

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ

Червоный И.Ф., Листопад Д.А., Иващенко В.И., Сорокина Л.В.
(ЗГИА, г. Запорожье)

Проведен анализ литературных источников о механизме протекания процесса восстановления тетрахлорида титана расплавом магния, определены основные лимитирующие факторы, и стадии, на которых проявляются ограничения.

Введение. Производство титановой губки в основном реализовано на использовании метода Кроля. Восстановление титана из его тетрахлорида является сложным гетерогенным процессом; он сопровождается значительным выделением тепла, а также непрерывным изменением величины поверхности образующейся реакционной массы. Очищенный тетрахлорид титана вводят в заполненный аргоном, герметичный реактор, куда предварительно был залит очищенный магний. Максимальная температура ограничивается стойкостью стальной аппаратуры, поскольку при 950..1000 °С контакт титана со сталью реактора может привести к образованию эвтектики, что приводит к прогоранию стенки реактора, а также переходу железа и никеля в прилегающие к стенке слои губки на глубину порядка 20–40 мм и загрязнению губки [1, 2].

В результате процесса восстановления образуется титан, который имеет вид губчатой массы – т.н. «реакционная масса», поры которой заполнены хлоридом магния и неиспользованным магнием [3]. Для очистки титана применяется процесс вакуумной сепарации, осуществляемый в аппарате при температурах до 1020 °С. Полученный в результате титан в виде губчатого блока выпрессовывается из реторты.

Несмотря на существование других технологий (FFC-Cambridge [4, 5], SOM-технология [6], натрие-, кальцие-, цинко- и алюмо-термический, электрохимический, водородное восстановление и некоторые разновидности этих способов [7]) метод Кроля остаётся основным методом получения титановой губки во всех странах мира – производителях титановой губки [8, 9].

Одним из наиболее перспективных путей совершенствования существующего магнетермического процесса является направление, связанное с повышением коэффициента использования восстановителя (Mg). Была показана [10] высокая эффективность использования сложных комплексных солей для повышения коэффициента использования Mg, а также возможность применения гидрометаллургической переработки реакционных

масс в процессах с практически полным использованием восстановителя.

Постановка задачи. Обзор проведенных исследований и анализ сформированных под их влиянием представлений о механизмах процессов протекающих в реакторе, и зависимости скорости их протекания от различных факторов.

Анализ литературных источников. Метод Кроля основывается на простой, окислительно-восстановительной реакции [11]:



Однако в реальных условиях восстановление TiCl_4 протекает значительно сложнее, поскольку на ход реального процесса влияют такие факторы [7]:

а) способность титана образовывать соединения низшей валентности (TiCl_3 и TiCl_2);

б) получение в ходе восстановления новых фаз (твердая – титановая губка, жидкая – расплав MgCl_2 , газообразная - MgCl_2 , TiCl_2 , TiCl_3) и компонентов (Ti , TiCl_2 , TiCl_3 , MgCl_2) в различных агрегатных состояниях;

в) динамическая неравновесность системы, связанная, с наличием градиентов температур, давления, концентраций, колебания состава реагентов и периодичностью процесса восстановления в реакторе;

г) сложность физико-химических явлений (рис. 1), одновременно протекающих в реакторе (помимо химических, большое влияние оказывают также физические процессы, такие как испарение и конденсация, растворение и кристаллизация, диффузия и конвекция, поверхностные явления).

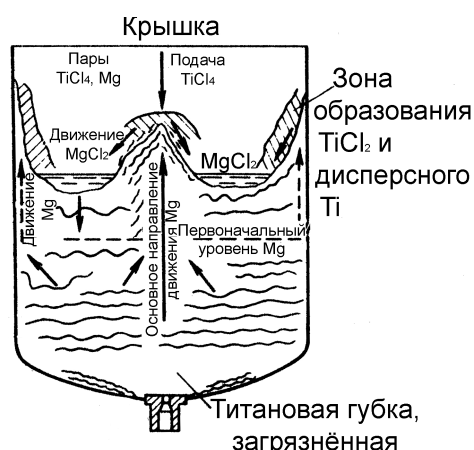
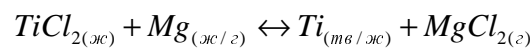
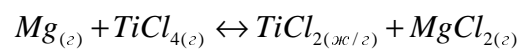


Рисунок 1 – Схема процесса восстановления в промышленном реакторе [7]

Обобщения механизма процессов восстановления. Первые представления о механизме восстановительного процесса сложились под влиянием

результатов лабораторных исследований Уортмана и др. [12]. Им было установлено, что первоначально образование губки начинается на стенке реактора на уровне зеркала расплавленного магния. С течением времени происходит рост губки вверх и к центру реактора. Основное взаимодействие происходит на поверхности губки между $TiCl_4$ и жидким магнием, который за счёт капиллярных сил диффундирует в губчатой массе, выходя на её поверхность. Образующейся $MgCl_2$ стекает по поверхности губки вниз на дно аппарата. В этой работе определяющую роль поверхностных явлений была обоснована опытами, в которых в реакционное пространство аппарата в вертикальном положении помещали стальные стержни: часть из них была приварена к дну реактора и выступала над уровнем жидкого магния. Другая часть была приварена к крышке реактора так, чтобы их торцы не касались уровня магния. Губка титана образовывалась только на тех стержнях, которые выступали над расплавом. Эта работа, казалось бы, однозначно свидетельствовала в пользу предложенного механизма. Однако последующие систематические исследования выявили новые особенности механизма процесса.

Химизм магниетермического процесса можно представить следующим образом [13]:



Образующейся $TiCl_2$ конденсируется на поверхности расплава или на твёрдых поверхностях, в том числе и на кристалликах титана, растворяется в здесь же образуемом $MgCl_2$. Затем восстанавливается до металлического титана в той же области, либо успевает частично стечь и прореагировать в глубине блока – в капиллярах, что приводит к уплотнению блока губки. Конденсация двухлористого титана и хлористого магния способствует теплообмену между зоной реакции и расплавом. Хлористый магний образуется в обеих стадиях в газообразном состоянии. Он является основным источником тепла, которое расходуется на испарение магния.

Полученный в результате реакции титан приобретает вид прочно сросшихся дендритов. Это свидетельствует о том, что титан в момент образования находился в области высоких температур, а хлористый магний был газообразным [14]. Конденсация хлористого магния на поверхности титана препятствует формированию кристалла в каком-либо определённом направлении, т.е. на процесс дендритообразования влияет отвод тепла конденсации и кристаллизации [15].

Процесс восстановления протекает через стадию образования низших хлоридов которые образуются при неполном восстановлении $TiCl_4$, а присутствие их можно объяснить такими причинами:

- 1) недостаток восстановителя (Mg);
- 2) низкими температурами в зоне реакции. При температурах ниже $750 - 800^\circ C$ скорости реакции образования низших хлоридов становятся выше скоростей реакции их довосстановления;
- 3) наличием холодных зон в реакторе, если даже они значительно удалены от основной зоны реакции. При этом могут возникнуть две вышеперечисленные причины. Кроме того, вследствие высокого давления пара, трёххлористый титан может испаряться и конденсироваться в холодных зонах;

Влияние параметров проведения процесса восстановления.

Температура. $TiCl_4$ начинает взаимодействовать с Mg при $300^\circ C$ [13], но при этой температуре реакция протекает с небольшой скоростью. В промышленных условиях удовлетворяет скорость начала процесса, которая развивается при температуре магния выше $800^\circ C$. При повышении температуры скорость процессов возрастает.

Поверхностные явления. Скорость восстановления возрастает с накоплением губки при увеличении, как степени восстановления, так и порций подаваемого тетрахлорида, а кажущаяся энергия активации при этом снижается. Вывод части реакционной поверхности из зоны взаимодействия реагентов (в результате периодических сливов $MgCl_2$) приводит к скачкообразному увеличению энергии активации и снижению скорости процесса. Титановая губка выступающая над поверхностью расплавленного магния и хлористого магния, является катализатором при магниетермическом восстановлении четыреххлористого титана - процесс восстановления имеет автокаталитический характер. По мере образования металлического титана процесс гетерогенной кристаллизации получает преимущественное развитие, поскольку энергия гетерогенного зародышеобразования становится равной нулю. Все это способствует возрастанию макроскорости потребления $TiCl_4$, как следствие пространственного развития процесса гетерогенной кристаллизации.

По мере использования магния в реакторе скорость взаимодействия $TiCl_4$ с Mg несколько возрастает, что можно объяснить увеличением активной реакционной поверхности титана вследствие его губчатого строения.

Давление и влияние режимов сливов. На изменение давления в аппарате восстановления влияют следующие факторы:

- давление паров четырёххлористого титана;
- абсолютное исходное давление аргона;
- накопление в реакторе аргона, растворённого в четырёххлористом титане (растворимость аргона в жидком $TiCl_4$ составляет до 20 % об. [16]);

- величина свободного объёма реактора вследствие изменения количества продуктов реакции перед и после сливов хлористого магния;
- изменение температуры в парогазовом объёме реактора.

Реакция взаимодействия четыреххлористого титана с магнием протекает с уменьшением объёма т.к. $TiCl_4$ находится в газообразном состоянии, а продукты реакции в твёрдом и жидком, поэтому большое влияние на общую скорость процесса оказывает общее давление в системе и, особенно, концентрация $TiCl_4$. Давление выше атмосферного следует поддерживать для исключения подсоса воздуха в реактор.

Исследованиями [13] установлено, что лимитирующей стадией магниетермического восстановления $TiCl_4$ является транспортировка магния по капиллярам губчатого титана и вязкое течение хлористого магния, обволакивающего частицы титана и препятствующие направленной кристаллизации титана.

В результате образования 1 объёма титана образуется 10,68 единицы объёма $MgCl_2$ и расходуется 2,8 единицы объёма Mg . Поэтому для более полного использования рабочего объёма реактора хлористый магний необходимо сливать по мере его накопления. Режим сливов дихлорида магния – важный параметр процесса восстановления, так как он определяет расположение реакционной зоны, количество образующегося гарниссажа, влияет на распределение температур и давления в аппарате.

Увеличение свободного объёма аппарата создаёт условия для исключения давления из числа лимитирующих его факторов, стабилизации скорости подачи четырёххлористого титана на протяжении большей части процесса, т.е. создаёт предпосылки для стандартизации процесса восстановления по внешним параметрам.

Скорость поступления $TiCl_4$. С увеличением скорости поступления $TiCl_4$ наблюдается усиленный рост губки на стенках аппарата, практически не зависящий от характера и направления потока $TiCl_4$. Увеличение парциального давления инертного газа также способствует образованию губки на стенках реактора. Повышение скорости подачи $TiCl_4$ и парциального давления инертного газа приводит к уменьшению доли реакций в газовой фазе и увеличению реакций протекающих в конденсированных фазах.

Обсуждение результатов. Разные представления авторов о макро и микромеханизме магниетермического протекания процесса логически можно объяснить при корреляции результатов исследований с условиями осуществления экспериментов. На основе приведённых данных можно полагать, что процесс металлотермического получения титана протекает как в конденсированной, так и в парогазовой фазах. Развитие той или иной схемы зависит от конкретных условий.

Постадийное описание механизма формирования блока реакционной массы в промышленном реакторе.

В первый период (использование магния до 20 – 40 %) процесс протекает главным образом ступенчато в газовой фазе между парами магния, $TiCl_4$ и $TiCl_2$ (через $TiCl_3$ – менее вероятно). Титановая губка образуется в основном на поверхности расплава в результате оседания зерен титана и спекания их в дендриты, после чего они опускается на дно вместе с хлористым магнием - формируется центральная часть блока, об этом свидетельствует слоистое строение в нижней его части. Также во время сепарации происходит перекристаллизация титановой губке в смеси магния и хлорида магния.

Некоторое уменьшение скорости процесса на первой стадии можно объяснить [13] во-первых, недостатком паров магния над поверхностью жидкого металла, во-вторых, недостаточным количеством поверхности губчатого титана в реакционной зоне. В дальнейшем, поверхность губчатого титана способствует ускорению процесса, поскольку по губке поднимается магний из расплава к поверхности и отводится часть тепла из реакционной зоны, кроме того, на ней конденсируется двуххлористый титан и кристаллизуется образовавшийся металл. В этот период образуется губка с небольшим количеством пор.

Зона максимального тепловыделения располагается вблизи поверхности жидкого магния, перемещаясь вместе с ней по мере накопления или удаления хлористого магния. Это свидетельствует о превалирующем протекании в условиях сложившейся промышленной технологии основных физико-химических превращениях в приповерхностной области, вблизи границы раздела парогазовая фаза – конденсированные фазы. В определённых условиях возможно развитие взаимодействия за границами этой области.

Появление в реакторе некоторого количества металлического титана и хлористого магния меняет процессы восстановления и определяет начало второго – основного периода процесса.

Во второй период (использование магния от 40 до 50 %) характер процессов восстановления и формирования губки существенно не изменяется, скорость процесса остаётся высокой, относительно устойчива температура и давление в парогазовой смеси и реакторе. Формирование губки идёт главным образом в виде центрального блока.

Образующаяся на поверхности губка пропитывается расплавом хлористого магния, конденсирующегося вследствие интенсивного отвода тепла титаном. Тепло конденсации расходуется на испарение магния. Вследствие недостатка магния, губка адсорбирует дихлорид титана, растворенный в хлористом магнии. Дихлорид образуется в результате вторичной реакции $TiCl_4$ с уже имеющимся в реакторе титаном. Попадая под верхние слои реакционной массы, губка встречает восходящий поток магния, кото-

рый восстанавливает дихлорид титана и вытесняет хлористый магний из мелких пор губки – вследствие меньшего поверхностного натяжения у магния нежели у хлористого магния [13]. Это подтверждается соотношением содержания магния и хлорида магния в реакционной массе: в верхней зоне 2:1, в средней 4:1, в нижней 10:1 [13]. Т.е. мелкие поры в средней зоне заполнены в основном магнием, а в верхней зоне – хлористым магнием. Несмотря на мелкие поры, реакционная масса из средней зоны сепарируется быстрее, чем реакционная масса верхней зоны.

Периферийные зоны блока формируются также как и центральные, только магния сюда поступает обычно меньше. В этих зонах распложены основные русла, по которым стекает хлористый магний. Во время проведения некоторых сливов структура блока нарушается (оседает губка, нарушается «мост» во второй стадии процесса и т.п.) Вследствие этого по периферии также образуются русла, по которым магний интенсивно поступает к поверхности губки. Это подтверждается резким подъёмом температуры в отдельных зонах периферийной зоны во второй стадии процесса.

При соотношении между магнием и восстановленным губчатым титаном в реакторе 50/50 % - т.е. практически весь восстановитель находится в порах губки, начинается третий период восстановления.

В третий период (использование магния больше 50 %). Скорость процесса лимитируется скоростью транспортировки магния в зону реакции. В этот период наиболее благоприятные условия для транспортировки магния создаются у стенок реактора, и на поверхности гарнисажа, по капиллярам которого в зону реакции транспортируется основное количество магния. При определённом температурном градиенте на поверхности раздела: стенка реактора – расплавленная ванна титан может кристаллизоваться на стенках реактора, в результате чего начинается быстрый рост гарнисажной губки. Общая скорость процесса снижается, так как магний удерживается в порах губки силами смачивания, и в результате этого возрастает в зоне гарнисажа т.к. по мере уплотнения губки в результате вторичных реакций доступ магния в зону реакции облегчается за счёт поверхностных явлений, капиллярных и диффузионных процессов.

Кроме поверхностных и капиллярных явлений, в этот период большую роль играют процессы, протекающие в расплавленном хлористом магнии. Реакции протекают не только на поверхности стенок и гарнисажной губки, но также и в слое расплавленного хлористого магния [7]. Это объясняется довосстановлением низших хлоридов титана растворённых в $MgCl_2$. Наблюдаемое на практике уплотнение центрального блока губки в последней стадии процесса восстановления, а также периодическое возрастание температур в различных зонах реактора, в том числе и в объёме расплава, также объясняется довосстановлением низших хлоридов титана в расплавленном хлористом магнии.

Недостаток магния и наличие в реакторе к концу процесса развитой поверхности титана способствует протеканию вторичных реакций $TiCl_4$ с титаном и с низшими хлоридами и обуславливает начало четвёртого периода.

К завершающему четвёртому периоду большая часть неиспользованного магния находится в порах титановой губки, трудно доступных для контакта с хлоридами титана. По этой причине процесс замедляется и характеризуется неустойчивой температурой, высоким давлением и снижением скорости восстановления $TiCl_4$. При использовании выше 60–70% Mg в реакторе начинают протекать в основном реакции восстановления $TiCl_4$ до низших хлоридов и вторичные реакции, также приводящие к образованию низших хлоридов титана, которые затрудняют дальнейшую переработку реакционной массы. Это приводит к снижению качества титана и уменьшает использование $TiCl_4$. Поэтому в промышленных условиях использование первоначально загруженного в реактор магния обычно не превышает 60–70 %.

Полученный в конце процесса блок губки представляет собой монолитную массу, более рыхлую и слоистую у стенок, что говорит о том, что процесс протекал не только в центре, а по всему сечению реактора.

В конце процесса восстановления, после прекращения подачи $TiCl_4$ для довосстановления низших хлоридов титана и более полного отделения хлористого магния, делают 30–60 мин выдержку при температуре 900 С, после чего производят последний слив хлористого магния. Закончив слив, в аппарат задают аргон и охлаждают его в печи до 800 С для предохранения наружной поверхности реактора от интенсивного окалинообразования при взаимодействии с воздухом, после этого реактор направляют для сепарации реакционной массы.

Выводы.

Анализируя процессы, протекающие в реакторе, показаны основные лимитирующие стадии процесса восстановления:

1. Скорость процесса взаимодействия определяется как скоростью подачи $TiCl_4$ в реактор, так и процессами переноса (диффузии) магния в зону реакции и дихлорида магния из неё и связанные с ними процессами теплопередачи. Чем больше скорость подачи $TiCl_4$, тем выше скорость процесса, однако, скорость взаимодействия будет ограничиваться как скоростью поступления магния в реакционную зону, так и отводом из неё тепла и продуктов реакции.

2. Одним из ограничивающих факторов протекания процесса в середине процесса является удержание свободного магния в порах губки в середине процесса, как раз тогда, когда он больше всего необходим для восстановления хлоридов титана.

3. Ступенчатому восстановлению $TiCl_4$ на активных центрах титановой губки препятствует образующийся на её поверхности слой $MgCl_2$.

4. Скорость процесса возрастает с ростом температуры, однако повысить температуру выше 750–850 С (температура при которой ныне ведут процесс) при нынешней конструкции аппарата представляется не возможным вследствие опасности возникновения локальных перегревов и проплавления стенки реактора (вследствие образования эвтектики Ti-Fe).

5. Реакция восстановления идёт с уменьшением давления, а значит, повышение общего давления в системе будет способствовать увеличению скорости процесса. Повышение общего давления можно осуществить как повышением температуры в системе, так и повышением парциального давления аргона.

Литература

1. И.Ф. Червоний, В.И. Иващенко, Д.А. Листопад. О разрушении материала реторты в процессе восстановления четырёххлористого титана. *Научн.-техн. ж. «Титан»* 1(20)/2007.

2. Проблемы надежности реактора для производства титановой губки магниетермическим методом при увеличении производственного цикла. *Problems of safety of unit of an increased cycle efficiency for magnesium-thermic producing of spongy titanium. Teslevich S. M., Telin V. V., Petrunko A. N., Shvartsmarn L. Ya., Yatsenko A. P. (Zaporozhie Titanium-Magnesium Plant, Zaporozhie, Украина). Advances in Electrometallurgy. 2004, № 2, с. 45-48.*

3. Механизм образования губчатого титана при восстановлении $TiCl_4$ в реакторе Кролля. *Mechanism of titanium sponge formation in the Kroll reduction reactor. Nagesh C. R. V. S., Rao Ch. S., Ballal N. B., Rao P. K. (Defence Metallurgical Research Laboratory, Kanchanbagh. Hyderabad, A.P., Индия). Met and Mater. Trans. B. 2004. 35, № 1, с. 69-74.*

4. Криворучко Н.П., Проценко В.М., Петрунько Л.Н. Тэлин В.В., Теслевич С.М., Матвеев Е. А. Экспериментальное изучение процесса электролитического получения титана из его диоксида по способу FFC Cambridge Process. (Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье). *Наукові праці Запорізької державної Інженерної академії. Сер. Металургія. 2004, № 10, с. 59-64, 1 ил. Библ. 3.*

5. Прогресс в производстве губчатого титана. *Ougang O., Zhao Z., Zhu Y. (Central South Univ., Changsha 410083, КНР) Xigou jinshu yu yingzhi hejin = Rar. Metals and Cem. Carbides. 2004. 32. № 2, с. 47-52.*

6. Новый способ получения губчатого титана с использованием SOM-технологии. *Zhao Z., Lu X., Ding W., Zhou G. (Shanghai Enhanced Laboratory of Ferros Metallurgy. Shanghai Univ. КНР) Shanghai jinshu = Shanghai Metals. 2005. 27, № 2. с. 40 – 43.*

7. *Металлургия титана. Гармата В.А., Гуляницкий Б.С. Крамник В.Ю., и др. Изд-во «Металлургия», 1967, 643 с.*

8. Тарасов А.В. *Металлургия титана*. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.: ил. 85.
9. Тенденции и технологии производства титановой губки и слитков. *Technology trend of titanium sponge and ingot production*. Kosemura Susumi, Fakasawa EiiChi, Ampo Shegeo Takeshi, Sannohe Takeshi. *Nippon Steel Techn. Rept.* 2002. № 85 с. 31-35.
10. *Металлотермическое получение титана*. Резниченко В. А., Гончаренко Т. В., Резниченко Е. А. (ИМЕТ РАН). *Технол. мет.* 2001, № 11, с. 2-7.
11. *Исследования по улучшению производства губчатого титана*. Путин А.А., Путина О.А., Огурцов С.В. (ОАО "Российский научно-технический и проектный институт титана и магния"). *Цв. металлургия*. 2006, № 6. с 20-23.
12. Wartman F.S. – *J. of the Electrochem. soc.*, 1954, v. 10, № 10, p. 507–512.
13. *Металлургия титана*. Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Мальшин В.М., «Металлургия», 1979. 264 с.
14. Савин В.Д. *Сб. Исследования в области хлорной металлургии титана*. Изд-во «Металлургия», 1969.
15. *Собственные колебания в реакторе восстановления губчатого титана*. Беккер В. Ф., Кирич Ю. П. 15 Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях", Тамбов, 4-6 июня, 2002: ММТТ-15: Сборник трудов Т. 3. Секц. 3 Тамбов: Изд-во ТГТУ. 2002, с 84-86.
16. С.В. Огурцов, А.Н. Петрунько, К.Н. Павлова и др. *Исследования магнитотермического способа получения титана*. Сб. «Исследования в области хлорной металлургии титана», Изд-во «Металлургия», М.: 1969.

© Червоный И.Ф., Листопад Д.А., Иващенко В.И.,
Сорокина Л.В. 2008