраты на получение изделия сокращаются на 35% по сравнению с обычной технологией; для заготовок сложной формы под штамповку применяется гидростатическое прессование.

Высокотемпературное прессование (экструзия) электролитических и гидридных порошков обеспечивает получение проволоки и прутков из титана.

Применяют также *изостатическое прессование,* в том числе и *взрывное.* Такими методами получают крупногабаритные заготовки диаметром 350 мм и длиной до 1000 мм.

Особое значение горячее прессование имеет для компактирования гранул сплавов титана, полученных распылением вращающегося электрода, так как распыленные порошки титана не прессуются в хо-

лодном состоянии. При этом гранулы сплавов помещают в капсулу из коррозионностойкой стали и нагревают в вакууме до 500 °С. Затем капсулы заваривают и компактируют в газостате при 1050 °С. Давление горячего прессования 400–500 МПа. Полученные заготовки компрессорных дисков диаметром 400 мм из сплава ВТ9 имеют мелкозернистую структуру и механические свойства, превышающие требуемый минимальный уровень для изделий, получаемых из слитков.

На практике спеченные изделия из порошков металлов разделяют на две группы – пористые изделия и компактные или конструкционные в зависимости от остаточной пористости. Однако пористые спеченные элементы, являясь обычно узлами аппаратов, выполняют также функции изделий конструкционного назначения (титановые фильтры, работающие при высоких давлениях фильтрации).

Компактные изделия (компактные конструкционные детали, втулки, крышки, гильзы) получают, как правило, из наиболее качественных по содержанию примесей порошков титана – электролитических (фракция <0,63–>0,18 мм). Заготовки прессуют на гидравлических прессах под давлением 600–700 МПа. Пористость заготовок после прессования в зависимости от формы изделия – 5–15%. Заготовки спекают в вакууму (0,133–0,0133 Па) в модернизированной печи ЭВТ-15 с выдержкой при 1100 °С в течение 4 ч. Благодаря достаточно совершенной микроструктуре электролитических порошков усадка при спекании не превышает 0,1–0,2% от первоначального размера. Спеченные заготовки обрабатывают по 7–8 классу чистоты по допускам 1-го класса точности режущим инструментом, оснащенным твердосплавными пластинами.

Применение процессов порошковой металлургии титана в сочетании с высокопроизводительными методами обработки металлов давлением позволило создать новые виды продукции: наплавочную проволоку, легированную карбидами и боридами различных металлов; конструкционные изделия, легированные стеклами, различными тугоплавкими металлами.

Пористые титановые изделия применяют в ректификационных и дистилляционных колоннах в химической промышленности и для фильтрации различных агрессивных жидкостей во многих отраслях промышленности. Наиболее перспективным по качественным показателям и по возможности организации промышленного производства пористых изделий является способ гидростатического прессования, позволяющий получать крупногабаритные пористые изделия, размеры которых ограничиваются только размерами камеры гидростатов.

При производстве изделий из титана методами порошковой металлургии на каждой тонне перерабатываемого порошка экономится от 2 до 5 т титанового проката, который успешно может быть использован в различных отраслях промышленности.

10.2. ПЛАВКА И ЛИТЬЕ ТИТАНА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Общие сведения

Высокая реакционная способность, склонность к активному химическому взаимодействию с кислородом, азотом, углеродом и другими элементами не позволяют плавить титан и его сплавы в обычных металлургических печах. Плавку титана необходимо производить в условиях, предохраняющих жидкий металл от насыщения газами и другими вредными примесями. Технически чистый титан имеет сравнительно низкую прочность, поэтому в промышленности используют главным образом сплавы титана.

Высокая температура плавления титана (~1670 °С) в сочетании с высокой химической активностью создает большие трудности при плавке и литье сплавов на основе титана. Чтобы титан не стал хрупким в результате загрязнения газами, плавку и литье проводят в высоком вакууме или в атмосфере инертного газа высокой чистоты, а также не допускают соприкосновения металла с огнеупорными материалами. В настоящее время разработано несколько методов получения титана, предотвращающих загрязнение металла газами или огнеупорными материалами: 1) вакуумная дуговая плавка; 2) плавка в печи с гарниссажем; 3) плавка в электрошлаковой печи; 4) плазменно-дуговая плавка; 5) индукционная плавка в графитовом тигле. Для всех видов плавок, за исключением индукционной, при плавлении титана применяют для формирования слитка медный водоохлаждаемый кристаллизатор, а при гарниссажной плавке – также графитовый тигель. Вакуумная дуговая плавка в настоящее время является основным методом получения титана.

В электрошлаковой плавке источником нагрева служит джоулево тепло, выделяющееся при прохождении тока через слой флюса (фторида кальция), который является элементом сопротивления. Процесс осуществляется по схеме расходуемого электрода. При этой плавке параметры плавления легко регулируются, поверхность слитков получается такой, что их можно использовать для дальнейших переделов без обточки. Кроме того, можно получать слитки плоского и квадратного сечения, что очень удобно для прокатки.

Способ плазменно-дуговой плавки позволяет переплавить сыпучую шихту с добавкой любого количества отходов. Источником тепла в этом процессе служит поток ионизированного газа-плазмы, подаваемого в зону плавки специальными устройствами – плазмотронами. При плазменной плавке, которая может осуществляться также и по схеме расходуемого электрода, повышается безопасность процесса, поверхность слитков лучше, чем при дуговой плавке.

Способ индукционной плавки предусматривает использование главным образом графитового тигля, при этом весь переплавляемый металл находится в расплавленном виде в отличие, например, от вакуумно-дуговой плавки, когда формирование слитка из жидкой ванны

металла в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе идет постепенно.

Плотный графит является одним из тех немногих веществ, которые выдерживают действие жидкого титана. В результате реакций между графитом и расплавленным титаном на поверхности графита образуется слой стойкого карбида титана, который предотвращает непосредственное соприкосновение расплавленного металла с графитом. Поскольку углерод переходит в титан только в результате диффузии через слой карбида, растворение углерода в расплавленном титане происходит медленно. При использовании в качестве тигля огнеупорных материалов титан сильно ими загрязняется.

Способ гарниссажной плавки позволяет наплавлять жидкий металл сразу на весь слиток, фасонную отливку или заготовку, например расходуемый электрод для второго переплава. Эта плавка характеризуется наличием на внутренней поверхности плавильного тигля слоя твердого титана или «гарниссажа», с которым соприкасается расплавленный металл. При плавке весь металл расплавляется электрической дугой в металлическом или графитном тигле с титановым «гарниссажем», откуда жидкий титан сливается в форму, а гарниссаж либо отделяют от металлического тигля и используют как расходуемый электрод при последующей плавке, либо оставляют (например, в графитовом тигле) для защиты от загрязнения углеродом очередных плавок титана. Способ гарниссажной плавки позволяет переплавлять любое количество отходов, получаемый металл имеет высокую однородность, тугоплавкие включения «вмерзают» в гарниссаж и не переходят в слиток.

Кроме перечисленных, испытаны и находятся в разработке новые методы плавки, которые рассмотрены ниже.

Плавка в вакуумно-дуговых печах

Наибольшее распространение получила технология производства слитков, включающая приготовление шихты, прессование расходуемого электрода, первую вакуумно-дуговую плавку в водоохлаждаемом кристаллизаторе, вторую вакуумно-дуговую плавку в кристаллизаторе большего диаметра, механическую обработку слитков, контроль химического состава, механических свойств и наличия внутренних дефектов.

Шихта (смесь титановой губки, легирующих компонентов и оборотных отходов в заданных количествах) после усреднения формируется в расходуемые электроды на специальных прессах горизонтального или вертикального типа. Наилучшие результаты дает непрерывный метод прессования на вертикальных прессах, который обеспечивает получение более однородного в поперечном сечении и достаточно длинного электрода. Возможно получение расходуемых электродов диаметром 350–650 мм.

Первый и второй переплавы осуществляются в одинаковых по конструкции печах, различающихся только размерами кристаллизатора и ис-

точниками тока. Применяемые в настоящее время в промышленности печи позволяют получать слитки первого переплава диаметром 560–850 мм, длиной 2000–2600 мм и массой 2500–5000 кг. Диаметр слитков второго переплава – 650–950 мм, масса – 2500–10000 кг. Для первого переплава используют источники с силой тока 25 кА, для второго – 37 кА. Тенденция развития плавильного производства заключается в увеличении массы слитков до 5–8 т. Существенный недостаток этой технологии – ограниченная возможность ввода титановых сплавов в шихту (~30%). Вовлечение отходов в большем объеме уменьшает прочность расходуемых электродов и создает опасность их разрушения при транспортировке и плавке. Некоторые печные агрегаты позволяют при плавке с расходуемым электродом периодически добавлять кусковые отходы из бункера.

Высокая активность титана по отношению к кислороду и азоту воздуха, а также практически ко всем огнеупорным материалам, обусловила создание специальной вакуумной плавки для получения слитков.

Наиболее приемлемой оказалась плавка дугой в металлической охлаждаемой форме – кристаллизаторе. В процессе плавления на поверхности кристаллизатора образуется слой твердого металла, который не взаимодействует с материалом формы. Довольно широкое распространение получила дуговая вакуумная плавка с нерасходуемым электродом. В качестве последнего использовали вольфрам или графит. Однако и этот способ плавки оказался непригоден вследствие загрязнения переплавляемого металла материалом электрода. Тогда начали применять расходуемый электрод из титановой губки.

Современная технологическая схема производства слитков титановых сплавов включает следующие основные операции: подготовку шихты, прессование расходуемых электродов, первый переплав, обработку слитков первого переплава, второй переплав, механическую обработку слитков, контроль их качества.

Шихта для плавки слитков состоит из губчатого титана, лигатур и легирующих элементов в чистом виде, отходов.

Свойства губчатого титана подробно рассмотрены в предыдущих главах.

Введение легирующих элементов в чистом виде или в виде лигатур определяется, в основном, возможностью их растворения в металле в процессе плавки. Лигатуры выбирают так, чтобы их температура плавления и плотность в наибольшей степени были близки к этим показателям титана.

В чистом виде применяют следующие легирующие компоненты титановых сплавов: алюминий, марганец, цирконий, железо, кремний, иногда хром. Ванадий, молибден вводят в виде лигатур с алюминием. Применяют также комплексные лигатуры, например, для выплавки сплава ВТ3-1, который содержит в соответствующей пропорции и другие легирующие элементы (Cr, Fe и др.). Эти лигатуры получают алюминотермическим способом. Олово вводят в виде лигатуры Al–Sn, которую изготовляют сплавлением чистых компонентов в индукционных печах.

Перед использованием в шихте легирующие компоненты измельчают, хрупкие металлы и лигатуры (Cr–Mn, Al–Mo, Al–V и др.) дробят на щековых или молотковых дробилках. Слитки (чушки) алюминия и лигатуры Al–Sn переводят стружку на строгальных станках.

В шихте используют следующие виды отходов: листовую обрезь, кусковые отходы от кованых или прессованных изделий, стружку. Предварительно отходы необходимо измельчить и удалить с их поверхности слой, содержащий повышенное количество газовых примесей. Для этого листовые отходы предварительно травят, измельчают на механических ножницах и эксцентриковых прессах до размеров 60×50 мм и затем обезжиривают. Кусковые отходы куют и рубят в нагретом состоянии на куски размером не более 60×60×80 мм, а затем очищают в галтовочных барабанах для удаления слоя оксидов.

При плавке используют стружку без видимых цветов побежалости. Стружку дробят до размеров ⩽70 мм и подвергают магнитной сепарации для удаления осколков твердосплавных резцов, которые попадают в стружку при токарной обработке титановых сплавов и, не расплавившись, могут образовать в слитке инородные включения.

При шихтовке сплавов рассчитывают навески легирующих компонентов и необходимую твердость губчатого титана, обеспечивающую требуемую прочность сплава. Расчет навесок легирующих компонентов, в соответствии с их содержанием в сплавах, производят с учетом их поступления из отходов и угара при плавке.

Для получения расходуемых электродов применяют порционное прессование в проходную коническую матрицу круглого сечения. Прессование ведут на мощных горизонтальных или вертикальных гидравлических прессах. Применение вертикальных прессов предпочтительнее, так как в этом случае распределение компонентов шихты по горизонтальному и вертикальному сечению электродов более равномерное. Шихту засыпают из бункера по шихтопроводу в лоток-приемник шихты. Пресс-штемпель (пуансон) посредством пресс-шайбы (надставки) толкает шихту в конусную матрицу, которая установлена в направляющей втулке. Порция шихты спрессовывается, пресс-штемпель отводят в исходное положение, и загружают очередную порцию шихты. Для уменьшения усилий прессования матрица подогревается до 250–300 °С. Для того, чтобы порции шихты в электроде соединялись между собой, предусмотрена фигурная поверхность торца пресс-шайбы.

Одно из основных условий получения прочного электрода – достижение достаточного удельного давления прессования – 29,4–34,3 кН/см^2, а в конце цикла прессования – не менее 13,7 кН/см^2.

Состав каждой порции прессования по соотношению компонентов должен соответствовать расчетному составу шихты. Размер порции определяется диаметром прессуемого электрода. Расчетами и на практике установлено, что масса порции не должна быть больше 1/2 массы ванны жидкого металла при плавке слитка первого переплава.

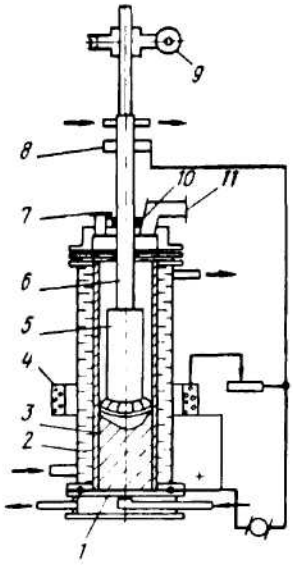

Рис. 10.1. Схема вакуумной дуговой печи для плавки титана:
1 – поддон; *2* – изложница; *3* – слиток; *4* – соленоид; *5* – расходуемый электрод; *6* – электрододержатель; *7* – смотровое стекло; *8* – токоподводящий контакт; *9* – подающий механизм; *10* – подвижное уплотнение; *11* – патрубок к насосу

Дозирование и подача порции на прессование осуществляется обычно автоматическими устройствами.

Выплавку слитков первого и второго переплавов производят в однотипных печах. Схема вакуумной дуговой печи приведена на рис. 10.1. Основные узлы печи: изложница, поддон, электрододержатель, рабочая камера, вакуумная система.

Изложница – самая важная часть печи. В ней происходит горение дуги, плавление электрода, кристаллизация слитка. Изложница состоит из медного кристаллизатора, обычно цилиндрической формы, и корпуса, изготовляемого из коррозионностойкой стали. При работе печи в кольцевой зазор между кристаллизатором и корпусом подается вода под давлением для охлаждения кристаллизатора. Высокая теплопроводность и пластичность меди обеспечивает длительную работу кристаллизатора в условиях термических напряжений, возникающих при воздействии жидкого металла и излучения дуги. На корпус изложницы наматывают соленоид, который создает внутри кристаллизатора продольное магнитное поле. При взаимодействии электрической дуги с магнитным полем оно стабилизирует горение дуги и вращает ванну жидкого металла, улучшая условия перемешивания жидкой ванны.

Другой важный узел – поддон. Он закрывает кристаллизатор снизу и в начальный период плавки испытывает большие тепловые нагрузки. Поддон изготавливают из меди и также охлаждают водой, подаваемой под давлением.

Электрододержатель предназначен для вертикального перемещения расходуемого электрода в печи и подачи напряжения на дугу. Его обычно изготавливают из стали. Он представляет собой две коаксиально расположенные трубы, во внутреннюю подается вода для охла-

ждения. Электрододержатель вводят в рабочее пространство через кольцевое уплотнение. Снизу к наружной трубе приварен хвостовик с резьбой. На хвостовик навинчивают титановый огарок, который служит для крепления (приварки) расходуемого электрода.

Рабочая камера предназначена для размещения части расходуемого электрода, который обычно длиннее кристаллизатора, и для соединения кристаллизатора с вакуумной системой. В верхней части камеры расположены смотровые окна, через которые при помощи перископов ведут визуальное наблюдение за ходом плавки. Камеру изготавливают из коррозионностойкой стали, она испытывает относительно небольшие тепловые нагрузки.

Вакуумная система состоит из вакуумных насосов, вакуумпроводов, запорной арматуры и приборов контроля. Система должна обеспечивать быструю откачку воздуха из печи перед плавкой до давления 13,3 Па и поддержание во время плавки давления $\leqslant$26,6 Па. Для откачки используют один или несколько механических форвакуумных насосов типа ВН-6Г и механических бустерных насосов типа 2ДВН-1500 или 2ДВН-3000.

Плавление металла происходит под действием тепла, выделяемого электрической дугой, которая горит между расходуемым электродом и поверхностью ванны жидкого металла. Для плавки титана используют постоянный ток: отрицательным полюсом является расходуемый электрод, положительным – наплавляемый слиток. В качестве источников питания используют машинные генераторы или вентильные кремниевые выпрямители. В современных промышленных печах используют силу тока до 37,5 кА при напряжении 30–80 В.

Плавление слитков происходит следующим образом. Расходуемый электрод помещают в печь и сваривают с огарком. Затем, подняв электрод, зажигают дугу между нижним торцом электрода и поддоном. При выплавке крупных слитков второго переплава на поддон обычно кладут темплет из того же сплава для защиты поддона от прямого воздействия дуги. Конец электрода разогревается дугой до температуры, превышающей температуру плавления, на торце образуются капли жидкого металла. Когда масса капли превысит силы поверхностного натяжения, капля отрывается и падает на поддон. Постепенно электрод подают вниз, а слиток нарастает вверх, при этом в верхней части слитка образуется ванна жидкого металла. Таким образом, одновременно идут плавление и кристаллизация слитка.

На рис. 10.2 схематично изображены основные физико-химические процессы, протекающие при плавке титановой губки. В начале плавки из прессованного электрода в результате его разогрева джоулевым теплом удаляются вода и адсорбированные газы (азот, кислород). В зоне более высоких температур ближе к нижнему концу электрода выделяются пары магния и хлорида магния, которые большей частью конденсируются над расплавом на стенке кристаллизатора и на электроде. Часть этих паров увлекается отходящими газами в камеру печи и в вакуумную систему.

Аналогично ведут себя легколетучие легирующие компоненты, с тем лишь различием, что их испарение идет в основном с поверхности жидкого металла на электроде и в ванне. На холодной стенке кристаллизатора пары металлов и солей конденсируются в соответствии со значением давления насыщенного пара: вначале алюминий, затем хром, марганец, магний и хлорид магния.

Поднимающийся в кристаллизаторе металл покрывает осажденный на стенке конденсат, часть его растворяется в поверхностных слоях слитка, обогащая их. Особенно заметно это явление у наиболее летучего лигирующего компонента – марганца: его содержание может повышаться в поверхностном слое слитков первого переплава до 12–17%.

Часть конденсата, нерастворимая в титане, остается в виде включений и поверхностных пленок на слитке; часть перегревается, прорывается через расплавленный металл, разбрызгивая его. Брызги металла осаждаются на кристаллизаторе и образуют так называемую корону. Все это приводит к загрязнению поверхности слитка и образованию на нем корки (шероховатой поверхности) с порами и раковинами.

В процессе плавки важно поведение водорода и натекающих активных газов (кислорода и азота). Растворимость водорода в титане с повышением температуры уменьшается, поэтому наиболее активно он выделяется из расплавленного слоя на торце электрода. Основная часть его удаляется через вакуумную систему. Часть водорода диффундирует в более холодные части расходуемого электрода и слитка, где растворимость его больше.

Натекающие активные газы (азот, кислород) попадают в рабочее пространство печи через неплотности конструкции, главным образом из верхней части. Они необратимо соединяются с жидким титаном, снижая качество слитков. Однако их диффузия в зону плавления препятствует встречный поток водорода, поэтому, правильно подобрав значе-

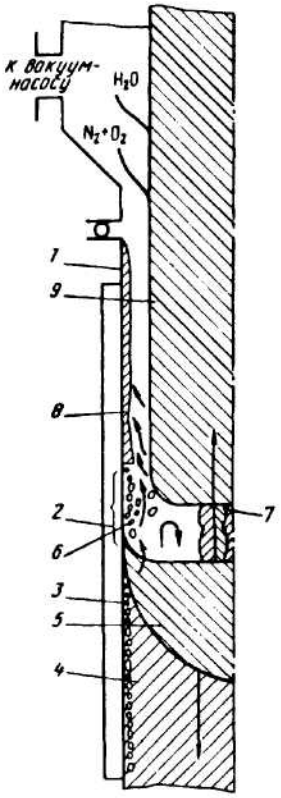

Рис. 10.2. Схема процессов, происходящих при вакуумно-дуговой плавке губчатого титана; (стрелки обозначают диффузию водорода):
1 – изложница; *2* – разбрызганный металл; *3* – первичный конденсат хлоридов; *4* – корка слитка; *5* – ванна жидкого металла; *6* – вторичный конденсат; *7* – электрическая дуга; *8* – конденсат магния; *9* – расходуемый электрод

ния допустимых вакуума и натекания, можно создать такие условия, которые обеспечат практически полное отсутствие загрязнения кислородом и азотом при плавке.

Описанные выше физико-химические процессы происходят и при втором переплаве, но они проявляются в меньшей степени, поскольку основное количество примесей удаляется при первом переплаве, поэтому в технологии производства первый переплав является рафинирующим.

Слитки первого переплава, выгруженные из печи горячими (400–450 °С), чистят в проточной воде металлическими щетками для удаления возгонов солей с их поверхностей. Затем на токарном станке отразают корону.

Слитки первого переплава сваривают один с другим внепечной аргоно-дуговой сваркой и используют в качестве расходуемого электрода для второго переплава. В последнее время большое распространение получила технология плавки «слиток в слиток», заключающаяся в использовании для второго переплава одного длинного слитка первого переплава. Эта технология исключает вредное влияние сварного шва, который приводит к образованию неоднородности в выплавляемых слитках.

Основная задача второго переплава – получение однородного слитка с качественной поверхностью. Достигается это применением больших плотностей тока: поддержанием при плавке небольшого давления инертного газа (10–25 кПа), что особенно важно для получения однородных слитков из сплавов, содержащих марганец; выведением усадочной раковины путем снижения силы тока в конце плавки.

Применение вакуума и высоких температур требует соблюдения строгих мер предосторожности при ведении процесса. При прожоге водоохлаждаемых узлов печи и попадании воды в рабочее пространство жидкий титан реагирует с ней, поглощая кислород и выделяя водород. Если при этом через неплотности конструкции, которые могут образоваться вследствие резкого повышения давления, в печь попадает воздух, образуется гремучая смесь и может произойти взрыв.

Слитки, полученные двухкратной плавкой, обтачивают до удаления поверхностного слоя, который имеет неслитины и поры. Механическую обработку производят на токарных станках резцами с напайками твердого сплава ВК8. Зону резания охлаждают сжатым воздухом, чтобы при последующем использовании стружки в шихту ее не приходилось обезжиривать. Высокопрочные сплавы ВТ9, ВТ3-1, ВТ15 и др. для уменьшения усилий при обточке обрабатывают в горячем состоянии, непосредственно после выгрузки из печи.

Контроль качества слитков состоит из определения химического состава выплавленного металла, испытания его механических свойств и ультразвукового контроля, выявляющего внутренние дефекты в металле. Пробы на химический анализ в виде стружки отбирают по образующей и с торцов слитков.

Твердость определяют на образующей при помощи прибора Польди. При определении других механических свойств от слитка отрезают

темплет толщиной 25–30 мм, из которого куют технологические пробы для изготовления образцов на разрыв и на ударную вязкость.

Ультразвуковой контроль выявляет наличие несплошностей (усадочных раковин, пор) и посторонних включений (непроплавившиеся кусочки лигатур, осколки твердосплавных пластин) и посторонних включений (непроплавившиеся кусочки лигатур, осколки твердосплавных пластин). Дефектные части слитков отрезают и направляют в отходы.

Вакуумная дуговая плавка с расходуемым электродом имеет ряд существенных недостатков. Основные из них следующие:

1. Использование ограниченного количества отходов в шихте вследствие снижения прочности прессованных электродов при введении отходов >30%.

2. Недостаточная однородность слитков и образование в них тугоплавких дефектов в связи с тем, что во время плавки только малая часть слитка находится в жидком состоянии.

3. Взрывоопасность процесса.

4. Потери металла при обработке слитков, связанные с недостаточным проплавлением поверхности.

Фасоннолитые изделия из титана и его сплавов получают в вакуумных дуговых гарниссажных печах. Плавку ведут с расходуемым электродом. Металл наплавляют в тигель, из которого его затем заливают в формы из огнеупорных материалов.

Наибольшее распространение получили тигли с графитовой футеровкой. При первой плавке на поверхности тигля образуется гарниссаж, который при последующих плавках защищает жидкий металл от соприкосновения с графитом и насыщения углеродом. Применяют также медные водоохлаждаемые тигли и неохлаждаемые массивные титановые тигли.

Точные небольшие отливки из титановых сплавов обычно изготовляют литьем по выплавляемым моделям. В качестве материала формы используют углеграфитные материалы: оксид циркония, корунд. Крупные отливки получают литьем в магнезитовые формы. Для отливок относительно простой конфигурации, изготовляемых крупными сериями, применяют также металлические (стальные) формы – кокили.

В России разработан процесс получения титановых отливок в восстановительной среде водорода, осуществляемый в формах с водородсодержащим покрытием. В новом процессе не используются дефицитные материала, и в то же время удается значительно повысить качественные показатели как самих отливок, так и литого металла.

Источником водорода являются гидрированные порошки титана, разлагающиеся под действием тепла отливки с выделением водорода. Разложение гидрированного титана сопровождается поглощением тепла. Выделяющийся водород на границе с отливкой создает защитную среду.

Поскольку печи для плавки титана представляют собой взрывоопасные агрегаты, для нормальной работы их необходимо строго

соблюдать разработанную на предприятиях технику безопасности.

Основная опасность при дуговой вакуумной плавке – прожигание стенки кристаллизатора электрической дугой. Это приводит к попаданию воды в плавильное пространство и ее взаимодействию с жидким или раскаленным титаном с образованием водорода (кислород воды поглащается титаном). Однако водород сам по себе еще не вызывает взрыва. Если же в результате бурного парообразования в стенке водоохлаждаемого кристаллизатора или в других местах (плавильной камере, поддоне, резиновых вакуумных уплотнениях) появятся разрывы или неплотности, трещины и через них в печь проникает воздух, то образуется гремучая смесь (источником тепла является жидкий или раскаленный титан), при взрыве которой может быть разрушена вся печь, так как давление взрывной волны может достигать >1000 МПа.

С целью обеспечения безопасной работы обслуживающего персонала на случай прожога и возможного взрыва, печи для плавки титана помещают в броневые камеры и оснащают предохранительными возвратными клапанами для выпуска газов при повышении давлекния в плавильном пространстве, а сам процесс плавки автоматизируют, чтобы не допустить перемещения дуги на стенку кристаллизатора.

Изучение взрывов дуговых печей показало, что не всегда их причиной является прожигание стенки кристаллизатора. Недостаточная подача воды или ее прекращение в охладительную рубашку (кессон кристаллизатора) может вызвать расплавление медного кристаллизатора. Причиной взрыва может быть попадание в печь масла из вакуумных насосов при их случайной остановке (отключения), а также углеводородных паров в результате разложения резиновых уплотнений под влиянием местного перегрева. На случай внезапной остановки вакуумных насосов на вакуум-проводах устанавливают предохранительные клапаны, которые предотвращают попадание вакуумного масла из насоса в печь.

Взрывоопасную смесь с воздухом могут образовывать и пылевидные осаждения титана и магния, получающиеся в результате конденсации их паров во время плавки на внутренних холодных поверхностях кристаллизатора и вакуумной камеры. Во избежание этого вскрытие печи после очередной плавки производят с операцией медленного (небольшими дозами) впуска воздуха в печь. Вследствие этого происходит постепенное окисление дисперсных возгонов титана и магния кислородом воздуха.

За последние годы осуществлен целый комплекс технических мероприятий, который позволил практически полностью исключить случаи взрывов вакуумных дуговых печей для выплавки титана. Основные из них – надежная автоматика, управляющая электрической дугой, оригинальная конструкция соленоидов, надежное и интенсивное охлаждение кристаллизатора водой, установка на печах вакуум-насосов, обладающих высокой скоростью откачки, производительность которых растет с повышением давления в откачиваемом пространстве и др.

Другие виды плавок

Плавка в печи с гарниссажем. Гарниссажная плавка титана отличается от вакуумно-дуговой тем, что зона плавления отделена от зоны кристаллизации слитка. Металл наплавляется в графитовом или водоохлаждаемом тигле. Для исключения взаимодействия расплавленного металла с материалом тигля процесс ведется таким образом, что со стенками формы всегда соприкасается затвердевшая корочка (гарниссаж) титана и его сплава. Внедрение гарниссажной плавки позволяет отливать слитки различной формы сечения, обеспечивает лучшую гомогенность состава сплава. Предотвращения попадания в слиток тугоплавких включений дает возможность вводить в шихту значительное количество отходов без трудоемкого их измельчения. Печи такого типа позволяют получать высокогомогенные слитки даже таких сложных в литье сплавов, как Ti + 30 Mo; Ti + 55Ni и др.

Основные направления развития гарниссажной плавки: фасонное литье, фасонно-заготовительное литье (кольцевые и трубные заготовки для последующих раскатки, штамповки, прессования), заготовительное литье сложных форм для прокатки и прессования.

Наиболее эффективным считается способ гарниссажной плавки с использованием в качестве расходуемого электрода гарниссажа, образовавшегося при предыдущей плавке в том же тигле. При таком способе не требуется специального приготовления расходуемого электрода, кроме первоначальной плавки. Шихтой для плавки могут служить брикеты, стружка и куски произвольной формы, размеры которых не превышают габаритных размеров рабочего пространства тигля. Плавление расходуемого электрода-гарниссажа осуществляется электрической дугой постоянного тока в вакууме или среде нейтрального газа. После окончания плавки необходимая часть расплава сливается в изложницу; гарниссаж с затвердевшими остатками неслитого металла извлекается из тигля и используется в виде расходуемого электрода при последующей плавке данного сплава. При массовом производстве применяют сменный гарниссаж, специализированный по наиболее распространенным сплавам или группам сплавов, что исключает брак по химическому составу при оплавлении гарниссажа в течение каждой плаки.

Печи гарниссажного типа применяют для фасонного литья различных отливок из титана с весьма высокими коэффициентами использования металла и необрабатываемой поверхностью, т. е. отливок, максимально приближенных по форме и геометрическим размерам к готовой детали. Ванну жидкого металла наплавляют в графитовом тигле с гарниссажом из титана. Расплавленный металл сливают в заранее собранную и установленную заливочную камеру – форму. Установки такого типа позволяют получать отливки массой в несколько десятков килограммов. Этим способом отливают корпуса центробежных насосов, вентилей и задвижек, рабочие колеса насосов и другие изделия.

Гарниссажная плавка является оптимальной технологией первого переплава, однако высокая скорость заполнения формы не обеспечи-

вает получение крупных слитков без усадочных раковин и ликвационной неоднородности, такие слитки не используются непосредственно для обработки давлением.

Для второго переплава, помимо существующего процесса дуговой плавки с расходуемым электродом, очень перспективны электрошлаковый переплав или непрерывное литье с расплавлением электрода плазмой или электронным лучом.

Плавка в электрошлаковой печи и другие виды плавки. При электрошлаковой плавке прогрев расплавленного шлака (фторида кальция) электрическим током над поверхностью металла в кристаллизаторе позволяет перегревать металл выше температуры его плавления. При этом выравнивается тепловое поле по поверхности металла, углубляется ванна жидкого металла, что улучшает однородность слитка. Возможно получение слитков прямоугольного сечения, что удобно для дальнейшей прокатки. В качестве расходуемых электродов используют литые слитки или штанги диаметром 220 и длиной 2300 мм Наибольший эффект достигается при электрошлаковом переплаве в сочетании с одним из способов первого переплава в вакууме, обеспечивающим достаточно полное удаление водорода.

Большой интерес представляет ***плазменно-дуговая плавка,*** которая по сравнению с вакуумно-дуговой обеспечивает возможность переплава кусковой некомпактной шихты, регулирование скорости плавления, возможность использования более простого вакуумного оборудования и низковольтных источников тока. Применение плазменно-дуговых печей перспективно для плавки отходов титановых сплавов, в том числе в медном тигле с вытягиванием слитка. Так, в США для этой цели используют плазменные печи, например, печь с годовой производительностью 3,2 тыс. т на заводе в г. Кантон (шт. Огайо) фирм *Galt Alloys* и *RMI.*

В России, странах ближнего и дальнего зарубежья находят применение ***электронно-лучевые плавильные агрегаты.*** В таких печах возможна плавка титана без специальной предварительной подготовки (например, прессования) с получением крупногабаритных слитков массой 3 т и размерами 245×1125×2450 мм, а также массой до 10 т. Возможно получение годных слитков при однократной плавке, так как первичное и вторичное плавление можно проводить в непрерывном режиме при помощи электронных пушек, устанавливаемых на подовой части и под тиглем. По данной технологии получают плоские слитки, готовые для непосредственной прокатки. Одна из наиболее современных электронно-лучевых печей с годовой производительностью 9,1 тыс. т введена в эксплуатацию в 1998 г. на заводе Лайэнсвилл (шт. Пенсильвания, США) фирмы *Titanium Metals Corparation (Timet).*

10.3. ТИТАНОВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ СПЛАВЫ

В табл. 10.3 приведен химический состав отечественных промышленных литейных титановых сплавов, в табл. 10.4 – предель-

Таблица 10.3

Химический состав отечественных литейных титановых сплавов, содержание, %

Сплав	Al	Mo	V	Zr	Ti
ВТ5Л	4,1–6,2	–	–	–	Остальное
ВТ6Л	5,0–6,5	–	3,5–4,5	–	"
ВТ3-1Л	5,3–7,0	2,0–3,0	–	0,2–2,3 Cr; 0,15–0,40 Si; 0,2–0,7 Fe	"
ВТ9Л	5,6–7,0	2,8–3,8	–	0,2–2,0 Zr; 0,20–0,3Si	"
ВТ14Л	4,3–6,3	2,5–3,8	0,9–1,9	–	"
ВТ20	5,5–7,5	0,5–2,0	0,8–1,8	1,5–2,5	"

ное содержание примесей в этих сплавах, в табл. 10.5 – физические свойства титана и его литейных сплавов в твердом состоянии.

По плотности титан занимает промежуточное место между алюминием и железом – основными конструкционными металлами.

Отличительная особенность титана – низкая теплопроводность, примерно в 13 раз меньшая теплопродности алюминия и в 4 раза – железа. Титан имеет сравнительно высокое удельное электрическое сопротивление, возрастающее с повышением температуры. Титан и его сплавы характеризуются высокой коррозионной стойкостью в атмосфере, морской воде и во многих агрессивных средах, которые не разрушают защитную оксидную пленку на его поверхности.

Для расчетов формирования отливок необходимо знать теплофизические свойства металлов не только в твердом, но и в жидком состоянии. Ниже приведены теплофизические свойства чистого титана в жидком состоянии при 100–200 °С:

Плотность, г/см^3 4,11
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) 1,18
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) 24

Титан обладает относительно высокой удельной теплотой кристаллизации, которая составляет 419 кДж/кг, что в 1,6 раза больше, чем теплота кристаллизации железа.

Таблица 10.4

Предельное содержание примесей в литейных титановых сплавах, содержание % (не более)*

Сплав	C	O_2	N_2	H_2	Fe	Si	Zr	W
ВТ5Л	0,20	0,20	0,05	0,015	0,35	0,20	0,80	0,20
ВТ6Л	0,10	0,15	0,05	0,015	0,30	0,15	0,30	0,20
ВТ3-1Л	0,15	0,18	0,05	0,015	–	–	0,50	0,20
ВТ9Л	0,15	0,15	0,05	0,015	0,30	–	–	0,20
ВТ14Л	0,12	0,15	0,05	0,015	0,60	0,15	0,30	0,20
ВТ20	0,15	0,15	0,05	0,015	0,30	0,15	–	–

* Сумма прочих примесей – не более 0,30%.

Таблица 10.5

Физические свойства титана и его литейных сплавов

Сплав	Плотность при 20 °С, г/см³	Температура, °С		$\alpha \cdot 10^6$, K^{-1}	c, кДж/(кг·К)	λ, Вт/(м·К)	$\rho_{20} \cdot 10^6$, Ом·см
		ликвидус	солидус				
Титан	4,5	1668	–	11,2(0–1668)	0,525 (20) 0,591 (500) 0,691 (1000) 0,698 (1500)	13,4 (20) 16,3 (500) 21,0 (1000) 26,8 (1500)	61
ВТ5Л	4,41	1640	1600	8,6 (20–100) 9,2 (20–500) 9,8 (20–900)	0,544 (100) 0,670 (400) 0,754 (600)	8,79 (25) 13,0 (400) 15,5 (600)	–
ВТ6Л	4,43	1650	1590	8,3 (20–100) 9,5 (20–500) 10,0 (20–700)	0,543 (100) 0,668 (400) 0,794 (700)	8,8 (25) 13,4 (400) 17,6 (700)	162
ВТ3-1Л	4,43	1620	1560	9,5 (20–100) 10,3 (20–500)	0,565 (100) 0,691 (400) 0,795 (600)	6,69 (25) 12,1 (400) 15,1 (600)	–
ВТ9Л	4,49	1620	1560	7,61 (20–100) 9,57 (20–500) 10,49 (20–800)	–	–	169
ВТ14Л	4,5	1650	1590	7,82 (20–100) 8,73 (20–500) 8,84(20–700)	0,501 (100) 0,623 (400) 0,993(800)	9,1 (100) 13,1 (400) 18,2(800)	161
ВТ21Л	4,47	1630	1550	8,5(20–100) 9,5 (20–500) 10,5 (20–900)	0,515(100) 0,675 (400) 0,900 (800)	7,9 (100) 12,1 (400) 18,4 (800)	170
ВТ1Л	4,5	1670	1655	8,2 (20–100)	0,525 (920)	13,4 (20)	106

В скобках указана температура в градусах Цельсия.

В табл. 10.6 приведены механические свойства отечественных промышленных литейных титановых сплавов. Отливки из титановых сплавов зачастую работают при повышенных температурах. Так, сплавы ВТ5Л; ВТ6Л; ВТ21Л рекомендуются для литых деталей, длительно работающих при температурах 400 °С; сплав ВТ3-1Л – <400–450 °С и сплавы ВТ9Л и ВТ20Л – <500 °С, поэтому для этих сплавов важное значение имеют механические свойства при повышенных температурах.

Возможность применения фасонных отливок для деталей ответственного назначения определяется их механическими свойствами, которые в свою очередь, зависят от комплекса литейных свойств выбранного сплава, связанных с температурным интервалом кристаллизации.

Таблица 10.6

Механические свойства отечественных литейных сплавов

Сплав	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$МПа	δ, %	ψ, %
ВТ1Л	343	294	10	20
ВТ5Л	686	618	6	14
ВТ6Л	834	736	5	10
ВТ3-1Л	932	814	4	8
ВТ9Л	932	814	4	8
ВТ14Л	883	785	5	12
ВТ20Л	932	834	8	20
ВТ21Л	981	843	4	8

Примечание. Указаны гарантированные свойства, за исключением предела текучести, для которого приведены типичные значения; $\sigma_{0,2}$ – предел текучести; $\sigma_в$ – предел прочности; δ – относительное удлинение; ψ – относительное сужение.

Почти все промышленные титановые сплавы, в том числе и литейные, обладают небольшим температурным интервалом кристаллизации в соответствии с двойной диаграммой состояния Ti–Al, на основе которой они построены. Дополнительное легирование сплавов Ti–Al другими элементами оказывает некоторое влияние на температурный интервал кристаллизации, но для большинства промышленных композиций он обычно находится в пределах 50–70 °С.

Двойные сплавы с изоморфными β-стабилизаторами – ванадием, ниобием, танталом и молибденом также имеют сравнительно небольшой температурный интервал затвердевания, поэтому сплав ВТ6 – один из наиболее распространенных деформируемых титановых сплавов является хорошим литейным сплавом.

Более широкий температурный интервал кристаллизации имеют двойные титановые сплавы с эвтектоидообразующими элементами – кремнием, железом, марганцем, медью, но поскольку эти компоненты входят в промышленные сплавы в небольших количествах (0,2–2%), их отрицательное влияние на литейные свойства невелико.

Отличительная особенность литейных титановых сплавов – отсутствие в них эвтектики. Она образуется лишь при высоких концентрациях второго элемента, значительно превосходящих максимальные пределы легирования промышленных титановых сплавов. Структура промышленных титановых сплавов обычно состоит из смеси двух твердых растворов на основе α- и β-фаз, иногда с небольшим количеством интерметаллидных фаз.

Максимальная эвтектическая концентрация наблюдается в системе Ti–Si и соответствует 8,5% Si, в то время как максимальное содержание этого элемента в промышленных сплавах не превышает 0,3%. В двойных сплавах титана с другими элементами эвтектические концентрации еще выше. Так, в системе Ti–Mn эвтектическая концентрация составля-

ет 42,5%, а предельная концентрация этого элемента в промышленных титановых сплавах обычно <2% (за исключением устаревших сплавов).

Наиболее технологичными и распространенными литейными титановыми сплавами являются α- и псевдо α-сплавы, которые аналогично деформируемым сплавам той же группы характеризуются хорошей свариваемостью и малочувствительны к упрочняющей термической обработке. Такое совпадение объясняется сходством термических циклов сварки плавлением и охлаждением отливки в форме. В обоих случаях затвердевающий металл (а в случае сварки и зона термического влияния) проходит широкую полосу различных режимов охлаждения, вызывающих охрупчивание, если сплав чувствителен к закалке и старению. Кроме того, термически упрочняемые сплавы двухфазного типа содержат повышенное количество добавок β-стабилизаторов, расширяющих температурный интервал кристаллизации и, следовательно, ухудшающих литейные свойства.

В табл. 10.7 приведен химический состав титана и титановых сплавов, используемых для производства фасонных отливок по стандарту ASTM B367–93 (США).

10.4. ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ И НИЗКОСОРТНОГО ГУБЧАТОГО ТИТАНА

В процессе производства титановой губки, ее переплава, изготовления полуфабрикатов и готовых изделий из титана и его сплавов образуется значительное количество титановых отходов, в большей или меньшей степени загрязненных различными примесями. Выход титановой губки в зависимости от конструкции аппарата колеблется в пределах 6–12%, качество различных категорий отходов представлено в табл. 10.8.

Основная масса титановых отходов образуется в процессе переплавки губчатого титана, производства полуфабрикатов и изготовления готовых изделий из титана и его сплавов. Выход годного на переделе шихта–изделие составляет всего 20–25%, т. е. 80–75% титана переводится в отходы (стружку, обрезь и т. п.).

В зависимости от степени загрязнения отходы делятся на кондиционные и некондиционные. В настоящее время кондиционные отходы составляют 60–65% от всей массы образующихся отходов. Основные способы переработки титановых отходов:

1. Вовлечение в плавку для производства серийных титановых сплавов или фасонного литья.

2. Электролитическое и термическое рафинирование в расплавленных средах.

3. Переработка на промежуточные продукты для производства губчатого титана (переплавкой на титанистый шлак или хлорированнием).

4. Переработка на титановые порошки.

5. Производство высококачественного ферротитана для легирования сталей.

Таблица 10.7

Химический состав титана и титановых сплавов для изготовления фасонных отливок по стандарту ASTM B367–93(США), содержание, %

Марка сплава	N, не более	C, не более	H, не более	Fe, не более	O, не более	Al, не более	V	Sn	Pd	Прочие примеси[1], сумма (не более)
Grade C-2	0,05	0,10	0,015	0,20	0,40	–	–	–	–	0,40
Grade C-3	0,05	0,10	0,015	0,25	0,40	–	–	–	–	0,40
Grade C-5	0,05	0,10	0,015	0,40	0,25	5,5–6,75	3,5–4,5	–	–	0,40
Grade C-6	0,05	0,10	0,015	0,50	0,20	4,00–6,00	–	2,0–3,0	–	0,40
Grade Ti-Pd7B	0,05	0,10	0,015	0,20	0,40	–	–	–	⩾0,12	0,40
Grade Ti-Pd8A	0,05	0,10	0,015	0,25	0,40	–	–	–	⩾0,12	0,40
Grade Ti-Pd16[1]	0,03	0,10	0,0150	0,30	0,18	–	–	–	0,04–0,08[1]	0,40
Grade Ti-Pd17[1]	0,03	0,10	0,0150	0,20	0,25	–	–	–	0,04–0,08[1]	0,40
Grade Ti-Pd18[2]	0,05	0,10	0,0150	0,25	0,15	2,5–3,5	2,0–3,0	–	0,04–0,08[2]	0,40

[1] Grade Ti-Pd16 и Ti-Pd17 – нелегированный титан с небольшим содержанием палладия с целью повышения коррозионной стойкости, аналогичен марке Grade Ti-Pd 7B и 8A.

[2] Grade Ti-Pd18 – титановый сплав (3Al-2,5 V) с добавкой палладия с целью повышения коррозионной стойкости.

Таблица 10.8

Качество основных категорий отходов губчатого титана марки ТГ-Тв

Отходы	Твердость,	Содержание примесей, %					
	HB	Fe	Si	C	Cl	N	O
Отсевы кричного металла (<2 мм)	160–220	0,2–0,6	0,01–0,03	0,01–0,07	0,1–0,2	0,03–0,4	0,1–0,2
Отсевы гарниссажного металла (<5 мм)	180–350	0,3–0,8	0,01–0,04	0,02–0,08	0,1–0,3	0,03–0,06	0,1–0,3
Отходы при сортировке	160–220	0,03–0,7	0,01–0,02	0,01–0,04	0,06–0,2	0,03–0,07	0,1–0,2
Счистки с поверхности блока	240–350	1,0–4,5	0,02–0,05	0,03–0,1	0,1–0,2	0,05–0,02	0,2–0,8
Нижние части блока	210–280	0,4–2,0	0,01–0,05	0,01–0,09	0,03–0,4	0,03–0,3	0,1–0,3

6. Производство химических продуктов (гидрида, нитрида, карбида, лигатур для модификации алюминевых сплавов и др.).

Переработка отходов титана вакуумно-дуговой плавкой. Основным и наиболее экономичным способом переработки титановых отходов является использование их в шихте при выплавке серийных титановых слитков. Вовлечение отходов при выплавке слитков – один из основных путей удешевления их, а следовательно, и полуфабрикатов. При вовлечении в шихту 10% отходов на 1 т выплавляемых слитков на основе титана экономится в среднем 100 кг губки и 5–10 кг легирующих элементов. При производстве высоколегированных титановых сплавов каждые 10% отходов дают экономию до 15–30 кг легирующих элементов.

Не менее эффективна переработка титановых отходов для производства фасонного литья и слитков неответственного назначения. В США выплавкой вторичных титановых сплавов занимаются девять фирм. Основная масса отходов переплавляется в слитки. Совершенствование методов очистки и переплавки титановых отходов позволило получить вторичный металл, близкий по качеству к первичному. Количество лома, используемого различными фирмами США при выплавке слитков, колеблется от 10 до 100% от массы шихты. В настоящее время до 50% всего титана выплявляется из титановых отходов. На ряде заводов США для этой цели используют плазменные печи.

Переработка титановых отходов на промежуточные продукты для производства губчатого титана. Для переработки на промежуточные

продукты титанового производства (титановый шлак и тетрахлорид титана) направляют некондиционные отходы титана и его сплавов, которые не могут быть переработаны вовлечением в шихту для выплавки слитков.

При вовлечении отходов в руднотермическую плавку при производстве титансодержащих шлаков их загружают, главным образом, после расплавления концентрата в период доводки шлака. Отходы титана востанавливают оксиды железа из концентрата и обеспечивают увеличение выхода шлака, повышение в нем содержания диоксида титана, снижения расхода электроэнергии и антрацита. Кроме того, повышается коэффициент использования объема печи, сокращается количество отходящих из печи газов, снижается пылеунос и потери с отходящими газами. Этим методом перерабатывают измельченные несортные отходы различных сплавов, смешанные между собой и загрязненные до 3–5% посторонними примесями (масло, железо и др.).

Хлорирование отходов титановых сплавов может осуществляться в хлораторах с расплавом газообразным хлором или аноидным хлорсодержащим газом. Однако при этом во взаимодействиие с хлором вступает не только металлический титан, но и все легирующие компоненты титановых сплавов, которые могут образовывать хлориды или оксихлориды, растворимые в тетрахлориде титана, что вызывает трудности при очистке технического тетрахлорида титана.

Применение титановых отходов в черной металлургии и в алюминиевой промышленности. В черной металлургии широко используется высококачественный ферротитан с содержанием ~70% Ti, получаемый при переработке титановых отходов, вместо стандартного полученного из ильменитового концентрата 40%-ного ферротитана. Ферротитан с содержанием 70% Ti получают сплавлением лома низко- и среднеуглеродистых сталей и всех видов отходов титановых сплавов (от стружки до кусковых, за исключением отходов сплавов, содержащих медь и олово) в индукционных печах. В качестве заменителя ферротитана используют также брикеты, спрессованные из отходов губчатого титана марки ТГ-Тв, и кусковые отходы титановых сплавов.

При использовании в шихте мелкой листовой обрези и стружки при дефиците кусковых титановых отходов оптимальным является состав шихты, содержащей, %: стального лома – 20, листовой обрези – 50, стружки титана – 30. Оптимальный режим плавки: загрузка в «болото» 120–140 кг стального лома; листовой обрези, стального лома ~125 кг, титановой стружки ~30 кг; остальной части листовой обрези и стального лома. Мощность печи – 230–270 кВт, продолжительность плавки – 60 мин. Для уменьшения зарастания тигля периодически проводят промывную плавку на кусковых отходах.

Разработанная технология обеспечила получение высокопроцентного ферротитана, соответствующего требованиям большинства отечественных и зарубежных заказчиков (табл. 10.9).

Таблица 10.9

Химический состав ферротитана, содержание элементов, %

Элемент	В типичном сплаве	По ГОСТ 4761-80	По ИСО 5454
Ti	66–74	65–75	65–75
Al	4	5; 4,5	0,5; 2,0; 5.0
Mo	0,7	0,6; 2,0; 2,5	–
V	0,3	0,6; 1,8; 3,0	0,5; 1,5; –
Zr	0,2	0,6; 1,5; 2,0	–
Si	0,14	0,5; 0,8; 1,0	0,1; 0,25; 0,5
Mn	0,17	0,8	0,2; 1,0; 1,0
C	0,1	0,2; 0,3; 0,4	0,2; 0,2; 0,3
P	0,05	0,05; 0,03; 0,05	0,03; 0,04; 0,05
S	0,05	0,05; 0,03; 0,05	0,03; 0,04; 0,04
Sn	0,07	0,1; 0,05; 0,05	0,1
Cu	0,1	0,2; 0,3; 0,4	–
Cr	0,1	0,8	–
N	0,2–0,4	0,5	0,5

В алюминиевой промышленности титан применяют в качестве элемента, повышающего твердость, и модификатора, измельчающего зерно. Титан в виде дробленой стружки используют для получения лигатуры с содержанием 5–10% Ti, которую применяют при производстве первичного алюминия; конечная продукция содержит 0,01–0,005% Ti. Возможно использование отходов некоторых титановых сплавов, в том числе с низким содержанием олова.

В табл. 10.10, 10.11 приведен химических состав губчатого титана, выпускаемого в России в ОАО «АВИСМА – титано-магниевый комбинат» по ГОСТ 17746–79, а также по требованиям стандарта США. Гранулометрический состав отечественного губчатого титана: 12–70, 2–12, 12–25 мм. Часть титановой губки перерабатывается в товарные титановые порошки.

Достигнутый уровень твердости губчатого титана, выпускаемого комбинатом, превышает требования внутреннего и международного стандартов. Продукция сертифицирована компаниями *Deutsche Titan GmbH*, *Cezus*, *RMI Titanium*, ведутся работы по использованию в аэрокосмической промышленности изделий из титановой губки ОАО «АВИСМА – титано-магниевый комбинат» компаниями *Pratt & Whitney*, *Boeing*, *General Electric*, *Roll Royse*. На предприятии широко внедряется система качества на базе международных стандартов серии МС ИСО 9000 и стандарты преприятия по всем элементам МС ИСО 9002. Продолжаются работы по сертификации титана губчатого на применение в ответственных конструкциях.

Таблица 10.10

Химический состав и твердость по Бринеллю губчатого титана по ГОСТ 17746–79 (проверен в 1986 г.)

Марка	Код ОКП	К4	Содержание, %								Твердость, НВ (не более)
			Ti, (не менее)	Примеси (не более)							
				Fe	Si	Ni	C	Cl	N	O	
ТГ-90	17 15220011	02	99,74	0,05	0,01	0,04	0,02	0,08	0,02	0,04	90
ТГ-100	17 1522 0012	01	99,72	0,06	0,01	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04	100
ТГ-110	17 1522 0013	00	99,67	0,09	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	110
ТГ-120	17 1522 0014	10	99,64	0,11	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,06	120
ТГ-130	17 1522 0015	09	99,56	0,13	0,03	0,04	0,03	0,10	0,03	0,08	130
ТГ-150	17 1522 0016	08	99,45	0,2	0,03	0,04	0,03	0,12	0,03	0,10	150
ТГ-Тв	17 1522 0017	07	97,75	1,9	–	–	0,10	0,15	0,03	–	–

1. Результаты анализа округляются до последнего знака, указанного в таблице.
2. Массовая доля титана определяется по разности: 100% минус сумма массовых долей регламентированных примесей.
3. Массовая доля примесей кремния, никеля и углерода обеспечивается технологией изготовления.

Таблица 10.11

Химический состав и твердость по Бринеллю титата губчатого согласно стандарту ASTM D 299-94 (США)

Марка*1	Содержание, % (не более)													Твердость, HB
	Ti (номинально)	N	C	Na	Mg	Al	Cl	Fe	Si	H	H_2O	O	Прочие (сумма)	
GP	Основа	0,02	0,03	*2	*2	0,05	0,20	0,15	0,04	0,03	0,02	0,15	0,05	140
EL	То же	0,008	0,02	0,10	0,08	0,03	0,10	0,05	0,04	0,02	0,02	0,08	0,05	110
SL	«—»	0,015	0,02	0,19	–	0,05	0,20	0,05	0,04	0,05	0,02	0,10	0,05	120
ML	«—»	0,015	0,02	–	0,50	0,05	0,20	0,15	0,04	0,03	0,02	0,10	0,05	140
MD	«—»	0,015	0,02	–	0,08	–	0,12	0,12	0,04	0,010	0,02	0,10	0,05	140

*1 GP – марка общего назначения, производится методом магние- или натриетермического восстановления с последующей очисткой выщелачиванием или инертным газом или обоими способами. EL – производится электролитическим методом. SL – производится методом натриетермического восстановления с последующей очисткой выщелачиванием. ML – производится методом магниетермического восстановления с последующей очисткой выщелачиванием или инертным газом. MD – производится методом магниетермического восстановления с последующей очисткой дистилляцией.

*2 Натрий или магний, не более 0,5%.

Глава 11

ПРОИЗВОДСТВО ТИТАНОВЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ И ПОЛУФАБРИКАТОВ

11.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Легирование титана позволяет в 2–3 раза повысить его прочность, иногда и коррозионную стойкость. Основной легирующий элемент в промышленных титановых сплавах – алюминий. На основе системы Ti–Al разработана серия свариваемых титановых сплавов. Алюминий присутствует почти во всех сплавах на основе титана. Значение системы Ti–Al для титановых сплавов сравнимо со значением системы Fe–C для сплавов на основе железа.

Другие важные легирующие добавки – ванадий и молибден. Высокопрочные титановые сплавы основываются на тройной системе Ti–Al–V, а жаропрочные – на Ti–Al–Mo. Наиболее распространенный сплав общего назначения, содержащий 6% Al и 4% V (сплав 6–4), сыграл в развитии титановой промышленности не меньшую роль, чем дюралюмин в металлургии алюминия. В соответствии с наметившейся тенденцией многокомпонентного легирования многие современные титановые сплавы содержат одновременно алюминий, ванадий и молибден.

В промышленных титановых сплавах в качестве легирующих компонентов применяют также хром, марганец, железо, олово, цирконий, вольфрам, реже – ниобий и тантал, в некоторых композициях опытных сплавов – галлий, сурьма, висмут, но широкого промышленного применения такие сплавы пока не получили. Палладий и платину добавляют к чистому титану для повышения его стойкости в сильных коррозионных средах, в частности, в минеральных кислотах. Из неметаллов наибольшее значение имеют кремний, обычно вводимый для повышения жаропрочности, и бор, оказывающий модифицирующее действие, а также элементы, образующие твердые растворы типа внедрения – углерод, кислород, азот, водород. Это вредные примеси, содержание их должно быть минимальным. Кислород может рассматриваться и как легирующая добавка, упрочняющее действие которой необходимо учитывать при расчете шихты любого титанового сплава. Прочность технического титана различных марок определяется имен-

но содержанием примеси кислорода и меньше – другими примесями. В промышленных условиях содержание примесей в исходном титане учитывается по их суммарному действию на временное сопротивление разрыву, что позволяет избавиться от химического анализа на каждую примесь и связанных с этим ошибок вследствие неравномерного распределения их в титановой губке.

В связи с последними достижениями в разработке технологии сверхбыстрого затвердевания металлических расплавов в качестве легирующих компонентов приобретают растущее значение новые легирующие элементы, ранее считавшиеся неперспективными вследствие их малой растворимости в твердом состоянии. Для титана – это редкоземельные элементы, при помощи которых по новой технологии можно получать жаропрочные титановые сплавы с термически стабильным дисперсионным упрочнением.

Существуют три группы легирующих элементов, оказывающих различное влияние на температуру полиморфного превращения титана.

Первая группа (α-стабилизаторы) – элементы, повышающие температуру полиморфного превращения титана. Это алюминий, галлий и индий и неметаллы – углерод, азот и кислород.

Вторая группа (β-стабилизаторы) – элементы, понижающие температуру полиморфного превращения титана. Их можно разбить га три подгруппы. В сплавах титана с элементами первой подгруппы при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад β-фазы: $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$. К таким элементам относится хром, марганец, медь, никель, свинец, бериллий, кобальт, которые называют эвтектоидообразующими β-стабилизаторами. В сплавах титана с элементами второй подгруппы при достаточно высокой их концентрации β-твердый раствор сохраняется до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада. Такие элементы называют изоморфными β-стабилизаторами. Это ванадий, молибден, ниобий, тантал.

Элементы третьей подгруппы (рутений, родий, рений, осмий, иридий) образуют с титаном в богатой титаном области диаграмму состояния такую же, как с β-изоморфными стабилизаторами. При достаточно большом содержании этих элементов β-фаза полностью стабилизируется при комнатной температуре и лишь в области, сравнительно бедной титаном, появляются новые фазы и связанные с ними нонвариантные равновесия.

Вольфрам образует с β-титаном непрерывные твердые растворы. Но при понижении температуры β-фаза испытывает монотектоидное превращение $\beta' \leftrightarrow \alpha + \beta''$. Равновесие в этой системе при температурах ниже монотектоидной точки сходно с фазовым равновесием в системах титана с β-изоморфными элементами: в обоих случаях в равновесии находятся α- и β-твердые растворы, поэтому рутений, родий, рений, осмий, иридий, вольфрам относятся в подгруппе псевдо β-изоморфных стабилизаторов. Влияние этих элементов на фазовый состав закаленных титановых сплавов сходно с влиянием изоморфных β-ста-

билизаторов. После закалки в сплавах этих элементов с титаном при достаточной их концентрации мартенсит α′ заменяется мартенситом α″, как это наблюдается в сплавах с β-изоморфными стабилизаторами (ванадием, молибденом, танталом, ниобием).

Третья группа представлена легирующими элементами, мало влияющими на температуру полиморфного превращения титана. К числу таких элементов можно отнести олово, цирконий, германий, гафний и торий, называемые нейтральными упрочнителями. Легирующие элементы и примеси в титане можно также разделить на элементы замещения и внедрения. Итоговую классификацию легирующих элементов и примесей в титане можно представить схемой, приведенной на рис. 11.1.

Основой титановых сплавов служат твердые растворы на основе двух полморфных модификаций титана – α и β, образующие разнообразные микроструктуры.

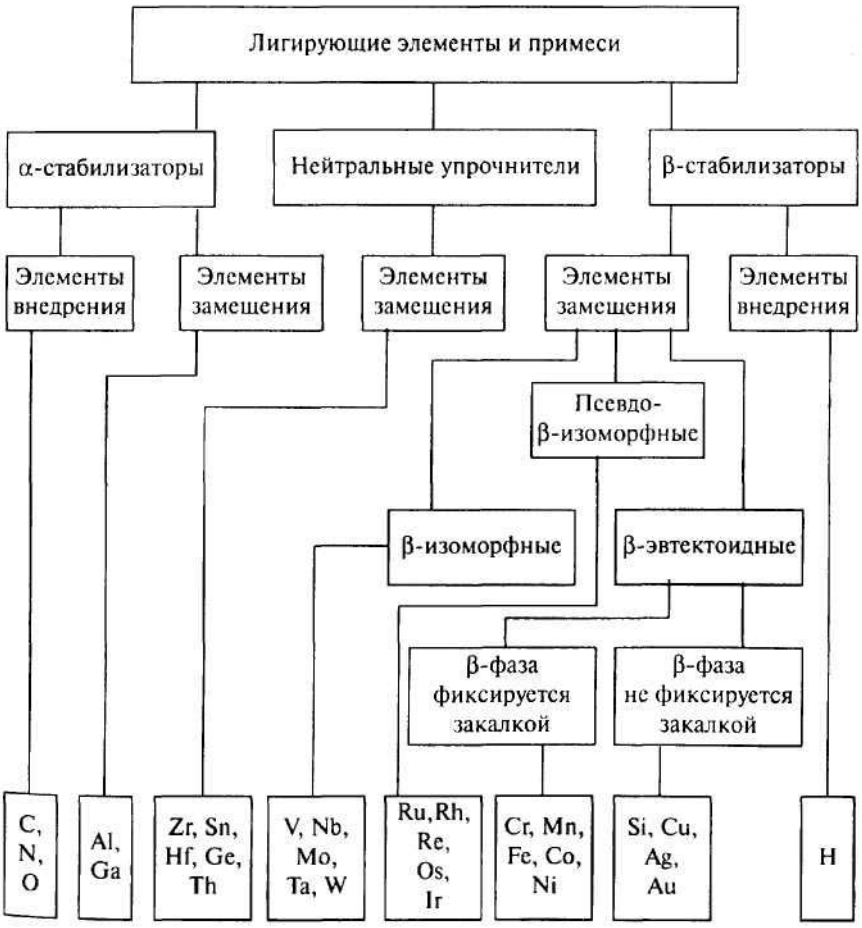

Рис. 11.1. Классификация легирующих элементов и примесей в титане

Таблица 11.1

Свойства титановых сплавов различных типов

Свойства	Титан технической чистоты	α-сплавы	(α + β)-сплавы	β-сплавы
σ, при 20 °С (мягкий отжиг), МПа	300–750	700–850	850–1050	900–1000
Горячая прочность	Низкая (до 300 °С)	Хорошая (до 600 °С)	Хорошая (до 500 °С)	Хорошая (до 500 °С)
Сопротивление ползучести	Низкое (до 250 °С)	Хорошее (до 450 °С)	Хорошее (до 450 °С)	Хорошее (до 480 °С)
Температурная стабильность	Хорошая	Хорошая (до 500–600 °С)	Хорошая (до 300–500 °С)	Хорошая (до 300 °С)
Способность к старению	Нет	Нет в большинстве случаев	Есть	Есть в большинстве случаев
Деформируемость при 20 °С	Хорошая до умеренной; при 300 °С хорошая	Трудная, при 600–700 °С хорошая	Трудная; при 500–650 °С хорошая	Умеренная; при 500 °С хорошая
Свариваемость	Хорошая	Хорошая	От хорошей до плохой	Хорошая
Максимальная температура применения при долговременном нагружении	До 300 °С	До 450–600 °С	До 300–450 °С	До 300 °С

С использованием указанных стабилизаторов можно получать титановые сплавы трех основных типов – α, β и (α + β), каждый их которых обладает своими характерными свойствами (табл. 11.1). Кроме того, имеются сплавы типа α + χ, где χ – фаза, состоящая из соединений типа $TiAl_3$, TiFe, TiMn, TiCr, TiC. В структуре сплавов могут быть карбиды, гидриды и другие металлоидные фазы, например силициды, встречаемые обычно в небольших количествах.

α-сплавы. К ним относятся сплавы с преобладанием α-твердого раствора титана (>95%), в том числе титан технической чистоты. Эти сплавы легируются α-стабилизаторами и нейтральными упрочнителями. В области температуры фазового превращения α → β гексагональная α-фаза обладает более высокой жаропрочностью, чем кубическая β-фаза. Введение в сплав элементов, стабилизирующих α-фазу, позволяет повысить его жаропрочность.

Для повышения прочности и жаростойкости α-сплавы можно легировать также растворимыми в α-фазе β-стабилизирующими металлами, например ванадием, ниобием, танталом и серебром, которые повышают жаропрочность этих сплавов; α-сплавы с добавкой β-стабилизаторов называют псевдо-α-сплавами или мартенситными, так как при резком охлаждении они образуют мартенситную структуру.

Основу промышленных сплавов составляет система Al–Ti. Алюминий практически присутствует во всех сплавах титана. Алюминий – единственный широко применяемый металл, стабилизирующий α-фазу. Введение алюминия в количестве до 13% позволяет получать сплавы с хорошей жаропрочностью. Алюминий также снижает плотность сплавов и их стоимость.

В целом α-сплавы характеризуются высокой жаропрочностью. Термически стабильны при длительном нагреве, хорошо сопротивляются газовой коррозии и свариваются. Но пластичность этих сплавов, и, следовательно, способность к холодной деформации ниже, чем у β-сплавов и титана технической чистоты. При термической обработке α-сплавы не упрочняются, что является существенным их недостатком. Эти сплавы могут подвергаться только отжигу для снятия напряжений и нагартовки.

β-сплавы. К данной группе относятся сплавы, в структуре которых преобладает твердый раствор на основе β-модификации титана. Основными легирующими элементами являются β-стабилизаторы. В состав β-сплавов почти всегда входит алюминий, который их упрочняет (табл. 11.2).

Благодаря кубической решетке β-сплавы легче, чем α- и (α + β)-сплавы, подвергаются холодной деформации, хорошо упрочняются при термической обработке, заключающейся в закалке и старении, и удовлетворительно свариваются; они имеют достаточно высокую жаропрочность, однако при легировании их только β-стабилизаторами жаропрочность с ростом температуры выше 400 °С заметно снижается. Сопротивление ползучести и термическая стабильность сплавов этого типа ниже, чем у сплавов на основе α-твердого раствора.

Основные β-сплавы (см. табл. 11.2) расположены в порядке снижения стабильности β-фазы в соответствии с их молибденовой эквивалентностью. Если значение эквивалентности превышает 30%, то материал рассматривается как устойчивый β-сплав, хотя некоторое количество α-фазы в нем присутствует. После старения прочность β-сплавов может достигать 1700 МПа (в зависимости от марки сплава и типа полуфабриката). Несмотря на благоприятное сочетание прочностных и пластических характеристик, β-сплавы имеют ограниченную область применения вследствие высокой стоимости и сложности производственного процесса, а также необходимости строгого соблюдения технологических параметров.

Спектр применения β-сплавов все же довольно широкий – от дисков авиационных двигателей до различных протезов медицинского

Таблица 11.2

Основные β-сплавы

Состав сплава (торговая марка)	Тип (по молибденовой эквивалентности)	Характеристика сплава, области применения	Фирма
Ti-35V-15Cr (сплав С)	β (47)	Невозгораемый	P&W
Ti-40Mo	β (40)	Коррозионностойкий	RemCru
Ti-30Mo	β (30)	Коррозионностойкий	RemCru
Ti-6V-6Mo-5,7Fe-2,7Al (Timet 125)	Метастабильный (24)	Высокопрочные крепежные элементы авиационного назначения	Timet
Ti-12V-11Cr-3Al-(B120VCA)	(23)	Планер, шасси, пружины	RemCru
Ti-O1Al-8V-5Fe(1-8-5)	(19)	Крепеж	RMI
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	(18)	Ортопедические протезы	Howmedica
Ti-4,5Fe-6,8Mo-1,5Al (Timetal LCB)	(18)	Дешевый высокопрочный	Timetal
Ti-15V-3Cr-1Mo-0,5N-3Al-3Sn-0,5Zr (BT35)	(16)	Высокопрочные отливки для планера	Россия
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (βC)	(16)	Оборудование для нефтедобычи, пружины, крепеж	RMI
Ti-15Mo (IMI205)	(15)	Коррозионностойкий	RMI
Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al-(88-2-8)	(15)	Высокопрочные штамповки	Timet
Ti-15Mo-2,6Nβ-3Al-0,2Si (Timetal-21S)	(13)	Материалы, стойкие к окисленным коррозионным средам, композиты	Timet
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (15-3)	(12)	Листы, плиты, отливки авиационного назначения	ВВС США
Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (β-III)	(12)	Высокопрочный	Crucible
Ti-10V-2Fe-3Al (10-2-3)	(9,5)	Высокопрочные штамповки	Timet
Ti-5V-5Mo-1Cr-1Fe-5Al (BT22)	(8,0)	Высокопрочные штамповки	Россия
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)	Обогащенный β-фазой (5,4)	Высокопрочный для средних температур	GEAE
Ti-4,5Al-3V-2Mo-2Fe (SP700)	(5,3)	Высокопрочный сверхпластичный	NK
Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe (β-CEZ)	(5,1)	Высокопрочный для средних температур	Cezus
Ti-13Nb-13Zr	(3,6)	Ортопедические протезы	Smith & Neph

назначения. В условиях промышленного производства возможно прогнозировать свойства по микроструктуре крупногабаритных штамповок. Однако вследствие сложности ее могут возникать затруднения в ходе УЗ-контроля.

Двойные сплавы типа (α + β). Сплавы типа (α + β) получают легированием титана элементами, образующими α- и β-твердые растворы с различным соотношением этих фаз и расширяющими температурную область фазовых превращений титана. Двухфазная структура сплавов возникает при нагреве под закалку и фиксируется резким охлаждением.

Термическая обработка (α + β)-сплавов позволяет заметно повысить их прочность при относительно небольшом ухудшении их пластичности. Они обладают ограниченной свариваемостью, после сварки необходима термическая обработка сварных швов.

Следующие (после алюминия) по важности легирующие элементы титановых сплавов – ванадий и молибден. Система Ti–Al–V составляет основу большинства высокопрочных титановых сплавов, а система Ti–Al–Mo – основу жаропрочных титановых сплавов.

Все промышленные титановые сплавы по типу структуры в стабильном состоянии можно разделить на пять групп. В табл. 11.3, 11.4 приведены составы, свойства и основные области применения наиболее характерных титановых сплавов, выпускаемых в России.

Ниже рассмотрены характеристики легирующих элементов и их влияние на свойства сплавов.

Цирконий. Цирконий, как и гафний, – ближайший аналог титана, имеет близкую температуру плавления и также обладает полиморфизмом. С соответствующими модификациями циркония α- и β-модификации титана образуют непрерывные ряды твердых растворов. При любой концентрации β-модификация не фиксируется закалкой, а претерпевает мартенситное превращение в α-фазу. Цирконий по сравнению с другими легирующими добавками является для титана довольно слабым упрочнителем. Однако при повышенных температурах упрочняющее действие циркония проявляется сильнее. По этой причине цирконий нередко входит в состав жаропрочных титановых сплавов. Окалиностойкость титана при добавке циркония почти не изменяется при температурах нагрева до 600 °С, но при 700 °С и выше резко падает. Ввиду сравнительно малого влияния на температуру аллотропического превращения титана цирконий относится к группе так называемых нейтральных упрочнителей.

Гафний. Влияние гафния на температуры α↔β-превращения еще меньше, чем у циркония. При любой концентрации гафния β-фаза так же, как для циркония, не может быть зафиксирована закалкой. Гафний также относится к группе нейтральный упрочнителей.

Ванадий. Ванадий относится к группе элементов, стабилизирующих β-фазу титана и резко снижает температуру полиморфного превращения титана с увеличением концентрации. При содержании ⩾15% V закалкой можно полностью зафиксировать при комнатной

Таблица 11.3

Классификация промышленных титановых сплавов по типу структуры в стабильном состоянии

Группа	K_β	Марка	Химический состав, %
α-сплавы	<0,1	ВТ1-00	Нелегированный титан
		ВТ1-0	То же
		ВТ5	5Al
		ВТ5-1	5Al-2,5Sn
		4200	0,5Pd
Псевдо-α-сплавы	<0,25	ОТ4-0	
		ОТ4-1	0,8Al-0,8Mn
		ОТ4	3,5Al-1,5Mn
		ВТ4	5,0Al-1,5Mn
		ОТ4-2	6,0Al-1,5Mn
		АТ2	2,0Zr-1,0Mn
		АТ3	3,0Al-1,5(Fe, Cr, Si, B)
		АТ4	4,0Al-1,5(Fe, Cr, Si, B)
		АТ6	6,0Al-1,5(Fe, Cr, Si, B)
		ВТ20	6Al-2Zr-1Mo-1V
		ТС5	5Al-2Zr-3Sn-2V
		ВТ25	6,8Al-2Mo-1,7Zr-2Sn-0,7W-0,2Si
α + β-сплавы мартенситного класса	0,3–0,9	ВТ6С	5Al-4V
		ВТ-6	6Al-4,5V
		ВТ3-1	6Al-2,5Mo-2Cr-0,3Si-0,5Fe
		ВТ8	6,5Al-3,3Mo-0,3Si
		ВТ9	6,5Al-3,3Mo-1,5Zr-0,25Si
		ВТ14	4,5Al-3Mo-1V
		ВТ16	2,5Al-5Mo-5V
		ВТ33	5,5Al-2Mo-4,5V-1Cr-0,7Fe
		ВТ23	Ti-Al-Mo-Zr-Sn-Si
α + β-сплавы переходного класса	1.0–1.4	ВТ22	5Al-5Mo-5V-1Fe-Cr
		ВТ30	11Mo-6Sn-4Zr
Псевдо-β-сплавы	1,6–2,4	ВТ15	3Al-7Mo-11Cr
		ТС6	3Al-5Mo-6V-11Cr
		ВТ32	2,5Al-8,5Mo-8,5V-1,2Fe-1,2Cr
β-сплавы	2,5–3,0	4201	33Mo

температуре β-фазу. При меньшем содержании ванадия в зависимости от температуры нагрева под закалку можно получить в структуре различные соотношения α- и β-фаз, а также зафиксировать и метастабильные фазы (α′, α″ и ω).

Важное значение для создания промышленных титановых сплавов имеет сравнительно большая растворимость ванадия в титане (>3%),

Таблица 11.4

Титан и титановые сплавы различного назначения

Марка	Легирующий элемент
Пластичные сплавы с низкой прочностью (300–600 МПа) и рабочей температурой 100–200 °С	
ВТ1-00	Металл технической чистоты
ВТ1-0	"
ВТ!	"
ОТ4-0	Al, Mn
Пластичные сплавы со средней прочностью (600–900 МПа) и рабочей температурой 200–300 °С	
АТ2	Zr, Mo
ООТ4-1	Al, Mn
АТ3	Al, Cr, Fe, Si
ОТ4	Al, Mn
ВТ5-1	Al, Sn
Конструкционные сплавы с повышенной прочностью (800–1000 МПа) и рабочей температурой 300–450 °С	
ВТ4	Al, Mn
ОТ4-2	Al, Mn
ВТ5	Al
ВТ6	Al, V
ВТ20	Al, Zr, Mo, V
АТ4	Al, Cr, Fe, Si
АТ6	Al, Cr, Fe, Si
Особо коррозионностойкие сплавы со средней прочностью (400–900 МПа) и рабочей температурой 300–500 °С	
4200	Pd
4201	Mo
4204	Ta
НТ50	Nb
Высокопрочные (1000–1300 МПа) коррозионностойкие и жаропрочные сплавы с рабочей температурой 600–700 °С	
ВТ3-1	Al, Mo, Cr, Fe, Si
АТ8	Al, Cr, Fe, Si
ВТ8	Al, Mo, Si
ВТ9	Al, Mo, Zr, Si
ВТ18	Al, Zr, Mo, Nb
СТ4	Al, Zr, Sn
СТ6	Al, Sn, Mo, Sr
СТ6	Al, Zr, W
Высокопрочные (1100–1400 МПа) термомеханически обрабатываемые сплавы с нестабильной β-структурой и рабочей температурой 300–400 °С	
ВТ14	Mo, V
ВТ15	Al, Mo, Cr
ВТ16	Al, Mo
ВТ22	Al, Mo, Cr, Fe

поскольку это дает возможность создавать сплавы, сочетающие преимущества однофазных α-сплавов (хорошая свариваемость) и двухфазных (α + β)-сплавов – способность к упрочняющей термической обработке, повышенная по сравнению с α-сплавами технологическая пластичность. Примером этому служит наиболее популярный сплав типа 6–4, соответствующий марке ВТ6.

Другим преимуществом ванадия как легирующего элемента в титановых сплавах является отсутствия в системе Ti–V эвтектоидных реакций и металлоидных фаз. Этим почти исключается возникновение хрупкости при любых ошибках в проведении технологических процессов, связанных с нагревом. Достоинство сплавов Ti–V – очень узкий интервал кристаллизации, поэтому сплав ВТ6 успешно применяется для фасонного литья.

Ниобий. Растворимость ниобия в α-Ti примерно такая же, что и ванадия (~4%), но эффективность его как стабилизатора значительно ниже. Для закалки на однофазную β-структуру концентрация ниобия должна быть ⩾37%. Ниобий как легирующая добавка к титановым сплавам применяется реже, чем ванадий и молибден. Из отечественных сплавов небольшую добавку ниобия (в пределах α-твердого раствора) содержит жаропрочный сплав ВТ18. Упрочняющий эффект от легирования титана ниобием при комнатной температуре небольшой.

Тантал. Диаграмма состояния сплава Ti–Ta во многом напоминает диаграмму состояния сплава Ti–V, растворимость тантала в α-Ti того же порядка ~3% (в ранних исследованиях указывались более высокие значения <11%). Для закалки на β-структуру концентрация тантала должна быть ⩾50%. Как и ниобий, тантал для титана является «мягким» упрочнителем и незначительно повышает прочность титана как при обычной, так и при высоких температурах. В качестве легирующей добавки тантал применяется еще реже, чем ниобий. Двойной сплав титана с 5% Ta обладает очень высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах и может служить заменителем платины.

Молибден. Растворимость молибдена в α-Ti не превышает 1%, β-стабилизирующий эффект – максимальный. Для фиксации сплошной β-структуры закалкой достаточно 11% Mo. Добавка молибдена эффективно повышает прочность сплавов при комнатной и высоких температурах, а также повышает термическую стабильность сплавов, содержащих хром и железо. Прочность сплавов титана с молибденом может быть значительно повышена закалкой и старением. Молибден – один из основных компонентов большинства титановых сплавов. Недостаток молибдена – его высокая температура плавления, затрудняющая получение гомогенных сплавов с титаном, а также высокая плотность. Однако в промышленных титановых сплавах присутствует легкоплавкий алюминий, поэтому возможно вводить молибден через лигатуру с алюминием, получаемую алюминотермическим методом.

Хром. В сплаве системы Ti–Cr образуется соединение $TiCr_2$, имеющее две полиморфные модификации, твердые растворы на основе ко-

торых обозначаются δ и γ. По влиянию на полиморфное превращение титана хром относится к сильным β-стабилизаторам, как молибден. Растворимость хрома в α-Ti не превышает 0,5. Для закалки с фиксацией однофазной β-структуры в сплаве достаточно 9% Cr. Хром обеспечивает в сплавах с титаном высокую прочность при хорошей пластичности и эффективность упрочняющей термической обработки. Однако при повышенных температурах происходит эвтектоидный распад β-фазы, сопровождающийся выделением $TiCr_2$ и вследствие этого потерей пластичности. По этой причине предпочтение отдается β-стабилизаторам, не имеющим эвтектоидной реакции, – ванадию и молибдену. Введение равного или несколько большего количества молибдена позволяет затормозить эвтектоидную реакцию в системе Ti–Cr. Полученный таким образом сплав ВТ3-1 обладает вполне достаточной термической стабильностью и является одним из широко распространенных отечественных титановых сплавов. За рубежом также имеются термически стабильные содержащие хром сплавы, например сплав «Корона-5», содержащий 1,5% Cr, 5% Mo и 4,5% Al.

Вольфрам. Согласно последним исследованиям, в системе Ti–W происходит, в отличие от предыдущей, не эвтектоидное, а монотектоидное превращение $\beta' \leftrightarrow \alpha + \beta'$. Благодаря более высокой температуре монотектоидной реакции термическая стабильность сплавов Ti–W гораздо выше, чем сплавов Ti–Cr. Растворимость вольфрама в α-Ti невелика (0,8% при монотектоидной температуре). В сплавах с содержанием >25% W закалкой удается зафиксировать однофазную β-структуру. Поскольку вольфрам повышает жаропрочность, он наряду с молибденом используется в качестве легирующей добавки к жаропрочным титановым сплавам. При содержании 5% W и более заметно повышается окалиностойкость титановых сплавов. Получение гомогенных сплавов титана с вольфрамом представляет некоторые трудности ввиду большого различия плотности и температуры плавления.

Водород. Подобно металлическим β-стабилизаторам водород понижает температуру полиморфного превращения титана и образует эвтектоидную реакцию, в результате которой твердый β-раствор распадается с образованием α-фазы и гидрида титана. Растворимость водорода в α-Ti при эвтектоидной температуре 0,18%. При этом в отличие от металлов водород образует раствор типа внедрения и относится к категории вредных примесей, так как вызывает водородную хрупкость титановых сплавов. При достаточно высоком содержании примеси водорода хрупкость наблюдается у титановых сплавов всех типов. При содержании примеси водорода, допускаемого техническими условиями, водородная хрупкость обычно не проявляется. Наиболее чувствительны к водородной хрупкости – чистый титан и сплавы с α-структурой. При возрастании в сплаве количества β-фазы чувствительность к водородной хрупкости уменьшается.

При современной технологии вакуумной плавки содержание примеси водорода в титановых полуфабрикатах обычно не превышает до-

пустимых пределов. Наиболее вероятной причиной наводороживания является кислотное травление, применяемое для удаления окисленного слоя. Наводороживание при травлении носит поверхностный характер (гидридная пленка) и в деталях большого сечения, подвергаемых круговой механической обработке, этот гидридный слой удаляется вместе со стружкой. Для листов, труб и полуфабрикатов с необрабатываемыми поверхностями наиболее удобным способом удаления примеси водорода является вакуумный отжиг.

В последние годы наметилось использование водорода в качестве временного легирующего элемента, стабилизирующего β-фазу в титановых сплавах, для повышения их технологической пластичности и получения мелкозернистой структуры при горячей обработке давлением. Достигаемое добавкой водорода превращение однофазных α-сплавов в двухфазные снижает температуру полиморфного превращения, следовательно, температуру горячей обработки и усилие деформирования. Для удаления водорода после проведения горячей обработки требуется вакуумный отжиг при сравнительно низкой температуре (~700 °С), что сохраняет мелкозернистую структуру, полученную в результате горячей обработки. Тот же α-сплав без добавки водорода требует для горячей обработки более высоких температур, в результате чего получается грубопластинчатая α-структура с пониженным комплексом свойств.

Медь. Медь ограниченно растворяется с β-Ti (17%) и α-Ti (2,1%) и образует систему с периферической и эвтектоидной реакциями. Особенность сплавов Ti–Cu – высокая скорость прохождения эвтектоидной реакции, поэтому при закалке β-фазу не удается зафиксировать, а образуется мартенситная α′-фаза. При закалке из α-области образуется пересыщенный медью α-твердый раствор. При последующем старении из него выделяется Ti_2Cu в дисперсной форме, что сопровождается упрочнением. На этом основано применение сплава с 2,5% Cu для производства листов, обладающих в закаленном состоянии отличной пластичностью и хорошей свариваемостью, подобно нелегированному титану, и более высокой прочностью после старения, чем последний. Это является одним из немногих примеров использования механизма интерметаллидного упрочнения в промышленных титановых сплавах, так как обычно при упрочняющей термической обработке используется распад пересыщенных твердых растворов на основе α- и β-модификаций титана с выделением в дисперсной форме β- или α-фаз соответственно.

Серебро. Как и для меди, в сплавах Ti–Ag при закалке β-фаза не фиксируется вследствие мартенситного превращения. Другая особенность – значительная растворимость серебра в α-Ti при эвтектической температуре. Серебро как легирующая добавка к титановым сплавам не получило применение, но играет важную роль как один из компонентов припоев для вакуумной пайки титана.

Золото. О практическом использовании сплавов Ti–Au сведений не имеется, но, возможно, такие сплавы обладают повышенной коррозионной стойкостью в некоторых агрессивных средах.

Кремний. В техническом титане и конструкционных титановых сплавах, где требуется высокая ударная вязкость, кремний считается вредной примесью, так как, присутствуя даже в небольших количествах (сотых долей процента), резко снижает эту характеристику. Однако в жаропрочных титановых сплавах кремний – одна из важных легирующих добавок, обеспечивающих повышение жаропрочности и жаростойкости. Оптимальное содержание кремния – 0,15–0,35%, что примерно соответствует пределу его растворимости в α-Ti. Однако даже и при этих концентрациях можно наблюдать мелкие включения силицида титана Ti_5Si_3, которые играют некоторую роль в повышении жаропрочности. При закалке сплавов Ti–Si вследствие мартенситного превращения β-фаза не фиксируется.

Олово. Олово слабо влияет на температуру полиморфного превращения титана и относится к категории нейтральных упрочнителей. Растворимость олова в α-Ti – 20%. При комнатной температуре оно является довольно слабым упрочнителем, но существенно повышает жаропрочность, поэтому олово добавляют к жаропрочным титановым сплавам обычно в количестве 1-6%, в некоторых случаях – до 13%. При легировании титана оловом пластичность при комнатной температуре почти не снижается, жаропрочность повышается. Олово повышает технологическую пластичность двойных сплавов Ti–Al. Пример – широко известный листовой α-сплав, содержащий 5% Al и 2,5% Sn.

Марганец. Подобно хрому, марганец в начальный период развития титановой промышленности широко применяется в качестве легирующей добавки, а сплав с 8% Mn был за рубежом самым популярным листовым сплавом, сочетающим высокую пластичность с достаточно высокой прочностью. Марганец является сильным β-стабилизатором и при содержании его в сплаве >6% закалкой можно получить 100% β-структуру. Однако подобно сплавам с хромом сплавы с марганцем, особенно при высоком содержании последнего, термически нестабильны вследствие эвтектоидного распада β-твердого раствора с выделением химического соединения эквиатомного состава, что вызывает охрупчивание. В связи с этим промышленное применение нашли лишь сравнительно низколегированные марганцем сплавы (1–2%), термическая стабильность которых оказалась вполне удовлетворительной. В отечественной промышленности применяются три сплава (ОТ-4, ОТ4-1, ОТ4), в которых содержится постоянное количество марганца (1–2%), содержание алюминия изменяется до 1 до 5%, что позволяет получать широкий диапазон прочности. Недостаток марганца – высокое давление пара, что требует применения нейтрального газа при плавке взамен вакуума.

Железо. Растворимость железа в α-Ti при комнатной температуре очень мала, при эвтектоидной температуре не превышает 0,5%. Железо – один из самых сильных β-стабилизаторов и для фиксации 100% β-структуры закалкой достаточно 6% Fe. Сплавы Ti–Fe термически нестабильны, и β-твердый раствор может распадаться даже при комнат-

ной температуре. В нелегированном (техническом) титане небольшое количество железа может вызвать локальные выделения β-фазы, что в некоторых случаях снижает коррозионную стойкость, а также способствует возникновению хладоломкости при криогенных температурах. По этой причине в технических условиях на сплавы типа 6–4 и 5–2,5 повышенной чистоты для работы в условиях глубокого холода (сорт ELI по зарубежным спецификациям аналог КТ) наряду с более жесткими допусками по содержанию примесей, дающих твердые растворы типа внедрения (кислород, азот), ограничивается и содержание примеси железа, например, ≤0,25% по сравнению с 0,50% в обычном сплаве типа 5–2,5. Благодаря сильному упрочняющему действию железо используется в некоторых титановых сплавах как легирующая добавка обычно в количествах 0,5–1,5%, хотя известен сплав на основе β-структуры, содержащий 5% Fe, 8% V и 1% Al. Иногда можно вместо сравнительно дорого ванадия использовать дешевый феррованадий.

Кобальт. Эвтектоидный распад в системе Ti–Co происходит очень медленно, и поэтому сплавы с небольшой добавкой кобальта должны обладать достаточной термической стабильностью. Кобальт как легирующая добавка в промышленных титановых сплавах почти не применяется, кроме японского сплава марки 5–2–2, содержащего 5% Al; 2% V; 2% Co, и 0,2% Si, производство которого невелико.

Никель. Растворимость никеля в α-Ti очень мала (<0,2% при эвтектоидной температуре). Сплавы с содержанием >8% Ni могут быть закалены на β-структуру, которая довольно нестабильна и распадается уже при 250 °C. Нет сведений о применении никеля в качестве легирующей добавки к обычным титановым сплавам. Однако система Ti–Ni приобрела промышленное значение как основа для создания сплавов интерметаллидного типа, обладающих эффектом памяти (способностью восстанавливать первоначальную форму, искаженную пластической деформацией) и другими свойствами, из которых практическое значение могут иметь высокое сопротивление кавитации и способность к гашению акустических колебаний. Восстановление первоначальной формы происходит при нагреве до заданной температуры, которая определяется химическим составом сплава. Основу сплавов с эффектом памяти формы представляет эквиатомное химическое соединение Ti-Ni (бертолид) с областью гомогенности в пределах 54–58% Ni с добавками кобальта, железа и других металлов. Это химическое соединение настолько пластично, что позволяет получать все виды полуфабрикатов, включая фольгу и проволоку, а также производить фасонное литье.

Палладий. Промышленное значение получили низколегированные двойные сплавы с содержанием 0,2% Pd. По механическим свойствам и структуре они не отличаются от нелегированного титана, но обладают повышенной коррозионной стойкостью в окислительных и в восстановительных средах, в которых стойкость нелегированного титана недостаточна. Подобное действие оказывает на титан также платина.

Бор. Бор почти не растворяется в твердом титане и мало влияет на температуру полиморфного превращения, поэтому для легирования титановых сплавов он не применяется, но микродобавки бора (0,03–0,05%) измельчают микрозерно титана и его сплавов и применяются в качестве модификатора.

Галлий. Несмотря на огромное различие температур плавления (tпл ~30 °С), галлий может оказаться ценным легирующим компонентом, так как хорошо сплавляется с титаном и относится к небольшой группе металлов, стабилизирующих α-модификацию титана. Он образует обширную область твердых растворов с α-Ti – до 16% и существенно повышает жаропрочность титановых сплавов. Поскольку содержание алюминия в обычных титановых сплавах не превосходит 7–8% вследствие выделения интерметаллидной фазы α_2 и связанной с этим потери пластичности и термической стабильности, практический интерес может представлять совместное легирование жаропрочных титановых сплавов галлием и алюминием, что позволит дополнительно упрочнить α-фазу без потери термической стабильности.

Азот. Азот – вредная примесь в титановых сплавах, существенно снижающая пластичность, поэтому его содержание в техническом титане и титановых сплавах жестко регламентируется 0,04–0,05%. Некоторое применение находит азотирование для повышения износостойкости.

Кислород. Кислород – вредная примесь, вызывающая хрупкость титана, вместе с тем при содержании кислорода до 0,1–0,2% его можно рассматривать как естественную легирующую добавку, определяющую уровень прочности технического титана и всех промышленных титановых сплавов. В отличие от азота кислород – более мягкий упрочнитель α-Ti и его содержание в допустимых пределах обеспечивает не только необходимый уровень прочности, но и достаточно высокую пластичность. В зарубежной практике, в том числе в Великобритании, применяется намеренное легирование кислородом для получения различных по прочности сортов технического титана. Более низкий предел содержания кислорода ⩽0,1% требуется лишь в некоторых специальных сплавах (например, для криогенной техники). В отличие от водорода кислород, как и азот, нельзя удалить из титана вакуумным отжигом. Попытки снизить содержание кислорода в титановых сплавах металлургическим путем успеха не имели в виду очень сильного химического сродства титана к кислороду. Это затрудняет использование титанового лома и отходов при выплавке титановых сплавов ответственного назначения.

Углерод. Углерод относится к вредным примесям в титановых сплавах, так как уже при ⩾0,2% С образуются очень твердые карбиды, снижающие ударную вязкость и затрудняющие механическую обработку. Для жаропрочных титановых сплавов может представлять интерес легирование углеродом в пределах его растворимости в α-Ti.

Алюминий. В интервале концентраций 5–25% Al установлено существование упорядоченной α_2-фазы (Ti_3Al) взамен ранее предполагае-

мой области α-твердого раствора. Именно эта фаза вызывает потерю термической стабильности при содержании алюминия >6–8%.

В более поздних исследованиях показано, что область однородного твердого раствора вблизи ординаты титана при комнатной температуре не превосходит 1%. При содержании 1–4% Al простирается область α-твердого раствора с участками ближнего порядка; при 4–6,5% Al кроме α-твердого раствора наблюдаются области дальнего порядка и предвыделения α_2-фазы; при содержании >6,5% – двухфазная область $\alpha + \alpha_2$.

Средняя часть диаграммы состояния системы Ti–Al охватывает область существования интерметаллидных α_2- и γ-фаз, соответствующих соединениям Ti_3Al и TiAl, что способствует появлению жаропрочных легких сплавов нового типа, основанных на алюминидах титана и имеющих упорядоченную структуру.

Редкоземельные металлы. Все РЗМ образуют с титаном однотипные диаграммы состояния; эвтектические системы с перитектоидной реакцией. Они относятся к группе α-стабилизаторов, незначительно повышают температуру полиморфного превращения титана, химических соединений не образуют. Растворимость РЗМ в α-Ti колеблется от 1,5 до 2%.

Сплавы титана с РЗМ, изготовленные по традиционной технологии слиток–поковка, не обладают высокими механическими свойствами и не могут эффективно упрочняться термической обработкой вследствие незначительной растворимости их в титане в твердом состоянии. Именно это обстоятельство позволяет, используя технологии сверхбыстрого затвердения, получить сильно пересыщенные твердые или аморфные (стеклоподобные) сплавы, которые при последующем нагреве эффективно упрочняются благодаря дисперсионному распаду пересыщенного твердого раствора или аморфного сплава.

Тройные системы сплавов. В основе большинства промышленных титановых сплавов общего назначения лежит тройная система Ti–Al–V. Примером таких сплавов является сплав Ti–6%Al–4%V (в России – сплав марки ВТ6). Следующий по важности является система Ti–Al–Mo, на которой основаны многие титановые сплавы, особенно жаропрочные, например, сплавы ВТ8 и ВТ9.

Промышленные титановые сплавы, созданные на основе систем Ti–Al–V и Ti–Al–Mo или на их комбинации, характеризуются высокой термической стабильностью, поскольку ванадий и молибден являются изоморфными β-стабилизаторами, не образуют с титаном химических соединений и не приводят к эвтектоидным реакциям. Однако при содержании алюминия >8% термическая стабильность этих сплавов снижается вследствие образования упорядоченной фазы α_2.

Подобный тип диаграммы состояния имеет система Ti–Al–Mn в области до 10% Mn. Хотя марганец и образует эвтектоид с титаном, но реакция протекает настолько медленно, что в промышленных сплавах, содержащих 1–2% Mn, ее влияние почти незаметно и сплавы об-

ладают хорошей термической стабильностью. На основе системы Ti–Al–Mn создана серия отечественных сплавов марок ОТ4-0; ОТ4-1 и ОТ4, являющихся наиболее распространенными промышленными сплавами для листовых полуфабрикатов. При почти постоянном содержании марганца (≤2%) содержание алюминия в этих сплавах изменяется до 1 до 5%, что позволяет получить широкий диапазон механических свойств. Вместе с тем наличие одних и тех же легирующих компонентов весьма удобно для серийного производства.

Характерная особенность системы Ti–Al–Sn – непрерывная взаимная растворимость интерметаллидов Ti_3Al и Ti_3Sn. В системе образуется обширная область α-твердых растворов. На основе системы Ti–Al–Sn создан свариваемый листовой сплав Ti-5%Al-2,5%Sn (ВТ5-1).

Для сплавов системы Ti–Al–Zr характерна обширная область α-твердого раствора. На этой системе основан отечественный жаропрочный сплав ВТ18. Жаропрочность этого сплава обусловлена высоким содержанием алюминия и циркония. К этой же системе относится листовой жаропрочный сплав ВТ20. Эти сплавы содержат некоторое количество β-изоморфных стабилизаторов, поэтому структура их в отожженном состоянии состоит из α-сплавов и небольшого количества β-фазы.

Диаграмма состояния системы Ti–Al–Nb аналогична системе Ti–Al–V. Для этой системы характерны довольно обширные двухфазные области $\alpha + \beta$ и $\alpha_2 + \beta$.

Новые материалы на основе титана. Среди новых типов сплавов на основе титана необходимо отметить сплавы с запоминанием формы (сплавы памяти), сверхпроводники, с повышенной коррозионной стойкостью, биосовместимые материала, аккумуляторы водорода, высокожаропрочные сплавы (рис. 11.2).

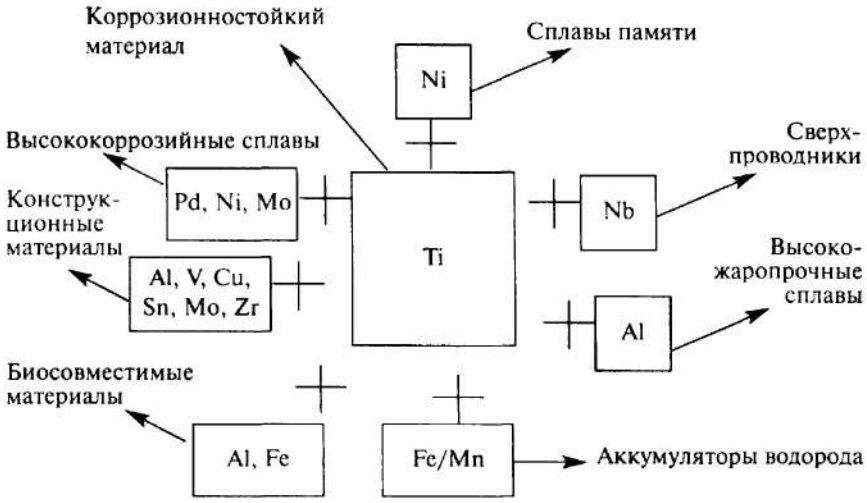

Рис. 11.2. Основные типы титановых сплавов и области их применения

Практически для всех обычных металлических материалов достигнут предел по рабочей температуре, выше которого их применение становится технически нецелесообразным. Для титана таким пределом является температура 550±50 °С, что недостаточно для аппаратов типа «Шаттл» или «Буран» и др. Для каркаса и обшивки таких аппаратов применяют сплавы на основе алюминидов титана – Ti_3Al и TiAl, а также композиционные материала на их основе. Новые сплавы на основе алюминидов титана (химических соединений титана с алюминием) позволяют существенно повысить предельную рабочую температуру – до 650–900 °С при хорошем сопротивлении окислению и сохранении высокой прочности и жесткости.

Лучшим промышленным сплавом этого типа считают сплав супер α_2 состава, %: Al 15, Nb 20, V 3, Mo 2. Этот сплав обладает более высокими свойствами по сравнению со сплавом α_2 (табл. 11.5). Сплав можно подвергать закалке и старению. Повышение температуры старения с 650 до 950 °С после закалки сплава с (α_2 + β)-области (~1060 °С) приводит к снижению прочности с одновременным повышением характеристик пластичности, что объясняется увеличением количества β-фазы. Сплав супер α_2 обладает наилучшими механическими свойствами при бимодальной структуре, представленной равноосными зернами первичной α_2-фазы, пластинами α_2-фазы и зернами О-фазы. Такую структуру получают обработкой давлением в β-, а затем в (α_2 + β)-области закалкой и старением. Выделения О-фазы оказывают влияние на прочность и пластичность сплава.

Таблица 11.5

Механические свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al

Сплав	Термическая обработка, структура	Механические свойства при температуре, °С				
		20		650		
		$\sigma_в$, МПА	δ, %	$\sigma_в$, МПА	δ, %	σ_{100}, МПА
Ti_3Al	Отжиг	220–600	0	430–600	2–3	130 (800)*
Ti_3Al	–	538	0,3	–	–	–
α_2 (24–11)	Отжиг 1200 °С + 760 °С, 8 ч	665	2,1	–	–	–
α_2 (24–15)	α_2 + β	800	5–6	–	–	–
Супер α_2	Закалка 1060 °С + старение 650 °С, 2 ч	1400	01	–	–	–
Супер α_2	Закалка 1060 °С + старение 850 °С, 2 ч	1050	1,5	–	–	–
Супер α_2	Бимодальная	1000	6–9	–	–	–
ВТИ-1	Глобулярная		2,5–3	820–880	–	380 (650)*
	Мелкое зерно	1050–1100		–	–	–
	Крупное зерно	1020–1050	1–1,5	830–860	–	–

* В скобках указана температура испытания.

Таблица 11.6

Механические свойства сплавов на основе интерметаллида TiAl

Сплав	Технология получения, тип структуры	Механические свойства при температуре, °С					
		20			650		
		$\sigma_{0,2}$, МПА	$\sigma_в$, МПА	δ, %	$\sigma_{0,2}$, МПА	$\sigma_в$, МПА	δ, %
48-1 Ti-48Al-0,3C	К + Т, дуплексная	390	406	1,4	320	470	10,8
48-2-2 Ti-48Al-2Cr-2Nb	Л + ГИП + Т, дуплексная	331	413	2,3	310	430	–
	П + Т, дуплексная	480	–	3,5	403	–	40
	П + Т, почти ламельная	510	597	2,9	–	–	–
ABB Ti-47Al-2W-0,5Si	Л + Т, дуплексная	425	520	1,0	350	460	2,5
47Хд Ti-47Al-2Mn-2Nb-0,8TiB_2	Л + ГИП + Т, ламельная	402	482	1,5	344	458	–
204в Ti-46Al-*x*Cr-y(Ta, Nb),	П + Т, почти ламельная	648	717	1,6	517	692	–
Сплав 7 Ti-46Al-5Nb-1W	П + Т, почти ламельная	648	717	1,6	517	692	

Примечание: К – ковка; П – прессование; Л – литье; Т – термообработка; ГИП – гидроизотермическая обработка (прессование).

К этому же типу сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al принадлежит отечественный сплав ВТИ-1 (Ti-14,5Al-22Nb-1,5Zr-0,25Si) (табл. 11.6).

Интерметаллид TiAl и сплавы на его основе превосходят существующие жаропрочные сплавы на основе титана, железа и никеля по удельным значениям модуля упругости и показателям жаропрочности в широком интервале температур, вплоть до 750–800 °С.

Сплавы на основе алюминидов титана уже нашли применение при изготовлении деталей авиационных двигателей и элементов планера, работающих при высоких температурах. По сравнению с γ-фазой алюминид Ti_3Al обладает более высокими технологическими характеристиками: из этого алюминида долучают даже фольгу, которую применяют для изготовления сотовых конструкций сверхзвуковых летальных аппаратов. Интерметаллид Ti_3Al используют для изготовления элемента конструкции крыла, который нагревается до ~700 °С , а из сплава Ti-14Al-21Nb – уплотнителей сопла форсажной камеры двигателя F100. Сплавы на основе TiAl перспективны для производства деталей горячего тракта ГТД, работающих при 700–1000 °С. Из литых сплавов на основе γ-фазы можно изготавливать опоры трубопроводов, уплотнители кожуха, завихрители камеры сгорания, статор компрессора, воздушные фильтры, детали сопла, лопатки компрессора, эле-

менты конструкции камеры сгорания, корпус турбины. Возможно также использование алюминидов титана в автомобильных двигателях.

11.2. ТИТАНОВЫЕ ДЕФОРМИРОВАННЫЕ ПОЛУФАБРИКАТЫ

Титан и его сплавы хорошо обрабатываются давлением: ковкой, штамповкой, прокаткой. Для изготовления большинства изделий (труб, прутков, профилей, поковок и др.) слиток предварительно необходимо проковать на поковку соответствующих размеров. При прокатке листов слитки обычно предварительно поковывают на слябы.

Слитки перед обработкой давлением нагревают в электрических печах сопротивления, индукционных или пламенных печах. Для защиты от окисления крупногабаритные слитки металлизуют алюминием или покрывают специальными обмазками, эмалями.

Основной вид обработки – горячая деформация при 900–1000 °С. При получении некоторых видов полуфабрикатов, главным образом листов, применяют также тепловую деформацию при 600–700 °С и холодную – при комнатной температуре. Горячую деформацию для каждого вида сплавов и изделий ведут по специально разработанным режимам и схемам. После горячей деформации изделия подвергают термической обработке, цель которой – достижение определенного уровня технологических свойств, типа микроструктуры, выравнивание концентрационной неоднородности, а также механических свойств сплава.

Для титановых сплавов применяют следующие виды термической обработки: отжиг, закалку и старение. Отжиг состоит из нагрева сплавов при температурах выше температуры начала рекристаллизации (но ниже температуры полиморфного превращения) и последующего охлаждения на воздухе. Цель отжига – завершение формирования структуры сплавов в результате процесса рекристаллизации, выравнивание структурной и концентрационной неоднородности, а также механических свойств.

Для стабилизации структуры и свойств сплавов применяют также двойной и изотермеческий отжиг. Двойной отжиг состоит из нагрева сплава при температурах, которые на 20–160 °С ниже температуры полиморфного превращения; охлаждения на воздухе; второго нагрева при температурах, которые на 300–450 °С ниже температуры полиморфного превращения; повторного охлаждения на воздухе.

Изотермический отжиг состоит из нагрева сплава при температурах, которые на 20–160 °С ниже температуры полиморфного превращения; переноса в печь (или охлаждения в печи) с температурой, которая на 300–450 °С ниже температуры полиморфного превращения; выдержки и охлаждения на воздухе.

Для снятия внутренних напряжений в деталях, изделиях или полуфабрикатах проводят неполный отжиг (при пониженных температу-

рах). Отжигу подвергают все титановые сплавы и сварные детали из них.

Закалка и старение являются упрочняющей термической обработкой титановых сплавов, их применяют для получения высокой прочности в сочетании с удовлетворительной пластичностью. Цель закалки – фиксирование метастабильной β-фазы или продуктов ее превращения при быстром охлаждении (мартенситная структура).

Закалка состоит из нагрева при температурах существования β-фазы и резкого охлаждения (преимущественно в воде) от этих температур. Для сплавов с преобладанием α-структуры, а также для сплавов с небольшим количеством β-фазы закалку не применяют. Для сплавов с (α + β)-структурой нагрев под закалку производят при температурах (α + β)-области.

Для β-сплавов нагрев под закалку преимущественно производят при температурах выше полиморфного превращения или в верхней части (α + β)-области.

Цель старения (отпуска) – распад метастабильных мартенсита или β-фазы, полученных в результате закалки. Старение заключается в нагреве при температурах значительно меньших температуры полиморфного превращения и охлаждения на воздухе. Старение – заключительная операция упрочняющей термической обработки.

После термической обработки заготовки и детали, если они не должны быть механически обработаны, очищают от окалины и подвергают травлению для снятия альфированного (оксидного) слоя. Если термическую обработку проводят при >700 °С, на поверхности титана образуется трудноудаляемая окалина. В этом случае изделия вначале подвергают гидропескоструной или дробеструйной обработке.

При механической обработке титана основную опасность представляет титановая стружка, которая может воспламеняться при соприкосновении ее с открытым огнем. Для исключения случаев загорания титановой стружки на предприятиях, обрабатывающих титан, специальными инструкциями оговаривается порядок накопления, транспортировки и хранения ее, порядок применения открытого огня в местах хранения стружки, а также порядок проведения электро- и газосварочных работ.

В настоящее время из титана и титановых сплавов выпускаются все стандартные виды полуфабрикатов: слитки, листы, ленты, плиты, прутки, проволока, прессованные профили, бесшовные и сварные трубы, поковки и штамповки.

Среди зарубежных продуцентов полуфабрикатов из титана и титановых сплавов ведущее место занимают США, за ними следуют Япония, Великобритания.

Основное количество титановых полуфабрикатов, выпускаемых в США, составляют поковки и штамповки (50–55% в разные годы). От общего выпуска титановых полуфабрикатов доля плоского проката (лент, листов и плит) составляет 21–23%, прутков и проволоки –

18–20%, прессованных профилей – 3,5–4,5%, бесшовных и сварных труб – 3,5–4%, геттеров в виде губки и порошка – 0,5%.

Отечественной промышленностью, как и за рубежом, выпускается широкая номенклатура деформированных полуфабрикатов: 1) плиты (11–150) × (400–1000) × (1500–7000) мм; 2) листы (0,2–0,8) × (400–1200) × (1500–5000) мм; 3) лента (0,1–1,5) × (20–600) мм в рулонах; 4) фольга (0,05–0,08) × (20–300) мм в рулонах; 5) проволока диаметром 1–8 мм; 6) прутки диаметром 4–150 мм; 7) трубы горячепрессованные, горячекатаные, холоднокатаные, сварные диаметром от 6 до 325 мм; 8) профили прессованные, калиброванные с диаметром описанной окружности до 200 мм и длиной до 6,5 м; 9) профили крупногабаритные, в том числе с законцовкой шириной до 400 мм; 10) кольца цельнокатаные и сварные диаметром до 2250 мм; 11) штамповки с площадью в плане до 15000 см^2.

Номенклатура сплавов приведена ниже:

1. Технический чистый титан ВТ1-00 и ВТ1-0.
2. Жаропрочные сплавы ВТ3-1, ВТ8, ВТ9, ВТ25, ВТ25у, ВТ18, ВТ18у, ВТ18уоп.
3. Сплавы средней прочности ОТ4-0, ОТ4-1, ОТ4, ВТ6, ВТ14, ВТ5-1, ВТ20.
4. Сплавы высокой прочности ВТ22, ВТ23, ВТ15, ВТ30.
5. Коррозионностойкие сплавы 4200, 4201, 4205, 4207.

Освоенная номенклатура полуфабрикатов, сплавов, их качество в состоянии удовлетворить самые разнообразные запросы потребителей. Для производства плоского проката изготавливают слябы с размерами от 150 × 650 × 1070 до 240 × 1600 × 2400 мм и массой от 450 до 4000 кг.

Рулонная прокатка титана и его сплавов, являющаяся основной при производстве традиционных металлов (стали, сплавов на основе алюминия, меди, цинка), имеет ряд особенностей, обусловленных свойствами титана: пониженной деформируемостью, высоким пределом текучести, высоким пределом упругости, активным взаимодействием с кислородом и водородом и др. на стадии получения горячекатаной заготовки необходимого качества. Ее толщина (прокатываемая в основном в β-области) должна обеспечивать 50% последующей деформации в холодном состоянии – главное условие достижения заданных механических свойств в готовых листах. Станы для прокатки листов и плит из титана характеризуются повышенной жесткостью, способностью создавать высокие удельные усилия.

Промышленная технология производства листов из титана и титановых сплавов рулонным способом включает (рис. 11.3): нагрев слябов толщиной до 300 м, шириной до 1350 мм, массой до 4,5 т в электрической печи при 850–1100 °С; прокатку в черновой клети стана 2000 на полосу толщиной 18–22 мм; подогрев в газовой печи до 950–1000 °С; прокатку в чистовой клети с подогревом до 1000–1100 °С и со сверткой в рулоны. Иногда для исключения обычной холодной прокатки применяют винтовую прокатку, которая позволяет уже в горячем состоя-

нии получать изделия с формой, размерами и точностью, близкими к готовому изделию.

Ведущий в России продуцент полуфабрикатов и изделий из титана и титановых сплавов – АО ВСМПО выпускает их в соответствии с ГОСТ 19807–91 для отечественных потребителей, а также значительную часть для зарубежных партнеров, среди которых как крупнейшие производители и дистрибьютеры изделий из титана и его сплавов, так и аэрокосмические фирмы *Boeing, General Electric Aircraft Engines.*

К настоящему времени в АО ВСМПО получены сертификаты зарубежных фирм – производителей аэрокосмической техники и автомобилестроения *Boeing, Shultz Stell Company, Wyman Gordon, General Electric Aircraft Engines* (США), *Aerpspatiale* и *Snecma* (Франция), *British Aerospace, Rolls-Royce Lloyds Register* (Великобритания), *Daimler-Benz Aerospace* (Германия) и др. Проводятся работы по достижению соответствия системы качества полуфабрикатов, выпускаемых АО ВСМПО, положениям стандартов AS-9000 и S-1000C компании *General Electric Aircraft Engines.*

Это предприятие признано фирмой TUV-CERT допущенным поставщиком для производства металлургических полуфабрикатов из технически чистого титана и алюминиевых сплавов по требованиям *AD Merkblatt WO/TRD* (для котлов, сосудов и трубопроводов, работающих под давлением).

Технология производства полуфабрикатов включает: ковку слитков, прокатку листов и лент с промежуточной термической обработкой, травление и отделку.

Ковка. Ковка и штамповка титановых сплавов производятся в горячем состоянии методов свободной ковки и штамповки в закрытых штампах.

Большие скорости деформации снижают пластические свойства и повышают сопротивление деформации титана, поэтому для горячего деформирования титановых сплавов рекомендуется применять оборудование с малыми скоростями – гидравлические и кривошипные прессы.

Нагрев титановых сплавов производится в методических или камерных электрических, газовых или мазутных печах. Предварительно деформируемые заготовки подготавливают под ковку и штамповку пологой зачисткой поверхностных дефектов. Заготовки из катаных или кованых прутков или штанг режут на механическом или анодно-механическом станке или рубят в горячем состоянии на молоте или прессе.

Для предохранения от окисления и газонасыщения, а также с целью смазки по переходам и перед окончательной штамповкой заготовки покрывают эмалями, а слитки зачищают комплексными стеклокерамическими покрытиями.

Ковка литой исходной заготовки производится сначала слабыми ударами до степени деформации не менее 20–30%, а затем более сильными. Удары должны быть не менее сильными и более частыми, чем

Таблица 11.7

Температура ковки и прокатки титана и титановых сплавов

Марка сплава	Номинальный химический состав	Температура обработки, °С			
		предварительная ковка слитка	отделочная ковка слитка	сортовая прокатка	плоская прокатка
RS 40	Технически чистый титан	982	871	844	704
RS 55	То же	982	871	844	704
RS 70	– " –	982	871	844	704
RS 100	3 % Mn–1,5% Al	982	871	844	760
RS 110A	8% Mn	982	–	–	732
RS 110B	3.25% Mn–2,25% Al	982	–	–	760
RS 110C	5% Al–2,5% Sn	1093	1038	1038	982
RS 120A	6% Al–4% V	1038	982	982	844
RS 130	4% Al–4% Mn	1010	927	899	899
RS 140	2,75% Cr–1,25%Fe–5% Al	1010	955	955	844

при ковке стали. Во время ковки нельзя допускать охлаждения острых углов боковых граней. Острые углы рекомендуется сбивать.

Для получения полуфабрикатов с равномерной структурой и повышенными прочностными свойствами слитки или заготовки для прутков и штамповок подвергают всесторонней ковке (двойной или тройной) по схеме: осадка до 30–50% – протяжка до исходной длины со сменой граней и ребер. После последнего подогрева весь металл должен быть равномерно продеформирован. В процессе ковки и штамповки допускаются подогревы.

Для лучшего оформления штамповок и получения более точных размеров при штамповке без припуска на механическую обработку по несопрягаемым поверхностям или при штамповке с уменьшенными припусками рекомендуется проводить процесс в черновом и окончательном штампах. Перед началом процесса штампы нагревают до температуры не ниже 300 °С. В процессе штамповки температуру штампа контролируют и в случае необходимости штамп подогревают до требуемой температуры.

Охлаждение изделий после окончательной операции производят раздельно друг от друга: на стеллажах, на сухом полу, контейнере и др. Рекомендуется, особенно для тонкостенных штамповок из ($\alpha + \beta$)-сплавов, охлаждение от температуры штамповки проводить с печью, в песке или на стеллажах, исключающих быстрое и неравномерное охлаждение, с целью протекания процесса рекристаллизации и необходимого распада β-фазы. Это обеспечивает повышение пластических характеристик.

Окалину с поверхности поковок и штамповок удаляют в гидропескоструйных или дробеструйных аппаратах либо в галтовочных барабанах.

Листовую штамповку титановых сплавов производят на обычном оборудовании, применяемом для этой цели. Однако листовые титановые сплавы характеризуются рядом особенностей, которые необходимо учитывать при разработке технологии листовой штамповки и проведении ее. Необходимо учесть, что не все титановые сплавы можно подвергать холодной листовой штамповке; при штамповке с нагревом происходит газонасыщение и окисление титана с образованием охрупченного слоя; титановые сплавы обладают высокой чувствительностью к надрезу и поверхностным дефектам и пр.

При плавке в основном получают слитки круглого сечения, которые перед прокаткой превращают в прямоугольные заготовки ковкой на молотах, прессованием на вертикальных прессах и (реже) сортовой прокаткой в калиброванных валках на станах типа слябинга. Металл предварительно нагревают до 850–980 °С для технически чистого металла, до 900–1040 °С – для двухфазных сплавов типа $\alpha + \beta$ и до 1040–1100 °С – для сплавов типа α, содержащих алюминий и олово и менее подверженных окислению (табл. 11.7).

Слитки нагревают в муфельных печах с газовым или электрическим нагревом, в которых поддерживается нейтральная атмосфера, не содержащая продуктов сгорания во избежание насыщения титана водородом. Применяют также установки индукционного нагрева. Для уменьшения насыщения титана газами атмосферы применяют двухступенчатый режим нагрева слитков: предварительный нагрев до 650–760 °С с невысокой скоростью (~6 мин на 1 см сечения), затем нагрев до температуры ковки 870–1010 °С со скоростью 12–60 с на 1 см сечения).

Ковка проводится на прессах усилием до 68,7 МН, пневматических молотах с массой падающих частей до 15 т, а также на ротационно-ковочных машинах. При обработке двухфазных титановых сплавов $\alpha + \beta$ между нагревами допускается ковка с деформацией до 50%. Ковка чистого титана заканчивается при ~790 °С, ковка титановых сплавов – при 760–870 °С. Поковки двухфазных титановых сплавов отжигаются при 650–750 °С с последующим охлаждением на воздухе или с закалкой в воду (в зависимости от марки сплава).

Выпускаются титановые поковки самой сложной конфигурации и больших размеров, в том числе детали ротора вертолетов, поковки для деталей корпусов ракетных двигателей, баки для окислителя ракеты, ажурная титановая штамповка для рамы ветрового стекла сверхзвукового самолета-бомбардировщика, фюзеляжные переборки, цилиндры, цапфы и оси шасси. Масса некоторых из этих поковок достигает 700 кг, площадь в плане >3 м^2. Такие поковки изготовляют на прессах усилием 441–490 МН.

В больших количестве выпускают титановые поковки и штамповки массой 20–25 кг с высокой степенью точности. Изготовляют детали с толщиной стенки до 5 мм с очень жесткими допусками на размеры, что позволяет применять эти детали без механической обработки.

Преимущество ковки перед сваркой, отливкой или сборкой из отдельных узлов – направление волокон металла точно совпадает с контуром готовой детали. Ковкой изготовляют также трубы диаметром 356 мм с толщиной стенки 12,7 мм и длиной 7,7 м. Для ковки и штамповки используют вертикальные гидравлические ковочно-штамповочные прессы усилием 5,9–441 МН, механические ковочные прессы усилием 53,9 МН и ковочно-штамповочные молоты с массой падающих частей от 450 кг до 16 т. Удельное давление ковки – 45–70 кПа.

Прокатка листов, лент, заготовок. Горячая проката титана требует более высоких давлений, чем прокатка большинства других металлов. Температура горячей прокатки обычно ниже температуры штамповки, что обеспечивает получение мелкозернистой структуры. После прокатки изделия подвергают отжигу и охлаждению на воздухе, а также химическому травлению для снятия оксидного слоя и получения высококачественной поверхности.

Прокаткой получают листы и листовые заготовки: листы толщиной 0,3–10,0 мм, шириной 400–1200 мм и более и длиной 1250–5000 мм; ленты из технического титана толщиной 0,1–1,5 мм.

В последнее время при изготовлении титановых заготовок и изделий прокатка стала вытеснять ковку: сортовая прокатка титана позволяет повышать качество изделий при одновременном снижении затрат на их производство. Внедрение сортовой прокатки стало особенно актуальным в связи с необходимостью увеличения объема производства прутков и профилей. Для получения качественных катаных изделий решающее значение имеют условия равномерной деформации металла. В связи с освоением технологии выплавки слитков больших диаметров (⩾800 мм) стало целесообразным получать прокаткой не только прутки всех диаметров, но и все заготовки под ковку, штамповку и прессование сечением вплоть до 200 мм. Катаные прутки по сравнению с кованными и прессованными имеют существенные преимущества: более стабильную структуру и механические свойства.

Прокатку в сочетании с другими операциями обработки металлов давлением широко применяют для производства труб из титана и его сплавов на существующем оборудовании, предназначенном для получения стальных труб.

Титановые листы производят как листовым, так и ленточным методами, на заводах США почти все размеры титановых листов – ленточным способом. При листовой прокатке для получения листов необходимой ширины и устранения анизотропии свойств применяют прокатку с кантовкой листа, т. е. с изменением направления прокатки на 90°. Горячекатаные полосы разрезают на карты, которые подвергают дробеструйной очистке с целью удаления хрупкого поверхностного слоя титана, насыщенного кислородом, азотом и водородом. Глубокие местные дефекты, выявившиеся после этой обработки, удаляют ручной зачисткой бормашинками с абразивными кругами.

Горячая прокатка листов из титана и титановых сплавов проводится на реверсивных и полунепрерывных ленточных станах, применяемых для прокатки легированных и качественных сталей. Так, на заводе в г. Мидленд горячая прокатка осуществляется на двухклетевом реверсивном стане 1680 мм. В линии стана установлены реверсивная двухвалковая обжимная клеть типа слябинга с валками диаметром 813 × 1750 мм с вертикальными валками диаметром 710 × 732 мм и манипуляторными линейками; гильотинные ножницы для обрезки концов слябов и полос; реверсивная четырехвалковая отделочная клеть для рулонной прокатки с валками диаметром 685/1240 × 1680 мм, двумя моталками и двумя газовыми печами, установленными над моталкой; вспомогательное оборудование в конце линии стана (свертыватель и квантователь рулонов, весы, гильотинные ножницы 1520 мм, правильные машины и дисковые ножницы). Параллельно с линией стана в соседнем пролете находится оборудование для зачистки слябов, плит и листов. Применение переднего и заднего натяжения на стане горячей прокатки позволяет получать тонкую ленту с хорошим качеством.

Размеры серийно выпускаемых в США титановых листов – (610–1500) × до 6000 мм при минимальной толщине 0,2 мм, лент – (0,1–1,5) × (4,76–610) × (1500–1600) мм, плит – (9,5–150) × (1524–3000) × (3000–15200) мм.

Для ленточной прокатки титана применяют станы кварто 1270; 2000 мм; шестивалковые станы для прокатки лент шириной до 1245 мм; 12-валковые станы 914 мм (прокатка до толщины 0,38 мм); 20-валковые станы Сендзимир 800–1500 мм; 20-валковые станы с диаметром рабочего валка 21 мм (прокатка ленты титана шириной 75–200 мм с толщины от 1,5 до 0,013 мм) и ряд других станов.

Минимальная толщина *фольги*, выпускаемой в США, составляет 3 мкм. Прокатка такой фольги проводится на небольших ленточных станах кварто (например, стан с валками диаметром 47,5/203 × 203 мм для прокатки фольги толщиной до 50 мкм) и на 20-валковых станах. Применение рабочих валков малого диаметра позволяет достичь значительных степеней обжатия без промежуточного отжига. Жесткая конструкция 20-валковых станов позволяет получать фольгу с высокой точностью прокатки, в том числе фольгу толщиной 13 мкм с допуском ±2,5 мкм при ширине фольги до 200 мм. Высокое качество проката обеспечивает также применение твердосплавных рабочих валков многовалковых прокатных станов.

Возможно получение титановой фольги при помощи химической технологии – глубоким травлением, однако при этом наблюдаются значительные отклонения размеров, несплошности, водородная хрупкость, качество поверхности невысокое. Сочетание механической и термической обработки (холодная прокатка с последующим отжигом) обеспечивает высокий уровень механических, геометрических и структурных характеристик, варьируемых в зависимости от предъявляемых требований. Таким методом получают также фольгу

из композитного материала на основе алюминида титана и титановых сплавов.

Холодная прокатка титана и особенно титановых сплавов требует частых промежуточных отжигов при 500–900 °С.

Изделия из титана и титановых сплавов подвергают следующим видам термической обработки: отпуску – для снятия напряжений, возникших в металле в результате обработки давлением; отжигу – для полного смягчения нагартованного металла и получения максимальной степени пластичности в результате рекристаллизации; закалке и старению – для заметного повышения прочности полуфабрикатов из титановых сплавов без большого снижения пластичности.

Обычно для термической обработки проката из титана и его сплавов используют печи, аналогичные печам для отжига стали с электрическим, газовым или мазутным нагревом. Чаще применяют печи с электрическим нагревом, так как в них легче устранить насыщение металла водородом. На многих заводах применяют *вакуумные печи для отжига* титановых изделий, особенно тонких листов и тонкостенных труб. При вакуумном отжиге из твердого раствора титана удаляется водород. Остаточное давление в вакуумных печах для отжига титанового проката составляет от 0,07 до 0,40 Па; в печах лабораторного типа разрежение – 0,013 Па.

Для промежуточного межоперационного отжига титановых листов также применяют проходные электропечи с роликовым полом. Они обеспечивают большую равномерность свойств по длине и ширине каждого листа и всех листов в партии и уменьшают до минимума длительность пребывания металла в печи по сравнению с садочными печами. При этом на поверхности листов образуется очень тонкий и равномерный оксидный слой, легко удаляемый травлением после отжига. В таких печах возможен отжиг лент шириной 1,22 м и минимальной толщиной 0,25 мм.

Для закалки титановых изделий применяют вертикальные электрические или пламенные печи с окислительной атмосферой, точным температурным контролем и водяным закалочным баком, находящимся под печью, по типу печей, применяемых для закалки изделий из дюралюмина. Закалку листов титановых сплавов в США осуществляют в проходных электропечах с роликовым подом и охлаждающим устройством со стороны выхода. Листы проходят через печь в течение 3–5 мин, охлаждаются разбрызгиванием воды из сопл, расположенных сверху и снизу, поступают в роликовую правильную машину для устранения коробления в свежезакаленном состоянии.

Для старения изделий из титановых сплавов в США применяют электрические или пламенные муфельные печи с искусственной циркуляцией воздуха. Температура старения – 450–580 °С, при этом не требуется применение защитной атмосферы для предохранения титана от окисления.

Для очистки титановых листов и плит от поверхностных слоев, взаимодействовавших с атмосферными газами и имеющих повышенную

хрупкость, применяют механические и химические способы. В качестве механических способов применяют обдувку дробью или частицами абразива (сухими или мокрыми). Дробейструйной очистке подвергают горячекатаные листы и плиты титана и его сплавов с грубой коркой оксидов на поверхности.

Поверхность горячекатаных листов и лент из титана и титановых сплавов перед холодной прокаткой в США очищают шлифованием на станках, имеющих бесконечную движущуюся матерчатую ленту, покрытую мелким абразивом (оксидом алюминия или карбидом кремния). Скорость движения шлифовальной ленты – 335–450 м/мин. На поверхность титановой ленты обильно подается смазка, что обеспечивает защиту титана от окисления.

После механической очистки, во время которой нарушается плотность оксидной корки, обычно проводится *травление листов* в кислотных растворах или в расплавленных щелочах. Наиболее широко применяют травление титановых полуфабрикатов в смеси азотной и плавиковой кислот, его используют для очистки и осветления поверхности титана, имеющего небольшой окисленный поверхностный слой, а также в качестве последней стадии очистки после механического удаления оксидов или травления в расплавленных солях.

Для получения проката из титана и титановых сплавов с улучшенной смазывающей поверхностью и уменьшения поверхностного трения применяют обработку в водном растворе, содержащем фосфат цинка, при 30–80 °С, pH 1–5 и концентрации ионов цинка 5–20 г/л. При этом на поверхности получают покрытие из фосфата цинка, составляющее 2–20 г/м^2.

Для производства полос из чистого титана или сплава типа $\alpha + \beta$ с хорошим качеством поверхности и обладающих высокой свариваемостью и паяемостью применяют никелевое покрытие, которое наносят перед горячей прокаткой сляба, или холодной прокаткой горячекатаной полосы, или отжигом холоднокатаной. Такое покрытие предотвращает появление царапин на поверхности.

Сортовую прокатку титана и титановых сплавов проводят как на мелкосортных двухвалковых станах для прокатки стали, так и на специализированных станах для прокатки титана. На таких станах возможна прокатка прутков диаметром от 6,4 до 127 мм и профилей простых сечений из тиановых сплавов. На заводе в г. Уонерлвидд фирмы *Imperial Metal Industries* (Великобритания) семиклетевой сортопрокатный стан используют для прокатки прутков в основном из сплавов с высокой ползучестью марок Ti 314C; Ti 314A; Ti 679 (комплексный сплав титана с оловом, алюминием, цирконием, молибденом и кремнием) и EX013-C (сплав титана с оловом, алюминием, молибденом кремнием).

В последнее время получили распространение сортопрокатные станы фирмы *Danieli* (США). На заводе в г. Монро (шт. Северная Каролина) фирмы *Teledyne Allvac* на таком стане изготовляют круглые

прутки из титановых сплавов диаметром 21,7–102 мм (в бунтах – прутки диаметром 5,5–35 мм), шестигранные, плоские сечением от 38 × 11 до 127 × 9 мм в отрезках длиной 7,6–18,3 м. В 1991 г. на заводе в г. Ричбург (шт. Южная Каролина) этой фирмой введен в эксплуатацию новый 16-клетевой мелкосортно-проволочный стан Даниэли, 12 клетей которого – нестационарные и могут быть выведены из линии прокатки в зависимости от конечного размера продукции. Кованая круглая (диаметром 144,8 мм) или квадратная (127 × 127 мм) со скругленными углами заготовка массой до 1,36 т поступает с завода в Монро. Заготовку нагревают в индукционной печи длиной 47,9 м и мощностью 12 МВт фирмы *Ajax Magnethermic* в среднем в течение 7 мин при 870–1205 °С.

После прокатки продукция подвергается (в зависимости от предъявляемых требований) охлаждению на воздухе, закалке в воду или замедленному охлаждению. На стане выпускают круглые прутки диаметром 12,7–101,6 мм; катанку диаметром 12,7–69,8 мм и проволоку диаметром 5,6–15,9 мм (в бунтах) из нелегированного титана и титановых сплавов; точность размеров в пределах $^1/_2$–$^1/_4$ по стандарту ASTM, США. Все операции на стане полностью компьютеризованы и автоматизированы и выполняются с высокой степенью технологической гибкости. Информация по всей технологической цепочке выведена на пульт управления, которым управляет единственный оператор. Перевалка валков и замена клетей роботизированы. Весь персонал (численностью не более 15 человек) имеет высшее образование.

Прессование титана. Прессование позволяет получать профили и трубные заготовки из титана и титановых сплавов. Прессованные полуфабрикаты из титана в промышленных масштабах выпускаются в США, Великобритании и Японии. Заготовками обычно служат обточенные кованые слитки круглого сечения, которые прессуют на горизонтальных прессах на профили и трубную заготовку. Мелкие трубы прессуют на вертикальных прессах из обточенных шашек с просверленным внутренним отверстием. На горизонтальных прессах усилием от 8,33 до 70,56 МН производят прутки диаметром до 114 мм и трубы диаметром 432 мм, а также профили шириной до 254 мм.

Предварительный нагрев осуществляют в индукционных установках промышленной или высокой частоты; в нагревательных печах обычного типа, электрических или пламенных с защитной атмосферой из инертного газа или без нее; в печах-ваннах с расплавленными солями.

При индукционном нагреве обеспечивается максимальная скорость нагрева слитков, так как тепло генерируется во всей толщине нагреваемых изделий. Для нагрева слитков диаметром менее 100 мм применяют ток высокой частоты, для заготовок больших диаметров – ток промышленной частоты (50–60 Гц). Иногда слитки перед прессованием нагревают в индукторах с кожухом, заполненным аргоном, для защиты титана от окисления.

Многие фирмы для смазки контейнера, матрицы и прошивной иглы пресса применяют стекло, механические смест минерального масла с графитом, дисульфидом молибдена, слюдой, алюминиевыми чешуйками, смазки на мыльной основе, осуществляют также прессование в медной оболочке или с керамическим покрытием титановой заготовки.

Прессованные профили из титана и его сплавов производят разнообразной формы, в том числе полые с максимальным диаметром описанной окружности 300 мм и длиной до 12 м. В процессе прессования используют керамическое покрытие матриц, стеклосмазку на боковой поверхности заготовки, наносимую обкаткой слоя порошка, горячую правку на растяжной машине с одной поворотной головкой и контактным нагревом. Такие профили находят применение в самолетостроении, а также в качестве материала для изготовления сварных колец в авиационных двигателях.

Наряду с традиционным прессованием (экструзией) применяют ударное скоростное (динамическое) прессование (*Dynapack*) через матрицу на ковочной машине и гидростатическое прессование (холодное и горячее), а также горячее изостатическое прессование (ГИП).

При динамическом прессовании скорость прессования достигает 12,7 м/с. Радиус закругления углов у получаемых при этом профилей составляет всего 0,5 мм по сравнению с 1,6–6,4 мм при обычном прессовании, степень вытяжки – 5:1.

При гидростатическом прессовании холодный титановый слиток продавливается через матрицу жидкостью сверхвысокого давления (до 32,4 кПа). При этом способе прессования даже хрупкие материалы приобретают высокие пластические свойства. Обжатие титановых сплавов достигает 65% без заметного снижения пластичности. Металл не насыщается атмосферными газами. Его предел прочности увеличивается в результате такой деформации.

Производство бесшовных труб. В настоящее время из титана изготавливают трубы в широком диапазоне размеров. Заводы США, Великобритании и Японии поставляют на рынок титановые трубы диаметром от 0,3 до 670 мм, толщиной стенки 0,05–5 мм и длиной до 30 м. Трубы производятся как из чистого титана, так и из ряда сплавов (Ti-2Al-2Mn, Ti-4Al-4Mn, Ti-5Al-2,5Sn и др.).

Стандартные бесшовные трубы диаметром 63,5 мм с толщиной стенки 10,9 мм и диаметром 44,4 × 7,6 мм с минимальным отклонением по толщине изготавливают прессованием на экструзионных прессах.

Прессованная трубная заготовка с толщиной стенки 4 мм и более используется обычно для изготовления труб диаметром 12,7–20,3 мм холодной прокаткой в калиброванных валках пильгерных станов (типа ХПТ или Рокрайт) и волочением. При прокатке обжатие за 1 проход составляет 65%.

В промышленных масштабах используют трубопрокатные станы типа 2,5; 1 дюйм и др. В результате прокатки получают трубы с минимальным диаметром до 19 мм и толщиной стенки до 0,6 мм. Затем

проводят теплое волочение на оправке с обжатиями 10–20% за проход (40–60% между отжигами) и холодное – с обжатиями 20% за проход (40–50%). Для отделочных проходов желательно применение холодного волочения, которое возможно не для всех сплавов титана. Используют одно- и трехниточные волочильные станы усилием 0,27–0,66 МН. На них получают трубы длиной до 7 м, диаметром 6–50 мм с минимальной толщиной стенки 0,6 мм.

Для предохранения от поглощения водорода титановыми трубами применяют отжиг в электропечах, индукционный отжиг, в особых случаях – вакуумный. Промежуточный и отделочный отжиг труб проводят также в проходных печах с роликовым подом, обогреваемых радиационными трубками с газовыми горелками внутри. После обжига трубы травят в смеси растворов серной и плавиковой кислот.

Точные тонкостенные трубы большого диаметра из титана производят холодной прокаткой в стане поперечной прокатки на оправке. На стане можно прокатывать трубы диаметром 76–670 мм толщиной стенки 0,38–3,8 мм. Длина труб составляет 10,4–12,8 м, максимально возможная длина – 30,5 м. Трубы имеют высокое качество поверхности. Кованая заготовка из титана длиной около 1,5 м рассверливается на требуемый внутренний диаметр, обтачивается на токарном станке, подвергается хонингованию для удаления следов механической обработки и подается на стан поперечной прокатки. На этом стане толстостенная трубная заготовка раскатывается тремя валками, расположенными под углом 120° друг к другу, на вращающейся цилиндрической оправе. Трубу раскатывают с большим числом проходов с промежуточными отжигами. Проверка на герметичность проводится сухим азотом под давлением до 2,03 МПа.

Высокая активность титана при повышенных температурах не позволяет применять обычные способы сварки, например кислородно-ацетеленовую. Для сварки деталей из титана используют аргонно-дуговую сварку. От окисления сварочный шов защищают струей инертного газа – аргона. Сварку производят плавящимся или нерасходуемым вольфрамовым электродом. Часто применяют автоматическую электродуговую сварку под слоем флюсов. Флюс составляют из особо чистых фтористых и хлористых солей, он не содержит оксидов.

Для сварки ответственных деталей применяют также плазменно-дуговую и электронно-лучевую сварку. Процесс ведут в камерах в атмосфере аргона – при плазменной сварке, в глубоком вакууме – при электронно-лучевой.

Высокое электрическое сопротивление, малая плотность и хорошая пластичность титана при высоких температурах способствуют применению контактной сварки. Благодаря кратковременности нагрева и плотному прилеганию свариваемых поверхностей нет необходимости в создании защитной атмосферы.

Сварка титана с другими металлами затруднительна: сварной шов очень хрупок вследствие образования интерметаллических соединений.

При сварке титана необходимо:

1) особое внимание уделять защите нагреваемого металла от контакта с воздухом (аргон, гелий, вакуум). Недостаточность такой защиты приводит к недопустимому насыщению металла элементами внедрения (O_2, H_2, N_2);

2) при сварке плавлением с целью получения надежных сварочных соединений осуществлять строгий контроль за присадочным материалом, так как формирование шва осуществляется в основном за счет материала присадки. Выбор того или иного состава присадки производить в каждом конкретном случае с учетом состава, прочности и толщины свариваемых элементов;

3) травление сварных соединений для удаления оксидного и альфированного слоя нежелательно, а при соединениях внахлестку – вообще неприемлемо, поэтому термическую обработку сварных узлов следует проводить в вакуумных печах с нейтральной атмосферой;

4) сварку титана осуществлять постоянным током (минус на электроде, а плюс, т. е. максимальная температура, на сварном шве).

Производство сварных труб. Сварные титановые трубы изготовляют из холоднокатаной ленты высокочастотной сваркой. Сварные трубы подвергают волочению на размеры диаметром 12,7 × 0,3 и 9,5 × 0,7 мм. При этом они ведут себя как прессованные. Прочность сварных титановых труб с толщиной стенки 0,71 мм равноценна прочности бесшовных труб из коррозионностойкой стали со стенкой 1,24 мм, медно-никелевых со стенкой 2,1 мм и графитовых со стенкой 9,5 мм, а коррозионная стойкость их существенно выше.

Оборудование для производства сварных труб включает трубосварочный агрегат, вакуумную печь отжига, проходную травильную установку, установки ультразвукового контроля качества труб и рентгеновского просвечивания труб и линию гидростатического испытания труб.

Наряду с тонкостенными сварными трубами производят также и толстостенные титановые трубы. Так, на новом норвежском заводе в г. Гломфиорд фирмы *Permipipe Titanium* (совместного предприятия фирм *RMI Titanium*, США, и *Permascand*, Швеция) производят титановые трубы диаметром 152,4–1016 мм с толщиной стенки 2–35 мм для морских нефтяных платформ. Наиболее широко применяются трубы диаметром 203,2; 254; 304,8; 406,4 мм. Используемое на заводе оборудование включает высокоскоростную линию формовки и плазменной сварки труб, пресс усилием 24,5 МН, для резки труб на отрезки длиной до 9 м, токарные станки. Исходная заготовка поставляется фирмой *RMI*.

Производство проволоки. В США и Великобритании проволоку диаметром от 8,25 до 1 мм производят из технически чистого титана и ряда титановых сплавов: Ti-6Al-4V; Ti-3Al-5Cr; Ti-4Al-4Mn; Ti-5Al-2,5Si; Ti-8Al-1Mo-1V диаметром от 12,7 до 0,1 мм. В значительных количествах изготовляют сварочную проволоку, применяемую как присадочный материал при сварке титановых конструкций и узлов машин.

Таблица 11.8

Химический состав титана и титановых сплавов деформируемых по ГОСТ 19807–91

Марка сплава	Содержание, %														Прочие примеси (сумма)
	Ti	Al	V	Mo	Sn	Zr	Mn	Cr	Si	Fe	O	H	N	C	
ВТ1-00	Основа	–	–	–	–	–	–	–	0,08	0,15	0,10	0,008	0,04	0,05	0,10
ВТ1-0	То же	–	–	–	–	–	–	–	0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07	0,30
ВТ1-2	–"–	–	–	–	–	–	–	–	0,15	1,5	0,30	0,010	0,15	0,10	0,30
ОТ4-0	–"–	0,4–1,4	–	–	–	0,30	0,5–1,3	–	0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,10	0,30
ОТ4-1	–"–	1,5–2,5	–	–	–	0,30	0,7–2,0	–	0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,10	0,30
ОТ4	–"–	3,5–5,0	–	–	–	0,30	0,8–2,0	–	0,12	0,30	0,15	0,012	0,05	0,10	0,30
ВТ5	–"–	4,5–6,2	1,2	0,8	–	0,30	–	–	0,12	0,30	0,20	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ5–1	–"–	4,3–6,0	1,0	–	2,0–3,0	0,30	–	–	0,12	0,30	0,15	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ6	–"–	5,3–6,8	3,5–5,3	–	–	0,30	–	–	0,10	0,60	0,20	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ6с	–"–	5,3–6,5	3,5–4,5	–	–	0,30	–	–	0,15	0,25	0,15	0,015	0,04	0,10	0,30
ВТ3-1	–"–	5,5–7,0	–	2,0–3,0	–	0,50	–	0,8–2,0	0,15–0,40	0,2–0,7	0,15	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ8	–"–	5,8–7,0	–	2,8–3,8	–	0,50	–	–	0,20–0,40	0,30	0,15	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ9	–"–	5,8–7,0	–	2,8–3,8	–	1,0–2,0	–	–	0,20–0,5	0,25	0,15	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ14	–"–	3,5–6,3	0,9–1,9	2,5–3,8	–	0,30	–	–	0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ20	–"–	5,6–7,0	0,8–2,5	0,5–2,0	–	1,5–2,5	–	–	0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,10	0,30
ВТ22	–"–	4,4–5,7	4,0–5,5	4,0–5,5	–	0,30	–	0,5–1,5	0,15	0,5–1,5	0,18	0,015	0,05	0,10	0,30
ПТ-7М	–"–	1,8–2,5	–	–	–	2,0-3,0	–	–	0,12	0,25	0,15	0,006	0,04	0,10	0,30
ПТ-3В	–"–	3,5–5,0	1,2–2,5	–	–	0,30	–	–	0,12	0,25	0,15	0,006	0,04	0,10	0,30
АТ3	–"–	2,0–3,5	–	–	–	–	–	0,2–0,5	0,20–0,40	0,2–0,5	0,15	0,008	0,05	0,10	0,30

Примечания. Массовая доля элементов максимальная, если не приведены пределы.

Таблица 11.9

Химический состав титановых сплавов для изготовления слитков и полуфабрикатов по ОСТ 1 9207–91

Марка сплава	Содержание, %											Прочие примеси (сумма)
	Ti	Al	V	Mo	Zr	Nb	Si	Fe	O	N	C	
ПТ-1М	Основа	0,2–0,7	–	–	0,30	–	0,10	0,20	0,12	0,04	0,07	0,30
3М	То же	3,5–5,0	–	–	0,30	–	0,12	0,25	0,15	0,04	0,10	0,30
2В	–"–	1,5–2,5	1,0–2,0	–	–	–	0,10	0,20	0,12	0,04	0,07	0,30
5В	–"–	4,7–6,3	1,0–1,9	0,7–2,0	0,10	–	0,12	0,25	0,13	0,04	0,06–0,14	0,30
14	–"–	3,5–5,6	0,5–2,5	1,8–3,5	0,30	–	0,12	0,25	0,15	0,04	0,10	0,30
19	–"–	5,0–6,5	–	–	1,0–2,5	2,5–4,0	0,12	0,20	0,14	0,04	0,08	0,30
27	–"–	3,0–4,2	0,7–1,5	–	2,0–3,0	0,7–1,5	0,12	0,25	0,14	0,04	0,10	0,30
37	–"–	4,3–6,3	–	1,5–2,5	0,2–1,0	≤1,0	0,12	0,25	0,14	0,04	0,05–0,14	0,30
40	–"–	1,5–3,5	0,5–2,5	–	0,30	–	0,12	0,25	0,14	0,04	0,07	0,30

Проволоку из титана и его сплавов производят волочением горячекатаной или прессованной проволочной заготовки с промежуточными отжигами и травлениями.

Основная трудность при изготовлении титановой проволоки – налипание металла на волочильный инструмент вследствие склонности титана привариваться к другим металлам, особенно при скольжении под давлением.

Для предохранения от налипания при волочении применяют очень вязкие или полутвердые смазки в сочетании с тонкой оксидной пленкой, наносимой на поверхность проволоки анодной обработкой. Скорость волочения титановой проволоки на однобарабанной волочильной машине изменяется в диапазоне 30-450 м/мин. Отжиг проволоки между операциями волочения производится в вакууме.

Новые способы производства титановых полуфабрикатов. Среди перспективных новых процессов изготовления полуфабрикатов из титана и титановых сплавов следует отметить процессы лазерного формирования деталей, твердожидкой обработки титановых сплавов.

Процесс лазерного формования состоит в формовании высококачественных деталей из титановых сплавов подачей легированных или смеси элементарных порошков в зону лазерного пучка без применения инструмента, штампов или форм. Таким методом можно изготовлять цилиндры, конусы, бобышки и приливы, кольца, диски и панели с ребрами, профили уголкового, таврового и других сечений, биметаллические изделия, разнообразные формы, изготавливаемые в настоящее время методами штамповки и литья. Этим методом можно ремонтировать различные детали путем местного наращивания. Наибольшее развитие метод получил благодаря работам фирмы *Aerotet* (США). Установка для лазерного формования имеет лазерную пушку мощностью 16 кВт, камеру размерами 3 × 3 × 1,2 м, оснащенную системой управления процессом формования фасонных изделий. Скорость наращивания изделий – 1–7 кг/ч, обрабатываемые сплавы – ВТ1, ВТ5-1 и др. Главное преимущество процесса – возможность избежать изготовления штампов и другого инструмента, значительно сократить время поставок (на 50–75% и более) по сравнению со штамповкой, уменьшить расход металла на ⩾90%. Исследования качества металла показали его достаточную плотность, стабильный заданный химический состав при удовлетворительном низком содержании кислорода и водорода, высокие свойства при испытаниях на растяжение, усталость, вязкость разрушения.

Процесс твердожидкой обработки титановых сплавов, разработанный фирмой *Concurrent Technologies Corporation* (США), предназначен для получения заготовок, по форме, массе и свойствам близких к готовым деталям, с целью исключения α-слоя, устранения операции горячего изостатического прессования. Материал, используемый для такого процесса, должен обладать хорошими литейными свойствами, сопротивлением горячему отпотеванию (выделению жидкой фазы на поверхности), мелкозернистой структурой, низкой температурой плавления. В

работе использованы сплавы Timet 5111, IMI 230 и специальный сплав фирмы. Экспериментальная установка состоит из подающего конвейера, станции нагрева в инертной атмосфере с вращающимся столом, источника тока, машины литья под давлением 20–40 МПа и усилием 5,9 МН, вакуумной системы, передающего и разгрузочного роботов.

В табл. 11.8, 11,9 приведен химический состав титана и деформируемых титановых сплавов по ГОСТ 19807–91 и ОСТ 1 9207–91, предназначенных для изготовления полуфабрикатов (листов, лент, фольги, полос, плит, прутков, профилей, труб, поковок и штампованных заготовок) методом деформирования, а также слитков.

Химический состав титановых сплавов для производства деформируемых полуфабрикатов по стандарту ASTM B265-95a, США, их механические свойтсва, допустимые отклонения на толщину, приведены в табл. 11.10.

Круглые и квадратные заготовки по стандарту ASTM B348-95a (США) изготавливают из тех же сплавов, что и полуфабрикаты, изготавливаемые по стандарту ASTM B265-95a (см. табл. 11.10).

Установлены допустимые отклонения на размеры горячекатаных квадратных и круглых заготовок – горячекатаных шести- и восьмигранных заготовок, горячекатаных прямоугольных плоских заготовок, холоднокатаных круглых, шести- и восьмигранных и квадратных заготовок, прямоугольных плоских заготовок.

Согласно японским стандартам титановые полуфабрикаты разделяются на три класса в зависимости от химического состава и механических свойств, каждый класс подразделяется по видам обработки – холодная или горячая прокатка (волочение), трубы дополнительно делятся на бесшовные и сварные. Листы и плиты объединены в стандарте в одну группу – листы.

Значительные успехи в производстве титана и его сплавов и полуфабрикатов из них достигнуты в Китае. В национальном стандарте Китая приведены данные о 24 марках титана и деформируемых титановых сплавов. Помимо этого, разработаны 7 марок новых сплавов специального назначения, в том числе оригинальные жаростойкие сплавы с добавками иттрия, гадолиния и неодима.

На ведущем китайском предприятии Baoji Nonferrous Works установлено современное плавильное и обрабатывающее оборудование, в том числе гидравлический пресс усилием 70 МН для изготовления электродов с автоматическими весами с смесителем, ковочно-штамповочной пресс усилием 30,87 МН, прокатный стан 3300 мм, на котором получают плиты шириной 2800 мм, толщиной 50 мм и длиной 5,5 м. Мощность по производству титановых слитков достигает 4 тыс т/год, по производству титанового проката – 2,2 тыс т/год, бесшовных и сварных труб – 500 и 200 т/год соответственно.

В Китае из титана и его сплавов производится большое разнообразие полуфабрикатов и изделий различного назначения.

Сопоставление требований отечественных и зарубежных стандартов ведущих стран Запада по химическому составу и механическим

Таблица 11.10

Химический состав титановых сплавов для производства листов, лент и плит по стандарту ASTM B348-95a (США) по стандарту ASTM B265-95a[1], США, квадратных и круглых заготовок –

Марка сплава	Содержание, %																		Прочие примеси[4–6]	
	Ti	N,	C,	H[2,3],	Fe,	O,	Al	V	Sn	Ru	Pd	Co	Mo	Cr	Ni	Nb	Zr	Si	Каждая, не более	Сумма, не более
		не более																		
Grade 1	Остальное[7]	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 2	То же	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 3	–"–	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 4	–"–	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 5	–"–	0,05	0,08	0,015	0,40	0,20	5,5–6,75	3,5–4,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 6	–"–	0,03	0,08	0,015	0,50	0,20	4,0–6,0	–	2,0–3,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 7	–"–	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	–	0,12–0,25	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 9	–"–	0,03	0,08	0,015	0,25	0,15	2,5–3,5	2,0–3,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 11	–"–	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	–	–	–	–	0,12–0,25	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 12	–"–	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	–	–	–	0,2–0,4	–	0,6–0,9	–	–	–	0,1	0,4
Grade 13	–"–	0,03	0,08	0,015	0,20	0,10	–	–	–	0,04–0,06	–	–	–	–	0,4–0,6	–	–	–	0,1	0,4
Grade 14	–"–	0,03	0,08	0,015	0,30	0,15	–	–	–	0,04–0,06	–	–	–	–	0,4–0,6	–	–	–	0,1	0,4
Grade 15	–"–	0,05	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	0,04–0,06	–	–	–	–	0,4–0,6	–	–	–	0,1	0,4
Grade 16	–"–	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	–	0,04–0,08	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 17	–"–	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	–	–	–	–	0,04–0,08	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 18	–"–	0,03	0,08	0,015	0,25	0,15	2,5–3,5	2,0–3,0	–	–	0,04–0,08	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 19	–"–	0,03	0,05	0,02	0,30	0,12	3,0–4,0	7,5–8,5	–	–	–	–	3,5–4,5	5,5–6,5	–	–	3,5–4,5	–	0,15	0,4
Grade 20	–"–	0,03	0,05	0,02	0,30	0,12	3,0–4,0	7,5–8,5	–	–	0,04–0,08	–	3,5–4,5	5,5–6,5	–	–	3,5–4,5	–	0,1	0,4
Grade 21	–"–	0,03	0,05	0,015	0,40	0,17	2,5–3,5	–	–	–	–	–	14,0–16,0	–	–	2,2–3,2	–	0,15–0,25	0,1	0,4
Grade 23	–"–	0,03	0,08	0,0125	0,25	0,13	5,5–6,5	3,5–4,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 24	–"–	0,05	0,08	0,015	0,40	0,20	5,5–6,75	3,5–4,5	–	–	0,04–0,08	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 25	–"–	0,05	0,08	0,0125	0,40	0,20	5,5–6,75	3,5–4,5	–	–	0,04–0,08	–	–	–	0,3–0,8	–	–	–	0,1	0,4
Grade 26	–"–	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	0,08–0,14	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 27	–"–	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	–	–	–	0,08–0,14	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 28	–"–	0,03	0,08	0,015	0,25	0,15	2,5–3,5	2,0–3,0	–	0,08–0,14	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 29	–"–	0,03	0,08	0,015	0,25	0,13	5,5–6,5	3,5–4,5	–	0,08–0,14	–	–	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 30	–"–	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	–	–	–	–	0,04–0,08	0,20–0,80	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4
Grade 31	–"–	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	–	–	–	–	0,04–0,08	0,20–0,80	–	–	–	–	–	–	0,1	0,4

1) Анализ должен выполняться для всех элементов, указанных в таблице для каждой марки сплава. Результаты анализа для элементов, не указанных в данной таблице, не определяются и не сообщаются, если уровень концентрации не превышает 0,1% каждого элемента или 0,4% в сумме.

2) Более низкое содержание водорода обеспечивается по соглашению с продуцентом.

3) Результаты анализа конечного продукта.

4) Нет необходимости сообщать.

5) Примеси – элементы, присутствующие в металле или сплаве в небольших количествах в результате применяемой технологии производства металла, а не вводимые специально. В титане такие элементы – алюминий, ванадий, олово, хром, молибден, ниобий, цирконий, гафний, висмут, рутений, палладий, иттрий, медь, кремний, тантал, никель, бор, марганец и вольфрам.

6) Потребитель имеет право в письменном заказе потребовать результаты анализа на специфические примесные элементы, не указанные в данной спецификации.

7) Везде – содержание титана определяется по разности.

свойствам сплавов для изготовления деформированных полуфабрикатов и сварочной проволоки, а также литейных сплавов выявило достаточно высокий технический уровень отечественных титановых сплавов и полуфабрикатов из них.

За основной критерий при определении соответствия отечественных и зарубежных сплавов принята эквивалентность их химического состава. Число таких композиций ограничено. Вместе с тем, число сплавов, являющихся аналогами по механическим свойствам, значительно. Наряду со свойствами важным критерием качества полуфабрикатов из титановых сплавов является характер их структуры. Несмотря на некоторые различия принципов ее оценки и требований, установленных в российских и зарубежных стандартах, общий подход к допустимой и недопустимой структуре однотипен.

Маркировка сплавов соответствует действующим государственным, отраслевым, отдельным фирменным стандартам.

Россия

Для большинства сплавов России марка начинается с букв ВТ, ОТ, ПТ; первая буква означает название организации-разработчика, вторая – слово титан, далее порядковый номер сплава.

США

Для сплавов США общего назначения, поставляемых по ASTM (Американское общество испытаний материалов), буквы означают сорт, далее – порядковый номер сплава. Для сплавов авиационного назначения, поставляемых по AMS (спецификация авиационных материалов), цифры и буквенные индексы характеризуют номинальный состав сплава. Сорта технического титана маркируются буквами CP и цифрами, означающими предел текучести в ksi.

Великобритания

Для сплавов Великобритании, поставляемых по стандартам BS (Британский стандарт, авиационная серия), буквенные индексы в марке характеризуют систему легирования, а для сортов технического титана ставятся буквы CP и предел прочности в МПа; для сплавов, поставляемых по стандартам фирмы *IMI*, являющейся основным производителем титана в Великобритании, буквы в марке означают индекс фирмы и условные номера сплавов.

Германия

Для сплавов Германии, поставляемых по DIN (германский стандарт) и WL (стандарт авиационных материалов), ставится индекс Ti, далее буквенные и цифровые индексы, характеризующие номинальный химический состав сплава (для сплавов), или порядковые номера (для сортов технического титана), а также условные номера, входящие в систему кодирования.

Франция

Для сплавов Франции, поставляемых по AECMA (Ассоциация европейских производителей для авиастроения), ставятся индекс Ti и условные номера для кодирования; для сплавов, поставляемых по AIR (французский авиационный стандарт), – буква T и значения предела текучести в ksi (для сортов технического титана) или условные буквенные и цифровые индексы, характеризующие состав сплава (для легирования сплавов).

Япония

Для сплавов Японии общего назначения, поставляемых по JIS (японский индустриальный стандарт), – слово класс и порядковый номер сплава; для сплавов авиационного назначения, поставляемых по фирменным стандартам, – цифровые и буквенные индексы по системе, подобной принятой в AMS.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Титан входит в число более, чем восьмидесяти минералов. Число определенных минералов и разведанных месторождений с каждым годом увеличивается. О распространенности титана в земной коре дает представление рис. 1.

Запасы титана велики, поэтому продолжается непрерывное совершенствование технологий получения титана.

В основе технологии производства титана за рубежом лежит процесс Кролля. Наиболее важными достижениями являются разработка совмещенного процесса (т. е. объединения магниетермического восстановления и вакуумной сепарации) и увеличение производительности аппарата.

Известный способ получения титана магниетермическим восстановлением с вакуумной сепарацией предусматривает охлаждение губки (полученной при восстановлении тетрахлорида титана магнием) перед последующим ее нагреванием для проведения вакуумной сепарации. Совмещенный способ имеет явное преимущество перед другими в том, что позволяет отказаться от охлаждения продукта и провести вакуумную сепарацию сразу же после восстановления магнием. Способ получил промышленное развитие только в 1978 г. (фирма «*Дюпон де Немур*», США).

В Японии совмещенный процесс применяют предприятия фирмы «*Осака Тайтениум*». Это существенно уменьшило энергетические затраты вследствие устранения второй ступени нагрева, необходимой для вакуумной сепарации обычным способом, и значительно сократило затраты труда на монтаж и демонтаж реактора. Кроме того, блок губчатого титана, полученного в совмещенной установке, не подвергается перед сепарацией воздействию окружающего воздуха, из-за отсутствия загрязнения продукта кислородом и азотом качество его выше.

Долгие годы считали, что размеры вертикальных реакторов, используемых для производства титана магниетермическим восстановлением, должны ограничиваться определенными пределами, так как при увеличении размеров реактора возникает ряд проблем. В связи с этим максимальная вместимость реактора раньше составляла 1 т, затем 1,5–3 т. Благодаря решению многих из этих проблем фирмой «*Осака*

Тайтениум» был получен блок губки массой 5 т; впоследствие эта цифра была доведена до 10 т.

Одна из компаний США («*Оремет*») производит губку в совмещенном горизонтальном аппарате с цикловым съемом 6 т, используя метод омывания реакционной массы гелием вместо широко распространенной вакуумной сепарации.

Натриетермическое восстановление применяется за рубежом, это второй по значению промышленный способ получения губчатого титана, известный как процесс Хантера.

Одна из фирм применяет двухстадийный способ, на первой ступени которого ведется непрерывное получение низших хлоридов титана (дихлорида титана). Восстановление на второй ступени и спекание являются периодическими процессами. Эта фирма активно работает над созданием полностью непрерывного процесса восстановления путем включения второй ступени восстановления в непрерывный процесс. Разработки направлены на оптимизацию и автоматизацию управления процессом и сокращение энергетических затрат.

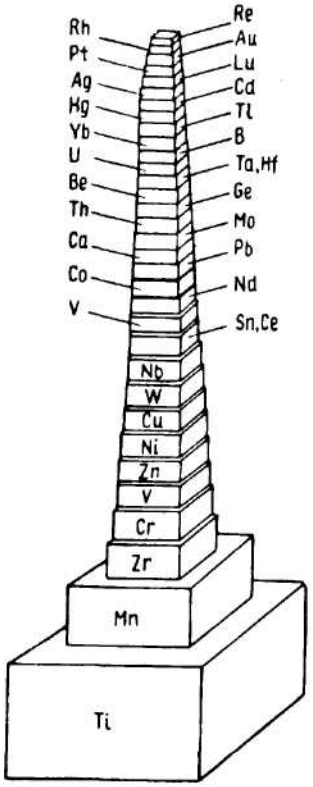

Рис. 1. Распространенность титана и других металлов в земной коре

Японская компания «*Ниппон Сода*» и английская фирма «*Дисайд Тайтениум*» производят губчатый титан в 2-т реакторе так называемым одностадийным способом. Тетрахлорид титана и натрий в стехиометрическом соотношении вводят в одну реторту, в которой путем восстановления непосредственно получают губчатый титан.

В России для производства титана будут использовать все большее количество титаномагнетита, запасы которого исчисляются десятками миллионов тонн.

Высокотитановые (искусственные титаниты) – являются продуктом селективного восстановления железотитановых (ильменитовых, лейкоксеновых, аризонитовых) концентратов и плавки восстановленных продуктов в электропечах или других агрегатах. В этом случае железо концентрируется в металлической фазе, представляющей собой природнолегированный продукт, находящий применение в производстве качественных сталей, железных порошков и т. п. , а шлаковая фаза, содержащая >80% TiO_2, – в производстве титана и его пигментно-

го диоксида. При содержании оксида титана в шлаке ⩾85% шлак становится практически мономинеральным, так как силикатная часть составляет всего 5–15%, тогда как титаниты представлены искусственным минералом – аносовитом.

Титансодержащие и титановые разновидности титановых шлаков могут найти применение после обогащения с получением продуктов, близких по составу к искусственным титанитам или для них необходимы разработки технологий комплексного использования. Что касается обогащения титановых шлаков, то они, как вещества с неравновесной кристаллизацией, требуют предварительной подготовки с целью стабилизации состава, повышения крупности зерен титанитов и раскрытия их при измельчении. Одной из наиболее эффективных операций такой обработки шлака является окислительный обжиг – рутилизация искусственных титанитов и расстекловывание силикатной фазы. Подготовленный таким образом титановый шлак после измельчения может быть подвергнут гравитационным, электрическим или флотационным способам обогащения с выделением рутилового концентрата.

При производстве титана за рубежом возникают проблемы удаления примесей,поэтому создают комбинированные технологические схемы.

На рис. 2 приведены основные схемы обработки ильменита и рутила, используемые в настоящее время в Канаде.

На стадии эксперимента находятся способы получения титана электролизом хлоридов титана, фтортитанатов, оксида титана.

В процессе электролиза решаются следующие проблемы: предотвращение коррозии конструкционного материала электролизера при высоких температурах; замена катода с осадком на нем твердого кристаллического титана; отделение и утилизация соли, извлекаемой вместе с осажденным титаном; усовершенствование диафрагмы. разделяющей анодную и катодную камеры.

В течение всей истории развития титанового производства промышленное получение титана электролизом остается недостижимой целью.

Применение непрерывного процесса получения жидкого титана приведет к сокращению стоимости энергозатрат на 25–30%. В этом процессе тетрахлорид титана восстанавливается магнием, расплавленный титан и жидкий хлорид магния раздельно извлекают соответственно из нижней и верхней частей реакционного сосуда, в котором поддерживается высокое давление.

С 1983 г. в США ведут разработку нового способа производства металлического титана из ильменита, который, как предполагают, будет непрерывным способом. Фторосиликат натрия добавляют в ильменит для получения фторотитана натрия и отделения железа. Полученный таким образом фторотитан натрия восстанавливают сплавов алюминия с цинком, получая сплав титана и цинка, из которого, выпарив цинк, получают губчатый титан.

Разрабатывают и другие схемы получения титана, например высокотемпературное восстановление тетрахлорида титана водородом с

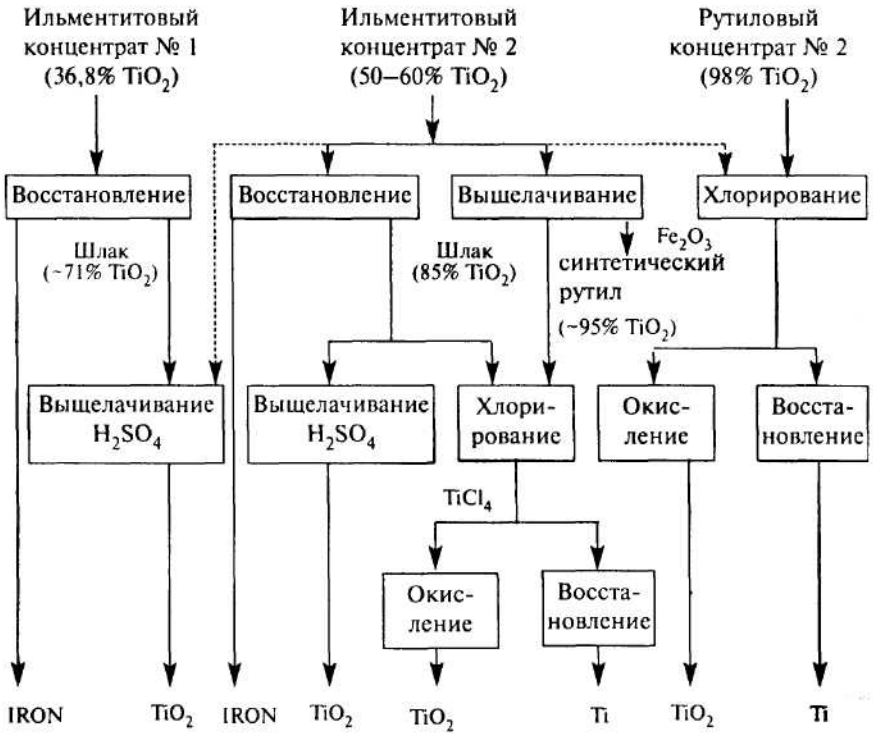

Рис. 2. Основные схемы переработки ильменита и рутила (пунктиром показаны особые случаи)

использованием плазмы, непрерывное термическое разложение тетраиодида титана.

Вопрос о том, к каким из цветных металлов относить титан по промышленной классификации металлов (к легким или редким), до настоящего времени остается дискуссионным.

Количество титана в земной коре в несколько раз превышает запасы таких металлов, как медь, цинк, свинец, золото, серебро, платина, хром, вольфрам, ртуть, молибден, висмут, сурьма, никель, олово, вместе взятых.

Титан достаточно тугоплавок, но его применяют довольно часто; он самый тугоплавкий из легких материалов, но он и легок по плотности. Титан по технологическим свойствам схож с магнием, поэтому его можно отнести и к группе легких цветных металлов.

Ни наша планета, ни ее ближайшая спутница, ни другие небесные тела не вправе сетовать на отсутствие титана.

Титан еще молод как металл, но с каждым днем от становится все нужнее во многих областях человеческой деятельности и без сомнения его ждет поистине великое будущее.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Айзенштейн А.Г., Тимченко Б.С. Контроль и автоматическое регулирование процессов производства титана. – М. Цветметинформация, 1968. – 90 с.

Бейбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Магниетермическое производство губчатого титана. – М.: Металлургия, 1984. – 96 с.

Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с.

Войтович Б.А., Барабанова А.С. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титансодержащих материалов. – Киев: Наукова думка, 1969. – 149 с.

Денисов С.И. Электротермия титановых шлаков. – М.: Металлургия, 1970. – 165 с.

Дорохина Л.Н., Таужнянская З.А., Никерова Л.Ф., Кручер Т.Н. Легкие цветные металлы и сплавы: Справочник. Т. II/Под общ. ред. *С.Н. Подвишенского* и *М.В. Теслицкой.* – М.: ЦНИИЭИцветмет, 1999. – 416 с.

Зеликман А.Н., Крейн О.Е., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 560 с.

Иванов А.И., Ляндрес М.Б., Прокофьев О.В. Производство магния. – М.: Металлургия, 1979. – 376 с.

Корнилов И.И. Титан. – М.: Наука, 1975. – 307 с.

Лейканд М.С. Вакуумные электрические печи. – М.: Энергия, 1970. – 328 с.

Лучинский Г.П. Четыреххлористый титан. – М.: Химия, 1971. – 472 с.

Мальшин В.М., Завадская В.Н., Пампушко Н.А. Металлургия титана/Под ред. *В.М. Мальшина.* – М.: Металлургия, 1991. – 207 с.

Металлургия титана/*Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Мальшин В.М.* – М.: Металлургия, 1979. – 263 с.

Металлургия титана/*Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П., Козлов В.М.* – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.

Надольский А.П. Расчеты процессов и аппаратов производства тугоплавких металлов. – М.: Металлургия, 1980. – 128 с.

Николаев Г.И. Металл века. – М.: Металлургия, 1987. – 166 с.

Николаев Г.И. Магний служит человеку. – М.: Металлургия, 1978. – 184 с.

Основы металлургии/*Стригин И.А., Басов А.И., Ельцов Ф.П., Троицкий А.В.* – М.: Металлургия, 1975. – Т. 7. – 1008 с.

Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1970. – 624 с.

Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. – М.: Металлургия. 1969, – 204 с.

Петрунько А.Н., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А. Титан в новой технике. – М.: Металлургия, 1979. – 160 с.

Плавка и литье титановых сплавов/*Аношкин Н.Ф., Глазунов С.Г., Морозов Е.И., Тетюхин В.В.* – М.: Металлургия, 1978. – 384 с.

Правила безопасности при производстве губчатого титана и титановых порошков. – М.: Металлургия, 1981. – 48 с.

Правила безопасности при производстве магния. – М.: Недра, 1967. – 44 с.

Пожароопасность порошков и пылей титана/*Олишевец В.А., Петрунько А.Н., Олесов Ю.Г. и др.* – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1979. – 64 с.

Производство цветных металлов/*Кистяковский В.Б., Гудима Н.В., Ракова Н.Н. и др.* – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.

Родякин В.В., Гегер В.Э., Скрыпнюк В.М. Магниетермическое производство губчатого титана. – М.: Металлургия, 1971. – 214 с.

Свенчанский А.Д. Электрические промышленные печи. – М.: Энергия, 1975. – Ч. 1. – 384 с.

Стрелец Х.Л. Электролитическое получение магния. – М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

Тарасов А.В., Уткин Н.И. Технология цветной металлургии/Под общ. ред. *А.В. Тарасова.* – М.: ТОО «П-Центр», 1999. – 519 с.

Тарасов А.В., Уткин Н.И. Общая металлургия. – М. : Металлургия. 1997. – 590 с.

Titanium. Extraction and Processing – Edited by Brajendra Mishra. Publications of TMS. 1997. – 283 p.

Титан/*Гармата В.А., Путрунько А.Н., Галицкий Н.В. и др.* – М.: Металлургия, 1983. – 558 с.

Habashi F. Extractive metallurgy today. Progress and problems. – Department of Mining and Metallurgy. – Laval University. – Quebec-Canada. 2000. – 312 p.

Habashi F. Principles of extractive metallurgy. Pyrometallurgy. V. 3. Department of Mining and Metallurgy. – Laval University. Quebec-Canada. 1993. – 478 p.

Фурман А.А., Рабовский Б.Г. Основы химии и технологии безводных хлоридов. – М.: Химия, 1970. – 255 с.

Электрометаллургия и химия титана/*Резниченко В.А., Устинов В.С., Карязин И.А., Петрунько А.Н.* – М.: Наука, 1982. – 277 с.

Электрооборудование и автоматика электротермических установок: Справочник/*Альтгаузен А.П., Бершицкий М.Д., Смелянский М.Я., Эдемский В.Д.* – М.: Энергия, 1978. – 304 с.