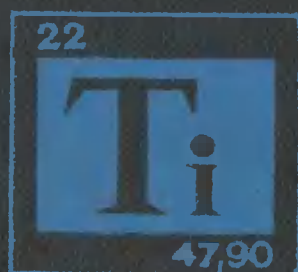


ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ имени А. А. БАЙКОВА

ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1967

Сборник посвящен исследованиям по металлургии титана, выполненным в научно-исследовательских институтах, а также на различных предприятиях, и охватывающим весь технологический цикл производства титана (получение высококачественных железо-титановых концентратов, результаты изучения различных факторов процесса электротермии титановых шлаков и химико-металлургического передела титансодержащих материалов, основные способы получения металлического титана — магниевое и натриетермическое восстановление хлоридных соединений титана).

Издание предназначено для исследователей, проектировщиков, машиностроителей, приборостроителей и металлургов, занятых получением и промышленным использованием титана и его сплавов. Материал сборника может быть полезен преподавателям и студентам соответствующих вузов.

Ответственный редактор

доктор технических наук В. А. РЕЗНИЧЕНКО

Предисловие	5
I. ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЯ ТИТАНОВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ	
К вопросу обогащения и предварительной металлургической оценки титановой руды серпентинитовой и пироксенитовой разновидностей	10
<i>Е. Б. Дмитриовский, Т. М. Буржистрова</i>	
Получение высококачественных ильменитовых концентратов обжигмагнитным способом	19
<i>С. А. Сысолятин</i>	
Магнетизирующий обжиг хромсодержащего железо-титанового концентрата	20
<i>Э. Е. Мовсесов, В. Ю. Крамник, В. Г. Задорожный, Н. П. Бухвалов, А. Г. Тищенко, В. П. Печенкин</i>	
Окатывание железо-титановых концентратов	28
<i>В. С. Кудрявцев, В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, Н. М. Цалапова</i>	
Восстановление аризонитового концентрата природным газом	31
<i>Э. Е. Мовсесов, Н. А. Васютинский, В. П. Печенкин</i>	
Изучение процесса восстановления метатитаната железа твердым углеродом.	37
<i>В. А. Резниченко, Т. П. Уколова</i>	
Магнитометрический анализ восстановленного железо-титанового концентрата.	42
<i>Н. А. Васютинский, В. В. Шаповаленко, Э. Е. Мовсесов</i>	
Применение дуги высокой интенсивности для обработки титанатов железа	48
<i>В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, В. И. Лукашин</i>	
Электрический режим работы рудотермической печи для выплавки титановых шлаков	52
<i>С. И. Денисов, В. Г. Брындин, Э. Е. Мовсесов, М. Н. Быстренин</i>	
Стойкость футеровки электропечей при выплавке титанового шлака	56
<i>Ю. Г. Немерюк, Э. Е. Мовсесов</i>	
Экономическая эффективность двухстадийной плавки титаномagnetитов.	59
<i>И. С. Гуцулина, В. В. Рикман</i>	
II. ХИМИЯ ТИТАНА	
Изучение теоретических основ процесса получения пигментной двуокиси титана взаимодействием четыреххлористого титана с кислородом.	63
<i>С. Г. Мойнов, В. А. Резниченко</i>	
Изучение процесса хлорирования окислов титана.	79
<i>В. А. Резниченко, В. П. Соломаза</i>	
К вопросу производства пигментной двуокиси титана из титановых шлаков	84
<i>А. И. Воробейчик, В. А. Резниченко, В. И. Соловьев, Л. Н. Трофимова</i>	
К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксенсодержащего концентрата	90
<i>Е. Б. Дмитриовский, Т. М. Буржистрова, В. А. Резниченко</i>	
Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов	101
<i>В. Г. Батыгин</i>	
Окисление титана в воде и на воздухе при низких температурах	109
<i>Л. Л. Нерославская</i>	
О скоростях растворения магния и хлористого магния, содержащихся в титановой реакционной массе.	113
<i>Н. А. Плазотникова</i>	
Применение перколятора для выпелачивания реакционных масс титанового производства	119
<i>Н. А. Плазотникова, А. Г. Голов, Н. К. Устинова</i>	
О влиянии отжига титана на структурные особенности его окарины	122
<i>В. П. Самсонов, В. А. Масловский</i>	

III. МЕТАЛЛОТЕРМИЯ ТИТАНА

Распределение примесей в блоке губчатого титана	127
<i>Э. С. Фалькевич, Е. А. Люкевич, В. И. Назарова, А. А. Рогаткин, И. С. Гридин, А. В. Риганелович</i>	
Влияние примесей в четыреххлористом титане на свойства губчатого титана.	133
<i>А. А. Рогаткин, Э. С. Фалькевич, Е. Н. Чукальский</i>	
О применимости метода бесконтактной термографии для изучения кинетики металлотермических реакций	136
<i>В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов</i>	
Восстановление низших хлоридов титана в двухстадийном натриетермическом процессе	142
<i>С. В. Огурцов, А. Е. Никитин, С. И. Егоров</i>	
О возможности использования некоторых соединений системы $\text{NaCl} - \text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_2$ при производстве титана повышенной чистоты	150
<i>С. В. Огурцов, А. Е. Никитин, Т. Я. Малышева</i>	
Изучение процессов, протекающих при обезвоживании гидратов хлористого магния в вакууме	159
<i>В. А. Резниченко, В. С. Мирочников, Н. В. Огороднова-Зазарова</i>	
Автоматизация процесса магнетермического восстановления тетрахлорида титана	165
<i>Б. С. Тимченко</i>	

IV. ЭЛЕКТРОЛИЗ ТИТАНА

Электролитическое рафинирование алюмотермического титана.	175
<i>В. С. Балихин, В. А. Резниченко</i>	
Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с расплавом хлоридов и фторидов щелочных металлов	184
<i>В. А. Резниченко, Т. В. Афанасьев</i>	

V. РАФИНИРОВАНИЕ ТИТАНА

К вопросу о раскислении титана углеродом.	191
<i>В. И. Соловьев, В. А. Резниченко</i>	
О поведении железа при зонной перекристаллизации титана.	198
<i>В. И. Баташев, А. А. Морозов, В. А. Резниченко</i>	
Измерение скорости испарения титаналюминиевых сплавов методом висящей капли	202
<i>В. И. Баташев, А. А. Морозов, В. А. Резниченко</i>	
Оптимальный режим очистки аргона титаном.	205
<i>Э. А. Арутюнов, О. Я. Демченко, В. С. Устинов, М. М. Самохвалова</i>	

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
62	Таблица, примечание	плюс минус	минус плюс
209	3 св.	электроэнергия	электротермия
211	6 сн.	Ре	Fe

Проблемы металлургии титана

Титан в настоящее время стал широко известным конструкционным металлом. Трудно представить какую-либо отрасль техники, где применение титана было бы невозможно. Мы являемся свидетелями того, как с каждым днем сбываются слова одного из основателей производства титана в нашей стране — академика И. П. Бардина: «Металлы сегодня — это не только чугун и сталь..., это и титан — юный соперник железа...»

Однако ограниченное его использование вызвано дороговизной первичного титана (губки титана) и особенно полуфабрикатов из основного металла и сплавов на его основе. Поэтому важной задачей исследователей, инженеров и техников является отыскание путей удешевления производства титана и его полуфабрикатов на всех этапах получения металла: электротермического процесса разделения железа и титана, хлорирования шлаков, магнезиотермического восстановления четыреххлористого титана, вакуумно-термической обработки реакционной массы, а также использования металлических и неметаллических отходов титана.

Для значительного удешевления титана необходимо создание новых процессов его производства. Наиболее перспективны электрохимические и электротермические процессы прямого получения титана и его сплавов из окислов, концентратов и шлаков.

Производство металлического титана объединяет ряд процессов классической и новой металлургии — получение титановых шлаков, получение четыреххлористого титана, магнезиотермическое восстановление тетрахлорида, сепарацию реакционной массы и плавку губчатого титана.

Производство титановых шлаков — это типичный рудовосстановительный электрометаллургический процесс, с помощью которого решается задача разделения железа и окислов титана путем перевода окислов титана в шлак и железа в чугун. Полнота разделения железа и окислов титана в значительной степени зависит от развития процесса восстановления двуокиси титана до низших окислов и свойств шлакового расплава (вязкости, плавкости и электропроводности).

Низшие окислы титана, растворяя в себе закись железа в форме орто-, мета- и дититаната, снижают активность закиси железа и тем самым затрудняют получение маложелезистых шлаков. Они также определенным образом влияют на физические свойства расплава (вязкость, плавкость, кристаллизационную способность и электропроводность) и физико-химические свойства твердых шлаков (хлорируемость, растворимость в кислотах, окисляемость на воздухе и др.).

Ограничение процесса образования низших окислов титана достигается всемерным развитием восстановления окислов железа на твердой стадии процесса, когда образование больших количеств низших окислов титана маловероятно. Этому способствует подготовка сырья к плавке (брикетиро-

вание и окатывание концентратов, предварительное восстановление окислов железа твердым углеродом и природным газом), а также правильная шихтовка восстановительного процесса по углероду, которая устанавливается сведением материальных балансов плавки.

Разделение железа и окислов титана в процессе плавки, когда достигнута определенная полнота перехода железа в чугун, определяется составом шлака и прогревом шлакового расплава. Прогрев шлака, особенно по высоте расплава, обуславливается правильным выбором электрического режима печи и правильной организацией ее теплового баланса с учетом высокой проводимости титановых шлаков.

Перспектива развития производства титановых шлаков во многом зависит от спроса потребителей, который в свою очередь определяется экономикой технологического процесса, качеством получаемых шлаков и себестоимостью концентратов. Поэтому использование титановых шлаков для получения в больших количествах пигментной двуокиси титана может качественно изменить технологию выплавки шлаков, способствуя ее переводу на рельсы крупного производства в печах большой мощности с полной утилизацией попутно получаемых чугуна и колошниковога газа и тем самым значительно удешевлению всего процесса. Вторая возможность удешевления титановых шлаков состоит в использовании для их производства титаномагнетитовых концентратов, которые не могут непосредственно перерабатываться на пигментную двуокись титана из-за высокого содержания в них окислов железа и низкого содержания двуокиси титана. Титаномагнетитовые концентраты — более дешевое сырье, чем ильменитовые концентраты, особенно из россыпных месторождений, и их использование позволит ввести в эксплуатацию крупные месторождения забалансовых титановых руд, которые широко распространены в природе и имеются в любой части земного шара. Экономический анализ показывает, что переработка титаномагнетитовых концентратов по методу двухстадийной плавки имеет определенные экономические преимущества. Этим процессом получают наиболее дешевые титановые шлаки и высококачественные чугуны типа «сорель-металл».

Химическая технология в производстве титана ограничивается производством его тетрахлорида, поэтому изучение процесса хлорирования окислов титана — кинетики и механизма реакций — представляет большой теоретический и практический интерес. Наиболее распространенное представление о механизме хлорирования окисных соединений титана связано с определяющей ролью сорбционных явлений и образованием промежуточных комплексов в процессах хлорирования в присутствии твердого углерода, слабой зависимостью процесса от температуры и большой зависимостью скорости реакции от объемного расхода хлора. Дальнейшим развитием этих представлений является утверждение об автокаталитическом характере процесса в связи с развитием реакционной поверхности и определяющей роли процесса десорбции четыреххлористого титана с поверхности твердых продуктов реакции (в основном углерода). Развивая упомянутые представления, можно полагать, что интенсификация процесса хлорирования возможна в результате снижений температуры процесса и его организации в условиях быстро движущихся восходящих газовых потоков, которые возможны при хлорировании в кипящем слое.

Однако к химической технологии титана следует также отнести получение пигментной двуокиси титана путем сжигания четыреххлористого титана и серноокислотной переработки титановых шлаков, обогащения бедных титановых концентратов методом щелочной обработки, гидрометаллургии реакционной массы и применения других процессов.

Использование четыреххлористого титана и титановых шлаков для производства пигментной двуокиси титана позволяет значительно удешевить получение тетрахлорида и титановых шлаков и тем самым повлиять

на экономику производства титана и его пигментной двуокиси. В связи с этим изучение физико-химических основ процесса получения пигментной двуокиси титана путем сжигания четыреххлористого титана в кислороде имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Особенностью реакции окисления четыреххлористого титана кислородом является образование в результате взаимодействия двух газообразных реагентов аэрозоля двуокиси титана. Из этого аэрозоля происходит кристаллизация (конденсация) двуокиси титана. Так как размеры частицы пигмента должны быть около одного микрона, то длительность контакта первичных кристаллов с аэрозолем («паром двуокиси титана») и температура кристаллизации играют определенную роль: чем больше время контакта, тем, видимо, выше должна быть температура продуктов реакции.

В результате изучения реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом установлена возможность образования окислов, близких к рутилу и имеющих общую формулу Ti_nO_{2n-1} .

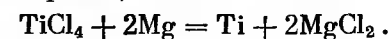
Получение пигментной двуокиси титана из шлаков также имеет свои отличительные особенности. Взаимодействие титановых фаз шлака (аносовита, тагировита) с серной кислотой полностью зависит от состава этих фаз и особенно от содержания в них низших окислов титана (соотношения $Ti_2O_3 : TiO_2$), кристаллизации и термической обработки шлака.

Таким образом, применяя электроплавку, можно из концентратов различной степени лейкоксенизации готовить шлаки стандартного состава и тем самым направленно изменять их вскрываемость — полноту взаимодействия с серной кислотой. Такая возможность позволяет использовать шлаки в качестве моносырья оптимального состава для производства пигментной двуокиси титана.

Химические методы (щелочная обработка) позволяют также решить проблему использования бедных рутилизованных кремнисто-титановых концентратов путем спекания их с едким натром или сплавлением с содой; как в первом, так и во втором случаях получены титановые продукты, содержащие более 90% TiO_2 . Процесс сплавления титанатов, видимо, наиболее перспективен, он допускает возможность непрерывного электротермического процесса и использования менее дефицитного реагента.

К разделу химической технологии титана следует также отнести исследования по гидрометаллургической обработке реакционной массы, полученной натриетермическим, магниетермическим и электрохимическим методами. Хотя в исследованиях, обобщенных в настоящем сборнике, металл получается загрязненным кислородом и водородом, но простота способа, его масштабность, дешевизна и другие преимущества заставляют продолжать научные поиски с целью совершенствования гидрометаллургического процесса переработки реакционной массы. Весьма перспективным может быть использование ингибиторов, предотвращающих окисление титана.

Металлотермия титана — один из наиболее интересных и слабоизученных разделов металлургии титана. К числу наиболее распространенных процессов получения титана относится магниетермический процесс, протекающий по реакции Кролля,



Представленная реакция — итоговая, она суммирует ряд физических и химических процессов.

Существует по крайней мере три установившихся представления о механизме этого процесса: сорбционно-автокаталитический, газовой объемный и жидкофазный. Но реальным условиям больше всего отвечает сорбционно-автокаталитическая теория восстановления.

Согласно этому представлению, процесс восстановления протекает в сорбционном слое активированных молекул четыреххлористого титана, сорбированных на активных участках реакционной массы (не перекрытых

хлористым магнием), через которые магний имеет возможность выходить на поверхность и взаимодействовать с тетрахлоридом. Магний к активным участкам подводится, видимо, капиллярными силами (по Вартману), а образующийся титан достраивает кристаллики титана, которые вместе с хлористым магнием и магнием образуют «студенистую» реакционную массу, имеющую в охлажденном состоянии столбчатое строение. Это подтверждается снижением энергии активации процесса с увеличением скорости подвода в зону реакции четыреххлористого титана (автокатализ), гиперболической зависимостью скорости подачи четыреххлористого титана от давления (автокатализ), низкими значениями энергии активации (сорбционный механизм процесса) и другими факторами.

В соответствии с капиллярным механизмом подвода магния в реакционную зону происходит распределение примесей в реакционной массе, поэтому качество губчатого титана после вакуумно-термической обработки зависит от чистоты магния, четыреххлористого титана и режима вакуумной сепарации, которые позволяют провести дегидратацию хлористого магния (поглотившего влагу во время пребывания реакционной массы в условиях окружающей атмосферы) до установки стаканов в аппараты для сепарации.

Ввиду постепенности формирования реакционной массы важное значение имеет однородность состава губки после вакуумно-термической обработки реакционной массы. Последняя достигается стандартизацией режимов процессов восстановления и сепарации, которые подбираются опытным путем при оптимальном варианте развития процессов восстановления, обеспечивающих производительную работу аппаратов сепарации. Контроль развития процессов восстановления осуществляется совершенными системами автоматизации.

Натриетермия титана — это более прогрессивный технологический процесс его получения. В этом процессе вследствие иного, по сравнению с магниетермическим процессом, механизма формирования реакционной массы образуются более крупные кристаллы титана в виде округлых зерен, которые после гидрометаллургической обработки реакционной массы сохраняют свое высокое качество. Однородные по крупности зерна натриетермического титана позволяют получать однородные сплавы на основе титана при одном или, в крайнем случае двух переплавах (сплавы титан — молибден). Это обеспечивает более высокое качество сплавов, поскольку при каждом переплаве содержание кислорода в титане возрастает на 0,03—0,06 %.

К сожалению, механизм натриетермического восстановления четыреххлористого титана практически не изучен, а ряд тщательных исследований по натриетермии из-за несовершенства их методики (метод внеконтактной пирометрии) не может быть использован для серьезных обсуждений. Наиболее чистый титан при металлотермическом процессе может быть получен путем восстановления сложных солей хлоридов титана натрием (метод диффузионной металлотермии). Этот процесс, впервые разработанный в Институте металлургии имени А. А. Байкова АН СССР, основан на использовании сложного химического соединения низших хлоридов с хлористым натрием, которое при температурах процесса обладает устойчивостью (не диспропорционирует). При медленном его восстановлении диффундирующим натрием в условиях значительного разбавления сложной соли хлористым натрием образуются крупные кристаллы чистого титана. Более загрязненный титан образует губчатую массу. Выход крупных кристаллов титана превышает 60 %.

Металлотермия хлоридов титана, как показывает длительная практика, несмотря на значительные масштабы производства титана не может существенно удешевить губчатый титан. Это вызывает необходимость исследований по разработке электролитических процессов получения метал-

лического титана. Одним из наиболее перспективных электрохимических процессов является прямое восстановление окислов титана и рафинирование черного титана, полученного при алюмотермическом восстановлении шлаков или рутилового концентрата. Оба процесса позволяют получать как чистый титан, так и сплавы на его основе.

Важнейшая задача в области электрохимического восстановления окисных соединений титана — исключение этапа электролитического рафинирования титана (второго электролиза) путем тщательного контроля катодного процесса.

* * *

В сборник, предлагаемый вниманию читателей, включены исследования многочисленных коллективов научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий по электротермии титановых руд и концентратов, химии, металлотермии, электролизу и рафинированию титана. Эти работы являлись предметом обсуждений на отраслевых совещаниях, конференциях специалистов и коллоквиумах лабораторий. Они подводят определенные итоги научных исследований по металлургии титана, проведенных в последнее время.

Публикуемые в настоящем сборнике работы можно отнести к разделу физико-химических основ металлургии титана. Ознакомление с ними поможет инженерам отыскивать пути совершенствования существующих технологических процессов, а исследователям, специализирующимся в этой области знаний, — определить направление исследований и тематику работ.

Доктор технических наук *В. А. Резниченко*

1. ЭЛЕКТРОТЕРМИЯ ТИТАНОВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Электротермия руд и концентратов — это типичный электрометаллургический процесс, использование которого помогает решить задачу разделения железа и титана методом электроплавки. В отличие от плавки железных руд, при плавке титанатов железа протекают два восстановительных процесса: восстановление окислов железа (до металла) и двуокиси титана (до низших окислов). Эти процессы не являются независимыми. Так, при появлении низших окислов титана образуются на их основе твердые растворы титанатов железа, что снижает активность закиси железа и затрудняет получение маложелезистых шлаков. Для предотвращения образования твердых растворов необходима подготовка шихты по методу совместного брикетирования или окатывания с углеродом и путем предварительного восстановления окислов железа.

В этот раздел включены исследования по естественным титанатам (титаномагнетиты) и искусственным титанатам (твердые растворы — аносовит и тагировит), по подготовке титанатов железа к плавке по методу окатывания и предварительного восстановления; в ряде статей рассматривается опыт работы печей при плавке титанатов железа и делается попытка экономического анализа перспективы двухстадийной плавки пудожгорских титаномагнетитов.

Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмистрова

К ВОПРОСУ ОБОГАЩЕНИЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ТИТАНОВОЙ РУДЫ СЕРПЕНТИНОВОЙ И ПИРОКСЕНИТОВОЙ РАЗНОВИДНОСТЕЙ

Исследование обогатимости титановой руды серпентинитовой разновидности

Согласно петрографическому исследованию титановая руда серпентинитовой разновидности имеет отчетливо выраженную структуру в виде петель, внутри которых расположены агрегаты серпентина, а промежутки между ними заполнены скоплениями рудных минералов (магнетит и ильменит) и карбонатов.

Химический состав руды следующий (%): 22,34 Fe_{общ}; 7,37 TiO₂; 24,45 SiO₂; 11,81 Al₂O₃; 2,65 CaO; 20,27 MgO; 0,23 MnO; потери при прокаливании 6,08.

Основные компоненты распределяются по классам крупности следующим образом:

Класс, мм . . .	+0,63	—0,63+0,20	—0,20+0,16	—0,16+0,10	—0,10+0,05	—0,05
Fe _{общ} , % . . .	24,5	24,8	24,4	23,8	20,9	17,8
TiO ₂ , % . . .	7,7	7,6	7,4	6,9	6,5	5,5

Перед обогащением руда для повышения ее магнитной восприимчивости была подвергнута восстановительному обжигу при 1000° в течение 1 часа (соотношение количеств руды и восстановителя 1:0,5). Затем руда поступила на сухую магнитную сепарацию в поле напряженностью 1000 э; выделенная при этом магнитная фракция была переочищена на мокром магнитном сепараторе при 2000 э.

Черновой концентрат последовательно измельчили от крупности зерен +0,63 до —0,1 мм и подвергли мокрой магнитной сепарации при 900 э после каждой стадии измельчения.

В результате процесса обогащения, основные показатели которого даны в табл. 1, выделили два титано-магнетитовых концентрата, близких по содержанию основных компонентов, что позволяет их объединить.

Таблица 1

Результаты обогащения руды серпентинитовой разновидности
(по первому варианту)

Продукт обогащения	Содержание, %		Извлечение, %	
	Fe _{общ}	TiO ₂	Fe _{общ}	TiO ₂
Концентрат 1	56,6	11,6	25,3	15,7
Немагнитная фракция 1 . . .	21,3	9,8	—	—
Концентрат 2	54,3	11,6	46,6	30,2
Немагнитная фракция 2 . . .	18,3	8,3	—	—
Промпродукт мокрой магнитной сепарации	44,0	12,1	—	—
Немагнитная фракция после мокрой магнитной сепарации	28,3	4,9	—	—

В процессе исследования обогатимости руды серпентинитовой разновидности в первоначальную схему обогащения были внесены некоторые изменения: повышена напряженность магнитного поля при сухой магнитной сепарации с 1000 до 2000 э, стадийное измельчение выделенной в процессе ее магнитной фракции заменено единовременным дроблением до крупности —0,2 + 0,1 мм. Такой вариант обогащения (табл. 2) позволил

Таблица 2

Результаты обогащения руды серпентинитовой разновидности
(по второму варианту)

Продукт обогащения	Содержание, %		Извлечение, %	
	Fe _{общ}	TiO ₂	Fe _{общ}	TiO ₂
Концентрат 1	60,2	11,55	33,4	19,3
Немагнитная фракция 1 . . .	14,6	7,21	—	—
Концентрат 2	58,4	12,47	35,8	23,1
Немагнитная фракция 2 . . .	16,3	8,08	—	—
Промпродукт 1	36,2	13,52	—	—
Промпродукт 2	27,7	13,52	—	—

ИСХОДНАЯ РУДА

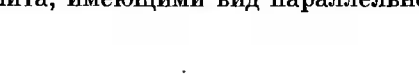
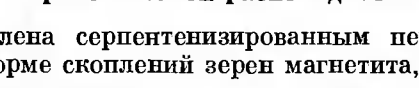
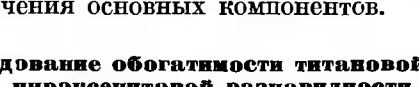
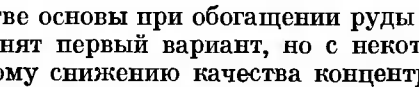
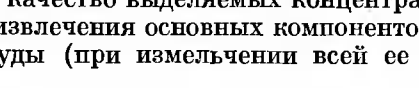
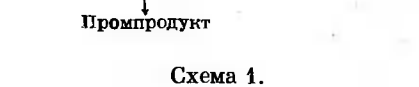
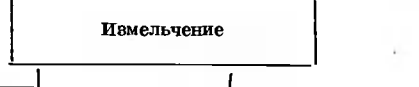
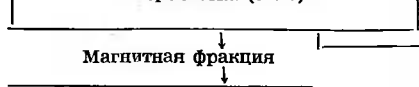
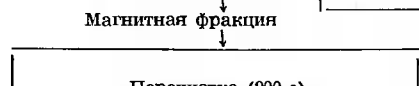
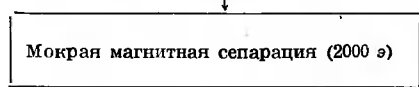
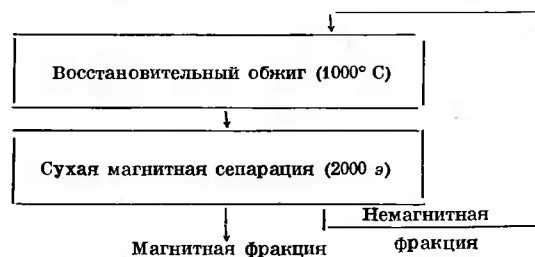


Схема 1.

Последовательность операций процесса обогащения титановой руды серпентинитовой разновидности

лосок. В некоторых случаях выделяются зерна магнетита без включений ильменита. Химический состав руды (%): 9,9 TiO₂; 15,9 Fe_{общ}; 13,45 FeO; 34,9 SiO₂; 8,41 Al₂O₃; 12,67 CaO; 0,23 MnO; потери при прокаливании 3,74.

Распределение Fe_{общ} и TiO₂ по классам крупности руды следующее:

Класс, мм . . .	+0,63	-0,63+0,2	-0,2+0,16	-0,16+0,1	-0,1+0,05	-0,05
Fe _{общ} , % . . .	15,5	15,90	15,57	15,49	15,0	14,6
TiO ₂ , % . . .	9,9	9,48	9,90	9,48	8,3	8,1

Первоначально было обогащено небольшое количество руды, предварительно прошедшей восстановительный обжиг при 1000°С в течение 1 час. Основные показатели процесса приведены в табл. 3.

Восстановительный обжиг титановой руды пироксенитовой разновидности при 1000°С не способствовал увеличению извлечения в концентраты основных компонентов. Выход концентрата 1 составлял всего 2,91, а

ИСХОДНАЯ РУДА

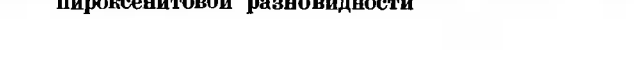
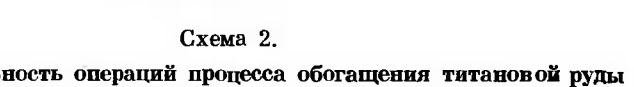
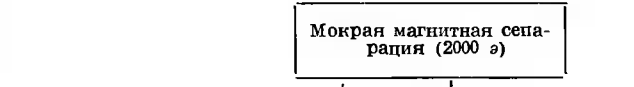
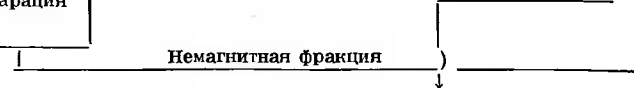
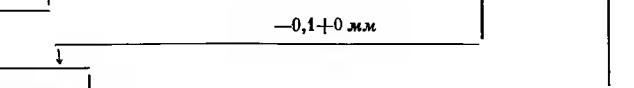
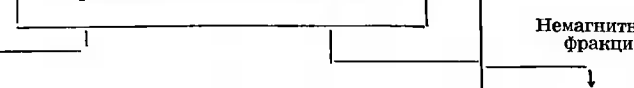
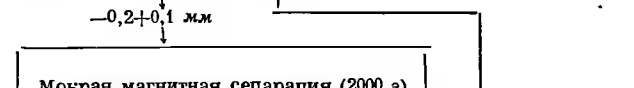
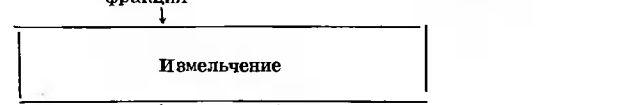
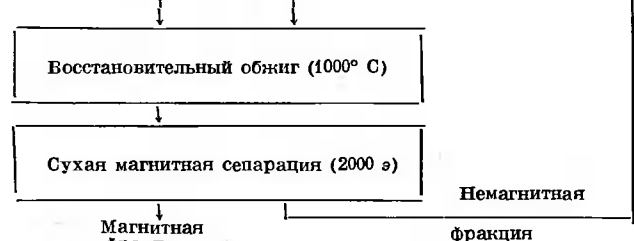


Схема 2.

Последовательность операций процесса обогащения титановой руды пироксенитовой разновидности

Исследование обогатимости титановой руды пироксенитовой разновидности

несколько улучшить качество выделяемых концентратов, но привел к снижению показателей извлечения основных компонентов. Последнее вызвано переизмельчением руды (при измельчении всей ее массы до крупности -0,2+0,1 мм).

Поэтому в качестве основы при обогащении руды серпентинитовой разновидности был принят первый вариант, но с некоторыми коррективами (схема 1). Небольшому снижению качества концентрата было предпочтено увеличение извлечения основных компонентов.

Порода представлена серпентенизированным перидотитом с рудной вкрапленностью в форме скоплений зерен магнетита, пронизанных тонкими вросками ильменита, имеющими вид параллельно расположенных по-

Таблица 3

Результаты обогащения руды пироксенитовой разновидности

Продукт обогащения	Содержание, %		Извлечение, %	
	Fe _{общ}	TiO ₂	Fe _{общ}	TiO ₂
Концентрат 1	52,56	15,4	9,62	4,52
Немагнитная фракция 1 . . .	22,8	20,8	—	—
Концентрат 2	47,9	14,09	11,92	5,63
Немагнитная фракция 2 . . .	15,2	12,3	—	—

концентрата 2—3,96%. Укрупненный опыт, при проведении которого были учтены все особенности процесса, выявленные по ходу обогащения малой навески руды, не привел к существенному улучшению показателей (содержание Fe_{общ} в концентратах колебалось в пределах 49,6—52,1, а TiO₂ в пределах 18,3—20,1%; общее извлечение Fe_{общ} составило 16,1%, общий выход концентратов 5%). При обогащении был также выделен продукт, содержащий 45,1% Fe_{общ} и 18,8% TiO₂. Среднее содержание Fe_{общ} в объединенной немагнитной фракции составило 14,2%, а TiO₂—10,6%.

Окончательный вариант обогащения титановой руды пироксенитовой разновидности представлен на схеме 2.

Исследование обогатимости титановых руд серпентинитовой и пироксенитовой разновидностей, прошедших восстановительный обжиг при повышенной температуре

Температура восстановительного обжига руд была повышена с 1000 до 1250°С. Принципиально схемы последующего обогащения руд не отличались от обсуждавшихся выше и поэтому нами не приводятся.

Основные показатели, полученные при обогащении руды серпентинитовой разновидности, постепенно измельчавшейся от крупности +0,315 до —0,05 мм, следующие: степень извлечения Fe_{общ} в концентрат класса —0,1+0,05 мм составила 57,2%, а в концентрат класса —0,05 мм равнялась 26,5% (суммарная степень извлечения 83,7%); степень извлечения TiO₂ в концентрат класса —0,1+0,05 мм — 42,9%, а в концентрат класса —0,05 мм — 16,45% (суммарная степень извлечения 59,35%). Содержание Fe_{общ} и TiO₂ в концентрате класса —0,1+0,05 мм колебалось в пределах 42—45,9 и 9,3—10,6% соответственно, а в концентрате класса —0,05 мм в пределах 48,5—53,3 и 9,5—9,7%; выход первого концентрата составил 32%, второго — 12,65%.

Такое же обогащение прошла и руда пироксенитовой разновидности с той только разницей, что всю обрабатываемую руду постепенно доизмельчали до крупности —0,05 мм. При этом получили два концентрата, соответственно содержащие 49,9 и 52,7% Fe_{общ} и 9,2—11,1% TiO₂, а также промпродукт с 36,9% Fe_{общ} и 7,9% TiO₂. Общее извлечение Fe_{общ} в концентраты составило 71,8%, а TiO₂—22,5%; общий выход концентратов равен 21,6%.

Анализируя влияние увеличения температуры восстановительного обжига руды на результаты ее последующего обогащения, следует отметить, что оно более заметно проявляется при обогащении титановой руды пироксенитовой разновидности, при котором степень извлечения Fe_{общ} в концентраты повышается с 21,54 до 71,8% и TiO₂ с 10,15 до 21,6%. В то же время в случае обогащения руды серпентинитовой разновидности эти показатели возрастают с 69,2—71,9 до 83,7% и с 42,4—45,9 до 59,35%.

**ИСХОДНАЯ РУДА
(смесь двух разновидностей)**

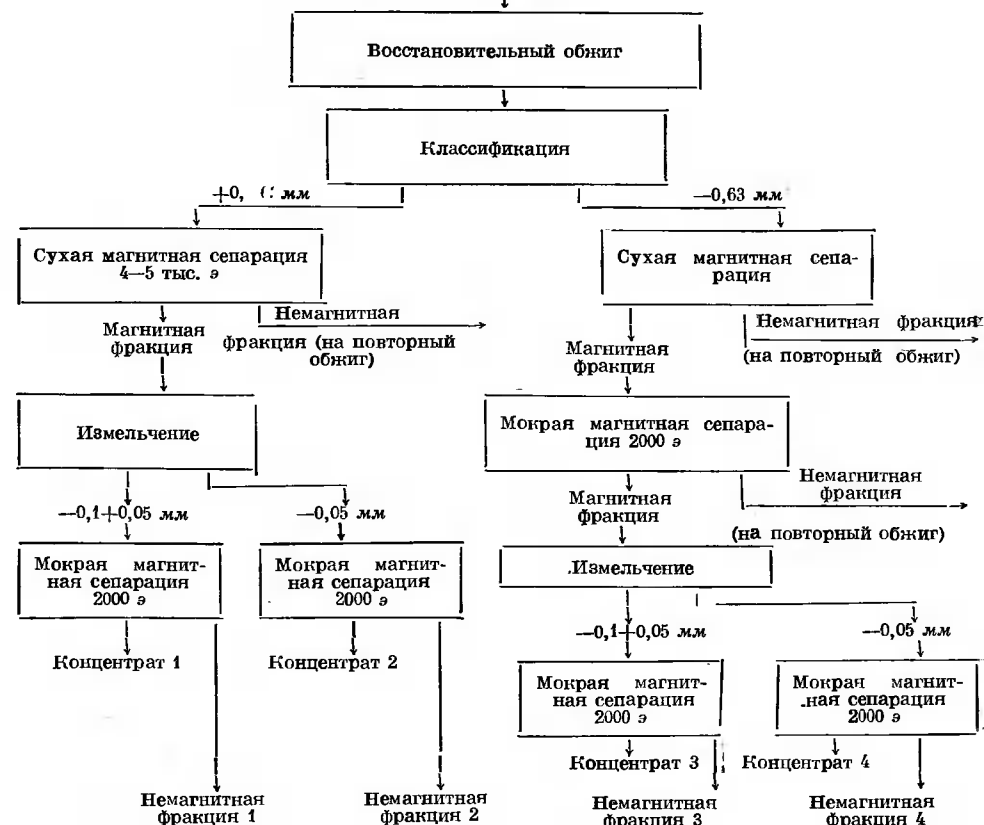


Схема 3.

Последовательность операций процесса обогащения смеси титановой руды серпентинитовой и пироксенитовой разновидностей

С ростом степени извлечения Fe_{общ} в концентраты в них падает содержание TiO₂, особенно заметное при обогащении руды пироксенитовой разновидности. Это снижение закономерно, поскольку с увеличением температуры восстановительного обжига руды повышается магнитная восприимчивость последней, вызванная переходом окислов железа в форму с большей магнитной восприимчивостью. Как следствие этого возрастает абсолютное количество извлекаемых в концентрат окислов железа; извлечение же окислов титана значительно отстает, так как, по-видимому, часть их не связана с первыми и, не приобретая магнитных свойств, остается в исходной руде. Поэтому происходит снижение относительного содержания TiO₂ в концентрате.

Исследование обогатимости смеси титановых руд серпентинитовой и пироксенитовой разновидностей

Постановка этой работы была вызвана соображениями создания общей схемы обогащения руд данного месторождения, что, несомненно, могло бы упростить всю технологию их переработки и сделать ее более экономичной.

Взятые в соотношении 1:1 руды подверглись восстановительному обжигу при 1250 и 1200°С в течение 2 час.

Операции обогащения смеси руд представлены на схеме 3, а основные показатели его в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Результаты обогащения смеси титановых руд серпентениновой и пироксениновой разновидностей
(обжиг при 1250° С)

Продукт обогащения	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe _{общ}	TiO ₂	Fe _{общ}	TiO ₂
Концентрат 1	7,26	52,2	8,4	19,00	7,13
Немагнитная фракция 1	6,38	3,9	6,7	1,24	5,00
Концентрат 2	3,16	54,1	11,6	8,54	4,29
Немагнитная фракция 2	8,98	3,9	11,8	1,75	12,40
Концентрат 3	13,36	45,1	10,3	30,20	16,10
Немагнитная фракция 3	8,06	5,3	—	2,14	—
Концентрат 4	8,90	51,8	10,1	23,50	10,54
Немагнитная фракция 4	15,76	5,01	—	4,00	—

Концентраты 1 и 3 имеют одинаковый размер зерен ($-0,1+0,05$ мм), поэтому их можно объединить; по этой же причине можно объединить и концентраты 2 и 4 (размер зерен $-0,05$ мм).

Оценивая влияние температуры восстановительного обжига смеси руд на результаты ее последующего обогащения, следует отметить, что разница температур в 50° С практически не сказывается на величине извлечения железа. Однако различие по содержанию железа в концентратах весьма существенное. Суммарное извлечение TiO₂ значительно выше при более низкой температуре восстановительного обжига.

Таблица 5

Результаты обогащения смеси титановых руд серпентениновой и пироксениновой разновидностей
(обжиг при 1200° С)

Продукт обогащения	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe _{общ}	TiO ₂	Fe _{общ}	TiO ₂
Концентрат 1	6,54	34,9	10,6	11,44	8,12
Немагнитная фракция 1	4,05	6,7	—	1,36	—
Концентрат 2	6,45	45,4	10,8	14,65	8,14
Немагнитная фракция 2	8,65	5,3	—	2,28	—
Концентрат 3	14,00	38,6	12,04	27,04	19,75
Немагнитная фракция 3	5,09	7,3	—	1,86	—
Концентрат 4	11,30	46,8	11,8	26,50	15,64
Немагнитная фракция 4	14,05	7,3	—	5,31	—

Подводя общий итог опытов по обогащению железо-титановых руд серпентениновой и пироксениновой разновидностей электромагнитным способом с предварительным восстановительным обжигом, можно отметить, что оно позволяет получать титано-магнетитовые концентраты, удовлетворяющие требованиям по содержанию в них железа, но обладающие сравнительно низким содержанием TiO₂.

Исследование флотации титановых руд серпентениновой разновидности

Для повышения содержания TiO₂ в концентратах и показателей его извлечения был опробован другой способ обогащения руды — флотация. При подборе ее условий изучались степень измельчения руды, pH пульпы, расход собирателя и способ перемешивания пульпы с реагентами. Стандартными при проведении опытов являлись: 1) перемешивание исходного материала с реагентами в течение 20 мин; 2) отношение Т:Ж=1:2; 3) продолжительность основной флотации 10 мин; 4) продолжительность контрольной флотации 5 мин.

Процесс флотации осуществлялся как в кислой, так и щелочной среде. Обогащение исходной руды крупностью $-0,2+0,16$; $-0,16+0,1$; $-0,1+0,05$ и $-0,05$ мм проводилось в кислой среде, создаваемой кислотами и реагентами фториды (фтористым или кремнефтористым натрием). В качестве реагента-собирателя использовалась смесь керосина и олеиновой кислоты, приготовленная перемешиванием их в течение 1 часа. Продолжительность агитации с реагентами среды, подаваемыми в виде 1%-ных растворов, составляла 20 мин. Реагентный режим флотации был следующим: фтористый натрий 400 г/т, серная кислота 600 г/т, смесь олеиновой кислоты с керосином 1,5 кг/т.

Специально поставленные опыты показали, что интенсивная обработка рудной пульпы в течение 20 мин во флотационной машине воздухом в процессе ее аэрации создает необходимые предпосылки для селекции минералов последующей флотацией при условии добавления депрессора. Наиболее сильным селективным действием обладает фтористый натрий.

Было установлено, что наиболее полное извлечение основных компонентов достигается в случае флотации пульпы класса $-0,1+0,05$ мм, хотя при флотации руды класса $-0,05$ мм получается концентрат, наиболее богатый по содержанию железа. Флотация руды классов $-0,2+0,16$ и $-0,16+0,1$ мм не идет ни в кислой, ни в щелочных средах. Было также отмечено отрицательное действие на процесс флотации наличия шламов, которые поглощают реагенты, загрязняют грани минералов и резко снижают селективность. Поэтому необходима операция деплакации исходной руды.

Результаты опытов по флотации руды классов $-0,1+0,05$ и $-0,05$ мм в оптимальных условиях показали, что наилучшим образом процесс протекает в кислой среде при отношении Т:Ж = в основной флотации 1:2.

Для выяснения целесообразности классифицирования руды были проведены сравнительные опыты в одинаковых условиях. В одних опытах на флотацию поступила руда класса $-0,1+0,05$ мм, выделенного при рассеве после ее измельчения, в других — флотировался тот же класс руды, но полученный путем прямого измельчения всего количества исходного материала, без отсева от других классов.

Результаты этих опытов свидетельствовали о более полном извлечении основных компонентов в концентрат при флотации классифицированного материала (88,5% Fe_{общ} и 84% TiO₂) по сравнению с извлечением из неклассифицированного материала (71% Fe_{общ} и 65,6% TiO₂). Помимо концентрата при флотации классифицированного материала был получен промпродукт (40% Fe_{общ} и 9,4% TiO₂), выход которого составил 8,6%; промпродукт, полученный в процессе флотации неклассифицированного материала ($-0,1+0,05$ мм), содержал практически те же количества Fe_{общ} и TiO₂, но выход его равнялся 23,3%.

Флотационное обогащение титановой руды серпентениновой разновидности позволяет, по сравнению с ее магнитным обогащением, получать не только более высокое содержание TiO₂ в концентрате (14,7%), но и более значительное ее извлечение в последний. Рост извлечения в концентрат ос-

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ИЛЬМЕНитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОБЖИГМАГНИТНЫМ СПОСОБОМ

Метод обжигмагнитного обогащения позволяет весьма эффективно производить механическую очистку ильменитовых концентратов от окислов кремния, алюминия и хрома, а также серы и фосфора, если они находятся в виде обособленных минералов.

Сущность метода заключается в восстановительном обжиге черного ильменитового концентрата при 1000° в течение 4 час в атмосфере водорода или окиси углерода. В этих условиях окислы железа частично восстанавливаются до металла и ильменит приобретает сильные ферромагнитные свойства, позволяющие легко очищать концентрат от примесей при последующей мокрой магнитной сепарации на сепараторах обычного типа. Влияние восстановительного обжига на изменение магнитной восприимчивости ильменита различных месторождений показано ниже:

	κ, до обжига	κ, после обжига
Ильменит коренного месторождения	$150 \cdot 10^{-6}$	$50\,000 \cdot 10^{-6}$
Ильменит россыпного месторождения	$223 \cdot 10^{-6}$	$18\,900 \cdot 10^{-6}$
Железо-титановый минерал россыпного месторождения .	$112 \cdot 10^{-6}$	$18\,700 \cdot 10^{-6}$

При этом значительно повышается эффективность магнитной сепарации благодаря возможности применения наиболее интенсивных в механическом отношении методов ее (механическая агитация и промывка водой).

Обожженный ильменит по своим свойствам подобен магнетиту и легко

Таблица 1

Результаты магнитной сепарации обожженного ильменитового концентрата (в %)

Концентрат	Продукт сепарации	Выход	Содержание				Извлечение TiO_2
			TiO_2	$Fe_{общ}$	Cr_2O_3	SiO_2	
Ильменитовый коренного месторождения	Магнитная фракция	73,0	53,40	42,22	0,025	0,70	91,5
	Немагнитная фракция	17,5	20,60	20,20	0,177	13,10	8,5
	Потери веса при обжиге	9,5	—	—	—	—	—
Исходный черновой		100	42,5	37,25	0,134	2,78	100
Ильменитовый россыпного месторождения	Магнитная фракция	81,50	54,60	38,59	0,075	0,53	94,7
	Немагнитная фракция	10,00	24,45	17,52	25,35	3,22	5,3
	Потери веса при обжиге	8,50	—	—	—	—	—
Исходный черновой		100	46,47	33,19	2,62	7,06	100
Железо-титановый россыпного месторождения	Магнитная фракция	76,5	69,44	—	1,16	0,80	98,7
	Немагнитная фракция	13,5	4,92	—	28,49	29,00	1,3
	Потери веса при обжиге	10,0	—	—	—	—	—
Исходный черновой		100	53,86	20,80	4,74	4,51	100

новых компонентов при флотации дает возможность снижать в хвостах обогащения содержание $Fe_{общ}$ до 9,3, а TiO_2 до 3,8%, в то время как при магнитной сепарации хвосты содержат до 15% $Fe_{общ}$ и 6—8% TiO_2 и не могут считаться отвальными.

Лабораторные масштабы проводимых опытов и сравнительно небольшие сроки их проведения не позволили нам получить черновые концентраты в количестве, достаточном для отработки режима их флотационной перемешки. Поэтому в качестве вынужденной и равноценной замены последней была опробована сухая магнитная сепарация черновых флотационных концентратов при 5—7 тыс. э (результаты ее и приведены выше).

Флотационное обогащение титановой руды пироксенитовой разновидности, проведенное с использованием реагентного режима, аналогичного примененному при обогащении руды серпентинитовой разновидности, дало отрицательные результаты. Однако, исходя из того, что по своему минералогическому и химическому составу эта руда вполне отвечает условиям флотации, нами были выполнены работы, показавшие принципиальную возможность флотации руды пироксенитовой разновидности.

Опыты по электроплавке концентрата, полученного при обогащении титановой руды серпентинитовой разновидности

Два концентрата, из которых первый содержал (в %) 54,3 $Fe_{общ}$ и 12,3 TiO_2 , а второй соответственно 51,2 и 12,3, предварительно прошли восстановительный обжиг при 1250° в течение 2 час, производившийся в графитовых тиглях. Количество восстановителя давалось при этом из стехиометрического расчета.

Затем концентраты плавилась в индукционной печи. Плавки были не продолжительными. Выход шлака при плавке первого концентрата составил 47,8%, а второго — 50,9%, содержание TiO_2 в этих шлаках соответственно равно 38,6 и 32,2%, а FeO — 2,5%.

Невысокое содержание FeO в шлаках свидетельствует о достаточно полном протекании предварительного восстановления концентратов.

Содержание TiO_2 в шлаке можно повысить за счет плавки более богатого концентрата, однако оно не будет настолько значительным, чтобы позволить избежать дальнейшего обогащения шлака химическим либо другим способом.

Выводы

1. Электромагнитное обогащение смеси титано-магнетитовых руд серпентинитовой и пироксенитовой разновидностей с их предварительным восстановительным обжигом позволяет получать железо-титановые концентраты с содержанием железа общего до 51—54% и двуокиси титана до 10—12%.

2. Флотационное обогащение титано-магнетитовой руды, серпентинитовой разновидности позволяет по сравнению с электромагнитным обогащением повысить содержание двуокиси титана в концентрате и ее извлечение.

3. Режим флотационного обогащения титано-магнетитовой руды пироксенитовой разновидности должен быть качественно отличным от такового для руды серпентинитовой разновидности.

4. Титановые шлаки от плавки железо-титановых концентратов требуют дальнейшего обогащения.

Таблица 2

Изменение химического состава ильменитового концентрата коренного месторождения в результате обжигмагнитного обогащения

Окислы и элементы	Содержание, %	
	исходный концентрат флотации	концентрат после обжигмагнитного обогащения
TiO ₂	40,76	53,08
FeO	35,64	38,62 (Fe _{общ})
Fe ₂ O ₃	9,55	Не опр.
SiO ₂	3,62	0,74
Al ₂ O ₃	4,30	1,55
MgO	3,78	2,31
CaO	0,39	Следы
MnO	0,33	0,79
Cr ₂ O ₃	0,15	Следы
V ₂ O ₅	0,372	0,35
P	0,004	Следы
Cu	0,30	Не опр.
S	0,24	0,021
Zn	0,03	Не опр.

очищается от примесей на мокром магнитном сепараторе при небольшой напряженности магнитного поля (600—800 э). Как показали опыты, недообоженный, находящийся в хвостах ильменит, можно подвергнуть повторному обжигу для повышения его извлечения в магнитную фракцию.

Результаты магнитной сепарации обожженных черновых ильменитовых концентратов, а также изменение их химического состава (табл. 1, 2), показывают, что применение высокоэффективной перерешетки обжигмагнитным методом значительно понизило содержание вредных примесей.

Кроме того, в этих исследованиях было найдено, что присутствующий в титановых рудах хромит, в отличие от ильменита, при восстановительном обжиге не повышает своей магнитной восприимчивости, благодаря чему при сепарации происходит четкое разделение магнитного ильменита и немагнитного хромита на два различных продукта; тем самым достигается обесхромливание титанового концентрата.

Выводы

Обжигмагнитный процесс — высокоэффективный метод очистки всех титановых концентратов, содержащих окислы железа и предназначенных для металлургического передела.

Э. Е. Мовсесов, В. Ю. Ермаков, В. Г. Задорожный,
Н. П. Вухвалов, А. Г. Тищенко, В. П. Печенкин

МАГНЕТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Хромсодержащий железо-титановый концентрат, отличаясь высоким содержанием титана, по количеству примесей приближается к концентрату магматического месторождения. Соотношение между количеством при-

месей в некоторых концентратах и содержанием титана и железа в них характеризуется следующими данными (в %):

	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeO	Сумма примесей
Концентрат магматического месторождения	88,7	11,36
Концентрат россыпного месторождения	95,98	4,02
Концентрат хромсодержащий	89,4	10,60

Соотношение между содержаниями TiO₂ и различных примесей в тех же концентратах составляет:

	TiO ₂ Fe _{общ}	TiO ₂ Al ₂ O ₃	TiO ₂ SiO ₂	TiO ₂ MgO	TiO ₂ Cr ₂ O ₃
Концентрат магматического месторождения	1,16	15,3	8,3	6,7	—
Концентрат россыпного месторождения	1,48	28,9	26,2	85,0	—
Концентрат хромсодержащий железо-титановый	3,34	23,6	30,9	81,4	26,3

Вещественный состав хромсодержащего концентрата характеризуется наличием таких основных минералов, как железо-титановый минерал — (Fe, Al, Cr)₂O₃ · 3TiO₂, рутил — TiO₂, феррохромшпинель — Mg (Cr, Al, Fe)₂O₄, ставролит — (Ca, Mn) O · 2Al₂O₃ · 2SiO₂ · H₂O [1, 2].

Железо-титановый минерал, выделенный в чистом виде, содержит следующие примеси, находящиеся в решетке минерала (в %): 0,05—1,73 Cr₂O₃; до 0,4 V₂O₅; до 1 MnO; 0,17—0,32 CaO, около 0,9 MgO.

Железо-титановый хромсодержащий концентрат содержит определенный минимум примесей, прочно связанных с его кристаллической решеткой; ниже этого минимума примеси нельзя удалить обычными методами обогащения. В процессе выплавки шлака из такого концентрата часть хрома, магния и марганца переходит в чугун, а остальные примеси концентрата практически полностью остаются в шлаке. Распределение примесей между чугуном и шлаком в основном определяется сродством элементов к кислороду.

Практика сталеварения дает следующие соотношения между коэффициентами распределения элементов: $\beta_{Cr} < \beta_{Mn} < \beta_{Si} < \beta_{Al}$, при этом $\beta_M = (M)/[M]$, где $[M]$ — концентрация элементов в металле; (M) — концентрация окисла его в шлаке в пересчете на элемент [3]. Однако значение β зависит также от состава шлака и температуры.

Ниже приводятся составы шлака и чугуна при плавке хромсодержащего концентрата (в %):

	Cr	Si	Mn
Шлак	1,19	1,12	0,75
Чугун	1,31	0,29	0,063

Коэффициенты распределения примесей между шлаком и чугуном имеют следующие величины: $\beta_{Cr} = 0,91$, $\beta_{Si} = 0,87$, $\beta_{Mn} = 11,8$. Таким образом, $\beta_{Si} < \beta_{Cr} < \beta_{Mn}$. Несмотря на большее сродство кремния к кислороду, $\beta_{Si} < \beta_{Mn}$, что вызвано повышенной кислотностью шлака, при которой β_{Mn} возрастает, а β_{Si} убывает.

Особенностью хромсодержащего железо-титанового концентрата является низкое содержание в нем железа, приводящее к низкому выходу чугуна при плавке (около 16%), что ограничивает возможность удаления с ним примесей. Переход примесей из концентрата в чугун составляет для хрома 18,6%, для кремния — 5,2%, для марганца — 2,1%.

Таблица 1

**Результаты лабораторных опытов по магнитной сепарации
восстановленного концентрата**

Компонент	Партия I			Партия II			Партия III		
	исходный восстановленный концентрат	магнитная фракция	немагнитная фракция	исходный восстановленный концентрат	магнитная фракция	немагнитная фракция	исходный восстановленный концентрат	магнитная фракция	немагнитная фракция
<i>Содержание, %</i>									
Fe _{мет}	1,95	—	—	3,07	—	—	14,1	—	—
Fe _{общ}	19,14	19,95	16,68	22,44	20,08	19,96	19,29	21,2	13,41
TiO ₂	66,14	68,37	56,60	68,37	69,25	56,24	66,14	69,47	39,46
Al ₂ O ₃	4,98	1,85	7,88	2,9	1,3	6,06	2,99	1,8	12,48
SiO ₂	2,50	1,20	4,50	2,21	1,3	4,3	2,5	1,3	5,6
Cr ₂ O ₃	2,12	0,82	2,81	2,6	0,79	3,6	2,8	1,76	14,3
MgO	0,71	1,0	1,61	0,84	1,61	1,31	0,73	0,76	2,55
CaO	0,22	0,12	0,25	0,22	0,25	0,19	0,22	0,19	0,27
Mn	0,97	0,63	0,25	1,05	0,63	0,27	1,05	0,5	Следы
V ₂ O ₅	0,09	0,14	0,12	0,12	0,15	0,12	0,12	0,14	0,07
<i>Соотношение количества TiO₂ и компонентов</i>									
Fe _{общ}	3,45	3,42	3,39	3,34	3,44	2,81	3,43	3,28	2,94
Al ₂ O ₃	13,13	37,0	7,2	23,6	53,2	9,3	22,0	38,6	3,16
SiO ₂	25,5	57,0	12,5	30,9	53,2	13,1	26,5	53,5	7,0
Cr ₂ O ₃	31,2	83,4	20,1	26,3	87,6	15,6	23,6	39,5	2,76
MgO	93,3	68,3	35,0	81,5	43,0	43,0	90,7	91,5	165,0
CaO	300	570	226	311	289	296	302	366	146
Mn	68,3	108,5	209	65,1	110	208	63	139	—
V ₂ O ₅	736	487	471	570	462	470	553	497	565

Выход фракций, %

—		—		80		20		—		85		15		—		90		10
---	--	---	--	----	--	----	--	---	--	----	--	----	--	---	--	----	--	----

Магнетизирующий обжиг хромсодержащего железо-титанового концентрата проводился в крупнолабораторной печи (см. рисунок). В качестве теплоносителя и восстановительного агента был использован природный газ Шебелинского месторождения.

Применение природного газа для восстановления окислов железа привлекает сейчас внимание многих исследователей, в работах которых заметна тенденция к отказу от предварительной конверсии природного газа [5].

В работе [6] приведены результаты лабораторных исследований по восстановлению гематитовых кварцитов в условиях неполного сжигания газа, однако рекомендаций для промышленного использования этого метода и аппаратного оформления процесса не дается. Для процессов, где нет необходимости учитывать содержание остаточного метана в продуктах неполного горения, приближенный состав их может быть определен по формулам

$$\frac{(1-y)[2(2-m)-y]}{y[2(m-1)+y]} = K, \quad (1)$$

$$x + y = 1, \quad (2)$$

$$z + \omega = 2, \quad (3)$$

$$x + 0,5(y + \omega) = m, \quad (4)$$

Приведенные данные показывают, что основное средство повышения качества титанового шлака — очистка концентрата перед плавкой. Только в отношении хрома плавка может служить методом дополнительного рафинирования шлака, но не основным, поскольку степень перехода хрома в чугун можно существенно изменить, уменьшив кратность шлака по отношению к чугуну в два раза и более или резко снизив содержание FeO в шлаке.

В то же время возможности повышения качества концентрата полностью не исчерпаны, и задача состоит в удалении примесей, химически не связанных с основным титансодержащим минералом (феррохромшпинель, ставролит, кварц, циркон и дистен). За последнее время качество хромсодержащего концентрата несколько улучшилось: возросло на 3% содержание TiO₂, уменьшилось содержание хрома, алюминия и кремния. Дальнейшему улучшению качества концентрата при его глубокой очистке методом магнитной сепарации препятствует слабое различие в магнитной восприимчивости железо-титанового минерала и примесей, приводящее к неполному их разделению и к низкому выходу концентрата.

В связи с этим были проведены исследования по усилению магнитной восприимчивости концентрата, на первых порах не ставившие задачей разработку самого метода магнетизирующего обжига.

Концентрат восстанавливался природным газом (метаном) в лодочках, помещенных в трубчатой электрической печи. Затем для получения больших количеств восстановленного концентрата процесс велся в кипящем слое. Установка кипящего слоя представляла собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 75 мм, помещенную в электропечь. Слой концентрата высотой 300 мм барботировался чистым природным газом. Такая установка позволяла получать 1—2 кг/час концентрата, содержащего 2—4% металлического железа.

После восстановительного обжига магнитная восприимчивость концентрата увеличивается почти в 100 раз; по данным С. А. Сысолятина [4], удельная магнитная восприимчивость концентрата до обжига составляет $112 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а после обжига — $8700 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$.

При магнитной сепарации в лабораторных условиях восстановленный железо-титановый минерал легко отделялся от примесных минералов, оставшихся в немагнитной фракции. Отдельные минералы примесей наблюдались в магнитной фракции в виде запутавшихся частиц, увлеченных общей массой сильномагнитного минерала. Для концентрата, восстановленного до содержания 3,07% Fe_{мет} и подвергнутого магнитной сепарации, было получено более благоприятное отношение TiO₂ к примесям в магнитной фракции. Так, соотношение TiO₂/Al₂O₃ возросло от 23,6 до 53,2, TiO₂/SiO₂ от 30,9 до 53,2, TiO₂/Cr₂O₃ от 26,3 до 87,6 и TiO₂/MgO от 81 до 91.

На изменение содержаний окислов марганца, кальция, ванадия и магния восстановительный обжиг и последующая магнитная сепарация оказали слабое влияние. Поведение фосфора, серы, циркония и других примесей нами не изучалось.

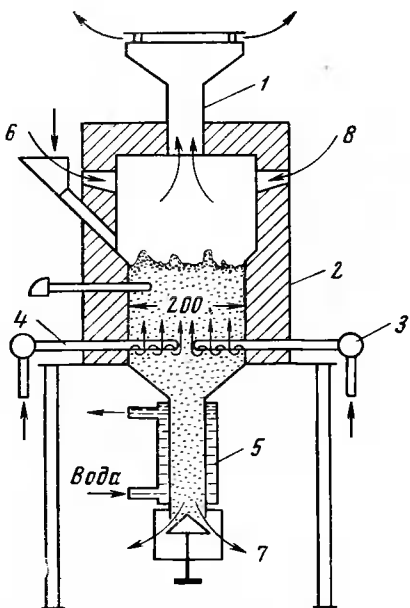
Установлено, что в наибольшей мере обогащение отражается на содержании в концентрате алюминия, хрома и кремния, которое может быть снижено в 2—3 раза.

В процессе восстановления концентрата из него удаляется часть кислорода, а при магнитной сепарации — часть примесей (около 4%). Это приводит к росту содержания TiO₂ в концентрате с 63 до 69—70%. Однако не так важен этот рост содержания TiO₂, как изменение в 2—2,5 раза отношения этого окисла к окислам алюминия, хрома и кремния, поскольку оно должно положительно сказаться на процессе хлорирования. Результаты лабораторных опытов по магнитной сепарации восстановленного концентрата представлены в табл. 1.

Таблица 2

Результаты магнитной сепарации железо-титанового хромсодержащего концентрата
(в промышленных условиях)

Напря- женность магнит- ного поля, э	Франция	Выход, %	Содержание, %			Минералогический состав, %							Извлечение, %		
			TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	циркон	рутил	ильме- нит + лейкоген	дистен	ставролит	турмалин	хромит	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
При содержании Fe _{мет} в пробе 1,95%															
900	Магнитная . . .	39,0	67,64	1,16	0,3	0,1	—	99,9	—	—	—	—	38,3	31,8	11,0
	Немагнитная . .	61,0	63,7	4,3	1,54	1,0	0,22	95,33	0,11	2,12	0,11	0,89	61,7	68,2	89,0
	Исходный концен- трат	100	65,48	3,28	1,06	0,22	4,47	97,0	—	1,34	—	1,66	100	100	100
4400	Магнитная . . .	89,3	69,0	1,55	0,5	0,11	0,46	98,86	0,11	0,46	—	—	94,3	41	42
	Немагнитная . .	10,7	35,0	18,1	5,74	4,36	3,26	82,39	0,15	5,84	0,3	3,7	5,7	59	58
	Исходный концен- трат	100	65,48	3,28	1,06	0,22	4,47	97,00	—	1,34	—	1,66	100	100	100
5900	Магнитная . . .	91,2	68,28	2,5	1,0	—	0,2	99,5	0,1	0,2	—	—	95,3	70	86
	Немагнитная . .	8,8	17,5	11,2	1,69	4,85	5,88	56,18	0,27	28,21	1,61	3,5	4,7	30	14
	Исходный концен- трат	100	65,48	3,28	1,06	0,22	4,47	97,00	—	1,34	—	1,66	100	100	100
6200	Магнитная . . .	92,0	67,6	2,25	1,53	0,18	0,35	99,12	—	0,35	—	9	95,4	63,0	} н.г баланса
	Немагнитная . .	8,0	40,34	21,1	7,6	8,54	5,69	65,71	Следы	13,95	0,28	5,55	4,6	37,0	
	Исходный концен- трат	100	65,48	3,28	1,06	0,22	4,47	97,00	—	1,43	—	1,66	100	100	
При содержании Fe _{мет} в пробе 3,07%															
900	Магнитная . . .	59,2	69,5	1,65	0,5	—	0,23	99,43	—	0,23	—	—	63,2	27,0	13,8
	Немагнитная . .	40,8	60,0	7,57	8,3	0,77	0,92	93,84	Следы	3,69	0,15	1,23	36,8	73,0	86,2
	Исходный концен- трат	100	65,6	3,53	2,15	0,19	1,51	91,29	—	1,71	—	4,53	100	100	100
При содержании Fe _{мет} в пробе 14,1%															
2900	Магнитная . . .	85,5	67,5	1,6	0,51	—	0,09	99,81	—	0,09	—	—	88,0	38,7	20,1
	Немагнитная . .	14,5	48,6	14,9	11,7	2,18	3,95	76,17	Следы	12,4	0,27	5,03	12,0	61,3	79,9
	Исходный концен- трат	100	65,6	3,53	2,15	0,19	1,51	91,29	—	1,7	—	4,53	100	100	100
5900	Магнитная . . .	92,4	67,8	1,62	0,9	—	0,31	98,98	—	0,71	—	—	95,5	42,4	38,6
	Немагнитная . .	7,6	38,76	26,8	17,4	1,65	0,4	14,02	1,53	29,7	2,38	—	4,5	57,6	61,4
	Исходный концен- трат	100	65,6	3,53	2,15	0,19	9,51	91,29	—	1,7	—	4,53	100	100	100
6200	Магнитная . . .	92,8	67,5	1,84	1,58	—	0,34	99,43	—	0,23	—	—	95,5	48,5	68,2
	Немагнитная . .	7,2	39,75	25,4	9,5	4,8	5,65	63,49	0,52	24,18	1,15	—	4,5	51,5	31,8
	Исходный концен- трат	100	65,6	3,53	2,15	0,19	1,51	91,29	—	1,7	—	4,53	100	100	100
При содержании Fe _{мет} в пробе 14,1%															
1500	Магнитная . . .	90,3	71,68	1,8	1,0	—	0,13	99,74	—	0,13	—	—	90,85	65,6	35,0
	Немагнитная . .	9,7	64,3	8,76	16,00	2,87	1,18	81,75	0,17	10,48	0,17	3,21	9,15	34,4	65,0
	Исходный концен- трат	100	68,04	2,47	2,56	0,23	0,79	95,36	—	1,02	—	2,6	100	100	100
3600	Магнитная . . .	95,5	70,2	1,81	1,66	0,12	—	99,63	—	0,25	—	—	98,5	70,4	71,7
	Немагнитная . .	4,5	23,1	16,4	21,8	6,55	3,05	79,29	0,35	10,3	0,23	—	1,5	29,6	28,3
	Исходный концен- трат	100	68,04	2,47	2,56	0,23	0,79	95,36	—	1,02	—	2,6	100	100	100
4600	Магнитная . . .	95,8	69,2	1,71	3,6	—	—	99,42	—	0,58	—	—	97,5	65,0	} нет баланса
	Немагнитная . .	4,2	42,2	19,12	8,0	9,35	2,9	78,92	0,97	8,02	0,22	—	2,5	35,0	
	Исходный концен- трат	100	68,04	2,47	2,56	0,23	0,79	95,36	—	1,02	—	2,6	100	100	



Крупнолабораторная печь для магнетизирующего обжига

1 — выхлопная труба; 2 — корпус; 3, 4 — коллектор для газа; 5 — холодильник; 6 — загрузка концентрата; 7 — разгрузка; 8 — подсос воздуха

где x, y, z, ω — количество $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2$ и водяных паров соответственно в 1 нм^3 , полученных при сгорании 1 нм^3 метана; $m = 2,1\alpha$ — количество кислорода на 1 нм^3 исходного метана (α — коэффициент расхода воздуха); K — константа равновесия реакции водяного газа при соответствующей температуре.

Для более точных расчетов, учитывающих полноту термической диссоциации метана при неполном сжигании, можно воспользоваться данными работы [7].

Интерес для практики представляют расчеты (выполненные автором работы на вычислительной машине «Киев») теоретических температур горения при неполном сжигании топлива.

Коэффициент расхода воздуха, α	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
Температура горения, °K . . .	2300	2205	2087	1960	1827	1623	1320

Следует отметить, что при проведении опытов состав продуктов неполного горения может сильно отличаться от расчетного, так как на него оказывают влияние условия проведения опыта: качество смешения исходной газовой смеси, каталитическое влияние восстанавливаемого материала и другие факторы.

Наиболее полно взаимодействие между газом и воздухом происходит при горении в слое каталитической насадки [8], в которой можно достичь высоких теплотнапряженностей и значительных температур. Способ беспламенного горения на развитой поверхности огнеупора нашел применение в промышленности при конструировании панельных горелок [9].

Нами была испытана работа крупнолабораторной печи (сечение шахты $200 \times 200 \text{ мм}$) при подаче газовой смеси непосредственно в слой хромосодержащего железо-титанового концентрата. При различных коэффициентах расхода воздуха и при отсутствии кислорода над слоем за счет подсосов горение газовой смеси, начавшееся над слоем при розжиге, затем полностью переходило в слой концентрата и становилось беспламенным. Сгорание газа внутри слоя приводило к быстрому его разогреву. В зависимости от коэффициента расхода воздуха устанавливалась соответствующая температура. Горение в слое шло устойчиво и при $\alpha = 0,5$ обеспечивало температуру 800°C , а при дожигании газа над слоем температура в печи поднималась до 1100°C .

В течение 10 суток непрерывной работы печи было получено 1200 кг обожженного концентрата, обладавшего хорошими магнитными свойствами. Режим обжига был следующий: $\alpha = 0,5$, температура в слое $900\text{—}940^\circ \text{C}$.

Для проверки результатов лабораторных исследований были приготовлены три партии восстановленного природным газом железо-титанового хромосодержащего концентрата, содержащего 1,95; 3,07 и 14,1% $\text{Fe}_{\text{мет}}$ общим весом 100 кг . Испытания проводились на опытной обогатительной

фабрике с применением для магнитной сепарации сепаратора МС-2. Результаты этих испытаний приводятся в табл. 2.

Большой выход магнитной фракции наблюдается при сепарации в магнитном поле напряженностью 4400 э . При этой же напряженности магнитного поля наблюдается и основной рост извлечения TiO_2 в магнитную фракцию. Так, при восстановлении железо-титанового хромосодержащего концентрата до содержания в нем 1,95% $\text{Fe}_{\text{мет}}$ выход магнитной фракции достигает 89,3%, а извлечение в нее TiO_2 составляет 94,3%.

В этих же условиях извлечение минералов, содержащих алюминий и хром, резко отстает от извлечения TiO_2 в магнитную фракцию и составляет при 4400 э для Al_2O_3 41% и для Cr_2O_3 — 42% от их содержания в исходном концентрате. С дальнейшим увеличением напряженности магнитного поля до 6200 э извлечение TiO_2 в магнитную фракцию увеличивается всего лишь на 1,1%. Зато алюминий- и хромосодержащие минералы извлекаются полнее, что ведет к засорению железо-титанового концентрата.

Все это говорит о том, что процесс восстановления концентрата до содержания в нем 1,95% $\text{Fe}_{\text{мет}}$ сопровождается изменением магнитной восприимчивости железо-титанового минерала без существенных изменений магнитных свойств алюминий- и хромосодержащих минералов. С повышением в восстановленном концентрате содержания $\text{Fe}_{\text{мет}}$ с 3,07 до 14,1% происходит увеличение содержания TiO_2 в железо-титановом концентрате с 62 до 68% и в магнитной фракции до 71,7%.

Однако при этих же условиях и при малой напряженности магнитного поля также растет извлечение в железо-титановый концентрат вредных примесей. Видимо, при увеличении степени восстановления железо-титанового концентрата изменяются и магнитные свойства минералов, содержащих алюминий и хром.

Проведенные исследования необходимо продолжить с целью уточнения оптимального режима магнитной сепарации, для чего следует провести ряд опытов по сепарации в полях с малыми пределами колебания их напряженности ($2000\text{—}4400 \text{ э}$).

Выводы

1. Улучшения качества титанового шлака можно достигнуть очисткой концентрата перед его плавкой.
2. Неполное сжигание природного газа в слое железо-титанового концентрата составляет основу метода магнетизирующего обжига последнего.
3. Процесс восстановления железо-титанового концентрата до содержания в нем $\text{Fe}_{\text{мет}}$, равного 1,95%, позволяет повышать магнитную восприимчивость железо-титанового минерала, оставляя ее без существенных изменений для минералов, содержащих алюминий и хром.
4. Основные параметры восстановительного обжига: $\alpha = 0,5$, температура в слое концентрата $900\text{—}940^\circ \text{C}$.
5. Конструкция лабораторной печи может служить основой для проектирования промышленного реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Резниченко, В. И. Соловьев. Сб. «Металлургия титана», вып. VIII. Изд-во АН СССР, 1962, стр. 22.
2. А. Г. Бетехтин. Курс минералогии. Госгеолтехиздат, 1961, стр. 234.
3. С. Т. Ростовцев. Теория металлургических процессов. Металлургиздат, 1956, стр. 450.
4. С. А. Сысолятин. Обжигмагнитный метод очистки ильменитовых концентратов. — Бюлл. ЦИИИ цвет. мет., № 12, 1962.
5. Н. А. Гладков, З. И. Некрасов. Изв. АН СССР, ОТН, «Металлургия и топливо», 1960, № 6, 14.
6. А. С. Лукьяничков. Газовый обжиг железных руд. Киев, 1962.
7. В. Н. Костяков, А. Е. Еринов. Газовая промышленность, 1962, № 11.
8. Г. Н. Худяков, В. С. Пушкин. Изв. АН СССР, ОТН, 1945, № 6.
9. А. М. Левиц, А. В. Марковский. Газовая промышленность, 1960, № 3.

ОКАТЫВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Подготовка шихтовых материалов к плавке в рудотермических печах имеет большое значение для эффективности работы. В производстве титановых шлаков подготовка сырья производится методом брикетирования шихты. Однако этот процесс по сравнению с окатыванием является менее производительным и требует более сложного оборудования.

В задачи настоящей работы входило установление возможности окатывания титановых концентратов на тарельчатых грануляторах с использованием в качестве связующего сульфитного щелока. Этой работе предшествовали исследования по грануляции различных железо-титановых концентратов, выполненные в лабораторных условиях.

Лабораторные исследования процесса окомкования

Исходные концентраты предварительно измельчались в лабораторной мельнице, полученный порошок рассеивался по классам и перемешивался с углем для получения шихты. Окомкование шихты велось на тарельчатом грануляторе с диаметром тарели 400 мм и высотой борта 80 мм. Число оборотов гранулятора изменялось от 10 до 50 в минуту. Угол наклона тарели изменялся в пределах 10—80°. Увлажнение материала производилось в чаше гранулятора, сульфитный щелок вводился через форсунки.

Полученные окатыши сушились в лабораторных электрических печах (одна партия при 40—60°, а другая при 100—120° С), после чего испытывались на раздавливание на пятитонном гидравлическом прессе и на максимальную высоту падения.

В качестве исходных материалов для лабораторных и промышленных испытаний были использованы три пробы железо-титановых концентратов различных месторождений (табл. 1).

Таблица 1
Состав исходных концентратов

Концентрат	Содержание компонентов, %							
	TiO ₂	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S
№ 1	49,3	34,6	2,92	0,42	0,28	0,64	0,025	0,05
№ 2	62,2	19,4	1,98	2,35	0,12	0,24	0,039	0,08
№ 3	42,9	36,41	1,85	2,80	0,18	2,32	0,025	0,16

Восстановителем служил пиролизированный уголь следующего состава (в %): 75,0 С; 0,45 S; 15,36 Ас; 3,72 SiO₂; 0,94 Al₂O₃; 4,0 CaO; 1,5 MgO; 2,88 Fe_{общ}; 2,0 FeO; 1,9 Fe₂O₃; летучие — 14,44. Количество восстановителя в шихте было несколько завышено и для всех концентратов составляло 20% от веса концентрата.

Связующим служил водный раствор сульфитного щелока, который содержал 41% С и 6,3% S. В опытах использовались растворы различных концентраций (15—50%), для чего навеска сульфитного щелока растворялась в определенном количестве горячей воды; подогревание и перемешивание значительно ускоряли процесс его растворения.

Результаты лабораторных исследований показали, что прочность окатышей из концентрата № 1 зависит от концентрации сульфитного щелока.

Наиболее благоприятные результаты получены при 54%-ном содержании класса —0,074 мм; прочность на раздавливание в этом случае составила 8—12 кг/окатыш.

Лучшие результаты по прочности гранул из концентрата № 2 были получены при содержании класса —0,074 мм не менее 50% и концентрации сульфитного щелока 30—45%.

Результаты опытов по определению прочности окатышей из концентрата № 3 показали, что при 52%-ном содержании класса —0,074 мм и концентрации сульфитного щелока 30—35% прочность на раздавливание составляет 18—25 кг/окатыш. Увеличение степени измельчения ведет к снижению прочности окатышей.

Промышленные испытания процесса окомкования

Перед проведением окатывания исходные материалы подвергались предварительной подготовке, заключавшейся в мокром измельчении концентрата и восстановителя в шаровой мельнице до содержания класса —0,074 мм, равного 55—60%, сгущении на дисковых вакуум-фильтрах и сушке в сушильном барабане.

Высушенная шихта (влажность 1,5—2%) из расходного бункера по транспортеру и наклонной трубке поступала на гранулятор, представлявший собой плоскую тарель диаметром 3 м с высотой борта 450 мм. Тарель крепилась на двух поворотных цапфах, что позволяло изменять угол ее наклона с помощью винтовых механизмов в пределах 35—70°. Для очистки внутренних поверхностей гранулятора от налипающей шихты имелись два ножа — один (радиальный) для очистки днища тарели, второй — для очистки борта.

Гранулятор приводился в движение двигателем переменного тока; число оборотов тарели гранулятора изменялось при помощи сменных приводных шкивов ступенями (12—10—8 об/мин).

При пуске гранулятора и настройке его режима работы необходимо было получить первоначально постоянную загрузку, представляющую собой смесь шихты, зародышей и окатышей всех размеров. Это достигалось путем дозирования одной четвертой части нормальной постоянной загрузки гранулятора (250—300 кг). Одновременно с шихтой на гранулятор подавался раствор сульфитного щелока необходимой концентрации (плотности). Распыление его производилось с помощью форсунок сжатым воздухом (давление 5 атм).

После получения окатышей диаметром 6—8 мм подавалась вторая четверть загрузки, а затем по мере роста окатышей, загрузка увеличивалась до нормальной.

Основным условием устойчивости работы гранулятора являлись соблюдение постоянства свойств шихты (тонкости помола, влажности), наличие на тарели смеси шихты, зародышей и окатышей различного диаметра вплоть до установленного (8—12 мм), а также выдерживание скорости подачи шихты. При колебании количества подаваемой на гранулятор шихты процесс окомкования нарушался, поскольку не соблюдалось равенство количеств подаваемой шихты и сходящих окатышей.

В процессе работы периодически отбирались пробы материала и окатышей в различных частях тарели для определения влажности (визуально) и на анализ. Оптимальная влажность сырых окатышей (12—14%) характеризовалась наличием заметной блестящей пленки на поверхности окатышей.

Сходящие с гранулятора сырые окатыши по транспортеру поступали на челночный питатель, с помощью которого они загружались на ленту агломерационной машины К-2-18 для сушки. Сушка осуществлялась горячим воздухом, подаваемым через газовые горелки.

Ниже приведены оптимальные параметры процесса окомкования:

Угол наклона гранулятора, град	43—45
Число оборотов гранулятора, об/мин	10
Производительность гранулятора, т/час	1,8—2,2
Размер окатышей, мм	8—12
Высота борта, мм	450
Слой шихтового материала на тарелки гранулятора, мм	50—80
Влажность сырых окатышей, %	13—14

В табл. 2 приведены результаты окомкования концентратов. Анализируя их, можно отметить, что подготовленная шихта отвечала требованиям лабораторных исследований по содержанию углерода, влажности и содержанию класса —0,074 мм и была вполне пригодна для окомкования.

При расходе сульфитного щелока 10—12% (плотность раствора 1155—1180 г/л) были получены для всех трех концентратов окатыши, имеющие в сухом состоянии удовлетворительную прочность.

Готовые окатыши концентратов характеризовались следующими средними свойствами:

Условное обозначение концентрата	№ 1	№ 2	№ 3
Ситовой состав, %			
класс + 8 мм	68	95,7	73,3
класс + 5 »	28	4,29	24,5
класс — 5 »	4	0,01	2,2
Сопротивление раздавливанию, кг/окатыш	30—50	30—40	50—60
Максимальная высота падения, м	5	5	5
Насыпной вес сухих окатышей, т/м³	1,63	1,66	1,55
Удельный вес, г/см³:			
истинный			
класс + 8 мм	3,16	3,3	3,25
класс + 5 »	3,13	3,5	3,38
кажущийся			
класс + 8 мм	2,28	2,43	2,35
класс + 5 »	2,30	2,7	2,35
Пористость, %			
класс + 8 мм	28	27	28
класс + 5 »	27	25	30,5
Барабанная проба, %			
класс + 8 мм	59	96,5	86
класс + 5 »	34	1,0	5
класс + 5 »	7	2,5	9
Влагостойкость	Неудовлетворительная		

Таким образом, установлена возможность получения окатышей удовлетворительного качества из ильменитовых концентратов различных месторождений с использованием в качестве связующего сульфитного щелока. С увеличением концентрации раствора сульфитного щелока прочность сухих окатышей увеличивается (для всех проб). Оптимальным следует считать измельчение шихты до содержания класса —0,074 мм в пределах 55—60% для всех проб, влажность шихты не более 2%, расход раствора сульфитного щелока 10—12%, или твердого — 5—6%, продолжительность сушки 1,5—2 часа (при температуре 120—150° С).

Увеличение степени измельчения шихты (содержания класса —0,074 мм), идущей на окомкование, ведет к некоторому снижению прочности сухих окатышей.

Таблица 2

Результаты окомкования концентратов при промышленных испытаниях

Концентрат	Шихта, %			Сульфитный щелок		Сухие окатыши				
	содержание класса —0,074 мм	влажность	содержание углерода	плотность раствора, г/л	расход раствора, %	влажность, %	барабанная проба, %			насыпной вес, т/м³
							класс + 8 мм	класс + 5 мм	класс — 5 мм	
№ 1	60	0,6	8,47	1170	10,0	2,4	95	3	2	1,63
	63	0,6	8,51	1160	11,0	1,7	80	14	6	1,63
	69,5	1,2	10,45	1160	12,0	1,8	84	12	4	1,62
№ 2	63	1,0	8,62	1160	10,0	3,0	90	6,0	4,0	1,65
	65	4,0	8,31	1170	10,5	3,0	94,5	1,5	4,0	1,68
	57	1,1	10,68	1155	11,0	2,8	95,8	1,2	3,0	1,67
№ 3	53	1,9	7,14	1170	12,0	3,3	80,0	15,0	5,0	1,55
	56	2,0	7,23	1160	12,0	3,0	77,0	15,0	8,0	1,58
	60	1,2	—	1170	12,0	3,4	80,0	10,0	10,0	1,55

Выводы

1. Лабораторные и промышленные испытания показали возможность получения углеродсодержащих окатышей из ильменитовых концентратов различных месторождений с использованием в качестве связующего раствора сульфитного щелока.

2. Оптимальными параметрами процесса окомкования в промышленных условиях являются угол наклона 43—45° С, расход связующего 6% от веса концентрата.

3. Прочность сухих окатышей составляет 30—50 кг/окатыш.

Э. Е. Мовсесов, Н. А. Васютинский,
В. П. Печенкин

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АРИЗОНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПРИРОДНЫМ ГАЗОМ

Исследования восстановимости железно-титановых концентратов связаны с задачей совершенствования выплавки титановых шлаков и с разработкой новых методов получения богатого титаном сырья. Некоторые исследователи [1] связывают восстановление железо-титановых концентратов с возможностью получения железного порошка.

Изучению кинетических и технологических особенностей процесса восстановления железно-титановых концентратов посвящен ряд работ [2—6]. В них в основном рассмотрены процессы восстановления концентратов углеродом, реже водородом и окисью углерода; очень мало внимания уделено изучению процесса восстановления природным газом. Между тем использование газа для этой цели открывает путь к снижению затрат, что подтверждается практикой применения природного газа в различных металлургических процессах.

В настоящей работе изложены результаты изучения процесса восстановления природным газом железо-титанового (аризонитового) концентрата в лабораторных и полупромышленных условиях. Химический и минералогический состав исследуемого концентрата представлен в табл. 1. Основным порообразующим минералом концентрата является аризонит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 1

Состав аризонитового концентрата

Минерал	Содержание, %	Химический состав, %								
		SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	MnO	MgO	V_2O_5	П. п. п.
Аризонит	73,9	—	43,20	27,80	—	1,36	—	—	0,23	1,31
Рутил, анатаз, лейкоксен	12,3	—	11,46	—	—	—	—	—	—	0,84
Минералы группы ильменита	5,9	—	2,67	1,69	—	—	0,33	1,21	—	—
Ставролит	4,5	1,2	—	0,56	2,70	—	—	—	—	—
Хромпикотит	1,7	—	—	0,87	0,05	0,68	0,01	0,03	—	—
Прочие (кварц, диастен, циркон, шпинель)	1,7	1,23	—	0,04	0,40	—	0,01	0,01	—	—
Сумма . .	100,0	2,43	57,33	30,96	3,15	2,04	0,35	1,25	0,23	2,15

Восстановление концентрата природным газом проводилось на малой и крупной лабораторных установках, представляющих собой реакторы кипящего слоя. Восстановителем служил природный газ Шебелинского месторождения, содержащий 93,2% метана.

Малый реактор состоял из кварцевой трубки диаметром 25 мм, обогреваемой в трубчатой электропечи. Высота слоя концентрата (количество 300 г) в процессе «кипения» составляла 350—400 мм, расход газа — 1,5 л/мин.

Восстановлению аризонитового концентрата в реакторе кипящего слоя благоприятствует гранулометрическая характеристика концентрата, сложенного хорошо окатанными, близкими по размеру зернами минералов (выход фракции — 0,16 + 0,1 мм равен 55%).

Таблица 2

Результаты опытов по восстановлению концентрата природным газом при температурах 800—1100°С

Длительность восстановления, час	Содержание в продукте восстановления, %							
	800°		900°		1000°		1100°	
	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	C	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	C	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	C	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	C
0,5	3,51	2,2	11,4	3,0	18,3	9,9	17,1	13,5
1	4,10	1,6	12,4	1,6	16,7	11,4	14,7	14,7
2	15,5	2,7	20,5	13,7	16,3	20,3	16,4	18,6
3	17,5	5,0	18,1	19,9	15,6	18,1	17,1	19,0

Результаты опытов (табл. 2) показали, что при 1000°С процесс восстановления окислов железа завершается за 30 мин. При 800°С для полного восстановления аризонита требуется около 3 час. Значительный разброс данных содержания $\text{Fe}_{\text{мет}}$ объясняется изменением количества углерода в восстановленном материале.

Восстановление природным газом аризонитового концентрата сопровождается значительным выделением сажистого углерода, образующегося в результате разложения метана. При повышении температуры и длительности восстановления количество сажистого углерода возрастает, достигая 18—20%.

Выделение сажистого углерода в концентрате представляет практический интерес в случае двухстадийной плавки концентратов. Подобрать такой режим восстановления природным газом, когда в концентрате будет отлагаться необходимое для вылавливания титанового шлака количество сажистого углерода, можно отказаться от добавления восстановителя в электропечь.

Выделившийся из природного газа углерод обладает высокой реакционной способностью и имеет тесный контакт с концентратом. Отлагаясь на поверхности частичек железа, он проникает в микропоры и трещины, что благоприятно воздействует на скорость процесса восстановления концентрата и выплавки титанового шлака в электропечи.

Сравнение данных табл. 2 с результатами опытов по восстановлению аризонитового концентрата углеродом [3] свидетельствует о высокой скорости восстановления концентрата природным газом. Так, в случае восстановления природным газом при 1000°С уже через 30 мин достигается степень восстановления концентрата 85—90%¹, при восстановлении же углеродом, несмотря на часовую выдержку, степень восстановления не превышает 10%. Близкие к скоростям восстановления концентрата природным газом величины были получены при использовании в качестве восстановителя водорода [3].

Добавки к концентрату фторидов, хлоридов и углекислых солей щелочных металлов в значительной степени интенсифицируют процесс восстановления железо-титанового концентрата углеродом [2], однако скорость его значительно ниже скорости восстановления концентрата природным газом.

В наших опытах и опытах других исследователей [2, 3] степень восстановления окислов железа при 1000—1100°С не превышала 85—90%, что, по-видимому, вызвано нахождением их в аризонитовом концентрате в форме нескольких химических соединений — легко- и трудновосстановимых. Аризонит восстанавливается при низких температурах, а окислы железа, содержащиеся в концентрате в виде ильменита, хромпикотита и ставролита, требуют для своего восстановления более высокой температуры.

Для уточнения полученных данных и изучения некоторых технологических характеристик процесса были проведены опыты на крупной лабораторной установке, имевшей диаметр реактора кипящего слоя 260 мм при высоте его 1100 мм. Высота кипящего слоя поддерживалась равной 600 мм.

За 10 суток непрерывной работы установки было восстановлено 1460 кг аризонитового концентрата. Средняя степень его восстановления составила 88,8%.

Температура в реакторе поддерживалась на уровне 1000°С. Расход природного газа на восстановление составил 1,36 м³/час (или 222 м³ на 1 т концентрата), а на обогрев реактора в среднем 4,3 м³/час. Средняя

¹ Здесь и дальше речь идет о степени восстановления окислов железа, содержащихся в концентрате, т. е. о величине $\text{Fe}_{\text{мет}}/\text{Fe}_{\text{общ}}$, выраженной в процентах.

производительность реактора (по восстановленному концентрату) составила 6 кг/час, что соответствует 117 кг/м²·час, или 195 кг/м³·час.

В табл. 3 приведены данные теплового баланса крупной лабораторной установки, рассчитанного по результатам ее работы перед остановкой, когда производительность составила 8 кг/час, а расход газа на восстановление — 0,15 м³ на 1 кг концентрата. Тепловой к. п. д. установки довольно низок — 18%.

Таблица 3

Тепловой баланс крупной лабораторной установки

Приход тепла	ккал/час	%	Расход тепла	ккал/час	%
Природный газ на обогрев реактора . .	20315	72	С отходящими газами .	10 230	35,6
Восстановительный газ на дожигание . .			На разложение метана	890	3,1
	7930	28	На нагрев метана . . .	1020	3,7
			На реакции восстановления	1525	5,3
			На нагрев концентрата	1660	5,8
			Потери через кладку .	13420	46,5
Итого . . .	28 745	100	Итого	28 745	100,0

Если принять величину полезных затрат тепла за 100%, то они распределяются следующим образом: на разложение метана — 17,5%; на нагрев метана — 20,0%; на реакции восстановления — 30,0%; на нагрев концентрата — 32,5%.

Низкий тепловой к. п. д. установки и ее невысокая производительность объясняются несовершенством конструкции реактора. Основная часть газа, подаваемого в реактор для восстановления, проходила по его центральной части, в результате чего коэффициент использования газа резко снижался.

Характерно, что на малой лабораторной установке была достигнута более высокая производительность, равная 700—750 кг/м³·час. Это свидетельствует о наличии больших резервов повышения производительности реакторов кипящего слоя.

Петрографическое исследование восстановленного природным газом при 1000°С концентрата показало, что основным компонентом в нем являются аризонитовые зерна, содержащие равномерно распределенное по всей их массе тонкодисперсное металлическое железо. Размеры частиц последнего находятся в пределах от десятых долей микрона до 1—2 мк.

В концентрате также содержатся:

- 1) измененные зерна ставролита (мутные, часто с включениями непрозрачного минерала), значительная часть их обладает сравнительно высокой магнитной восприимчивостью;
- 2) хромпикотит в виде мелких октаэдрических или окатанных зерен, не измененных после восстановления концентрата и обладающих сильными магнитными свойствами;
- 3) окатанные коричневые зерна ильменита со слабыми магнитными свойствами;
- 4) удлиненные черные зерна рутила с хорошей магнитной восприимчивостью;
- 5) единичные зерна кварца, дистена, циркона, турмалина.

Высокие магнитные свойства восстановленных аризонитовых зерен, содержащих металлическое железо, позволяют проводить магнитную

сепарацию концентрата, чему способствует и его гранулометрический состав. Однократной магнитной сепарацией восстановленный концентрат был разделен на две фракции — магнитную и немагнитную (6,2%). Подсчет их минералогического состава показал, что магнитная фракция содержит около 0,5% ставролита, остальное — восстановленные до металлического железа аризонитовые зерна¹.

Немагнитную фракцию составляют черные зерна (60%), ставролит (32%), коричневые зерна (2,0%), кварц (3,1%), восстановленные аризонитовые зерна (1,7%) и циркон (0,95%). К группе «черных зерен» отнесены зерна хромпикотита, рутила и трудно диагностируемые зерна неправильной формы, которые, по-видимому, относятся к группе ильменита-гейкелита. Коричневые зерна представляют собой ильменит; внешне они ничем не отличаются от ильменита в исходном концентрате.

Рентгеноструктурным анализом в составе магнитной фракции установлены две фазы: α-железо и рутил (табл. 4). На рентгенограмме немагнитной фракции обнаружены линии рутила и ильменита.

Таким образом, восстановление аризонитового концентрата природным газом при 1000° исчерпывается восстановлением окисного железа

Таблица 4

Интенсивность интерференционных линий* и межплоскостные расстояния магнитной (проба 1) и немагнитной (проба 2) фракций восстановленного концентрата

Проба 1		Проба 2		Эталонные образцы					
				α-Fe		рутил		ильменит	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
О. сл.	3,51	—	—	—	—	—	—	—	—
Ср.	3,24	О. сл.	3,25	—	—	80	3,24	—	—
Сл.	2,99	О. сл.	2,9	—	—	—	—	—	—
—	—	О. сл.	2,73	—	—	—	—	10	2,74
С.	2,465	С.	2,49	—	—	60	2,49	9	2,53
—	—	О. сл.	2,28	—	—	4	2,29	3	2,23
Сл.	2,18	О. сл.	—	—	—	30	2,19	—	—
—	—	Ср.	2,06	—	—	12	2,05	—	—
С.	2,02	—	—	100	2,02	—	—	—	—
Ср.-сл.	1,86	О. сл.	1,865	—	—	—	—	6	1,865
—	—	Сл.	1,77	—	—	—	—	8	1,72
С.	1,68	Ср.	1,69	—	—	100	1,69	—	—
Сл.	1,62	Ср.	1,60	—	—	30	1,62	3	1,63
—	—	Ср.	1,47	—	—	20	1,45	7	1,465
—	—	Ср.-сл.	1,39	19	1,43	—	—	2	1,375
С.	1,35	—	—	—	—	30	1,35	—	—
Сл.	1,168	—	—	30	1,17	8	1,17	—	—
—	—	Сл.	1,15	—	—	4	1,15	—	—
—	—	Сл.	1,12	—	—	—	—	—	—
—	—	Ср.	1,065	—	—	8	1,09	—	—
—	—	—	—	—	—	8	1,04	—	—
—	—	—	—	—	—	4	0,96	—	—
—	—	—	—	—	—	8	0,89	—	—

* О. сл. — очень слабая; Сл. — слабая; Ср. — средняя; С. — сильная.

¹ Возможно, что среди этих зерен частично были и зерна ильменита, восстановленные до металлического железа.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАТИТАНАТА ЖЕЛЕЗА ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

до металлического; образование низших окислов титана не обнаружено, хотя исследованиями процесса восстановления аризонитового концентрата углеродом [7] было установлено, что процессы восстановления окислов железа и двуокиси титана протекают совместно.

Измерения удельной намагниченности продуктов магнитной сепарации восстановленного концентрата, произведенные на весовой магнитной установке, показали, что отношение магнитных восприимчивостей $\chi_{\text{магн. фр.}}/\chi_{\text{немагн. фр.}}$ равно 72. Большая разница в магнитных свойствах разделяемых компонентов свидетельствует о высокой эффективности применения магнитной сепарации восстановленного концентрата.

Магнитная сепарация восстановленного аризонитового концентрата позволяет удалить основную массу SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 и др. Потери титана при этом незначительны — не более 5–6%.

Результаты работы крупнолабораторной установки показали, что затраты энергии на восстановление аризонитового концентрата составляют 2,5 млн. ккал/т. Из практики прямого получения железа из руд известно, что при восстановлении руд в реакторе кипящего слоя расход энергии составляет 2 млн. ккал на 1 т восстановленного железа [8]. Приведенные данные свидетельствуют о том, что расход энергии при восстановлении аризонитового концентрата до металлического железа может быть существенно снижен.

Значительное снижение стоимости процесса восстановления аризонитового концентрата может быть также достигнуто за счет утилизации газов, отходящих из реактора. Так, при обжиге колчедана часто объединяют печи с котлами-утилизаторами, иногда вмонтированными непосредственно в печь [9].

Выводы

1. Установлена высокая эффективность восстановления аризонитового концентрата природным газом в реакторе кипящего слоя.
2. При восстановлении аризонитового концентрата природным газом образование низших окислов титана не установлено.
3. Последующая магнитная сепарация восстановленного концентрата позволяет значительно повысить его качество.

ЛИТЕРАТУРА

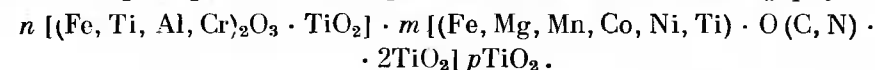
1. Н. Н. Тимошенко, Б. А. Борок, В. Г. Тепленко, З. В. Соловьева. Металлургическая переработка ильменитового концентрата и титаномагнетитов с целью получения железного порошка и продукта с высоким содержанием титана.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 5. Изд-во АН СССР, 1961.
2. В. А. Ткаченко, В. М. Козлов, Н. С. Гусева. Исследование некоторых закономерностей восстановления железно-титановых концентратов в твердой фазе.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963.
3. В. И. Соловьев. Восстановимость железо-титанового хромсодержащего концентрата россыпного месторождения.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963.
4. М. Б. Рапопорт, В. М. Козлов. Ж. прикл. хим., 1961, 34, 734.
5. В. А. Резниченко и др. Восстановление титаномагнетитов окисью углерода и твердым углеродом.— Труды ИМЕТ АН СССР, вып. 3. Изд-во АН СССР, 1959.
6. В. А. Резниченко. Восстановление ильменитового концентрата в кипящем слое.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1961.
7. В. А. Резниченко, М. Б. Рапопорт, В. А. Ткаченко. Металлургия титана. Исследование электроплавки титановых шлаков. Изд-во АН СССР. 1963.
8. P. E. Cavanagh. J. Metals, N 10 (12), 1958.
9. В. И. Гладушко. Обжиг колчедана в кипящем слое. Киев, Гостехиздат, 1961.

Вещественный состав титановых шлаков, образующихся при рудовосстановительной плавке ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов, существенным образом влияет на процесс восстановления, поэтому весьма важно знание фазового состава шлаков.

Исследования титановых шлаков [1–3] показали, что как бедные, так и богатые по титану шлаки содержат в своем составе примерно одни и те же титановые минералы, которые находятся в окружении большего (бедные шлаки) или меньшего (богатые шлаки) количества силикатного стекла, практически содержащего мало титана.

В условиях плавки титанозых руд восстановление ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) протекает в основном за счет твердого углерода, при этом наряду с восстановлением окислов железа происходит восстановление двуокиси титана до низших окислов. На основе решеток низших окислов титана образуются твердые растворы титанатов железа: аносовит, тагировит и бардинит.

Аносовит — сложный твердый раствор на основе решетки Ti_3O_5 . В состав аносовита титан входит в виде двух-, трех- и четырехвалентных ионов, каждый из которых может замещаться ионами железа, марганца, магния и алюминия. Соотношение ионов различной валентности титана колеблется [3–6]. Состав минерала аносовита обобщается формулой



В зависимости от содержания окислов железа, магния, алюминия, трехвалентного титана различаются оптически: железистый аносовит, магний-аносовит, алюминий-аносовит и др.

Температура плавления минерала аносовита изменяется в довольно широких пределах, от 1400 до 1750°; таким образом, наличием минерала аносовита не может однозначно определяться то или иное свойство шлака.

Тагировит — непрерывный ряд твердых растворов полтораокиси с минералами группы ильменита. Параметры решетки смешанных кристаллов изоморфного ряда Ti_2O_3 — группы ильменита в одних случаях приближаются к кристаллическому Ti_2O_3 , а в других к минералам группы ильменита; кристаллы изоморфного ряда Ti_2O_3 — ильменит имеют переменный состав [7, 8].

На основе исследований минерала тагировита установлена его формула в виде:



Особенно широко распространен тагировит в шлаках с высоким содержанием двуокиси титана [9, 10].

Образование тагировита может происходить не только при температурах расплава, но и при восстановлении ильменита на твердой стадии процесса [5].

Бардинит — сложный твердый раствор ортотитаната железа и шпинели на основе полтораокиси титана, окиси магния и моноокиси титана. Указанный твердый раствор имеет кубическую решетку и общую формулу вида

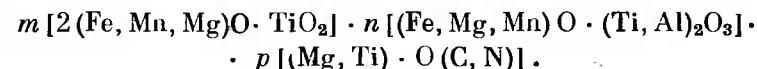


Таблица 1

Химический состав продуктов восстановления метатитаната железа

Температура, °С	Компоненты, %				
	TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO	FeO	Fe _{мет}
<i>a</i>					
1300	35,55	24,76	0,70	7,12	32,87
1400	41,17	17,29	0,90	11,45	29,49
1500	39,96	13,54	1,34	9,53	35,63
1600	41,17	15,60	2,43	7,80	33,00
1700	56,69	24,91	5,10	7,85	5,45
<i>б</i>					
1300	27,70	26,84	6,50	10,30	28,66
1400	25,51	31,33	4,20	3,03	35,93
1500	22,08	36,69	2,14	3,34	35,75
1600	26,27	28,33	1,63	6,10	37,67
1700	26,00	26,9	4,15	6,65	36,22
<i>в</i>					
1300	35,20	24,23	4,65	7,87	28,05
1500	30,32	15,78	12,15	2,49	39,26
1600	30,79	2,44	24,30	1,30	41,17

новления FeO · TiO₂ до Ti₂O₃ (температуры 1300—1700° С). Фазовый состав продуктов восстановления не меняется и представлен аносовитом и металлическим железом. Однако состав твердого раствора аносовита изменяется в зависимости от температуры процесса.

В состав аносовита входят следующие химические соединения: FeO · 2TiO₂ (дититанат железа), Ti₂O₃ · TiO₂, TiO · 2TiO₂ и двуокись титана. Соотношение компонентов, находящихся в твердом растворе, изменяется в зависимости от температуры процесса. При низких температурах в составе аносовита преобладают Ti₂O₃ · TiO₂ и дититанат железа. С повышением температуры в составе аносовита уменьшается количество Ti₂O₃ · TiO₂, повышается до максимума при 1400° С количество дититаната железа и неуклонно с ростом температуры увеличивается содержание двуокиси титана и TiO · 2TiO₂.

Таким образом, опытные данные находятся в полном согласии с данными качественных исследований состава аносовита [4, 5, 7, 10]. Состав аносовита свидетельствует о развитии в зависимости от температуры следующих процессов: восстановления FeO · TiO₂ до FeO · 2TiO₂ и двуокиси титана до полутораокиси титана и моноокиси титана, причем изменение состава аносовита с ростом температуры отражает ступенчатый характер развития процессов восстановления: FeO · TiO₂ → FeO · 2TiO₂ → Ti₂O₃ · TiO₂ → TiO · 2TiO₂.

Данные настоящих исследований по изучению состава твердого раствора аносовита показывают, что «принцип последовательности превращений» академика А. А. Байкова оказывается, видимо, справедливым не только для процессов с чистыми химическими соединениями, но и для процессов, протекающих в твердых растворах.

Данные табл. 2 позволяют установить состав твердого раствора на основе решетки Ti₂O₃ (аносовита) для температур 1300—1700° С. Аналогичным образом был пересчитан химический состав продуктов восстановления метатитаната железа до металлического железа и полутораокиси титана (стехиометрическое количество), а также для восстановления до

Бардинит образуется в железиисто-титанатном расплаве в результате преобладающего развития восстановления двуокиси титана ильменита с образованием аносовита. В этом случае расплав обедняется двуокисью титана и при его охлаждении кристаллизуется бардинит [9]. При высоких температурах полутораокись титана образует с окисью магния шпинель [12] типа магнетита, а в магниезиальных титанатах с появлением моноокиси титана в составе бардинита появляется (Mg, Ti)O, в котором кислород может замещаться углеродом и азотом.

Настоящее исследование посвящается изучению изменения составов указанных твердых растворов по мере восстановления ильменита твердым углеродом.

Методика исследования

Восстановлению твердым углеродом подвергались образцы синтезированного метатитаната железа (ильменита). В качестве восстановителя использовался нефтяной кокс, который предварительно прокаливали в вакуумной печи при 1500° С с целью удаления летучих.

Опыты проводили в вакуумной электрической вольфрамовой печи типа ТВВ-2М в атмосфере аргона. Температуру измеряли оптическим пирометром ОПИИР-09 с учетом поправочного коэффициента на излучение молибдена (применялись молибденовые тигли).

Смеси метатитаната железа и нефтяного кокса тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке. В шихту давали определенное весовое количество нефтяного кокса из расчета восстановления двуокиси титана ильменита до различных низших валентностей (Ti₃O₅, Ti₂O₃ и TiO).

Тщательно усредненные смеси в виде брикетов нагревали до 1300, 1400, 1500, 1600 и 1700° С. Время выдержки составляло 10, 20, 30 и 40 мин.

Полученные продукты анализировали на содержание железа (металлического, закисного) и окислов титана различных валентностей по методикам, приведенным в работах [11].

Образцы, выдержанные 40 мин. при заданой температуре, подвергались минералогическому и рентгеноструктурному исследованиям.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлено изменение химического состава продуктов восстановления чистого ильменита твердым углеродом для случаев стехиометрического количества восстановителя из расчета восстановления ильменита до Fe_{мет} и Ti₃O₅ (а) до Fe_{мет} и Ti₂O₃ (б), до Fe_{мет} и TiO (в).

Рентгенографические исследования продуктов восстановления показали, что при наличии стехиометрического количества углерода из расчета восстановления FeO · TiO₂ до Ti₃O₅ в продуктах восстановления обнаруживаются аносовит и металлическое железо. Металлическая фаза с ростом температуры претерпевает заметную рекристаллизацию (конгломерацию) при температурах 1300—1400° С и сплавление в крупные металлические корольки при 1500—1700° С. Ввиду высокой температуры плавления шлаковой фазы, расслоения шлака и металла чаще всего не наблюдается, за исключением температуры 1700° С, когда количество металлического железа в шлаковой фазе в форме включений резко уменьшается.

Данные рентгенографических исследований и химических анализов позволяют оценить химический состав твердого раствора аносовита при температурах 1300—1700° С (восстановление FeO · TiO₂ твердым углеродом).

В табл. 2 представлены данные вещественного состава продуктов восстановления метатитаната железа твердым углеродом из расчета восста-

Таблица 2

Вещественный состав продуктов восстановления ильменита твердым углеродом (углерода стехиометрическое количество для восстановления TiO_2 до Ti_3O_5)

Температура, °C	Химическое соединение	Химические компоненты					Σ, %		Состав аносовита, %
		TiO_2	Ti_2O_3	TiO	FeO	$Fe_{мет}$	химическое соединение	твердый раствор (аносовит)	
1300	$FeO \cdot 2TiO_2$	15,8	—	—	7,12	—	22,92	68,13	33,6
	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$	13,7	24,76	—	—	—	38,46		56,3
	$TiO_3 \cdot 2TiO_2$	1,75	—	0,70	—	—	2,45		3,6
	TiO_2	4,30	—	—	—	—	4,30		6,2
	$Fe_{мет}$	—	—	—	—	31,87	31,87	31,87	—
		Σ = 35,55							
1400	$FeO \cdot 2TiO_2$	24,65	—	—	11,15	—	35,80	70,51	50,6
	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$	9,64	17,29	—	—	—	26,93		38,2
	$TiO \cdot 2TiO_2$	2,25	—	0,9	—	—	3,15		4,4
	TiO_2	4,63	—	—	—	—	4,63		6,7
	$Fe_{мет}$	—	—	—	—	29,49	29,49	29,49	—
		Σ = 41,17							
1500	$FeO \cdot 2TiO_2$	21,22	—	—	9,53	—	30,75	64,37	47,80
	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$	7,51	13,54	—	—	—	21,05		32,30
	$TiO \cdot 2TiO_2$	3,35	—	1,34	—	—	4,69		7,30
	TiO_2	7,88	—	—	—	—	7,88		12,20
	$Fe_{мет}$	—	—	—	—	35,63	35,63	35,63	—
		Σ = 39,96							
1600	$FeO \cdot 2TiO_2$	17,40	—	—	7,80	—	25,20	67,00	37,70
	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$	8,67	15,60	—	—	—	24,27		36,20
	$TiO \cdot 2TiO_2$	6,08	—	2,43	—	—	8,51		12,70
	TiO_2	9,02	—	—	—	—	9,02		13,40
	$Fe_{мет}$	—	—	—	—	33,0	33,0	33,0	—
		Σ = 41,17							
1700	$FeO \cdot 2TiO_2$	17,50	—	—	7,85	—	25,35	94,55	25,70
	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$	13,82	24,91	—	—	—	38,73		41,10
	$TiO \cdot 2TiO_2$	12,75	—	5,10	—	—	17,85		18,80
	TiO_2	12,62	—	—	—	—	12,62		13,40
	$Fe_{мет}$	—	—	—	—	5,45	5,45	5,45	—
		Σ = 56,69							

монооксида титана (стехиометрическое количество) с образованием трех твердых растворов: аносовита, тагировита и бардинита. Последний представляет собой твердый раствор на основе решетки монооксида титана [10]. Изменение состава указанных твердых растворов с ростом температуры представлено в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что состав аносовита с ростом температуры непрерывно обогащается Ti^{+3} . В области низких температур создаются

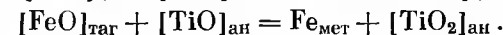
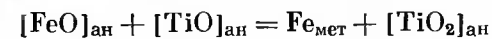
Таблица 3

Состав твердых растворов, образующихся при восстановлении метатитаната железа

Восстановление до Ti_2O_3					
°C	твердый раствор	состав, %			
		$TiO \cdot 2TiO_2$	$FeO \cdot TiO_2$	Ti_2O_3	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$
1300	Аносовит . .	100,0	—	—	—
	Тагировит . .	—	44,60	55,40	—
1400	Аносовит . .	30,8	—	—	69,2
	Тагировит . .	—	38,2	61,8	—
1500	Аносовит . .	19,3	—	—	80,7
	Тагировит . .	—	35,2	64,8	—
1600	Аносовит . .	11,65	—	—	88,35
	Тагировит . .	—	96,05	3,95	—
1700	Аносовит . .	39,0	—	—	61,0
	Тагировит . .	—	61,1	38,9	—

Восстановление до TiO							
°C	твердый раствор	состав, %					
		$FeO \cdot 2TiO_2$	$TiO \cdot 2TiO_2$	$Ti_2O_3 \cdot TiO_2$	Ti_2O_3	$2FeO \cdot TiO_2$	TiO
1300	Аносовит . .	42,6	27,6	29,8	—	—	—
	Тагировит . .	—	—	—	100	—	—
1500	Аносовит . .	—	53,50	46,50	—	—	—
	Баринит . .	—	—	—	—	48,6	51,4
1600	Аносовит . .	—	91,5	8,5	—	—	—
	Тагировит . .	—	—	—	—	13,9 ($FeO \cdot TiO_2$)	86,1

более благоприятные условия для значительного накопления Ti^{+2} ($TiO \cdot 2TiO_2$), однако с ростом температуры его содержание неуклонно уменьшается благодаря, видимо, более предпочтительному развитию реакций взаимодействия закисы железа с моноокисью титана, находящихся в аносовите и тагировите:



Состав тагировита с ростом температуры обогащается полутораокисью титана.

При увеличении количества восстановителя в шихте в продуктах с ростом температуры появляется новый твердый раствор бардинит (решетка монооксида титана), аносовит обогащается $TiO \cdot 2TiO_2$, а бардинит — моноокисью титана. Тагировит в основном представлен полутораокисью титана.

Выводы

1. Проведенные исследования позволили установить, что состав твердых растворов, образующихся при восстановлении ильменита твердым углеродом, определяется избытком восстановителя в шихте и температурами процесса.

2. При восстановлении метатитаната железа стехиометрическим количеством углерода (восстановление до Ti_3O_5) с ростом температуры

состав твердого раствора аносовита постепенно обогащается ионами трех- и двухвалентного титана. Аносовит изменяет состав от преобладания $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$ до $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ (для низких температур) к преобладанию $\text{TiO} \cdot 2\text{TiO}_2$ при высоких температурах.

3. С увеличением в реагентах содержания углерода тагировит практически полностью состоит из полутораокиси титана, в продуктах реакции обнаруживается новый твердый раствор, получивший название бардинита (решетка монооксида титана), аносовит с ростом температуры обедняется ионами Fe^{+2} и Ti^{+2} и обогащается Ti^{+3} .

4. Такой процесс можно объяснить развитием фазовых и межфазовых реакций взаимодействия закиси железа и монооксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Бардин, В. А. Резниченко. Сб. «Исследования по металлургии титана». Изд-во АН СССР, 1959.
2. В. А. Резниченко, М. Б. Рапопорт, В. А. Ткаченко. Металлургия титана. Изд-во АН СССР, 1963.
3. К. Х. Тагиров, А. В. Руднева, М. С. Модель, Е. Б. Дмитриевский. Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 1, стр. 21. Изд-во АН СССР, 1957.
4. Г. С. Жданов, А. А. Русаков. Труды Ин-та кристаллической химии АН СССР, вып. 9, стр. 165. Изд-во АН СССР, 1954.
5. Г. С. Жданов. Докл. АН СССР, 1954, 77, № 3, 411.
6. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин. Докл. АН СССР, 1951, 80, № 76, 421.
7. А. В. Руднева, Т. Я. Малышева. Докл. АН СССР, 1959, 125, № 2, 363.
8. А. В. Руднева. Докл. АН СССР, 1959, 125, № 1, 149.
9. В. А. Резниченко, Т. П. Уколова, Ф. Б. Халимов. Окислы титана.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963.
10. А. В. Руднева, М. С. Модель. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и горное дело, 1963, № 1, 59.
11. Л. И. Веселого. Ж. анал. хим., 1937, 12, вып. 3; 1958, 13, вып. 5, 561.
12. H. Charles, J. R. Moore, Sigurdson. Journ. Met., 1949, N 12, 909.

Н. А. Васютинский, В. В. Шаповаленко,
Э. Е. Мовсесов

МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Контроль начальных стадий процесса восстановления железо-титановых концентратов осуществляется на основе определения содержания в них $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Однако химические методы определения, основанные на растворении $\text{Fe}_{\text{мет}}$ в растворе сернокислой меди, не обеспечивают быстроты анализа, длительность анализа достигает 1,5 час. В связи с этим нами была предпринята попытка разработать физический метод определения $\text{Fe}_{\text{мет}}$ в восстановленном концентрате.

При разработке метода был использован концентрат, состоявший из 75% аризонита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$), 12,3% рутила и лейкоксена и 6% ильменита. В качестве примесей в нем находились ставролит (4,5%), хромпикотит (1,7%) кварц, дистен, турмалин, циркон.

В процессе восстановления при температуре, не превышающей 1000—1100° С, окись железа, входящая в состав аризонита и ильменита, переходила в $\text{Fe}_{\text{мет}}$, остальные минералы практически не изменялись. Таким образом, восстановленный концентрат содержал ферромагнитную фазу с высокими магнитными свойствами — металлическое железо. Остальные компоненты парамагнитны; лишь незначительное количество хромпикотита обладало слабыми ферромагнитными свойствами.

Характеристика восстановленного железо-титанового концентрата открывает возможности для применения магнитометрического метода определения в нем $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Для изучения магнитных свойств концентрата нами был выбран магнитный весовой метод, суть которого состоит в определении силы притяжения исследуемого образца, зависящей от содержания ферромагнитной фазы в неоднородном магнитном поле.

При конструировании магнитной весовой установки были учтены следующие требования: а) использование имеющегося в наличии постоянного магнита; б) получение точности определения не ниже $\pm 0,2\%$ абс., в) простота обращения; г) малая продолжительность анализа.

Установка (рис. 1) состоит из постоянного магнита и аналитических демпферных весов типа АДВ-200. Источником магнитного поля служит постоянный магнит, обладающий (предположительно) достаточно большой напряженностью поля. Металлический стол, на котором установлены аналитические весы, выполняет роль экрана; магнит жестко связан со столом.

Исследуемый материал в виде порошка насыпается в стеклянную ампулу, которая помещается в патрон из органического стекла. Патрон заворачивается крышкой и подвешивается на цепочке из немагнитного материала к чашке аналитических весов. Стеклянная ампула высотой 26 мм и внутренним диаметром 3,5 мм, запаянная снизу, заполняется порошком до уровня 22,8 мм и закрывается резиновой пробкой. Высота заполнения ампулы контролируется штангенциркулем.

Согласно теории ферромагнетизма [1—3], в неоднородном магнитном поле напряженностью H ферромагнетик массы m и восприимчивости κ (на 1 г) испытывает силу F (направленную вдоль оси x)

$$F = m \cdot \kappa \cdot H \frac{dH}{dx}. \quad (1)$$

Уравнение (1) удобно записать в виде

$$f = \sigma \cdot \frac{dH}{dx}, \quad (2)$$

где $f = \frac{F}{m}$ — удельная сила;

$\sigma = \kappa H$ — удельная намагниченность, равная магнитному моменту 1 г вещества.

В полях, достаточных для магнитного насыщения,

$$f = \sigma_s \cdot \frac{dH}{dx}, \quad (3)$$

где σ_s — удельная намагниченность насыщения вещества. Величина удельной намагниченности насыщения является структурно нечувствительной характеристикой вещества и зависит только от содержания ферромагнитной фазы в исследуемом образце [4—7]. Поэтому в магнитных полях, достаточных для насыщения, как видно из уравнения (3), удельная сила

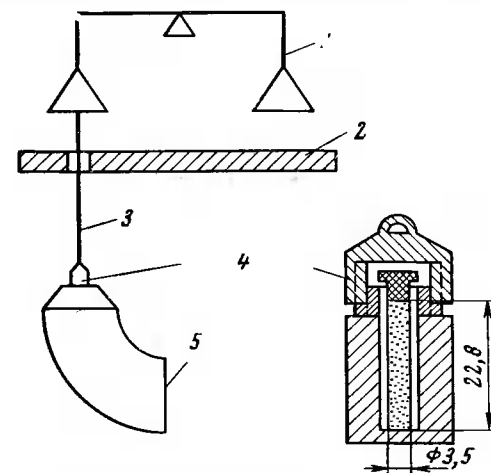


Рис. 1. Схема магнитной весовой установки
1 — весы; 2 — экран; 3 — цепочка; 4 — патрон с ампулой; 5 — магнит

будет также зависеть только от содержания ферромагнитной фазы в образце. В дальнейших рассуждениях мы будем считать, что магнитное поле достаточно для насыщения.

Все приведенные выше уравнения (1—3) в общем виде пригодны для идеальных образцов, т. е. образцов с исчезающе малыми размерами. Для реальных образцов с конечными размерами в эти равенства входят интегральные величины, что налагает определенные требования на выбор образцов и магнитных полей при использовании метода магнитных весов.

Внешнее магнитное поле при работе с реальными образцами незамкнутой формы искажается размагничивающим полем образца. Поле, действующее в образце,

$$H = H_0 - NI, \quad (4)$$

где H_0 — напряженность внешнего магнитного поля;

I — намагниченность образца;

N — размагничивающий фактор.

Размагничивающий фактор для цилиндрических образцов является возрастающей функцией отношения диаметра образца D к его длине x [3, 8]

$$N = N' \left(\frac{D}{x} \right). \quad (5)$$

Продифференцировав обе части уравнения (4) по переменной x с учетом (5), получаем

$$\frac{dH}{dx} = \frac{dH_0}{dx} = -I \frac{d}{dx} N' \left(\frac{D}{x} \right). \quad (6)$$

Уравнение (6) показывает, что градиент напряженности поля dH/dx в образце зависит, во-первых, от размеров образца и, во-вторых, от намагниченности образца I . Уравнение (3) свидетельствует о том, что удельная сила будет также изменяться в соответствии с изменениями dH/dx , возникающими при внесении реальных образцов в магнитное поле.

При работе с реальными образцами особое значение приобретает характер распределения dH/dx .

Возьмем образец в виде порошка, насыпанного в цилиндрическую ампулу. Выделим в порошке элементарный объем в виде цилиндра высотой dx . Для простоты считаем, что dH/dx зависит только от одной координаты x . Тогда сила, действующая на этот элементарный объем в магнитном поле,

$$dF = \frac{m}{h} \cdot \sigma_s \cdot \frac{dH}{dx} \cdot dx,$$

где m — масса порошка;

h — высота заполнения ампулы.

Можно ввести понятие дифференциальной удельной силы f_x , т. е. силы, действующей на единицу массы вещества в данной точке магнитного поля

$$f_x = \frac{h}{m} \cdot \frac{dF}{dx} = \sigma_s \cdot \frac{dH}{dx}. \quad (7)$$

Как следует из уравнения (7), при $dH/dx = \text{const}$ f_x не зависит от координаты x ; если же $dH/dx \neq \text{const}$, то эта удельная сила является функцией координаты x .

Это приводит к тому, что в полях с непостоянным dH/dx интегральная удельная сила, равная отношению силы, действующей на образец, к его массе, становится зависящей от размеров образца (в данном случае от высоты заполнения ампулы)

$$f = \frac{F}{m} = f(h). \quad (8)$$

В свою очередь, и гранулометрический состав порошка оказывает влияние на величину f в магнитных полях с непостоянным dH/dx . Для доказательства этого рассмотрим произвольную гранулу (для простоты полагаем, что все гранулы представляют собой шары радиуса r и массы m). Пусть координата центра этой гранулы x_i . В магнитном поле с непостоянным dH/dx сила F_i , действующая на гранулу, является функцией координат ее центра.

По-прежнему считаем, что dH/dx зависит только от одной координаты x . Тогда сила dF , действующая на элементарный цилиндрический объем в таких полях, становится функцией распределения гранул внутри элементарного объема, т. е. зависящей от степени уплотненности порошка. С изменением гранулометрического состава порошка будет изменяться и характер распределения гранул внутри элементарных объемов. Сила dF вследствие этого будет изменяться непропорционально изменению гранулометрического состава порошка. Это в свою очередь приводит к тому, что в магнитных полях с непостоянным dH/dx интегральная удельная сила¹ изменяется с изменением гранулометрического состава порошка.

Если материал однороден по содержанию ферромагнитной фазы, зависимость от него удельной силы для поля с непостоянным dH/dx сохранится такой же, как и для поля с постоянным dH/dx . Это позволяет производить измерения в полях с непостоянным dH/dx , но, поскольку высота заполнения ампулы контролируется с определенной погрешностью, а степень растирания порошка практически не контролируется при экспериментах, будут возникать дополнительные ошибки.

Экспериментально предстояло определить, обеспечит ли весовой магнитный метод достаточную точность при определении содержания $\text{Fe}_{\text{мет}}$ в исследуемых образцах. Для выяснения влияния степени уплотненности порошка в ампуле производили последовательные измерения силы притяжения заполненной ампулы к поверхности магнита для одной и той же пробы, причем перед каждым измерением ампула 50 раз отрывалась от магнита. Результаты измерения силы притяжения приведены ниже:

Замер	1	2	3	4	5	6
Сила притяжения, Г	8,64	8,68	8,71	8,73	8,77	8,82

Они свидетельствуют, что неоднократное встряхивание не обеспечивает достаточной уплотненности порошка. В магнитном поле происходит доуплотнение порошка, в результате чего сила притяжения возрастает при последующих замерах. Это возрастание силы притяжения, как показано выше, обусловлено непостоянством dH/dx . Для устранения ошибок, связанных с процессом доуплотнения порошка в магнитном поле, порошок насыпали со встряхиванием и уплотняли палочкой. Результаты измерения силы притяжения после указанного уплотнения порошка почти не меняются при многократных замерах (перед каждым замером ампула также отрывалась от поверхности магнита 50 раз):

Замер	1	2	3	4	5	6
Сила притяжения, Г	5,620	5,640	5,630	5,630	5,640	5,630

В этом случае доуплотнения порошка в магнитном поле не происходит, что и обеспечивает относительную ошибку отдельных замеров в пределах 0,3%. Малая величина ошибки свидетельствует также об удовлетворительной «самоустойчивке» положения ампулы в магнитном поле, поскольку сила притяжения зависит от положения ампулы в магнитном поле, если dH/dx является функцией координат.

В магнитном поле с непостоянным dH/dx удельная сила притяжения, как показано выше, зависит от размеров и формы образца. Следовательно,

¹ В дальнейшем мы будем именовать ее просто удельной силой.

точность ее измерения будет зависеть от точности фиксирования высоты заполнения ампулы порошком. Для выяснения степени этого влияния провели серию экспериментов с одной и той же пробой (после каждого замера порошок высыпался из ампулы, и ампула заполнялась новой порцией той же пробы). При этом получили следующие значения удельной силы притяжения при последовательных замерах:

Замер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Удельная сила притяжения	6,92	6,94	6,90	7,01	7,98	7,01	6,93	6,92	6,95	7,00

Средняя квадратичная погрешность измерения составила 0,04, а относительная ошибка — 0,6%.

Итак, уплотнение порошка палочкой обеспечивает удовлетворительную точность измерения удельной силы притяжения в данном магнитном поле.

Для калибрования установки были приготовлены эталонные смеси железного порошка и неферромагнитного компонента (невосстановленного

концентрата). Железный порошок, содержащий, по данным химического анализа, 99,8% $Fe_{мет}$, был получен восстановлением железной окалины в заводской установке.

Содержание $Fe_{мет}$ в восстановленном концентрате, который намечалось анализировать магнитным весовым методом, не превышает 25%. Поэтому методику измерения разрабатывали для определения содержания $Fe_{мет}$ до 30%. Для получения удовлетворительной точности замеров сила притяжения должна быть достаточно большой, однако при чрезмерно большой силе установка работает неустойчиво, существует вероятность деформирования щепочки и поломки весов. Ампулу выбрали, исходя из этих условий; она вмещала около 0,7 г исследуемого материала.

Известно, что величина намагниченности насыщения, как свойства структурно нечувствительного, аддитивно складывается из соответствующих величин для фаз, входящих в состав вещества [8]. В полях, достаточных для насыщения, как видно из уравнения (3), удельная сила является линейной функцией содержания ферромагнитной фазы в веществе. Эта зависимость, полученная экспериментально для эталонных смесей, представлена на рис. 2. Прямолинейный характер градуировочного графика позволяет предположить, что магнитное поле близко к насыщающему. Кроме того, как видно из уравнения (6), при соответствующем выборе ампулы искажения dH/dx , возникающие при внесении образца в поле, будут незначительными. Прямолинейный характер градуировочного графика свидетельствует о том, что при выбранной нами ампуле искажения dH/dx малы.

Экспериментально полученная зависимость удельной силы притяжения от концентрации $Fe_{мет}$ выражается уравнением

$$f = \frac{1}{A} \cdot K,$$

где A — постоянная величина (равная в данном случае 0,01436);

K — концентрация металлического железа.

Для определения содержания $Fe_{мет}$ в исследуемом образце необходимо измерить удельную силу притяжения данного образца и рассчитать кон-

центрацию

$$K = Af. \quad (9)$$

Однако данные, полученные нами при определении содержания $Fe_{мет}$ в восстановленном концентрате, не совпадали с данными химического анализа. Это расхождение объясняется, по-видимому, несовершенством методики химического анализа и, кроме того, неодинаковыми размерами ферромагнитной фазы в искусственных смесях и в восстановленном концентрате, что влияет на величину удельной силы при непостоянном $\frac{dH}{dx}$.

Исследование показало, что содержание $Fe_{мет}$ в восстановленном концентрате связано с удельной силой уравнением

$$K = A_1 f,$$

где $A_1 = 0,02222$. По этой формуле можно производить расчет содержания $Fe_{мет}$ в восстановленном концентрате.

Учитывая постоянство гранулометрического состава исходного концентрата, который не меняется в процессе восстановления, можно было надеяться на получение удовлетворительных результатов при работе с нерастертыми пробами восстановленного концентрата. Измерения удельной силы притяжения для нерастертых образцов дали удовлетворительные результаты (относительная ошибка измерения составила 0,6%). Концентрация металлического железа рассчитывалась по формуле $K = A_2 f$, где A_2 — величина, определенная по данным химического анализа для нескольких образцов (равна 0,02484).

Величины постоянных A_1 и A_2 для растертых и нерастертых образцов не совпадают из-за зависимости удельной силы притяжения от гранулометрического состава порошка для поля с непостоянным dH/dx .

На рис. 3 приведен график соотношения данных магнитного (K_m) и химического (K_x) анализа нерастертых образцов восстановленного концентрата. Магнитный анализ обеспечивает удовлетворительное совпадение результатов с данными химического анализа и им можно с успехом заменить последний. Длительность одного замера при работе с нерастертыми образцами составляет 5—7 мин. Несмотря на то, что dH/dx непостоянен, точность магнитного анализа не ниже $\pm 0,2\%$ абс.

Выводы

Магнитометрический метод обеспечивает большую точность анализа восстановленного железо-титанового концентрата и может быть использован в качестве экспресс-анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Бозорт. Ферромагнетизм. ИЛ, 1956.
2. П. Селвуд. Магнетохимия. ИЛ, 1958.
3. Е. С. Боровик, А. С. Мильнер. Лекция по ферромагнетизму. Изд. Харьк. гос. ун-та им. Горького, 1960.
4. К. Н. Потемкин, С. К. Гребнев. Ж. прикл. хим., 1963, XXVI, № 5, 987.
5. В. В. Парфенов, Р. И. Янус. Ж. техн. физ., 1948, XVIII, № 2, 16.

6. С. К. Гребнев, Н. А. Васютинский. Магнитная восприимчивость смесей с различным содержанием магнетита.— Обогащение руд, 1962, № 1.
7. A. Winkelmann. Magnetische Waage zur Bestimmung des Reduktionsgrades von Eisenerzen.— Mitt. Krupp, 1961, 1, 32.
8. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, 1959.

В. А. Резниченко, В. И. Соловьев,
В. И. Лукашин

ПРИМЕНЕНИЕ ДУГИ ВЫСОКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВ ЖЕЛЕЗА

Новой разновидностью электротермического процесса, который получает признание в металлургической практике, является плазменный нагрев металлов и материалов. При плазменной обработке материала получает значительное развитие ряд физико-химических процессов, сильно изменяющих состав конечных продуктов.

Дуга высокой интенсивности образуется при больших плотностях тока. Она состоит из электронов и ионизированных частиц вещества, выполняющих большую работу по переносу электрических зарядов от анода к катоду. При этом развиваются высокие температуры и выделяется тепло в количестве, достаточном, чтобы получили развитие наиболее энергоемкие реакции: диссоциация веществ на простые элементы, образование новых связей в ионных и другого вида ассоциациях, входящих в состав «плазменного газа» и устойчивых при сверхвысоких температурах.

Путем закалки этой паро-газовой смеси можно получить вещества с новыми свойствами. Так, плазменная обработка роданита (силиката марганца) способствует заметному растворению кремнезема в кислотах. Таким образом, при плазменных температурах в веществе получают развитие сложные физико-химические процессы, которые приводят к новым, ранее неизвестным качественным состояниям этого вещества. Изучение процессов, протекающих при столь высоких температурах, представляет большой интерес для науки и практики, однако трудности методического характера и аппаратного оформления процесса являются пока большим препятствием на пути накопления достаточного опытного материала для познания сущности процессов, протекающих в дуге высокой интенсивности.

Задачу настоящей работы составляло создание методических основ проведения исследований по обработке рудных концентратов в дуге высокой интенсивности.

Для проведения исследований применялась установка, состоящая из источника питания — генератора постоянного тока типа ПСМ-1000, реакционной камеры, конденсационной системы и соединительных патрубков. Реакционная камера представляла собой стальную трубу с круглыми отверстиями для прохода анода и катода и крестовидным — для наблюдения за положением электродов. Проведение процесса в реакционной трубе позволяло создавать естественную тягу и направлять продукты разложения непосредственно в конденсационную систему.

В водоохлаждаемой конденсационной камере газ дважды менял направление движения, что улучшало осаждение в ней твердых частиц продуктов реакции. Охлажденный газ по соединительной трубе возвращался в нижнюю часть реактора и, таким образом, создавались условия для естественной циркуляции газа в плазменном агрегате.

В качестве катода использовался графитовый стержень диаметром 10 мм, анодом служил специально приготовленный расходный электрод

диаметром 16 и длиной 500 мм, который состоял на 70% из титанового концентрата (табл. 1) и на 30% из углерода. Последний вносился для улучшения проводимости анода.

Таблица 1
Состав железо-титанового концентрата (в %)

Компонент	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	H ₂ O	Σ
Железо-титановый минерал	43,70	—	28,00	—	1,10	—	—	—	72,80
Рутил	18,13	—	—	—	—	—	—	—	18,13
Хромшпинелиды	—	—	—	1,50	1,20	0,5	0,56	—	3,76
Ставролит	—	0,84	—	1,20	—	—	0,49	0,12	2,65
Кварц	—	2,66	—	—	—	—	—	—	2,66
Σ	61,83	3,50	23,00	2,70	2,30	0,5	1,05	0,12	100,00

Опыты по разложению железо-титанового концентрата в дуге высокой интенсивности проводились при плотностях тока 15—60 а/см² (в среде воздуха) и 15—75 а/см² (в токе кислорода). Продукты плазменной обработки концентрата конденсировались в реакционной зоне (реакционная труба), в реакционной камере (в которой находилась труба) и в конденсационной системе; часть их уносилась из агрегата.

Конденсаты тщательно собирались и анализировались на содержание основных компонентов; состав части твердых возгонов, которая уносилась газами, был нами оценен по невязке баланса отдельных компонентов.

Исходные вещества (реагенты) и конечные продукты подвергались рентгенографическим исследованиям для определения фазового состава реагентов и продуктов.

Извлечение компонентов подсчитывалось по методу дробных балансов по отдельным химическим составляющим железо-титанового концентрата.

Результаты исследований

Использованный в опытах железо-титановый концентрат является типичным для россыпных месторождений. Он несколько обогащен хромом, кремнеземом, глиноземом и не содержит закисного железа (см. табл. 1). Влияние плотности тока на скорость испарения анода для случая его окисления на воздухе показано в табл. 2, а в потоке кислорода — в табл. 3. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с ростом плотности тока увеличивается скорость расхода анода, однако распределение продук-

Таблица 2
Распределение твердых продуктов реакции в плазменном агрегате
(окислительная среда — воздух)

Плотность тока, а/см ²	Скорость расход анода, г/мин	Расход анода, г	Распределение продуктов реакции, %			
			реакционная зона	реакционная камера	конденсационная система	потери
15	0,30	396	61,2	12,6	8,4	17,8
30	0,90	54	59,5	18,6	13,9	8,0
60	1,90	113,5	49,70	16,80	17,35	16,15

Таблица 3

Распределение твердых продуктов реакции в плазменном агрегате
(окислительная среда — кислород)

Плотность тока, а/см ²	Скорость испарения анода, г/мин	Расход анода, г	Распределение продуктов реакции, %			
			реакционная зона	реакционная камера	конденсационная система	потери
15	1,99	498	29,70	8,0	5,41	56,89
30	2,08	499	25,60	10,9	12,10	51,40
60	2,30	437	23,30	6,8	9,12	60,78
75	3,90	467	37,60	8,35	12,40	41,65

тов реакции в плазменном агрегате не зависит от плотности тока. Средние значения распределения продуктов для случая окисления концентрата на воздухе составляют (в %): 55,4 — реакционная зона, 15 — реакционная камера, 12 — конденсационная система и 17,6 — общие потери твердых возгонов; при обработке концентрата в атмосфере кислорода значения для соответствующих зон следующие (в %): 29,05; 7; 12 и 51,95. Наибольшие потери продуктов реакции происходят при проведении опытов в токе кислорода.

Таблица 4

Химический состав твердых продуктов реакции (в %)

Зона плазменного агрегата	Условия разложения	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	C	FeFeO	FeFe ₂ O ₃
Реакционная	На воздухе	81,03	0,32	Следы	2,56	3,22	10,38	2,92	8,05	—
	В кислороде	88,17	0,52	3,56	1,95	1,89	3,03	1,65	2,36	2,49
Реакционная камера	На воздухе	50,92	2,20	18,43	3,71	5,31	7,60	1,81	5,90	12,9
	В кислороде	27,34	2,62	29,03	3,65	6,05	10,34	3,07	8,1	20,3
Конденсационная система	На воздухе	59,84	1,26	23,34	3,03	5,12	1,81	0,78	1,4	16,3
	В кислороде	21,99	2,26	30,19	4,05	7,12	0,72	1,46	0,56	21,2
Уносятся газами (по разности)	На воздухе	8,6	15,1	70,0	—	—	6,30	—	—	—
	В кислороде	57,50	5,35	18,62	1,84	1,09	15,60	—	—	—

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что в различных зонах плазменного агрегата откладываются продукты, значительно отличающиеся по составу.

Рентгенографические исследования продуктов реакции (табл. 5) показали, что они не содержат исходных фаз, а состоят из простых окислов (рутила, магнетита, гематита и др.).

Распределение простых окислов по зонам агрегата (табл. 6) характеризуется тем, что при одних и тех же условиях обработки концентрата в продукты реакционной зоны извлекается двуокись титана, хром и глинозем; кремнезем (более чем на 80%) и окись железа (на 70%) уносятся вместе с газами. Повышение интенсивности процесса обработкой концентрата в кислороде резко увеличивает потерю титана с газами.

При сопоставлении данных табл. 4 и 5 можно видеть, что сложные естественные минералы — аризонит (железо-титановый минерал), хромшпинелиды и ставролит — после обработки распадаются на простые окислы.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния (*d*) и интенсивность (*I*) * рентгеновских рефлексов **

Номер линии	Образец после разложе- ния		Эталоны				Исходный образец	
			TiO ₂ — рутил		Fe ₂ O ₃			
	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
1	Сл.	3,69	—	—	Ср.	3,68	—	—
2	Сл.	3,26	С	3,24	—	—	—	—
3	Сл.	2,79	—	—	—	—	—	—
4	Сл.	2,69	—	—	О. с.	2,69	—	—
5	С	2,49	Ср.	2,49	С.	2,51	Сл.	2,47
6	Сл.	2,29	Сл.	2,30	—	—	—	—
7	Сл.	2,20	Ср.	2,19	Ср.	2,20	Сл.	2,19
8	Сл.	2,08	Сл.	2,06	—	—	—	—
9	Сл.	1,82	—	—	С.	1,84	—	—
10	Ср.	1,68	С.	1,69	С.	1,69	Ср.	1,68
11	Ср.	1,60	Ср.	1,62	Сл.	1,60	—	—
12	Сл.	1,47	Сл.	1,48	Ср.	1,48	—	—
13	Сл.	1,44	Сл.	1,45	Ср.	1,45	—	—
14	О. сл.	1,36	Ср.	1,36	О. сл.	1,35	—	—
15	О. сл.	1,30	О. сл.	1,30	Ср.	1,30	—	—
16	Сл.	1,24	О. сл.	1,24	Сл.	1,25	—	—
17	Сл.	1,12	О. сл.	1,14	Сл.	1,14	—	—
19	Сл. разм.	1,04	О. сл.	1,04	Сл.	1,04	—	—
20	Сл. разм.	0,08	О. сл.	0,96				

* О. с. — очень сильная; С. — сильная; Ср. — средняя; Сл. — слабая; О. сл. — очень слабая; Сл. разм. — слабая размытая.

** Рентгеновские исследования выполнены канд. химич. наук М. С. Модель.

Таблица 6

Извлечение компонентов в продукты конденсации (в %)

Зона агрегата	Условия разложения	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO
Реакционная	На воздухе . . .	73,6	4,7	—	60,7	56,0	69,2
	В кислороде . . .	41,3	4,3	7,2	24,3	20,4	8,6
Реакционная камера	На воздухе . . .	12,3	9,5	14,7	23,9	24,8	13,9
	В кислороде . . .	3,0	5,0	11,6	11,3	25,8	7,0
Конденсационная система	На воздухе . . .	11,5	4,3	14,9	15,4	19,2	2,6
	В кислороде . . .	4,2	7,7	21,0	20,3	31,5	1,1
Уносятся с газами	На воздухе . . .	2,6	81,5	70,4	—	—	14,3
	В кислороде . . .	51,5	83,0	60,2	44,1	22,30	83,3

Увеличение плотности тока интенсифицирует расход анода, так как возрастает не только скорость испарения вещества анода, но, видимо, также увеличивается перенос вещества из анода на катод. Так как опыты проводились только в окислительных условиях, то не представляется возможным оценить степень развития электрохимических явлений в плазме, например, восстановления окислов железа и других металлов.

Плазменная обработка материалов в кислороде повышает экзотермический эффект процесса, значительно увеличивает скорость расхода анода

Характеристика печного трансформатора

Ступени трансформатора	Мощность, <i>кв</i>	Напряжение высокой стороны, <i>в</i>	Напряжение низкой стороны, <i>в</i>	Сила тока низкой стороны, <i>а</i>
1	5000	6000	133,5	21600
2	4420	6000	118	21600
3	3970	6000	106	21600
4	3610	6000	96,5	21600
5	3330	6000	89	21600

Переход на более низкую ступень напряжения влечет за собой потерю мощности и, следовательно, снижение производительности печи, вследствие чего исключается всякая возможность подбора наиболее оптимального соотношения между силой и напряжением тока. Поэтому печь работает только на первой ступени трансформатора при средней силе тока 19 130 *а*.

В печи методом бесфлюсовой плавки проплавляется железо-титановый концентрат с применением в качестве восстановителя антрацита. В шихту задается около 65—70% восстановителя от необходимого количества для восстановления окислов железа и титана, остальная часть его загружается в процессе доводки шлака. Продуктами плавки являются титановый шлак и чугун; средние составы перерабатываемого концентрата и получаемого титанового шлака характеризуются следующими данными:

Компонент	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃
Содержание, %								
в концентрате	62,09	29,43	—	2,04	0,22	3,26	1,05	1,57
в шлаке	87,5	—	3,18	2,79	0,29	5,108	1,6	1,68

Изучение электрического режима работы промышленной печи производилось в соответствии с общепринятой методикой графического построения электрических характеристик печи [6—8], представляющей возможность сопоставления их с характеристиками других электропечей, выявления необходимых данных для выбора оптимального электрического режима и регулировки хода печи в соответствии с технологией процесса.

Рабочая диаграмма рудотермической печи позволяет установить рациональные пределы работы печи, соответствующие минимальному расходу электроэнергии и максимальной производительности.

Электрический режим работы рудотермической печи был снят во время проведения балансовых плавов в течение 15 суток. В этот же период был измерен перепад напряжения (между фазами) в короткой сети, который составил 9,3 *в*.

Для построения электрических характеристик необходимо вычислить при определенном значении силы тока:

кажущуюся мощность

$$P_1 = \sqrt{3} \cdot I_{\Phi} \cdot U_{\text{л}};$$

полную мощность, забираемую из сети,

$$P_2 = \sqrt{3} \cdot I_{\Phi} \cdot U_{\text{л}} \cdot \cos \varphi;$$

мощность потерь

$$P_4 = 3 \cdot I_{\Phi}^2 \cdot R;$$

полезную мощность, выделяющуюся на дугах,

$$P_3 = P_2 - P_4;$$

и перегрев паров тугоплавких окислов (глинозема, двуокиси титана и окиси хрома), что увеличивает их потери с газовой фазой; степень уноса указанных окислов (см. табл. 6) обратно пропорциональна теплоте испарения и температуре перегрева окисла (разнице температур процессов и испарения окисла).

Сопоставляя данные табл. 4 и 6, можно высказать определенное заключение, что при плазменной обработке железо-титанового концентрата происходит не только разрушение естественных минералов, но и концентрация окислов в определенных зонах плазменного агрегата: двуокись титана откладывается в реакционной зоне и содержит до 90% TiO₂, окислы железа уносятся с газами, причем состав пылей характеризуется высоким содержанием окислов железа — до 80% суммы окиси и закиси железа.

Таким образом, при плазменной обработке материалов возможно не только разложение сложных минералов на простые окислы, но и разделение последних с образованием богатых рутиловых и гематитовых концентратов — сырья для получения титана и железа. Однако обработкой материалов в дуге высокой интенсивности получить чистые окислы металлов не представилось возможным. Основная трудность осуществления этого состоит в правильной организации процесса дробной конденсации «плазменной паро-газовой смеси», что требует решения аппаратурной проблемы.

Выводы

1. Исследования по применению дуги высокой интенсивности показали перспективность использования плазменных процессов для электро-термической переработки сложных естественных минералов на простые окислы.

2. В результате проведенных исследований выяснилась возможность получения из железо-титановых концентратов продукта, содержащего до 80% суммы окиси и закиси железа.

3. Исследованиями установлено, что определяющим процессом получения богатых моноокисных продуктов при плазменной обработке естественных концентратов является процесс раздельной конденсации окислов.

С. И. Денисов, В. Г. Брындин,
Э. Е. Мовсесов, М. Н. Быстренин

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЖИМ РАБОТЫ РУДОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

При производстве титановых шлаков основное внимание уделяется совершенствованию технологического режима процесса и качеству выпускаемой продукции [1—5]. В то же время многие важные вопросы, связанные с электрическим режимом работы рудотермических печей, не находят должного решения. Поэтому в промышленных условиях была поставлена исследовательская работа по определению оптимального электрического режима работы печи при выплавке титановых шлаков с целью изыскания резервов повышения производительности и сокращения расхода электроэнергии.

В настоящее время выплавка шлаков производится в трехфазной печи открытого типа с диаметром электродов 500 мм и мощностью трансформатора 5000 *кв*а, характеристика которого дана в табл. 1.

коэффициент использования электрической энергии

$$\cos \varphi = \sqrt{1 - \frac{3I_{\Phi}^2 \cdot x^2}{U_{\Pi}^2}},$$

электрический к. п. д. печи

$$\eta = \frac{P_3}{P_2} \cdot 100;$$

реактивное и активное сопротивления короткой сети

$$x = \frac{U_{\Pi} \sqrt{1 - \cos^2 \varphi}}{\sqrt{3} \cdot I_{\Phi}},$$
$$R = \frac{\Delta U}{\sqrt{3} \cdot I_{\Phi}},$$

где x — реактивное сопротивление короткой сети;

R — активное сопротивление короткой сети;

U_{Π} — линейное напряжение на зажимах трансформатора;

ΔU — перепад напряжения в короткой сети;

I_{Φ} — сила тока.

Вычисленные значения x и R оказываются соответственно равными $1,902 \cdot 10^{-3}$ и $0,249 \cdot 10^{-3}$ ом.

В расчетах принимается, что значения активного и реактивного сопротивлений для данной конструкции печи постоянны и не изменяются в зависимости от силы тока.

Расчетные данные для построения электрических характеристик печи представлены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные данные для построения электрических характеристик рудотермической печи

$U_{\Pi}, \text{ в}$	$I_{\Phi}, \text{ а}$	$P_1, \text{ кет}$	$P_2, \text{ кет}$	$P_3, \text{ кет}$	$P_4, \text{ кет}$	$\cos \varphi$	$\eta, \%$
134	10 000	2318	2222	2147	75	0,97	96,5
134	15 000	3477	3234	3066	168	0,93	94,8
134	20 000	4636	4043	3744	299	0,872	92,7
134	25 000	5796	4532	4065	467	0,782	89,8
134	30 000	6955	4715	4042	673	0,678	85,8
134	35 000	8113	4178	3263	915	0,515	78,0
134	40 000	9273	1855	660	1195	0,200	35,6

Для построения энергетических характеристик рудотермической печи, по данным материального и теплового балансов, при выплавке титановых шлаков была определена мощность тепловых потерь ($P_{\text{т. п}}$) и рассчитан полезный расход электроэнергии ($W_{\text{пол}}$) на одну тонну выплаваемого шлака. Они соответственно равны 2320 кет и 800 кет-ч/т.

Зависимости удельного расхода электроэнергии W , удельной продолжительности плавки τ , удельной производительности печи g и полного к. п. д. печи η от изменения силы тока рассчитывались по следующим формулам:

$$W = W_{\text{пол}} \left(1 + \frac{P_{\text{т. п}} + P_4}{P_3 + P_{\text{т. п}}} \right); \quad \tau = \frac{W_{\text{пол}}}{P_3 - P_{\text{т. п}}};$$
$$\eta = \frac{P_2 - P_{\text{т. п}} - P_4}{P_2}; \quad g = \frac{P_3 - P_{\text{т. п}}}{W_{\text{пол}}}.$$

Результаты расчета данных для построения рабочей диаграммы рудотермической печи представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные данные для построения энергетических характеристик рудотермической печи

$I_{\Phi}, \text{ а}$	$W, \text{ кет-ч/т}$	$g, \text{ т/час}$	$\tau, \text{ час/т}$	$\eta, \%$
15 000	3480	0,933	1,07	23,7
20 000	2275	1,780	0,56	35,3
25 000	2080	2,180	0,46	38,6
30 000	2180	2,150	0,465	35,6
35 000	3540	1,180	0,85	22,6

Анализ полученных данных показывает, что в условиях стабильного технологического процесса ведения плавки электрический режим работы печи на первой ступени трансформатора и силе тока с низкой стороны 19 130 а не соответствует возможному рациональному режиму. В этом случае имеет место неполное использование мощности печного трансформатора (до 4000 кет), а удельная производительность печи составляет 1,72 т/час при полном к. п. д. печи, равном 34%.

Рациональный режим работы печи соответствует участку на восходящей части кривой полезной мощности, т. е. работе печи при силе тока 21 600 а. В случае выплавки титановых шлаков на такой силе тока при той же мощности трансформатора представляется возможным потреблять из сети большую мощность, значительно повысить удельную производительность и снизить удельный расход электроэнергии, о чем наглядно свидетельствуют приведенные ниже сравнительные данные:

	На принятом режиме ($I_{\Phi} = 19\,130 \text{ а}$)	На рекомендуемом режиме ($I_{\Phi} = 21\,600 \text{ а}$)
Мощность, забираемая из сети, кет	4000	4300
Удельный расход электроэнергии, кет-ч/т . .	2320	2100
Удельная производительность, т/час	1,72	2,00
Удельная продолжительность плавки, час/т . .	0,62	0,49
Полный к. п. д. печи, %	34	37,5
Коэффициент использования энергии	0,88	0,85

Рекомендуемый электрический режим работы печи позволяет поднять ее удельную производительность примерно на 16% и снизить удельный расход электроэнергии на 10% при повышении полного к. п. д. печи до 37,5%. Снижение коэффициента использования электрической энергии от 0,88 до 0,85, которое имеет место в данном случае, компенсируется снижением расхода электроэнергии благодаря увеличению производительности печи. Для осуществления работы печи на рекомендуемом электрическом режиме необходимо полнее использовать мощность печного трансформатора, обеспечивая выплавку титановых шлаков на предельно допустимой силе тока (21 600 а).

Выводы

1. Режим выплавки шлаков на первой ступени трансформатора (сила тока 19 130 а, напряжение 133,5 в) не соответствует рациональному.
2. При работе на рекомендуемом электрическом режиме (при условии повышения силы тока до 21 600 а) представляется возможным:
а) увеличить удельную производительность печи примерно на 16%;
б) снизить удельный расход электроэнергии на 10%;
в) поднять полный к. п. д. на 3,5%.

1. И. П. Бардин, В. А. Резниченко. Исследование процессов восстановления и шлакообразования при плавке ильменитовых концентратов.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1960.
2. В. А. Резниченко, В. И. Соловьев. Флюсовая плавка ильменитового концентрата.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1960.
3. И. А. Карязин, В. А. Резниченко. Изучение влияния низших окислов титана на вязкость и пластичность титановых шлаков.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960.
4. В. С. Балихин, В. А. Резниченко. Изучение электропроводности титановых шлаков.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 8. Изд-во АН СССР, 1962.
5. В. А. Резниченко, В. А. Ткаченко и др. Выплавка титановых шлаков в закрытой рудовосстановительной печи.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 8. Изд-во АН СССР, 1962.
6. А. В. Донской, С. М. Куляшов. Электротермия. Госэнергоиздат, 1961.
7. А. Н. Соколов. Рациональные режимы работы дуговых печей. Металлургиздат, 1960.
8. А. Н. Соколов. Экономия электроэнергии при эксплуатации дуговых сталеплавильных печей. Госэнергоиздат, 1962.

Ю. Г. Немерюк, Э. Е. Мовсесов

СТОЙКОСТЬ ФУТЕРОВКИ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ТИТАНОВОГО ШЛАКА¹

Производительность электрических печей, качество и себестоимость выплавляемых в них титановых шлаков во многом зависят от стойкости огнеупорной футеровки.

Удлинение срока службы футеровки сокращает время простоя на ремонтах и, следовательно, увеличивает производительность печи. Материалы для футеровки плавильного пространства электропечи, выплавляющей титановый шлак, должны обладать высокой огнеупорностью и выдерживать температуры, близкие к 1700° С.

При периодическом процессе плавки стенки печи подвергаются попеременному воздействию расплавленного шлака и загружаемых холодных шихтовых материалов. Поэтому огнеупоры должны обладать высокой термостойкостью. Особенно важна высокая химическая стойкость (шлакоустойчивость) огнеупоров, так как расплавленный титановый шлак и перегретый чугун весьма агрессивны.

Увеличение срока службы футеровки плавильного пространства являлось одной из центральных проблем при освоении выплавки титановых шлаков в трехфазных электропечах мощностью 5000 кет.

В начальный период эксплуатации печей вследствие небольшой глубины слоя чугуна (200—250 мм) и шлака (150—200 мм) происходил значительный их перегрев (до 1850° С). При этом титановый шлак активно воздействовал на огнеупорную футеровку стен, с которой он находился в прямом контакте. В местах наибольшего разогрева в районе электродов имели место прорывы больших масс шлака и чугуна, приводившие к серьезным авариям на печи и создававшие опасные условия труда.

Находившийся на подине в перегретом состоянии чугун постепенно разрушал ее футеровку. Кладка подины под электродами перегревалась,

между отдельными кирпичами образовывались трещины, заполнявшиеся чугуном; это приводило к их отрыву от подины, всплыванию и растворению в шлаке. После нарушения целостности такой ряд кирпичей подины быстро вырабатывался.

По существовавшей методике при подрыве каждого ряда кирпичей подины производилось понижение уровня лётки из опасения оставить в печи большое количество чугуна, которое могло бы вызвать аварию при прорыве. Одним из слабых мест футеровки являлось также сопряжение стеновой и подовой кладки, где перегретый шлак разъедал футеровку и прокладывал путь чугуна к металлическому кожуху печи. Жидкий, сильно подвижный в перегретом состоянии чугун проникал в любую щель футеровки и замыкал электрическую цепь между кожухом и чугуном, находящимся на подине печи. Образовавшаяся жила чугуна перегревалась электрическим током, что приводило в итоге к боковым прорывам расплава через футеровку.

Прорывы устранялись горячими ремонтами футеровки при кратковременных остановках печи. Однако качество их не могло быть высоким, поскольку нельзя было устранить оставшихся жил чугуна в швах и трещинах кладки. Таким образом, всегда существовала потенциальная возможность повторных прорывов футеровки чугуном, что неоднократно и наблюдалось даже после тщательного горячего ремонта печи.

В процессе освоения выплавки титановых шлаков производился подбор огнеупоров с применением различных методов их укладки на подину печи. Предполагалось продлить срок службы огнеупорной кладки путем правильного сочетания различных марок огнеупоров. Однако опыты показали, что во всех случаях огнеупорная кладка выдерживала не более 270—280 плавов, после чего печь необходимо было останавливать для перифутеровки.

Затем были поставлены опыты по испытанию в качестве футеровочного материала угольных блоков. Испытание их в изложницах для чугуна показало, что происходит интенсивное растворение углерода угольных блоков в чугуне, чему, по-видимому, способствовало низкое содержание в чугуне углерода (1—2%). Угольные блоки растворялись и теряли прочность. Стало ясно, что обычные огнеупоры без защиты их от агрессивного воздействия шлака и чугуна непригодны в условиях выплавки титановых шлаков. В течение трех лет проводились опытные работы, в результате которых был разработан способ плавки, позволяющий сохранять длительное время футеровку стен и подины.

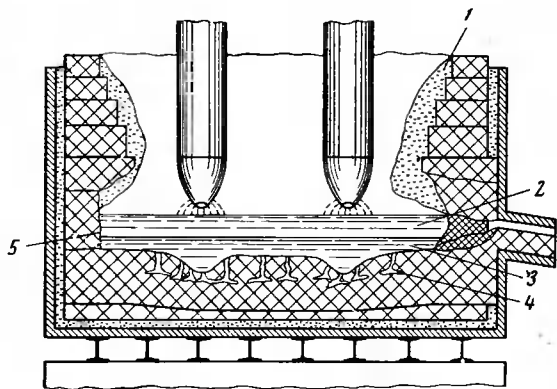
Для защиты стен на них наращивался и поддерживался слой гарниссажа из титанового шлака, содержащего 25—30% низших окислов и оксикаридов титана, которые обуславливали высокую стойкость гарниссажа по отношению к расплавам шлака и чугуна.

Гарниссаж наращивался следующим образом. При пуске печи в центр ванны загружалась порошковая смесь ильменитового концентрата и антрацита и велась восстановительная плавка до получения перегретого высокотитанистого шлака. Затем в зону расплава давался избыток углеродистого восстановителя, вызывавший бурное вскипание шлака и его растекание к периферии ванны печи. Такая операция повторялась до тех пор, пока гарниссаж не наращивался по всей высоте ванны печи. В период наращивания гарниссажа выпуск шлака из печи не производился.

После создания гарниссажа печь переводится в нормальный режим работы. В процессе ее эксплуатации ведется постоянное наблюдение за состоянием гарниссажа. Объективным показателем его разрушения является увеличение содержания окиси магния в шлаке, контролируемого спектральным методом, и повышение температуры кожуха, регистрируемое по термопарам, установленным в опасных зонах.

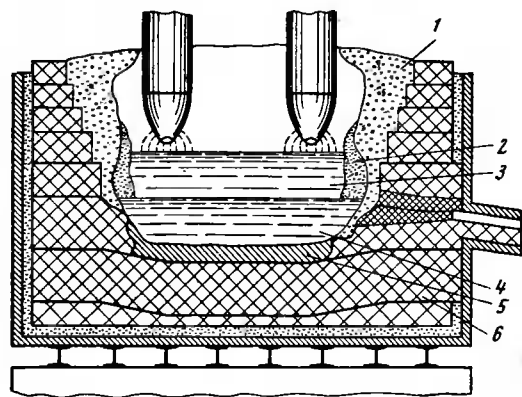
¹ В работе принимали участие В. А. Мишенев, В. П. Швеи, Ю. А. Цаболов, В. Н. Жачкин.

Для устранения возможности растворения гарниссажа расплавленным шлаком загрузка шихты в печь производится с таким расчетом, чтобы в центр под электроды попадала легкоплавкая шихта, а к стенкам — шихта, обогащенная углеродом; это способствует образованию тугоплавких соединений титана по периферии ванны и предохранению тем самым гарниссажа. В случае перегрева и проплавления гарниссажа проводятся плавки указанным выше методом для его восстановления.



Р и с. 1. Схема плавильного пространства печи перед выпуском при плавках по старой технологии

1 — гарниссаж; 2 — шлак; 3 — чугун;
4 — трещины в поди; 5 — зона интенсивного разрушения подовой футеровки



Р и с. 2. Схема плавильного пространства печи перед выпуском при плавках по новой технологии

1 — старый гарниссаж; 2 — гарниссаж, образовавшийся в процессе плавки;
3 — шлак; 4 — жидкий чугун; 5 — застывший чугун; 6 — подовая футеровка

Форма полученного на стенках печи гарниссажа должна определять объем плавильного пространства, чтобы при нормальном количестве расплава удерживать электроды в процессе плавки на расстоянии 400—600 мм от уровня чугуна.

При наличии в печи несливаемого слоя чугуна глубиной 700—800 мм его нижняя и боковая части находятся в затвердевшем состоянии и служат своеобразной футеровкой на подине печи.

Накапливание слоя чугуна в печи производится следующим образом. Первоначально подина укладывается так, чтобы слой чугуна составил 300—350 мм. Первый ряд кирпича кладется с таким расчетом, чтобы в процессе пуска и разогрева печи он защищал последующие ряды подины, а затем всплыл и удалился со шлаком в течение первых 15—20 суток работы печи. Глубина чугуна в ванне при этом достигает 500—600 мм. При удалении второго ряда кирпича на подине уже образуется слой застывшего чугуна, препятствующий дальнейшему ее разрушению.

Длительная работа с использованием новой технологии плавки позволила в десять раз удлинить кампанию рудотермических электропечей,

доведя ее до 1500—3000 плавков. На рис. 1 и 2 для сравнения приводятся вид плавильного пространства печи при плавках по старой и новой технологии.

Необходимо отметить, что переход в процессе эксплуатации печей на использование более высокого напряжения печного трансформатора также способствовал сохранению подины за счет уменьшения перегрева.

Выводы

1. Без защитного гарниссажа многие огнеупорные материалы имеют кратковременный срок службы при выплавке титановых шлаков.
2. В качестве защитного гарниссажа следует применять титановый шлак, полученный из шихты с повышенным содержанием углерода.
3. Разработана технология наведения и сохранения гарниссажа из шлака на стенках печи и защиты подины слоем застывшего чугуна.

И. С. Гущина, В. В. Рикман

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДВУХСТАДИЙНОЙ ПЛАВКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

В отличие от применяемой в промышленности одностадийной электроплавки титановых концентратов в Институте металлургии имени А. А. Байкова предложена и разработана двухстадийная схема плавки концентратов на высокопроцентный титановый шлак.

Первая стадия процесса предполагает проведение окомкования концентрата совместно с углеродистым восстановителем и частичное восстановление окислов железа (при ограниченном восстановлении двуокиси титана до низших окислов, осложняющих процесс плавки). На второй стадии заканчивается восстановление, шихта плавится с целью отделения металла от шлака.

Первый этап технологического процесса осуществляется в трубчатых печах (или печах КС), второй этап — в электропечах.

Полупромышленные исследования, проведенные Институтом металлургии на заводе в 1964 г. при плавке ильменитовых концентратов по схеме трубчатая печь — электропечь, показали, что поступление в электропечь нагретой и частично восстановленной шихты обеспечивает более спокойный ход процесса, в 2—3 раза повышает производительность печи, снижая соответственно расход электроэнергии.

На основе результатов этих исследований, а также укрупненно-лабораторных опытных плавков пудожгорского концентрата по одностадийной и двухстадийной схемам, в Институте металлургии в 1966—1967 гг. было проведено экономическое сопоставление двухстадийного и одностадийного процессов бесфлюсовой плавки титаномagnetитовых концентратов. Сравнение сделано при условной производительности по перерабатываемому концентрату 1 млн. т в год.

Характерной особенностью пудожгорских титаномagnetитовых концентратов является низкое содержание вредных примесей — серы и фосфора, отсутствие хрома и повышенная концентрация ванадия, что должно благоприятно отразиться на экономике процесса дальнейшей переработки продуктов плавки.

Ниже приведены исходные технологические показатели, принятые в качестве основы при экономическом исследовании:

	Одностадийный процесс	Двухстадийный процесс
Условное количество перерабатываемого концентрата, тыс. т/год	1000	1000
Состав исходной шихты, %		
концентрат	80	77
восстановитель	14,5 (С — 86%)	17,5 (С — 70%)
связующее	5,5	5,5
Степень восстановления железа в трубчатой печи, %	—	75
Расход угля для отопления трубчатых печей (на 1 т исходного концентрата), кг	—	9,84 *
Выход (на 1 т исходного концентрата), т		
чугуна ванадиевого	0,56	0,56
шлака титанового	0,24	0,24
Расход (на 1 т чугуна)		
электроэнергии, кет-ч	2385	592
электродов, кг	14	5
Извлечение TiO ₂ из концентрата в шлак, %	96	96

* В основном нагрев трубчатых печей производится за счет тепла отходящих газов электропечей.

В трубчатые печи шихта поступает в виде гранул, состоящих из концентрата и восстановителя. Перед грануляцией для лучшего перемешивания необходима их подсушка до 2% влажности. В качестве связующего при грануляции расходуется сульфитный щелок (50%-ный раствор). После грануляции производится подсушка гранул с 13 до 2% влаги. Восстановителем при одностадийной плавке служит коксик. Двухстадийный процесс предъявляет менее жесткие требования к качеству восстановителя по содержанию летучих и позволяет использовать более дешевый воркутинский коксующийся уголь.

Принято следующее аппаратное оформление процессов:

- а) для сушки концентрата применяются сушильные барабаны 2,8 × 14 м при напряженности по удаляемой влаге 45 кг/м² · час;
- б) доизмельчение восстановителя производится в шаровых барабанных мельницах сухого помола (одновременно с размолотом в мельнице производится и подсушка восстановителя за счет тепла отходящих газов печей);
- в) для грануляции шихты приняты грануляторы тарельчатого типа, диаметром 5,5 м; производительность гранулятора 25 т/час сырых окатышей;
- г) сушку гранул предполагается вести на аглоленте площадью 75 м²; производительность по сухим гранулам — 2 т/м² · час;
- д) для частичного восстановления гранул приняты трубчатые печи диаметром 5 м длиной 150 м; производительность по концентрату в гранулах принята 1800 т/сутки;
- е) электроплавку предполагается проводить в печах закрытого типа, с непрерывными самообжигающимися электродами, с питанием от трех однофазных трансформаторов по 18 000 ква.

На основе составленных материальных балансов, расчета основного технологического оборудования и перспективной себестоимости расходов сырьевых и энергетических ресурсов определены необходимые эксплуатационные затраты, а также капиталовложения в основное производство и в сопряженные отрасли народного хозяйства. Сопоставлением этих показателей по общепринятой методике определена народнохозяйственная эффективность двухстадийного процесса плавки по сравнению с одностадийным:

	Одностадийный процесс	Двухстадийный процесс	Процент снижения по сравнению с одностадийным процессом
Переработка концентрата (условно), тыс.т/год	1000	1000	—
Производительность электропечей по чугуну, т/сутки	432	1837	Больше в 4,2 раза
Расход при плавке (на 1 т чугуна)			
электроэнергии, кет-ч	2385	592	75,2
электродов, кг	14	5	64,3
Численность трудящихся	527	460	12,7
в том числе рабочих	443	380	14,1
Выплавка чугуна (на 1 рабочего), т/год	1265	1473	+16,5
Себестоимость продукции, руб.			
1 т чугуна	28,5	21,3	25,2
1 т шлака	41,3	30,9	25,2
Удельные капиталовложения:			
а) на 1 т чугуна, руб.	104,4	73,5	29,5
в том числе:			
основное производство	16,2	14,6	9,9
горно-обогатительные предприятия	36,5	33,5	—
сопряженные отрасли	51,7	22,4	56,7
б) на 1 т шлака, руб.	151,0	106,5	29,5
в том числе:			
основное производство	23,4	21,2	9,4
горно-обогатительные предприятия	52,8	52,8	—
сопряженные отрасли	74,8	32,5	56,6
Сумма годового экономического эффекта, млн. руб.	—	10,5	—

Сопоставление приведенных выше показателей достаточно убедительно свидетельствуют о значительном экономическом преимуществе двухстадийного процесса в применении к титаномagnetитам. Сумма годового экономического эффекта, равная 10,5 млн. руб., включает экономию от снижения себестоимости продукции (6,5 млн. руб.) и экономию от снижения удельных капиталовложений (4 млн. руб.).

Себестоимость. При определении себестоимости чугуна и титанового шлака общая сумма затрат распределена между ними пропорционально их стоимости в оптовых ценах. Чугун в соответствии с содержанием в нем марганца, кремния, фосфора и серы оценен по прейскуранту на передельный коксовый высококачественный чугун (марка ПВКЗ, класс «В» категория II, ГОСТ 805-57) за вычетом стоимости провоза чугуна, включенной в оптовую цену. Содержащийся в чугуне ванадий нами не оценивался. Титановый шлак ввиду невысокого содержания в нем двуокиси титана оценивался по цене титанового концентрата с применением установленных надбавок в соответствии с составом полученного шлака.

Себестоимость продукции при двухстадийном варианте плавки ниже на 25,2% (см. таблицу). Основным фактором, определяющим снижение себестоимости, является значительное снижение удельного расхода электроэнергии на плавку. Это позволяет снизить затраты на 5 млн. руб. в год, а себестоимость продукции — на 19,3%. Кроме того, уменьшение количества установленных электропечей обеспечит снижение затрат за счет накладных расходов на 1,4 млн. руб. Введение дополнительного передела — восстановления гранул в трубчатых печах — повышает себестоимость на 3,2%, но это удорожание в 8 с лишним раз меньше той экономии, которая образуется на переделе электроплавки.

Использование более дешевого воркутинского угля вместо коксика уменьшает затраты на восстановитель, но требует одновременно несколько

Статья расхода	Структура себестоимости при одностадийном процессе, %	Изменение себестоимости при двухстадийном процессе по сравнению с одностадийным		
		по данной статье		изменение себестоимости всей продукции за счет данной статьи, %
		в млн.руб.	в %	
Концентрат	33,1	—	—	—
Восстановитель	11,8	—0,7	—23,7	—2,8
Передел подготовки шихты (без стоимости восстановителя)	15,8	+0,3	+6,2	+1,0
Передел восстановления гранул в трубчатых печах	—	+0,8	—	+3,2
Передел электроплавки (без стоимости восстановителя)	38,7	—6,6	—68,8	—25,6
в том числе:				
электроэнергия (печная)	28,7	—5,0	—75,2	—19,3
электроды	1,2	—0,2	—64,3	—0,8
накладные расходы	8,8	—1,4	—62,7	—5,5
Общезаводские расходы	0,6	—	—	—
Итого	100,0	—6,2	—	—24,2

Примечание. Знак плюс обозначает экономию, знак минус — удорожание.

больших затрат на подготовку шихты, так как увеличивает ее количество. С учетом этого замена коксика углем позволит снизить себестоимость продукции лишь на 1,8%.

Капиталовложения. Двухстадийный процесс требует на 30% меньше капиталовложений, чем одностадийный. Это объясняется, как и снижение себестоимости продукции, резким повышением производительности электропечей. Работа с меньшим количеством печей позволяет уменьшить капитальные затраты на передел электроплавки на 5,2 млн. руб., в то время как передел восстановления гранул в трубчатых печах требует всего лишь 3,5 млн. руб. Кроме того, для двухстадийной плавки потребуется в 3,5 раза меньше капиталовложений в энергетическую и угольную отрасли промышленности в связи с меньшим расходом электроэнергии на плавку.

Выводы

- 1. Двухстадийный процесс плавки титаномagnetитов позволяет получать титановый шлак и ванадиевый чугун с меньшими затратами общественного труда, чем одностадийная электроплавка.
- Сумма годового экономического эффекта составляет 10,5 млн. руб.
- 2. Высокая экономическая эффективность двухстадийного процесса позволит на его основе вовлечь в промышленную эксплуатацию титаномagnetитовые руды, огромные запасы которых до настоящего времени почти не используются.

Химия титана объединяет широкий круг процессов, связанных с производством соединений титана, которые находят широкое применение. Она включает хлорирование окислов титана в концентратах и шлаках, получение пигментной двуокиси титана переработкой хлоридов и титановых шлаков, щелочную переработку титанатов и гидрометаллургию реакционной массы и катодных осадков.

В этом разделе обобщаются исследования по физико-химическим основам и технологии получения четыреххлористого титана, пигментной двуокиси титана и богатых титановых продуктов, содержащих более 90% двуокиси титана, полученных из бедных рудилизованных кремне-титановых концентратов, а также исследования, посвященные извлечению металлического титана из реакционной массы.

С. Г. Мойнов, В. А. Резниченко

ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА С КИСЛОРОДОМ

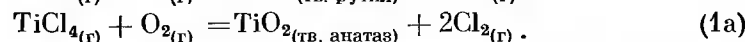
Промышленное производство двуокиси титана возникло 45—50 лет назад и в настоящее время его уровень достиг 1 млн. т в год [1], что обусловлено наличием крупных запасов титансодержащего сырья во многих странах мира и высокими пигментными свойствами двуокиси титана.

Основным способом получения пигментной TiO₂ является сернокислотное разложение ильменитовых концентратов, характеризующееся, однако, рядом технологических и экономических недостатков [2]. Поэтому возникла потребность в изыскании новых видов исходного сырья и разработке более эффективных и экономичных технологий производства двуокиси титана.

В последние годы очень перспективным полуфабрикатом для получения TiO₂ становится тетрахлорид титана, включенный в номенклатуру основных видов сырья [3]. В литературе, посвященной получению пигментной двуокиси титана из четыреххлористого титана, упоминается значительное количество методов, однако все они не выходят за рамки патентных предложений.

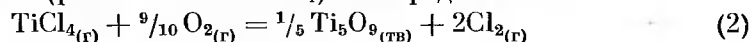
Проведенная нами работа, результаты которой излагаются в этой статье, была направлена на изучение теоретических основ процесса взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом.

Взаимодействие четыреххлористого титана с кислородом протекает по уравнениям

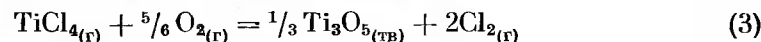


Некоторые исследователи указывают на возможность образования при этом также и оксихлоридов титана [4], однако данные более поздних работ [5—7] позволяют утверждать, что при взаимодействии паров четыреххлористого титана с осушенным кислородом оксихлориды титана не образуются.

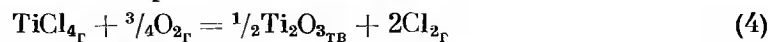
Крупные кристаллы двуокиси титана, об образовании которых упоминается в ряде работ [6—7], имеют в основном темно-голубую окраску. Это позволяет предположить, что при определенных условиях в результате взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом могут образовываться низшие окислы титана или твердые растворы, содержащие ионы титана различных валентностей. Поэтому нами были выполнены термодинамические расчеты, имевшие целью выяснение возможности образования низших окислов титана при проведении следующих реакций «окисления» четыреххлористого титана в условиях недостатка (расчет на моль O_2) и избытка (расчет на моль TiCl_4) кислорода в системе



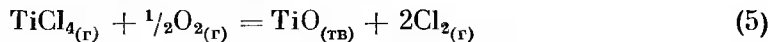
$$\Delta Z_T^0 = -37\,800 + 10,95T;$$



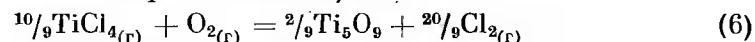
$$\Delta Z_T^0 = -19\,420 + 4,51T;$$



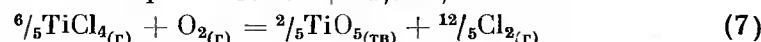
$$\Delta Z_T^0 = -15\,050 + 7,7T;$$



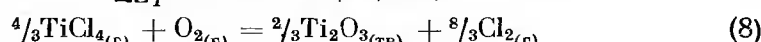
$$\Delta Z_T^0 = 38\,000 - 5,08T;$$



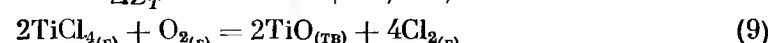
$$\Delta Z_T^0 = -39\,840 + 11,75T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -23\,310 + 5,42T;$$



$$\Delta Z_T^0 = -20\,060 + 10,65T;$$



$$\Delta Z_T^0 = 76\,000 - 11,76T.$$

Данные расчетов (рис. 1) указывают на большую вероятность протекания и практическую необратимость реакции (1).

Термодинамическая вероятность образования низших окислов титана (Ti_3O_5 и Ti_5O_9) также достаточно велика, причем она увеличивается при недостатке кислорода в системе. В этих условиях образование Ti_5O_9 оказывается более вероятным, а образование Ti_3O_5 приближается по своей термодинамической вероятности к реакции образования анатазной модификации двуокиси титана.

Известно, что в системе $\text{TiO}_2\text{—Ti}_2\text{O}_3$, в части, примыкающей к TiO_2 , возможно образование ряда окислов титана с общей формулой $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, имеющих структуру рутила, но содержащих в своем составе Ti^{+3} — «фазы Андерсена» [9]. Поэтому можно предположить, что голубые кристаллы

Рис. 1. Температурная зависимость изменения изобарного потенциала реакций взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом

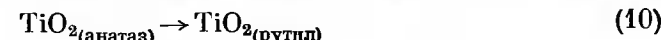
(кривые обозначены номером реакции по тексту)

двуокиси титана, полученные в результате взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом, представляют твердый раствор Ti^{+3} в решетке рутила.

Данные химических анализов подтверждают наличие небольшого количества (2—3%) низших окислов титана в крупных кристаллах TiO_2 .

При взаимодействии тетрахлорида титана с кислородом в зависимости от условий проведения процесса — температурного режима, вводимых добавок и других факторов — может образовываться либо анатазная, либо рутильная модификация двуокиси титана.

На основе данных работы [10] о термодинамической вероятности образования различных кристаллических модификаций двуокиси титана по реакции (1) нами выведено уравнение изменения изобарного потенциала полиморфного превращения анатаза в рутил:



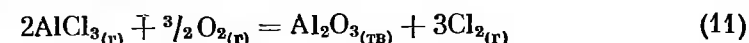
$$\Delta Z_T^0 = -10\,900 - 4,03T.$$

Изобарный потенциал этого процесса отрицателен во всем температурном интервале, т. е. превращение анатаза в рутил термодинамически вероятно при любой температуре.

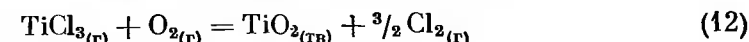
Получение неустойчивой анатазной модификации двуокиси титана в процессе «окисления» тетрахлорида титана термодинамически менее вероятный процесс по сравнению с получением рутила, и, по-видимому, только наличие некоторых факторов структурного характера или присутствие определенных примесей повышает устойчивость анатаза и стабилизирует его решетку.

Авторы многих патентных заявок для преимущественного получения той или иной модификации TiO_2 рекомендуют использовать добавки хлоридов алюминия, кремния, паров воды и треххлористого титана.

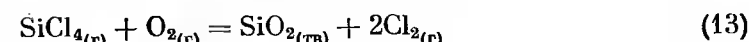
Для выяснения возможной роли этих добавок нами были рассчитаны изменения изобарных потенциалов в температурном интервале 600—1300° С для следующих реакций:



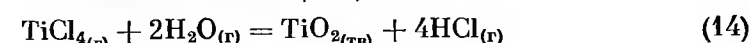
$$\Delta Z = -77\,370 + 4,15T$$



$$\Delta Z = -91\,400 + 33,83T$$

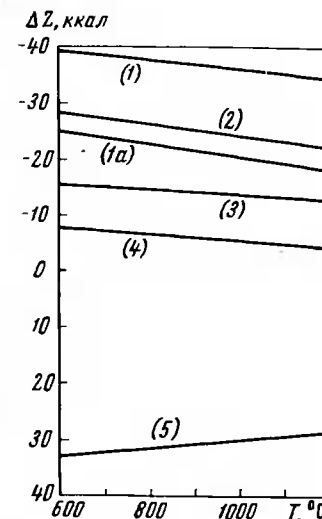


$$\Delta Z = -61\,000 + 11,87T.$$



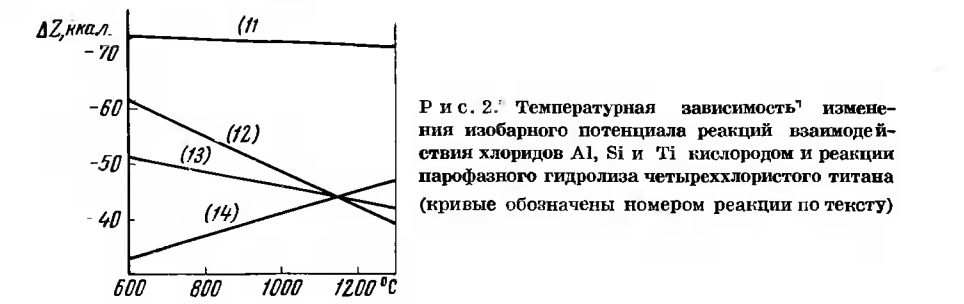
$$\Delta Z = -18\,380 - 17,34T.$$

Необходимые для расчетов данные взяты из таблиц О. Кубашевского [11] и К. Келли [12]. Результаты расчетов (рис. 2) показывают, что термодинамически наиболее вероятно протекание реакции взаимодействия



хлористого алюминия с кислородом. Термодинамические вероятности протекания реакций взаимодействия тетрахлорида кремния и треххлористого титана с кислородом или реакции паровозного гидролиза $TiCl_4$ также велики в интервале 1000—1300° С, т. е. в том интервале температур, в котором рекомендуется вести процесс получения двуокиси титана.

Термодинамическая вероятность реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом значительно меньше вероятности протекания реакций (11) — (14).



Следовательно, при одновременном попадании в реактор паров $AlCl_3$, $SiCl_4$, H_2O , $TiCl_3$ и $TiCl_4$ в первую очередь будут реагировать с кислородом пары первых четырех соединений, образуя мельчайшие твердые частицы окислов Al, Si и Ti. При дальнейшем протекании процесса эти частицы, по-видимому, могут служить готовыми центрами кристаллизации для двуокиси титана, облегчая процесс образования новой фазы.

Изучение кинетических особенностей реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом

Реакция взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом начинается при 500—600° С и резко ускоряется при повышении температуры [6, 8, 10].

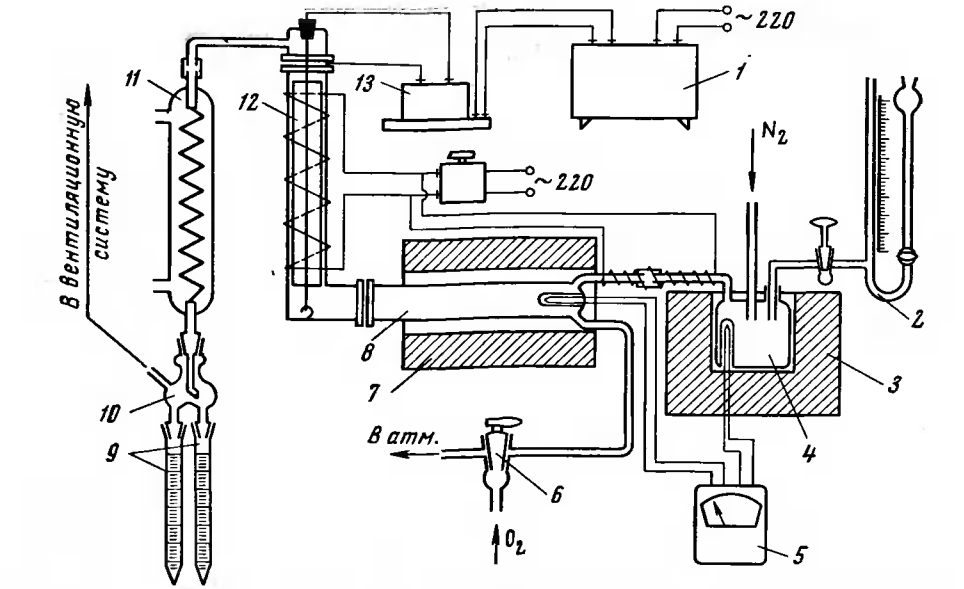
Изучение кинетических особенностей реакции велось нами по двум методикам: весовой и объемной (схемы установок см. на рис. 3, 4).

Четыреххлористый титан поступал из бюретки в нагретый до 750—800° С испаритель, через который продувался осушенный азот; последний транспортировал пары тетрахлорида титана в кварцевый реактор, находившийся в силитовой печи. Осушенный кислород подавался в реактор противотоком.

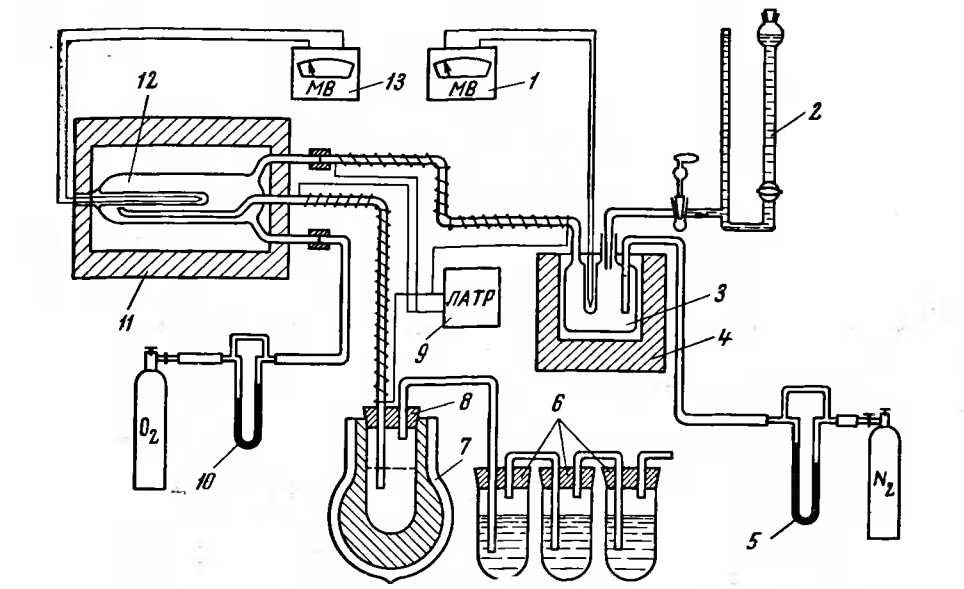
При проведении опытов по объемной методике в реакционный сосуд в единицу времени вводилось заведомо большее, по сравнению с необходимым, количество четыреххлористого титана. Некоторая часть его реагировала с кислородом, образуя двуокись титана и хлор, а непрореагировавший тетрахлорид конденсировался по выходе из реакционной трубы, где производился замер его объема.

Зная количества поданного в реактор и уловленного из отходящих газов четыреххлористого титана, можно определить скорость процесса. Продукты реакции свободно удалялись из реакционного сосуда. Большие сечения отводящих трубок предотвращали забивание системы порошкообразной двуокисью титана и повышение давления в ней.

При проведении опытов по весовой методике скорость процесса определялась по привесу реакционной трубки и ловушек для двуокиси титана. Удаление продуктов происходило через отводящую трубку небольшого диаметра, которая создавала значительное сопротивление на пути движения газов. Поэтому опыты велись при повышенном давлении в системе, достигавшем 150—170 мм рт. ст.



Р и с. 3. Схема установки для изучения кинетических особенностей реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом объемным методом
1 — выпрямитель; 2 — бюретка для четыреххлористого титана; 3 — печь [испарителя; 4 — испаритель; 5 — милливольметр; 6 — кран для пуска кислорода; 7 — печь реактора; 8 — реактор; 9 — приемные пробирки; 10 — муфта; 11 — холодильник; 12 — электрофильтр; 13 — катушка Румкорфа



Р и с. 4. Схема установки для изучения кинетических особенностей реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом весовым методом
1 — милливольметр; 2 — бюретка для четыреххлористого титана; 3 — испаритель; 4 — печь испарителя; 5 — реометр; 6 — ловушки с раствором KJ; 7, 8 — сосуд для $TiCl_4$; 9 — автотрансформатор; 10 — реометр; 11 — печь реактора; 12 — реактор; 13 — милливольметр

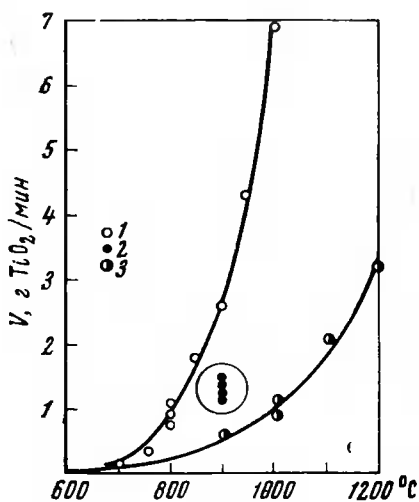


Рис. 5. Скорость реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом

1 — атмосферное давление (объемный метод); 2 — избыточное давление 60–80 мм рт. ст.; 3 — то же, 150–170 мм рт. ст. (весовой метод)

Реакция «сжигания» тетрахлорида титана практически начинается при 600–650°С и резко ускоряется по мере повышения температуры (рис. 5). Эти данные хорошо согласуются с полученными в работах [6, 8, 10].

Однако результаты опытов, проведенных по различным методикам, значительно отличаются друг от друга. Скорость процессов в условиях повышенного давления значительно ниже скорости аналогичных процессов, протекающих при нормальном давлении.

Взаимодействие четыреххлористого титана с кислородом в конечном итоге характеризуется уравнением (1), из которого следует, что реакция протекает без изменения числа газовых молекул и изменение внешнего давления не должно влиять на сдвиг равновесия в системе.

Константа равновесия этой реакции имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{TiCl}_4}^2}{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (15)$$

В данном случае необходимо учитывать специфичность реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом, в результате которой из двух газообразных компонентов возникает твердая фаза — мельчайшие кристаллики, образующие аэрозоль двуокиси титана.

Это положение не может не наложить своего отпечатка на механизм всего процесса. Из литературных данных [13] известно, что образование аэрозоля происходит при измельчении твердого тела или капелек жидкости, а также при конденсации паров какого-либо вещества с получением частиц коллоидной дисперсности, причем методами конденсации получают наиболее дисперсные и устойчивые аэрозоли.

При протекании реакции в газовой фазе могут образовываться твердые продукты с малой упругостью пара — дым, дисперсная фаза которых возникает путем конденсации из молекулярно-диспергированного состояния [14]. К реакциям подобного рода относятся взаимодействие паров аммиака с парами хлористого водорода с образованием дыма хлористого аммония, реакция между парами четыреххлористого титана и парами магния или натрия, которая может иметь некоторое развитие при металлотермическом восстановлении тетрахлорида титана, образование дыма железа в бессемеровском конверторе и т. д. [15–17].

Реакция взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом так же приводит к образованию дыма двуокиси титана.

Давление насыщенного пара двуокиси титана рутильной модификации, по данным Келли [12], исчезающе мало даже при температуре порядка 2000°К ($1,8 \cdot 10^{-3}$ – $4,07 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Однако давление насыщенного пара любого вещества зависит от степени дисперсности последнего или, иначе говоря, от радиуса кривизны поверхности его частиц. Чем меньше радиус частицы r , тем сильнее отличается давление насыщенного пара над этой частицей от давления насыщенного пара над плоской поверхностью вещества.

Частицы TiO_2 , отобранные с самых верхних горизонтов реактора, имеют размер порядка десятых долей микрона и меньше. Нет сомнения, что в момент своего образования эти частицы еще более дисперсны и приближаются по своей величине к размерам газовых молекул. Поэтому давление насыщенного пара TiO_2 над этими частицами должно значительно отличаться от приведенных выше значений.

Зависимость величины давления насыщенного пара от размера частиц выражается уравнением [18]

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2M \cdot \alpha}{R_0 \cdot T \cdot \rho \cdot r}, \quad (16)$$

где

P_r — упругость пара над малой частицей;

P_∞ — упругость пара над плоской поверхностью вещества;

M — молекулярный вес вещества;

α — поверхностное натяжение на границе раздела пар — твердое тело;

R_0 — универсальная газовая постоянная;

r — радиус малой частицы;

ρ — плотность вещества;

T — абсолютная температура.

Однако применить уравнение (16) для определения величины давления насыщенного пара TiO_2 над мельчайшими частицами двуокиси титана, образующимися в результате реакции, нельзя, так как в уравнение входит величина поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело — газ.

В настоящее время неизвестны методы прямого измерения величин поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело — газ и оценить их можно только приблизительно по некоторым косвенным данным. Ориентировочную величину поверхностного натяжения α можно найти, вычислив работу, необходимую для создания вакансии в кристаллической решетке. Работа создания вакансии определяется как работа, необходимая для создания сферической поверхности радиуса r с соответствующей удельной поверхностной энергией; она связывается с теплотой сублимации данного кристаллического вещества уравнением [19]

$$Q = S = 4\pi \cdot r^2 \cdot \alpha \cdot N, \quad (17)$$

где

Q — работа образования вакансии;

S — теплота сублимации;

N — число Авогадро;

r — радиус сферы (размер вакансии);

α — поверхностное натяжение (удельная поверхностная энергия).

Теплота испарения двуокиси титана, т. е. ΔH процесса



определенная рядом авторов на основе масс-спектрометрических измерений, колеблется в пределах 139 600 — 148 000 кал/моль [27]. Для расчета используем среднюю величину 144 000 кал/моль.

Величина r , определенная из параметров кристаллической решетки рутила, равна 2,3 Å. Ориентировочная величина поверхностного натяжения находится путем подстановки в уравнение (17) значений S и r

$$\alpha = \frac{S}{4\pi \cdot r^2 \cdot N} = 3,60 \cdot 10^{-5} \text{ кал/моль} \cdot \text{см}^2.$$

Учитывая, что 1 кал = $4,18 \cdot 10^7$ эрг, можно написать

$$\alpha = 1500 \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{моль}.$$

Подставляя значение α в уравнение (16), можно вычислить ориентировочную величину давления (упругости) насыщенного пара двуокиси титана над мельчайшими частицами TiO_2 :

Радиус частиц, см	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Давление, мм рт. ст.	$5,84 \cdot 10^{-3}$	$8,38 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$

Выражение константы равновесия реакции примет в этом случае следующий вид:

$$K_p = \frac{P_{\text{TiO}_2} \cdot P_{\text{Cl}_2}^2}{P_{\text{TiCl}_4} \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (19)$$

Таким образом, взаимодействие четыреххлористого титана с кислородом идет как бы с увеличением числа газообразных молекул и изменение внешнего давления должно сдвигать равновесие влево, т. е. снижать скорость реакции.

Для окончательного подтверждения этого предположения нами были проведены дополнительные опыты при 900°C по объемной методике, но с созданием в системе небольшого давления в пределах 60—80 мм рт. ст. (см. рис. 5). Величина средней скорости реакции, полученная в этих опытах, ниже, чем в опытах с атмосферным давлением, и выше, чем в опытах с давлением 150—180 мм рт. ст.

По кривым температурной зависимости средней скорости реакции, представленным в координатах $\lg v - 1/T$, нами были определены величины кажущейся энергии активации реакции взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом (рис. 6). Для случая ее протекания при атмосферном давлении энергия активации составляет 33 ккал/моль, а при повышенном давлении — 19 ккал/моль.

Эти данные на первый взгляд противоречат друг другу, так как величина энергии активации процесса, идущего с большей скоростью, выше, чем величина энергии активации процесса, идущего с меньшей скоростью. Однако, рассматривая влияние внешнего давления на процесс взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом и конструктивное оформление проводимых нами процессов, можно дать вероятное объяснение этому явлению.

В наших опытах использована противоточная подача паров четыреххлористого титана и кислорода в реактор, при столкновении которых протекает химическая реакция с образованием мельчайших кристаллов двуокиси титана. Концентрация их в единице объема не одинакова по сечению реактора. В месте столкновения газовых потоков, т. е. в зоне протекания реакции, образуется слой с максимальной концентрацией первичных кристаллов TiO_2 .

Для акта химического взаимодействия необходимо осуществить столкновение молекул четыреххлористого титана и кислорода, причем эти молекулы должны находиться в соответствующем энергетическом состоянии. Появление слоя мельчайших кристаллов TiO_2 в зоне столкновения газовых потоков уменьшает вероятность столкновения молекул четыреххлористого титана и кислорода, которым приходится преодолевать этот слой. При увеличении внешнего давления объемная концентрация кристаллов двуокиси ти-

тана в зоне реакции возрастает и, следовательно, еще более уменьшается вероятность встречи молекул кислорода и TiCl_4 .

Такое явление, когда встреча молекул реагирующих веществ друг с другом затрудняется наличием слоя мельчайших кристаллов твердой фазы, можно в какой-то мере уподобить диффузии молекул TiCl_4 и O_2 через слой кристаллов двуокиси титана. Увеличение внешнего давления в этом случае приводит как бы к увеличению «вязкости» аэрозоля и затрудняет диффузию реагирующих молекул; процесс взаимодействия переходит в диффузионную область, и величина кажущейся энергии активации уменьшается.

Процессы, в которых повышение скорости химического взаимодействия связано с увеличением кажущейся энергии активации, достаточно широко распространены. Типичным примером может служить восстановление железа газообразным восстановителем и твердым углеродом [20].

Изучение процессов кристаллизации двуокиси титана из газовой фазы

Большая термодинамическая вероятность и высокая скорость реакции окисления четыреххлористого титана в интервале $800\text{—}1100^\circ\text{C}$ обуславливают практически полное ее протекание и указывают на возможность осуществления эффективного процесса с получением двуокиси титана и обратного хлора. Однако основной трудностью остается получение в промышленных условиях продукта, обладающего вполне определенными пигментными свойствами, тесно связанными с кристаллической структурой, поверхностными свойствами и величиной образующихся пигментных частиц. В свете этого особое значение приобретает изучение процессов кристаллизации двуокиси титана из газовой среды и дальнейшего роста образовавшихся пигментных частиц.

Известны некоторые работы, посвященные исследованию процессов образования новой фазы при жидкофазном и парофазном гидролизе TiCl_4 , изучению процессов, приводящих к агрегации воздушнодиспергированной двуокиси титана, а также исследованию спекания частиц TiO_2 при ее нагреве [21—23].

Установлено [24], что образование зародышевых кристаллов при жидкофазном гидролизе TiCl_4 — не первичный, а вторичный акт: сначала возникают аморфные шарообразные частицы, лишь впоследствии переходящие в кристаллическое состояние. При парофазном же гидролизе тетрахлорида титана первичным актом является именно образование кристаллов, которые лишь при последующем нагреве приобретают округлую форму [25].

В то же время в литературе не освещены вопросы образования частиц пигментной двуокиси титана из газовой фазы и дальнейшего их роста при взаимодействии четыреххлористого титана с кислородом.

Нами была проведена работа по изучению этих процессов. Изучение процессов кристаллизации двуокиси титана из газовой фазы проводилось на установке, показанной на рис. 7. Через испаритель с четыреххлористым титаном, помещенным в электрическую печь, продувался азот, который предварительно осушался в поглотительных сосудах с хлористым кальцием и пятиокисью фосфора. Пары четыреххлористого титана переносились азотом в кварцевую реакционную трубу, обогреваемую силитовой печью. Температура четыреххлористого титана в испарителе поддерживалась на уровне $30\text{—}50^\circ\text{C}$ и измерялась ртутным термометром. Навстречу парам четыреххлористого титана в реакционную трубу подавался осушенный кислород.

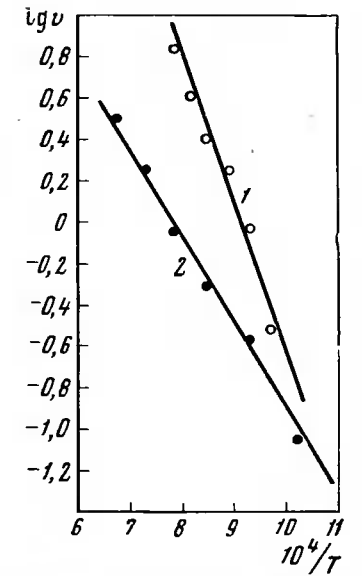
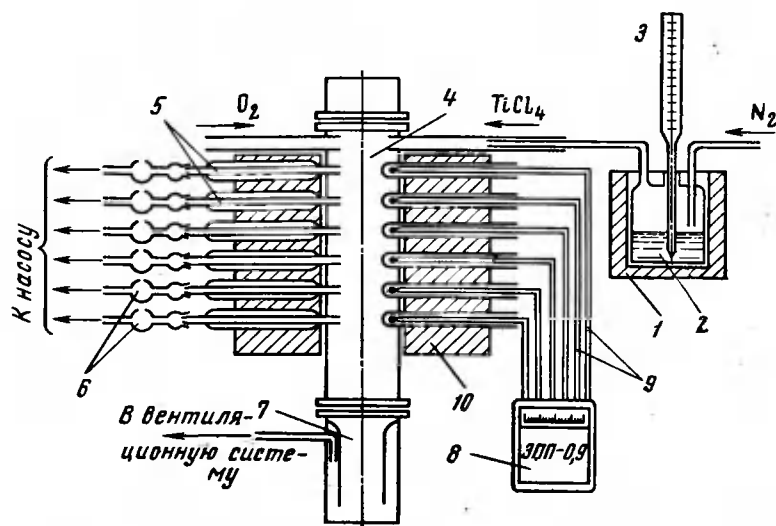


Рис. 6. Зависимость логарифма скорости взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом от температуры
1 — атмосферное давление (объемный метод); 2 — избыточное давление 150—170 мм рт. ст.

Образующиеся в результате взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом частицы двуокиси титана проходили через высокотемпературную зону реактора и оседали в приемном стакане.

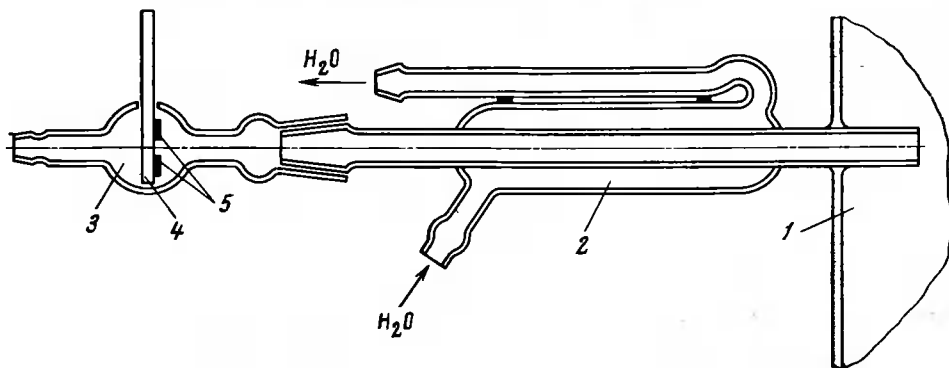


Р и с. 7. Схема установки для изучения процессов кристаллизации двуокиси титана из газовой фазы

1 — печь испарителя; 2 — испаритель; 3 — термометр; 4 — реактор; 5 — пробоотборные трубки; 6 — ловушки для двуокиси титана; 7 — приемный стакан; 8 — электронный потенциометр; 9 — термопары; 10 — печь реактора

По высоте реакционной трубы впаяны 6 водоохлаждаемых трубок с пришлифованными концами для отбора проб двуокиси титана с разных горизонтов реактора. На этих же горизонтах реакционной трубы производилось измерение температуры хромель-алюмелевыми термопарами, показания которых регистрировались 6-точечным электронным потенциометром ЭПП-09.

К пришлифованным концам пробоотборных трубок присоединялись специальные ловушки, имевшие предметные стекла с закрепленными на них сеточками для электронномикроскопических образцов (рис. 8). Ловушки в свою очередь присоединялись к вакуумному насосу. Разрежение на конце ловушки регулировалось специальным краном.



Р и с. 8. Схема устройства для отбора пробы TiO_2

1 — реакционный сосуд; 2 — холодильник; 3 — ловушка; 4 — предметное стекло; 5 — сеточки для электронномикроскопических исследований

Электронномикроскопические сетки на предметных стеклах закреплялись посредством нанесения на них тонкой коллоидной пленки. Стеклянные образцы затем в вакуумном сушильном шкафу при $40-50^\circ C$ в течение 4—6 час. Предварительное просвечивание на электронном микроскопе образцов сеток показало отсутствие какой-либо структуры у применяемых нами пленок.

Опыты проводились при 800, 900 и $1000^\circ C$. После достижения заданной температуры в реакционную трубу подавались четыреххлористый титан и кислород. В течение 30—40 мин устанавливался определенный режим процесса, а затем пробы газа с взвешенными частицами TiO_2 отсасывались через пробоотборные трубки с различных горизонтов реактора. При этом двуокись титана попадала в ловушки и напылялась в течение 20—30 сек на электронномикроскопические сетки, после чего вакуумный насос отключался от установки и предметное стекло извлекалось из ловушки. Отбор пробы двуокиси титана проводился под очень небольшим разрежением, чтобы по возможности исключить создание завихренного газового потока внутри реакционного сосуда и предотвратить захват частиц двуокиси титана с других горизонтов реакционной трубы.

Сеточки с напыленной на них двуокисью титана отделялись от предметного стекла и исследовались на электронном микроскопе при увеличении 6000.

На фотоснимках двуокиси титана, извлеченной с различных горизонтов реактора, нами определялся средний размер частиц путем измерения диаметров большого числа частиц и построения по этим данным кривых Гаусса. Величина абсолютного размера частиц, совпадающая с максимумом на кривой, принималась за средний размер частиц двуокиси титана на данном горизонте реактора.

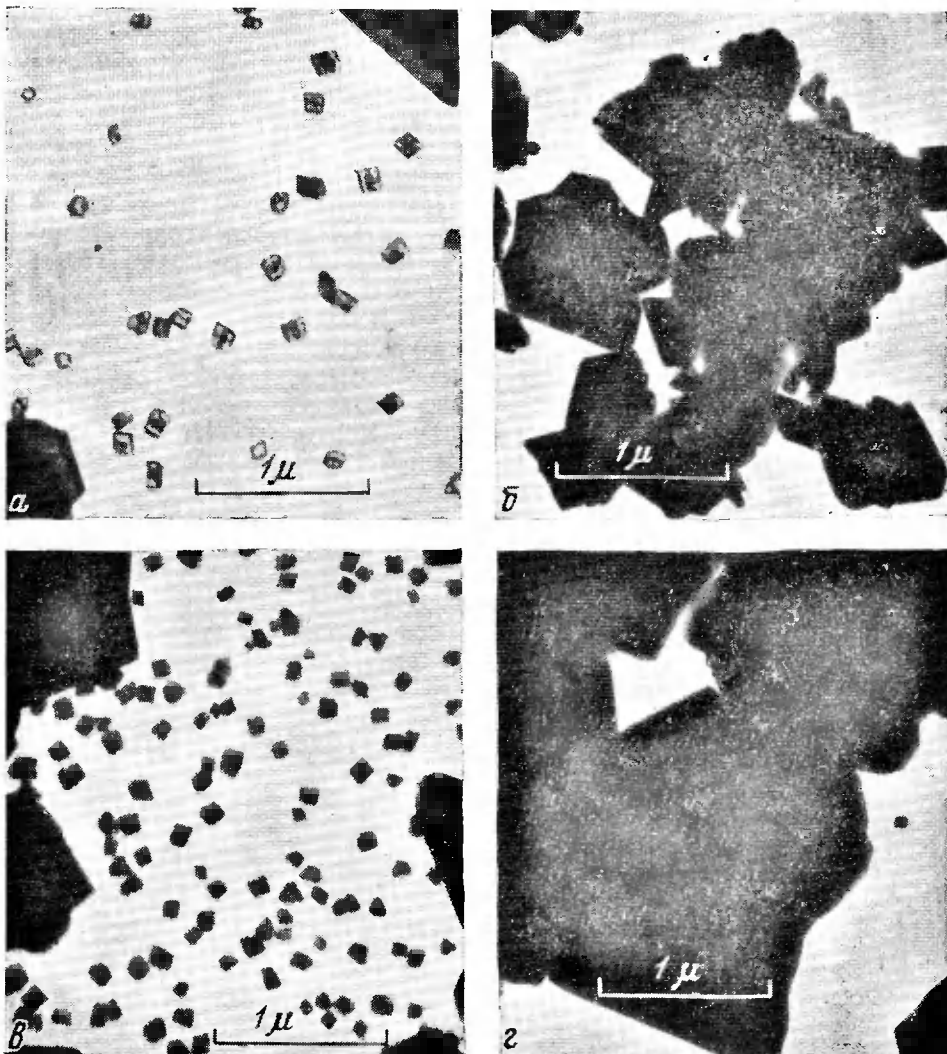
Электронные микрофотографии проб двуокиси титана с верхнего и нижнего горизонтов реакционной трубы (рис. 9) резко отличаются друг от друга. Независимо от температуры опыта пробы, извлеченные с верхнего горизонта реактора, представляют собой взвесь большого количества очень мелких и слабо агрегированных частиц, которые, очевидно, являются первичными кристаллами двуокиси титана, образовавшимися в результате реакции.

Частицы двуокиси титана по мере прохождения ими высокотемпературной зоны реактора увеличиваются по своим абсолютным размерам. Одновременно происходит и другой процесс — агрегация отдельных пигментных частиц в крупные конгломераты (см. рис. 9). Оба эти процесса приводят к укрупнению частиц получаемого продукта и снижают, таким образом, качество получаемой двуокиси титана.

Процесс образования первичных кристалликов TiO_2 и их дальнейшего роста представляется следующим образом: в различных участках реакционного объема может возникать множество гетерофазных флуктуаций, т. е. то или иное число молекул двуокиси титана оказывается способным в какой-то момент образовать элемент твердой фазы. Возникшие гетерофазные флуктуации оказываются способными к дальнейшему самопроизвольному росту, если размеры их превышают некоторую критическую величину.

С точки зрения термодинамики, появление мельчайших кристаллов двуокиси титана и их дальнейший рост возможны только при уменьшении изобарного потенциала системы. Если химический потенциал вещества в парообразном состоянии — μ_1 , а в твердом — μ_2 , то изменение изобарного потенциала системы, связанное с образованием одного первичного кристалла, равно

$$Z = n(\mu_2 - \mu_1) + \alpha \cdot S, \quad (20)$$



Р и с. 9. Электронные микрофотографии частиц двуокиси титана, полученной при температурах 800 и 900° (увелич. 6000)
 а — 800°, частицы, отобранные с верхнего горизонта реактора; б — то же, с нижнего горизонта реактора; в — 900°, частицы, отобранные с верхнего горизонта реактора; г — то же, с нижнего горизонта реактора

где
 n — число молей данного вещества в этом кристалле;
 α — поверхностное натяжение на границе раздела пар — твердое вещество;
 S — поверхность кристалла.

На микрофотографиях наряду с мелкими первичными кристалликами видны и крупные кристаллы двуокиси титана, вероятно, захваченные с более низких горизонтов реактора при отборе пробы. В то же время на микрофотографиях проб, извлеченных с нижнего горизонта реактора, уже нет подобных мелких кристаллов. Вся двуокись титана, отобранная на нижнем горизонте, представлена в виде гораздо более крупных по своим абсолютным размерам и сильно агрегированных частиц.

Необходимо отметить, что как первичные частицы TiO_2 , так и частицы, извлеченные с нижнего горизонта реактора, имеют вид хорошо ограниченных кристаллов квадратной формы. Можно поэтому утверждать, что взаимодействие четыреххлористого титана с кислородом, так же как и парофазный гидролиз тетрахлорида титана, приводит к образованию двуокиси титана в кристаллической форме.

Некоторые авторы считают, что если частицы дисперсной фазы аэрозоля имеют правильную кристаллическую форму, то это указывает на их образование путем непосредственного перехода пара в кристалл [26]. Поэтому этот факт может служить подтверждением нашего предположения о том, что реакция взаимодействия $TiCl_4$ с кислородом идет через газовую фазу. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными японских авторов [10], которые получили таким же способом двуокись титана в виде правильных кристаллов квадратной и крестовидной формы.

Если размер первичного кристалла превысит критическую величину $r_{кр}$, то изобарный потенциал системы будет понижаться, так как уменьшение объемной составляющей в уравнении (20) превысит рост ее поверхностной составляющей $\alpha \cdot S$.

Образовавшиеся на верхних горизонтах реактора первичные кристаллы TiO_2 являются теми центрами, на которых и идет в дальнейшем конденсация двуокиси титана из газовой фазы. Именно этим следует объяснить увеличение абсолютного размера частиц двуокиси титана по мере прохождения ими объема реактора.

Процесс агрегации частиц двуокиси титана, очевидно, связан с наличием на их поверхности электростатических зарядов, что является общим для всех аэрозолей свойством. Дисперсная фаза аэрозоля только в самые первые моменты своего образования бывает электрически нейтральной. Обычно же взвешенные частички несут на себе электрический заряд, который образуется либо от непосредственной адсорбции ионов газа, либо от трения, либо от действия какого-нибудь ионизирующего фактора.

На микрофотографиях, приведенных на рис. 9, можно видеть отдельные неагрегированные кристаллы двуокиси титана, отобранные в верхней части реактора. Эти свежее образовавшиеся частицы, очевидно, не несут еще на своей поверхности электрических зарядов и поэтому не слипаются друг с другом. Однако, опускаясь с потоком газа в нижнюю часть реактора, частицы двуокиси титана трутся о стенки реакционной камеры, сталкиваются друг с другом и т. д. Это должно привести к возникновению электрических зарядов на поверхности частиц, что наблюдали Лати и Кларк в своих опытах [21].

Наэлектризованные частицы, сталкиваясь с незаряженными еще кристаллами TiO_2 , могут непосредственно передать им свой заряд или индуцировать электрический заряд на незаряженных частицах, находящихся в непосредственной близости от них, а электрически заряженные частицы уже слипаются в крупные трехмерные конгломераты.

Конденсация «пара» двуокиси титана может идти не только на центрах конденсации, образовавшихся в реакционном объеме, но и непосредственно на стенках реакторов с образованием крупных прозрачных кристаллов TiO_2 (рис. 10). Факторами, способствующими получению крупных кристаллов TiO_2 , являются малые скорости газовых потоков в реакторе и относительно высокие температуры проведения процессов (1000, 1100° С). По данным рентгеноструктурного и минералогического анализов, крупные кристаллы двуокиси титана во всех случаях обладают кристаллической решеткой рутила.

Образование таких кристаллов двуокиси титана наблюдается только в небольшой зоне, расположенной вдоль движения потока паров четырех-

хлористого титана в головной части реактора, причем на различных участках этой зоны вырастают кристаллы различного размера (рис. 11).

Образование крупнокристаллической двуокиси титана также можно объяснить, исходя из положения об образовании в зоне реакции «пара» TiO_2 . Очевидно, что давление «пара» двуокиси титана максимально в зоне протекания реакции. Поэтому крупные кристаллы TiO_2 растут именно

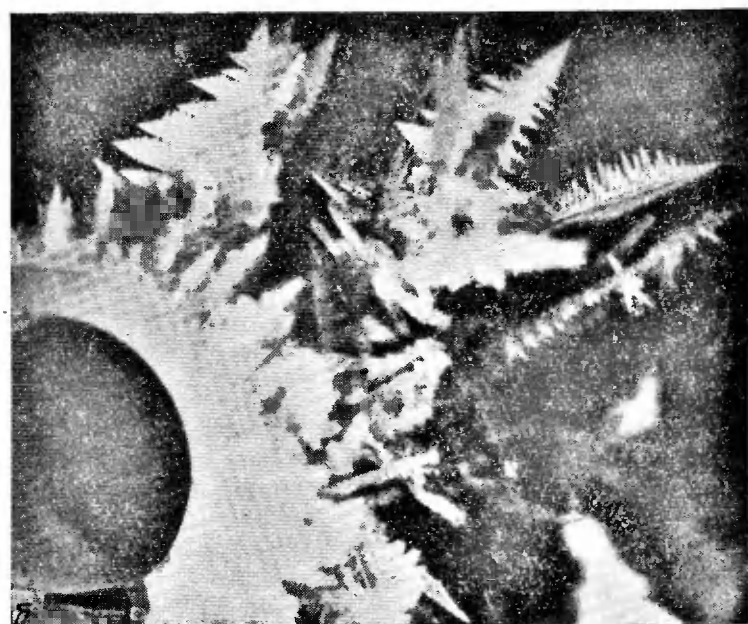
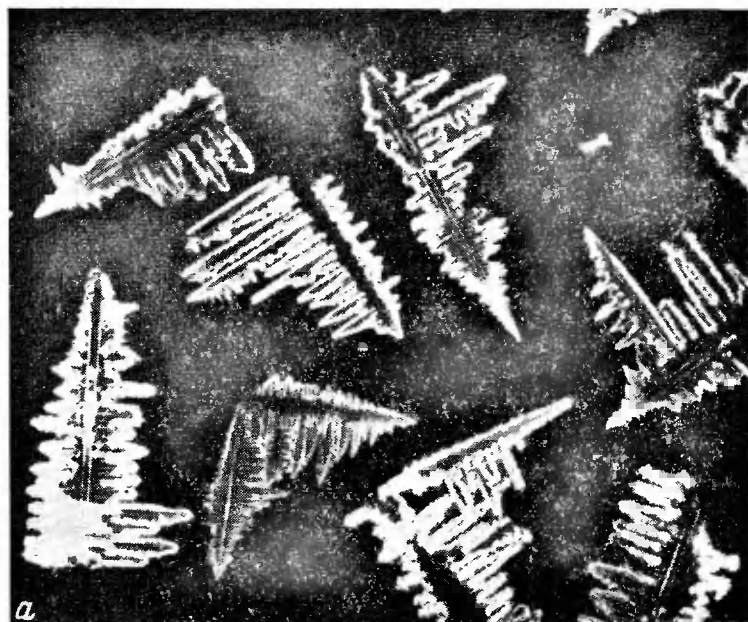


Рис. 10. Крупные кристаллы двуокиси титана (увелич. 10)

а — выросшие внутри реактора; б — выросшие на термопарной трубке внутри реактора

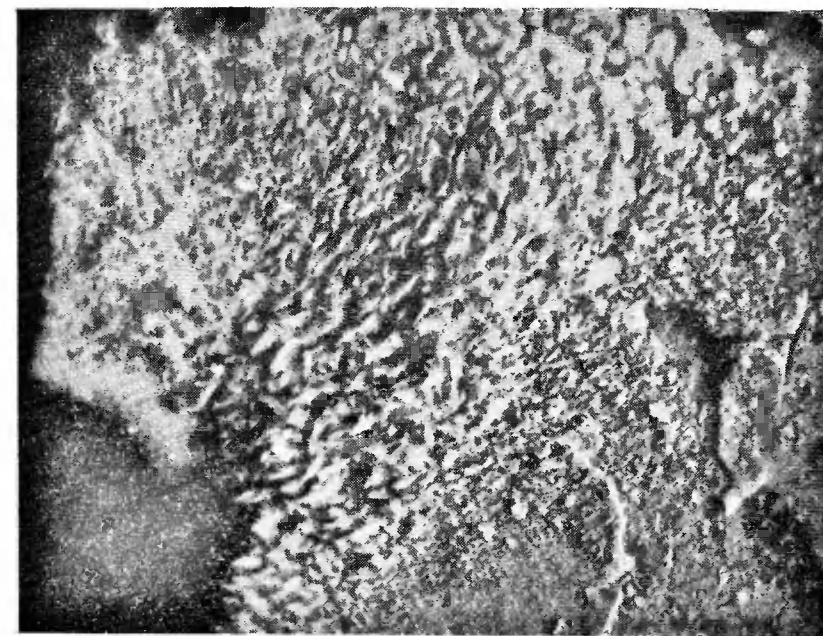


Рис. 11. Распределение продуктов реакции по длине реакционной трубы (зона роста крупных кристаллов TiO_2 недалеко от места подачи паров TiCl_4)

в головной части реактора, где происходит взаимодействие TiCl_4 с кислородом. По мере удаления от зоны взаимодействия размеры кристаллов быстро уменьшаются.

Очевидно также, что конденсации «пара» TiO_2 на поверхности стенок реактора должна предшествовать его диффузия к этой поверхности. Отсюда становится ясным влияние скорости движения газового потока вдоль стенок реактора на образование крупных кристаллов TiO_2 , так как при увеличении линейной скорости газового потока диффузия «пара» TiO_2 к стенкам реактора резко замедляется. Это приводит к уменьшению количества двуокиси титана, конденсирующейся на стенках реактора.

При взаимодействии четыреххлористого титана с кислородом одновременно происходит как конденсация двуокиси титана в реакционном объеме на образовавшихся уже первичных кристаллах TiO_2 , так и конденсация «пара» TiO_2 на стенках реактора с образованием крупных кристаллов двуокиси титана.

Выводы

1. Термодинамическая вероятность реакции взаимодействия TiCl_4 с кислородом достаточно велика, и реакция эта необратимо приводит к образованию двуокиси титана и хлора.
2. Термодинамическая вероятность образования низших окислов титана (Ti_5O_9 и Ti_3O_5) в условиях недостатка кислорода в системе близка к термодинамической вероятности образования двуокиси титана. Поэтому в таких условиях наряду с образованием TiO_2 возможно образование низших окислов титана.
3. Термодинамическая вероятность реакций взаимодействия с кислородом паров хлоридов алюминия и кремния значительно выше, чем вероятность реакции окисления TiCl_4 . Образующиеся при этом твердые частицы окислов алюминия и кремния могут служить центрами кристаллизации для двуокиси титана.

4. Реакция взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом практически начинается при температуре 600°С и резко ускоряется с ее повышением.

5. В процессе этого взаимодействия получается аэрозоль, твердая фаза которого образуется путем конденсации молекулярно-диспергированной TiO_2 из газовой фазы. Первоначально возникающие частицы TiO_2 приближаются к парообразному состоянию.

6. Увеличение внешнего давления сдвигает равновесие реакции $TiCl_4$ с O_2 в сторону уменьшения количества образующейся двуокиси титана и снижает, таким образом, выход конечного продукта.

7. Дисперсность первоначально образовавшихся на верхних горизонтах реактора частиц двуокиси титана падает по мере прохождения ими горячей зоны реактора за счет увеличения их абсолютного размера и слипания отдельных частиц TiO_2 в крупные конгломераты.

8. Увеличение абсолютного размера частиц TiO_2 вызвано конденсацией на образовавшихся первичных кристаллах двуокиси титана из газовой фазы.

9. Агрегация отдельных пигментных частиц в крупные конгломераты, очевидно, вызвана наличием электрических зарядов на их поверхности.

10. Реакция взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом приводит как к образованию пигментной двуокиси титана, так и к образованию отдельных крупных кристаллов рутила.

11. Крупные кристаллы двуокиси титана, очевидно, образуются за счет конденсации «пара» TiO_2 на стенках реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Watts. Chemical Age, Febr., 1962, 317.
2. Б. Н. Мелентьев. Исследования в области получения двуокиси титана из комплексного содержащего титан сырья.— Сб. «Металлургия СССР. 1917—1957», т. 1. Metallurgizdat, 1958.
3. Л. Г. Хазин. Производство двуокиси титана за рубежом.— Химическая промышленность, 1958, № 3.
4. L. Troost, P. Hantfeuille. Compt. rend., 1871, 73, 563.
5. L. W. Rowe, W. R. Opie. Metals, 1955, 7, N 11.
6. Л. Н. Щегров. Исследование взаимодействия четыреххлористого титана с кислородом.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 5. Изд-во АН СССР, 1961.
7. С. Г. Мойнов, Б. Н. Мелентьев, В. А. Резниченко. Окисление четыреххлористого титана кислородом.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 5. Изд-во АН СССР, 1961.
8. H. Rheinhold, W. Wisfeld. Ber., 1934, 67, 375.
9. S. Andersson, B. Collen, A. Magnen. Phase Analysis Studies on the Titanium—Oxygen System.— Acta Chemica Scandinavica, 1957, VII, N 10.
10. Сахаку Юдзо, Фунаки Окадо. Получение двуокиси титана методом окисления четыреххлористого титана. Перевод Гиредмет. № 37 (125) 1962.
11. O. Kubaschewski, E. Evans. Metallurgical Thermochemistry, 1955.
12. K. Kelly. Thermochemistry Titanium. U. S. Bureau of Mines, Report of investigations, 5490, 1959.
13. А. Г. Пасынский. Коллоидная химия. Госхимиздат, 1949.
14. Сб. «Аэрозоли». Материалы конференции Фарадеевского общества. г. Лидс, 1936.
15. Р. А. Сандлер. Исследование восстановления четыреххлористого титана магнием. Автореф. дисс. Л. Горный институт, 1961.
16. Takeuchi Sakae, Kurosawa Toshio, Tezuka Mitsuo. J. Japan. Inst. Metals, 1959, 11, 23.
17. Таркдоган, Лик. Предварительное изучение образования дыма из Fe при высоких температурах.— Проблемы современной металлургии, № 3, 1960.
18. Б. Н. Финкельштейн и др. Физическое металловедение. Metallurgizdat, 1956.
19. И. С. Куликов. Десульфурация чугуна. Metallurgizdat, 1962.
20. С. Т. Ростовцев. Теория металлургических процессов. Metallurgizdat, 1956.
21. J. E. Latty, W. C. Clark. Forces between titanium dioxide pigment particles.— Nature, 1959, 184, N 4679.

22. Sullivan and Cole. Thermal Chemistry of colloidal Titanium Dioxide.— J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 42, N 3.
23. Jida and Ozaki. Grain Growth and Phase transformation of Titanium Oxide During Calcination.— J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, N 3.
24. З. Я. Берестнева, Г. А. Корецкая, В. А. Каргин. Электронномикроскопическое исследование TiO_2 -золей и механизм образования коллоидных частиц.— Коллоид. ж., 1950, XII, № 5.
25. K. Funaki, Y. Sacki. Electron-microscopic observation of titanium dioxide produced by hydrolysis of titanium tetrachloride. Kogyo Kagaku Zasshi, 1956, 59, 1297.
26. Н. А. Фукс. Механика аэрозолей. Изд-во АН СССР, 1955.
27. Н. А. Торопов, В. А. Барзаковский. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. Изд-во АН СССР, 1963.

В. А. Резниченко, В. П. Соломаха

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХЛОРИРОВАНИЯ ОКИСЛОВ ТИТАНА

Ранее нами проведены исследования кинетики хлорирования TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и TiO в присутствии твердого углерода и его окиси, хлорирования карбида титана [1], метатитаната кальция — перовскита [2] и метатитаната магния — гейкелита [3], изучены особенности процесса хлорирования различных типов титановых шлаков и влияние на него низших окислов титана, окисей кальция и магния [4]. Установлен сложный физико-химический характер этого процесса, который, видимо, определяется сорбционными явлениями, подтверждением чего служат невысокие значения энергии активации (1500—2500 кал/моль) процесса хлорирования двуокиси титана и низших окислов титана в присутствии углерода [1].

Было высказано предположение о протекании процесса хлорирования в основном в сорбционном слое, образованном молекулами хлора, четыреххлористого титана, окиси и двуокиси углерода на поверхности двуокиси титана и углерода, находящихся в тесном контакте в брикетах. В этом слое возможно образование поверхностных комплексов (промежуточных соединений), играющих роль хлорирующих агентов [5].

Для получения показателей, подтверждающих сорбционный механизм процесса хлорирования, нами были продолжены исследования.

В данной статье рассматриваются: 1) влияние температуры и изменения объемной скорости хлор-газа на интенсивность хлорирования TiO_2 ; 2) влияние периодического чередования хлора и азота на извлечение $TiCl_4$ в конденсат; 3) влияние состава хлор-газа на скорость процесса хлорирования; 4) влияние полноты использования хлора при хлорировании TiO_2 .

Опыты по хлорированию проводились на лабораторной установке [1] в присутствии твердого углерода (навеска 10 г). Расход хлора измерялся реометром (теоретический расход хлора составлял 4 л). Степень хлорирования оценивалась по выходу $TiCl_4$, а также по балансу титана. Газовая фаза анализировалась прибором ВТИ-2.

Результаты исследований

Из данных о влиянии температуры и объемной скорости подачи хлор-газа на интенсивность хлорирования TiO_2 (табл. 1) следует, что при 500—800°С и расходах хлора 6—18 л/час скорость процесса слабо зависит от температуры.

Данные о влиянии периодического чередования в подаче хлора и азота на степень извлечения $TiCl_4$ в конденсат при расходах хлора 9 и 18 л/час и периодах чередования 5, 10, 15 мин (табл. 2) показывают, что в случае периода чередования, равного 5 мин, выход $TiCl_4$ во время прохождения хлора меньше, чем в период прохождения через систему азота.

Таблица 1

Степень хлорирования двуокиси титана (в %) в зависимости от температуры и скорости подачи хлора

Расход хлора, л/час	Температура, °C	Продолжительность, мин								
		5	10	20	30	35	40	50	55	60
6	500	4,23	12,8	26,4	41,3	48,6	56,0	71,9	79,4	84,6
	600	5,29	12,6	29,6	45,5	53,9	61,4	76,1	81,4	87,8
	700	5,3	13,7	31,8	48,6	56,1	63,6	78,3	84,6	88,8
	800	7,4	15,8	31,7	49,7	57,1	65,7	82,5	87,8	93,1
10	500	4,2	14,6	33,5	55,6	68,1	73,4	83,9	86,0	87,0
	600	6,3	15,8	39,1	61,3	70,8	80,4	92,1	96,4	97,3
	700	8,4	17,9	40,0	62,2	73,7	84,3	94,7	97,0*	—
	800	9,5	18,9	41,0	68,3	78,9	87,3	96,8	98,9*	—
14	500	7,8	20,9	43,5	67,0	76,0	84,9	91,2*	—	—
	600	11,5	25,1	52,4	76,6	86,0	92,3	96,5*	—	—
	700	10,5	25,3	59,0	82,0	91,6	94,8*	—	—	—
	800	14,7	31,6	61,0	89,4	94,7	98,9*	—	—	—
18	500	11,5	27,2	53,6	78,6	83,9	88,1	92,3*	—	—
	600	13,6	27,3	58,9	84,2	90,5	94,7*	—	—	—
	700	14,7	31,6	69,5	92,7	96,0*	—	—	—	—
	800	18,9	37,8	70,5	92,6	96,8*	—	—	—	—

* Процесс закончен.

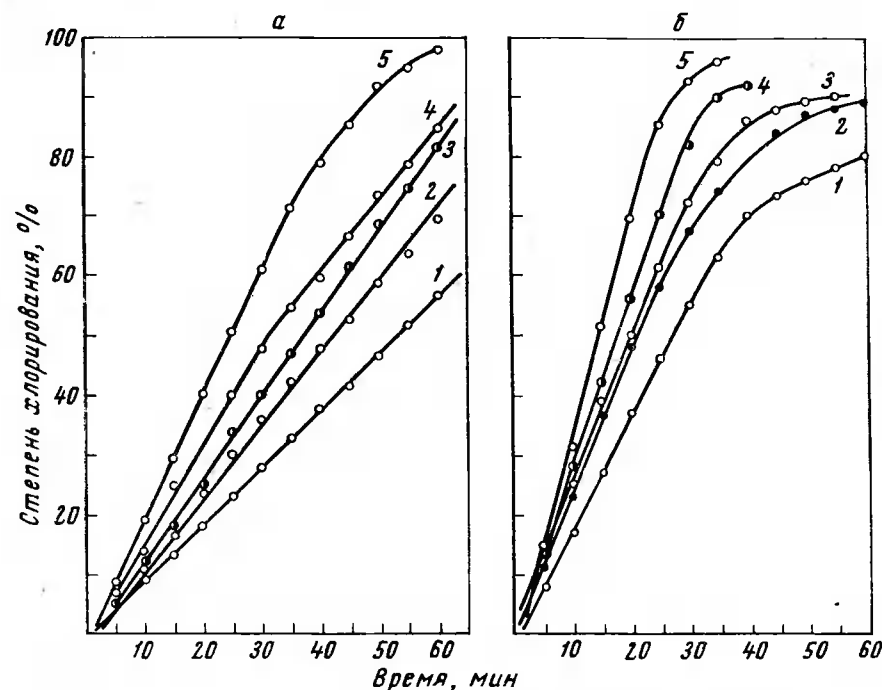
Таблица 2

Выход $TiCl_4$ при хлорировании TiO_2 в зависимости от расхода хлора и чередования подачи хлора и азота

Общая продолжительность процесса, мин	Выход $TiCl_4$ *, %					
	при подаче 9 л/час			при подаче 18 л/час		
	5 мин Cl_2 5 мин N_2	10 мин Cl_2 10 мин N_2	15 мин Cl_2 15 мин N_2	5 мин Cl_2 5 мин N_2	10 мин Cl_2 10 мин N_2	15 мин Cl_2 15 мин N_2
5	8 (8)	7	8	14 (14)	14	14
10	15 (7)	17 (17)	17	24 (10)	30 (30)	31
15	23 (8)	25	28 (28)	32 (8)	37	50 (50)
20	30 (7)	33 (16)	36	44 (12)	45 (15)	64
25	38 (8)	39	41	50 (6)	46	70
30	42 (4)	41 (8)	43 (15)	61 (11)	53 (8)	71 (21)
35	48 (6)	48	43	67 (6)	64	71
40	52 (4)	55 (14)	46	75 (8)	75 (22)	78
45	58 (6)	60	50 (7)	79 (4)	76	93 (22)
50	63 (5)	63 (8)	57	85 (6)	77 (2)	94
55	68 (5)	70	64	88 (3)	83	—
60	72 (4)	78 (15)	70 (20)	90 (2)	88 (11)	—

* В скобках указан выход $TiCl_4$ через каждый данный интервал подачи, т. е. через 5, 10 или 15 мин.

Аналогичная зависимость имеет место и при периодической замене хлора азотом с интервалом их чередования 10 мин, причем в этом случае величина выхода $TiCl_4$ больше таковой при пятиминутном интервале. При увеличении интервала чередования до 15 мин величина выхода $TiCl_4$ проходит через минимум, достигая нулевого значения в момент начала подачи хлора.

Рис. 1. Зависимость степени хлорирования TiO_2 при 700° от состава хлор-газа.

Состав газовой смеси, %: 1 — $50Cl_2 + 50N_2$; 2 — $65Cl_2 + 35N_2$; 3 — $75Cl_2 + 25N_2$; 4 — $85Cl_2 + 15N_2$; 5 — $100Cl_2$. Расход газовой смеси, л/час: а — 9; б — 18

Наблюдается полное подобие в протекании процессов хлорирования при расходах хлора 9 и 18 л/час. Однако в случае первого расхода при периоде чередования 5 мин, очевидно, имеет место неполное насыщение реакционной поверхности твердых продуктов (в основном углерода) газообразным хлором и продуктами хлорирования. Увеличение расхода хлора до 18 л/час (при том же периоде чередования) способствует более полному протеканию процесса, поэтому эффективнее становится влияние инертного газа на выход $TiCl_4$. В связи с исследованием влияния инертного газа на скорость процесса хлорирования в присутствии твердого углерода, представляет несомненный интерес изучение зависимости скорости хлорирования двуокиси титана от состава газовой фазы. Результаты его представлены на рис. 1.

Опытные данные (табл. 3) показывают, что при пропускании в процессе хлорирования TiO_2 через систему чистого хлора степень его использования, будучи величиной пропорциональной скорости подачи, к концу процесса снижается.

В случае хлорирования хлор-азотной смесью (при расходе 9 л/час) к концу опыта происходит увеличение степени использования хлора, особенно, если в газовой смеси увеличивается содержание азота. В начальный период опыта (5—10 мин) степень использования хлора падает не только при скорости подачи газовой смеси, равной 18 л/час, но и особенно при 9 л/час.

Таблица 3

Степень использования хлора (в %) при хлорировании TiO_2
(температура 700°C)

Расход газовой смеси, л/час	Содержание хлора в газовой смеси, %	Продолжительность, мин											
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
9	50	43,0	48,9	48,1	48,5	50,3	50,7	51,2	51,8	50,2	51,0	51,5	51,3
	65	33,1	45,4	46,7	49,6	49,3	50,0	50,0	50,0	49,2	49,3	48,5	48,4
	75	35,9	43,6	43,1	45,0	49,2	48,5	48,7	48,9	50,0	50,2	49,2	49,7
	85	44,2	49,5	53,0	—	51,2	51,4	50,3	48,2	47,5	47,5	45,9	45,6
	100	43,5	48,5	50,6	51,6	52,3	52,5	52,4	50,7	49,0	47,2	43,4	41,9
18	50	43,5	45,7	48,9	50,0	49,7	49,9	48,7	47,8	44,1	41,3	38,7	36,2
	65	—	48,0	51,9	50,4	48,5	46,4	44,2	41,0	38,9	36,3	33,4	31,1
	75	39,4	45,0	46,7	45,0	43,8	43,4	40,9	38,9	35,4	32,3	29,7*	—
	85	44,7	44,7	44,7	44,7	44,9	43,5	41,2	36,8	32,7*	—	—	—
	100	37,9	40,8	40,8	44,7	43,8	39,9	35,3*	—	—	—	—	—

* Процесс закончен.

Такое замедленное усвоение хлора, видимо, вызвано поглощением четыреххлористого титана (возникающего в процессе взаимодействия) реакционной поверхностью. После ее насыщения через 15, 20 мин и далее от начала опыта использование хлора стабилизируется вплоть до момента перехода реакции в диффузионную область.

Скорость процесса хлорирования TiO_2 , выраженная графически, имеет вид прямых линий, переходящих в параболы. В работе [1] отмечалось, что это связано с различными механизмами процесса, нашедшими отражение в виде линейного и параболического участков кинетической кривой. Для этих участков кривых хлорирования были определены величины кажущейся энергии активации при различной объемной скорости хлор-газа:

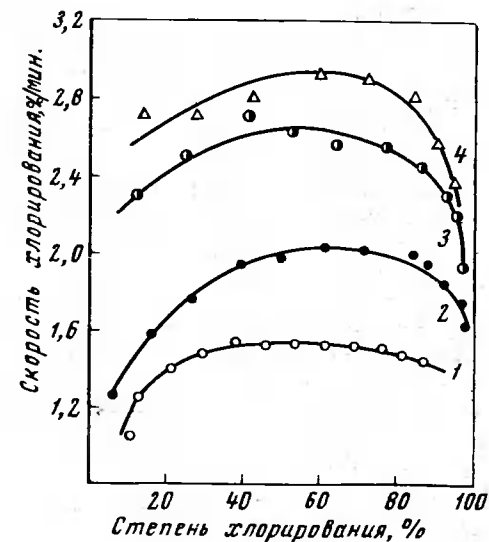
Объемная скорость, л/час	6	10	14	18
$E_{\text{акт}}$, кал/моль				
прямолинейный участок	900	1160	1830	2100
параболический участок	630	800	850	940

Низкие значения величин кажущейся энергии активации свидетельствуют об определяющей роли сорбционных явлений в процессе хлорирования окислов титана и титановых шлаков.

Незначительное увеличение энергии активации с ростом скорости газового потока можно объяснить изменением механизма сорбционных процессов: при низких скоростях удаление TiCl_4 (десорбция), видимо, происходит только с тех участков реакционной поверхности, где они менее прочно связаны с кристаллическими решетками продуктов и реагентов, участвующих в процессе хлорирования. С ростом газового потока десорбция TiCl_4 , видимо, происходит со всей реакционной поверхности, что требует преодоления большего энергетического барьера. Для протекания процесса необходимы более высокие значения энергии активации.

Снижение энергии активации на параболическом участке кривой при больших объемных скоростях хлора (14—18 л/час) более чем в два раза указывает на диффузионный характер сорбционных процессов в конце опыта по хлорированию TiO_2 . Определяющей стадией процесса на прямо-

Рис. 2. Зависимость скорости хлорирования TiO_2 от степени хлорирования при 700°C
Расход хлор-газа, л/час: 1 — 6; 2 — 10; 3 — 14; 4 — 18



линейном участке кривой хлорирования является, очевидно, десорбция TiCl_4 ; на параболическом участке она осложняется образованием диффузионного сопротивления вследствие накопления твердого углерода к концу опыта.

Это также подтверждается экстремальным характером изменения скорости процесса при различной степени хлорирования TiO_2 в присутствии твердого углерода (рис. 2). Аналогичный характер имеют скоростные кривые при адсорбционно-автокаталитическом протекании гетерогенных процессов восстановления окислов газообразным восстановителем, восстановлении TiCl_4 магнием [6, 7].

В случае хлорирования TiO_2 в присутствии твердого углерода ускорение процесса обусловлено, видимо, развитием реакционной поверхности (максимумы на кривых рис. 2). Снижение скорости процесса при дальнейшем росте степени хлорирования TiO_2 , очевидно, вызвано переходом его в диффузионную область, так как к концу процесса хлорирования появляется диффузионное сопротивление, вызванное накоплением остатка твердых продуктов.

Характер изменения скорости процесса хлорирования при периодической замене хлора азотом служит дополнительным подтверждением значительного развития сорбционных явлений в механизме хлорирования TiO_2 в присутствии твердого углерода. Хлор-газ не только играет роль химического реагента, но при больших скоростях проявляет свое физическое качество десорбента молекул TiCl_4 с поверхности углерода, тем самым ускоряя процесс хлорирования в целом. Эту роль, как показывает настоящее исследование, может играть также инертный газ, увеличивающий выход TiCl_4 при чередовании подачи хлора и азота (периоды 5 и 10 мин).

Значительное разбавление хлора инертным газом снижает интенсивность хлорирования TiO_2 . Последняя может быть увеличена путем повышения объемной скорости подачи хлор-газовой смеси. Однако при этом относительное увеличение количества газообразных продуктов хлорирования приводит к уменьшению парциального давления TiCl_4 и вследствие этого к снижению полноты его конденсации, а также сопровождается большей потерей TiCl_4 , чем в случае хлорирования чистым хлором.

Выводы

1. Механизм хлорирования TiO_2 в присутствии твердого углерода имеет сорбционный характер, причем определяющей стадией этого процесса, видимо, является десорбция молекул TiCl_4 , происходящая аналогично испарению жидкостей с открытой поверхности. Однако по мере накопления твердых продуктов хлорирования (особенно остаточного углерода) возрастает диффузионное сопротивление, и процесс переходит в диффузионную область. Графически он выражается линией, представляющей собой сопряжение прямой с параболой.

Сравнительная стоимость титаносодержащего сырья

Сырье	Содержание TiO_2 , %	Цена, долл/т
Ильменит индийский . . .	59,5	26
Ильменитовый концентрат	40—60	25
Шлак канадский	70—75	45
Рутыл	95	105

в районе озера Аллард (провинция Квебек, Канада) месторождения титаномagnetитовых руд с содержанием 25—35 % TiO_2 и 40 % $\text{Fe}_{\text{общ}}$, на базе которого был пущен завод в Сореле [6, 7]. За последние 11 лет производство шлаков в Сореле возросло в 23 раза. Канада долгое время оставалась единственным их поставщиком. К 1950 г. относится начало применения шлаков для производства пигментной двуокиси титана в Японии. До 1957 г. Япония работала на канадских шлаках; в 1957 г. появились сведения, что Япония разработала свой метод получения шлаков, содержащих лишь 5 % примесей [8, 9].

Заводы, работающие на шлаках, в большом ассортименте выпускают высококачественную двуокись титана. Следует отметить, что в работах, посвященных производству двуокиси титана из шлаков за границей, большое внимание уделяется подготовке шлака — постоянству состава и тонине помола [10, 11].

В СССР для производства шлаков используются ильменитовые концентраты с содержанием 43—57 % TiO_2 .

Вопросу использования титаносодержащих шлаков в качестве сырья для производства пигментной двуокиси титана посвящено незначительное число работ. Предметом исследований до 1955 г. служили низкотитановые шлаки. В 1955—1958 гг. под руководством М. Л. Бородинной проводились работы по получению пигментной двуокиси титана из высокотитановых шлаков [12]. Были проведены поисковые опыты на 8 образцах шлаков, полученных в лабораторных условиях переработкой различных концентратов, а также — ползаводские испытания со шлаками, полученными в промышленных условиях из кусинского ильменитового концентрата.

В результате была установлена возможность разложения вышеуказанного шлака серной кислотой при соотношении шлака и кислоты 1:1,9. Выход по разложению в производственных условиях составлял 78—87 %. В работе указывается на необходимость продолжения отработки отдельных стадий процесса, разработки технических условий на шлаки, выяснения причин низких выходов на стадии разложения и т. д. Отмечается также непостоянство состава проб шлаков и различная вскрываемость их серной кислотой без выяснения причин этого явления.

В дальнейшем работы по получению пигментной двуокиси титана в СССР из высокотитановых шлаков не проводились.

Целью настоящей работы являлось определение возможности переработки шлаков, полученных из лейкоксенизированного хромосодержащего концентрата, на пигментную двуокись титана.

В нашем распоряжении имелись семь проб шлаков, полученных без добавок флюсов; пробы шлаков в значительной степени отличались по химическому составу и по способу охлаждения (табл. 2).

В основу получения пигментной двуокиси титана из данных проб шлака была принята методика, соответствующая производству двуокиси титана по твердофазному методу [13] с небольшими отклонениями, необходимость в которых возникла в процессе работы.

2. В начальный период процесса хлорирования (первые 5—10 мин) наблюдаются отклонения от линейной зависимости, вызванные замедленным удалением TiCl_4 из реакционной зоны вследствие слабого развития реакционной поверхности.

3. Зависимость скорости процесса от степени хлорирования выражается экстремальной кривой, характерной для автокаталитических реакций. Такой вид зависимости в начальный период опыта объясняется поглощением TiCl_4 и слабым развитием реакционной поверхности (наблюдается проскок хлора), а в конечный период — переходом сорбционных процессов в диффузионную область.

Максимум на кривой отвечает значительному развитию реакционной поверхности (проскоков хлора в этот период процесса нет).

4. Хлорирование хлор-газом (аналогично анодному хлор-газу) характеризуется большей степенью использования хлора, снижением интенсивности процесса, образованием значительного количества газообразных продуктов, разбавляющих парогазовую смесь по содержанию в ней TiCl_4 ; это затрудняет конденсацию TiCl_4 и тем самым увеличивает его потери. Хлорирование хлор-газом требует применения конденсационных систем новой конструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4, стр. 39. Изд-во АН СССР, 1960.
2. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 8, стр. 89. Изд-во АН СССР, 1962.
3. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха. Хлорирование метатитаната магния. — Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9, стр. 136. Изд-во АН СССР, 1963.
4. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 5, стр. 102. Изд-во АН СССР, 1961.
5. В. А. Резниченко, В. П. Соломаха. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 5, стр. 115. Изд-во АН СССР, 1961.
6. Е. И. Татиевская, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфанов. Кинетика восстановления окислов меди окисью углерода и водородом. — Изв. АН СССР, ОТН, 1949, 8.
7. С. В. Огурцов, В. А. Резниченко. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4, стр. 132. Изд-во АН СССР, 1960.

*А. И. Воробейчик, В. А. Резниченко,
В. И. Соловьев, Л. Н. Трофимова*

К ВОПРОСУ ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТНОЙ ДВУОКИСИ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

Использование шлаков в качестве сырья для производства пигментной двуокиси титана находит все более широкое распространение. Удельный вес шлаков в общем объеме производства титаносодержащего сырья за рубежом в настоящее время составляет 20—25 %. В США, Японии, Канаде, Бельгии расширение сырьевой базы намечается за счет титанистых шлаков [1—4]. Мощности по производству двуокиси титана из шлаков должны достичь 250—260 тыс. т в год [5]. Необходимо отметить, что стоимость шлаков выше стоимости концентратов на 25—30 % (табл. 1).

Очевидно, преимущества в процессе переработки шлаков перекрывают высокую их себестоимость. Кроме того, шлаки применяются в производстве четыреххлористого титана вместо рутила. Это открывает дополнительную перспективу для производства титановых шлаков.

Начало применения шлаков в производстве пигментной двуокиси титана за рубежом относится к 1951—1952 гг. и связано с открытием в 1945 г.

Химический состав проб шлаков * (в %)

Номер пробы	Шлак	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂ общ	Fe _{мет}	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
2	Охлажденный на воздухе и частично окисленный	1,24	13,5	78,6	0,57	15,5	0,24	1,44	2,34	1,99	0,7	0,3	0,009
3	То же	3,40	12,7	83,3	0,51	11,1	0,83	1,47	2,84	2,19	0,96	0,36	0,02
4	Охлажденный водой	10,7	9,75	86,4	0,28	7,76	0,18	0,94	2,07	1,32	1,03	0,46	0,008
5	То же	1,87	24,7	86,9	0,19	0,60	0,59	0,71	2,17	1,38	0,65	0,37	0,007
6	» »	—	59,9	93,4	0,51	0,36	0,29	0,74	2,69	0,54	0,84	0,28	0,005
7	Охлажденный в печи, частично окисленный	7,69	25,1	89,7	0,76	3,39	0,38	0,84	2,61	0,82	0,6	0,35	0,007

* Анализ проб шлаков выполнен Л. Г. Синельниковой.

Методика эксперимента¹

Пробы шлака после размолла на бегунах и в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 16 000 *отв/см*² не более 1% подвергались разложению 93%-ной серной кислотой. Такая тонина помола была принята нами в связи с указаниями в литературе о необходимости очень тонкого помола шлака при переработке его на пигментную двуокись титана; кроме того, нами были проведены поисковые опыты, которые показали плохую вскрываемость всех проб шлаков при более крупном помоле.

Шлак и серную кислоту смешивали в определенном соотношении (1:1,5; 1:1,7; 1:2) в фарфоровой чаше. После тщательного перемешивания массу подогревали. Разложение проводили при непрерывном и тщательном перемешивании. Температура главной реакции равнялась 210—220°С.

В отличие от разложения обычного ильменитового концентрата резкую подъема температуры не наблюдалось. Требуется непрерывный подогрев, так как самопроизвольный подъем температуры за счет теплоты реакции незначительный и очень медленный. При непрерывном подогреве реакция заканчивалась быстро, плавы получались сухие, рассыпчатые. После разложения плавы выдерживались при 190—200°С, охлаждались и выпечивались в течение 4 час при 75°С водой при соотношении воды к весу плава 1,3:1 и 1,5:1. Все суспензии, несмотря на высокое содержание TiO₂ в растворе (190—200 г/л), очень хорошо фильтровались. Незначительное содержание железа в растворах позволило отказаться от стадии кристаллизации, а высокое содержание титана — от выпарки растворов. Во всех случаях отмечали повышенное содержание Ti³⁺ в растворах. Для снижения содержания Ti₂O₃ до 3 г/л растворы окисляли прибавлением азотной кислоты (2—3 мл на 300 мл раствора) или 30%-ной перекиси водорода (несколько капель на 300 мл раствора). Согласно данным анализов, растворы не нуждались в дальнейшей обработке и полностью соответствовали требованиям, предъявляемым к обычным предгидролизным растворам по содержанию Ti⁴⁺, Ti³⁺, Fe⁺, кислотному фактору и стабильности.

Гидролиз, обработку метатитановой кислоты, прокаливание продукта проводили по общепринятой методике [13].

¹ В экспериментальной работе принимали участие Л. А. Ларина и Р. Г. Рыжова.

Из сопоставления характеристик и состава проб шлака (табл. 2) с данными по вскрываемости¹ последних серной кислотой (табл. 3) следует, что важным фактором является химический и минералогический состав шлаков.

Таблица 3

Результаты процесса вскрытия и выщелачивания проб шлаков

Номер пробы	Соотношение шлака и кислоты											
	1 : 2				1 : 1,7				1 : 1,5			
	процент разложе- ния	кислот- ный фак- тор	TiO ₂ , г/л	Ti ₂ O ₃ , г/л	процент разложе- ния	кислот- ный фак- тор	TiO ₂ , г/л	Ti ₂ O ₃ , г/л	процент разложе- ния	кислот- ный фак- тор	TiO ₂ , г/л	Ti ₂ O ₃ , г/л
2	До 50	—	—	—	До 50	—	—	—	До 50	—	—	—
3	До 50	—	—	—	До 50	—	—	—	До 50	—	—	—
4	90,5	2,17	210	11	89,5— 93,0	1,9— 2,0	210	7,2	89,5	1,7	220	6,6
5	88,4	2,1	219	3,0	77,1	1,5	212	3,0	80,2	1,7	220	9,0
6	78,9	2,4	120	23,7	72,0	2,6	118	31,0	80,5	1,7	216	40,0
7	78,9	2,1	216	8,0	78,5	1,83	215	4,0	74,3	1,69	210	16

Пробы 4—6 отличаются друг от друга соотношением окислов титана и особенно содержанием Ti³⁺. Снижение содержания Ti³⁺ от 59% (проба 6) до 10% (проба 4) и увеличение содержания Ti²⁺ от 0 (проба 6) до 10% (проба 4) приводит к повышению степени вскрываемости с 78 до 93%.

Это обстоятельство можно объяснить, рассматривая подробнее состав проб.

Титан в форме Ti²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺ входит в состав аносовита — основной минеральной составляющей шлаков. В составе аносовита соотношение ионов титана различной валентности сильно колеблется в зависимости от условий и режима плавки, причем каждый из ионов титана может замещаться соответствующими ионами железа, марганца, магния, алюминия [14—19]. Изменение содержания Ti²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺ в рассматриваемых пробах шлаков свидетельствует о различном составе твердых растворов аносовита. В зависимости от состава твердых растворов изменяются и свойства минералов группы аносовита; например, температура плавления колеблется в пределах 1400—1750°С.

Можно предположить поэтому, что минералы группы аносовита в зависимости от состава твердых растворов обладают и различной реакционной способностью в отношении серной кислоты.

В. А. Резниченко и Н. В. Хромова изучалась растворимость некоторых низших окислов титана (TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅) в серной кислоте [20]. Из сравнения констант скорости растворения следует, что наибольшей растворимостью обладает TiO, наименьшей — Ti₂O₃. Следовательно, можно ожидать, что твердые растворы группы аносовита, содержащие в своем составе больше TiO, обладают лучшей вскрываемостью в серной кислоте, чем твердые растворы с большим содержанием Ti₂O₃; и чем меньше в них замещающих титан других компонентов, тем вероятнее такая закономерность.

Высказанные соображения относятся только к шлакам данного состава, содержание TiO₂общ в которых больше 86%. Наличие небольшого коли-

¹ Под вскрываемостью шлаков серной кислотой следует понимать степень перехода титана в растворимую форму.

чества других компонентов (табл. 2), а следовательно, и других минеральных фаз и замещений в аносовите, позволяет однозначно рассматривать зависимость вскрываемости шлаков серной кислотой, т. е. она определяется только соотношением окислов титана.

Не менее важным фактором, определяющим степень вскрытия проб серной кислотой, является метод охлаждения шлаков. Шлаки, охлажденные на воздухе (пробы 2—3), в сравнении со шлаками, охлажденными водой (пробы 4, 5, 6), вскрываются не более чем на 50%. Охлаждение в печи способствует повышению степени вскрытия шлаков до 78%. Плохую вскрываемость проб 2—3 можно объяснить процессами поверхностной рутилизации, происходящими при охлаждении шлаков на воздухе [15, 16].

Таким образом, вскрываемость данных проб шлаков зависит от состава и свойств твердых растворов, составляющих шлак (в первую очередь от соотношения окислов титана), а также от метода охлаждения проб.

Общим для всех вскрываемых серной кислотой проб является возможность получения при выщелачивании концентрированных растворов, хорошая фильтруемость суспензий после выщелачивания и хорошие цветовые характеристики двуокиси титана, несмотря на высокое содержание хрома в предгидролизных растворах.

Как видно из характеристик составов предгидролизных растворов (табл. 4), содержание хрома во всех пробах (1,3—0,9 г/л Cr_2O_3) почти в три-четыре раза превышает содержание хрома в предгидролизных растворах из Кусинского ильменитового концентрата (0,2—0,3 г/л Cr_2O_3). Однако, вопреки ожиданию, значительного влияния хрома на цветовые характеристики пигмента не наблюдалось (табл. 5). Вероятно, это обстоятельство можно объяснить уменьшенным количеством солей (особенно

железа) в растворе титанилсульфата по сравнению с растворами, полученными из ильменитовых концентратов. Гидролизная кислота из шлаковых растворов в силу слабой солевой насыщенности хорошо служит целям промывки пасты, а паста, полученная из более чистых шлаковых растворов, может обладать иными адсорбционными свойствами.

Как видно из данных, приведенных в табл. 5, из всех образцов получена пигментная двуокись титана удовлетворительного качества, с хорошими цветовыми характеристиками и интенсивностью.

Учитывая степень вскрытия шлаков серной кислотой, минимальный расход кислоты, возможность получения растворов с кислотным фактором 1,9—2 и высокое качество двуокиси титана, наиболее пригодной для производства пигмента следует считать пробу 4.

Нам представляется целесообразным производить оценку титановых шлаков для получения пигментной двуокиси титана не только по содержанию $\text{TiO}_{2\text{общ}}$, но и по вскрываемости их серной кислотой; такая оценка возможна также по содержанию низших окислов титана, однако предварительно следует установить влияние последних в составе твердых растворов на степень вскрытия (решение этого вопроса представляет значительный интерес и должно служить предметом дальнейших исследований).

Выводы

- 1. Установлена возможность получения пигментной двуокиси титана из шлаков, полученных от плавки лейкоксенизированных хромсодержащих концентратов.
- 2. Вскрываемость шлаков серной кислотой определяется составом и свойствами твердых растворов, образующихся в процессе формирования шлаков.
- 3. Для шлаков с содержанием $\text{TiO}_{2\text{общ}}$ более 86% и с небольшим содержанием примесей вскрываемость серной кислотой определяется соотношением окислов титана.
- 4. Независимо от состава, шлаки, охлажденные на воздухе, непригодны для переработки на пигмент по сернокислотной схеме из-за низкой степени вскрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ameriken Peiñt Journal, 1963, 47, 54, N 8/7, 54.
2. Chemische Industrie, 1962, 14, N 11, 712.
3. Farbe und Lack, 1963, 69, N 11, 844.
4. Chemie des Peiñtures, 1961, 24, N 1, 19.
5. Chemische Industrie, 1963, 15, N 4, 167.
6. Cañadian Peiñt Varñish, 1963, 37, N 4, 32.
7. Cañadian Chemische Processing, 1962, 46, N 5, 29.
8. Titañium abstrs. Bulletin march, 1957, 2, 9.
9. Titañium abstrs. Bulletin, august, 1957, 3, 2.
10. Канадский Патент 516896, 27/9, 1955.
11. Praktische Chemie, 1963, (14), N 2, 70.
12. М. Л. Бородин, Т. А. Великославинская, Б. А. Давыдовская. Преимущества применения высокопроцентных титанистых шлаков вместо ильменита для производства двуокиси титана по сернокислотному методу.—Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
13. Е. Ф. Белецкий, И. В. Рискин. Химия и технология пигментов. Госхимиздат, 1959.
14. А. В. Руднева, Т. Я. Малышева. О составе и условиях образования новых видов твердых растворов в высокотитанистых шлаках.—Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960.
15. А. В. Руднева, М. С. Модель, Т. Я. Малышева. Твердые растворы в высокотитанистых шлаках.—Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
16. И. П. Бардин, В. А. Резниченко. Исследование процессов восстановления и плакообразования при плавке ильменитовых концентратов.—Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959.

Таблица 4

Состав предгидролизных растворов из шлаков (в г/л)

Номер пробы	Cr_2O_3	FeO	Al_2O_3	TiO_2	MnO	V_2O_5	CaO	MgO
4	1,33	5,24	11,2	201	1,59	0,33	0,19	0,92
5	0,96	16,9	14,4	208	1,79	0,28	0,72	1,91
6	1,14	9,9	28,2	191	2,98	0,57	0,07	3,42
7	1,04	10,20	11,7	226	1,44	0,29	0,49	1,51

Таблица 5

Характеристика образцов двуокиси титана, полученных из шлаков *

Номер пробы	Дисперсность, %	Отражательная способность, %	Маслоемкость, %	Укрывистость, г/м²	Интенсивность, %	Форма
4	95,2	95,6	40,6	40,3	106	Анатаз
	93,4	91,4	26,2	32,1	138	Рутил
6	94,5	96,7	41,1	35,6	118	Анатаз
	94,1	96,1	41,7	37,7	100	Анатаз
7	95,2	95,1	40,2	—	118	Анатаз
	95,3	94,5	37,0	40,9	103	Анатаз
	93,6	90,5	20,1	22,9	158	Рутил

* Анализ двуокиси титана выполнен под руководством А. Г. Большаковой.

17. И. П. Бардин, В. А. Резниченко. Исследования по металлургии титана.— Сб. «Металлургия СССР, 1917—1957 гг.», т. 2. Изд-во АН СССР, 1958.
18. И. А. Карязин, В. А. Резниченко. Изучение влияния низших окислов титана на вязкость и плавкость титанистых шлаков.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960.
19. В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов, Т. П. Уколова. Окислы титана.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963.
20. В. А. Резниченко, Н. В. Хромова. Изучение растворимости низших окислов титана в серной кислоте.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960.

*Е. Б. Дмитриевский, Т. М. Бурмистрова,
В. А. Резниченко*

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТИТАНОВОГО ПРОДУКТА ИЗ ЛЕЙКОКСЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

Ранее выполненное авторами исследование¹ показало принципиальную возможность и эффективность получения высокотитанового (выше 80% TiO_2) продукта путем сплавления лейкоксеносодержащего концентрата (около 42% TiO_2) с содой и последующей гидрометаллургической обработки плава. Однако небольшое число проведенных опытов не позволило установить оптимальных параметров процесса (количество соды, температура и длительность сплавления концентрата, материал тигля, режимы водного выщелачивания и кислотной обработки плавов).

Данная работа имела своей целью восполнить этот пробел.

Сплавление концентрата с содой в тиглях из нержавеющей стали

Исходными материалами при проведении первой серии опытов служили лейкоксеносодержащий концентрат (46,7% TiO_2 ; 44,54% SiO_2 ; 6,62% Al_2O_3 ; 2,24% FeO) и сода марки «химически чистая». Процесс сплавления осуществлялся в силитовой печи, постоянно температуры в которой поддерживалось посредством автотрансформатора и платина — платинородиевой термопары. Смесь материалов перед сплавлением тщательно усреднялась. Вес загружаемого в тигель концентрата во всех опытах был постоянным (100 г).

Первым исследованию подлежал наиболее важный фактор, существенно определяющий экономичность процесса, — количество соды при сплавлении концентрата. Из практики аналитической химии известно, что при определении содержания SiO_2 в различных материалах производится сплавление навесок этих материалов с шестикратным (против стехиометрического) количеством соды. Такой большой избыток соды необходим для полного связывания SiO_2 в воднорастворимый силикат натрия. Необходимо было исследовать возможность сплавления лейкоксеносодержащего концентрата со сравнительно небольшими, технологически приемлемыми, избытками соды и установить при этом величину минимально допустимого избытка соды.

Однако, отказываясь в принципе от использования больших избытков соды при сплавлении, следовало для более полного исследования механизма этого процесса изучить влияние на него различных избытков соды — от максимального до минимального по отношению к теоретически необходимому (6; 4; 3; 2; 1,5-кратное).

Исследовалось также влияние на полноту сплавления концентрата способа его загрузки в тигель — совместно с содой и на расплав соды.

¹ См. сб. «Титан и его сплавы», вып. 8. Изд-во АН СССР, 1962.

а) Сплавление при совместной загрузке в тигель концентрата и соды. Часть приготовленной смеси концентрата и соды загружалась в холодный тигель и нагревалась вместе с печью; по мере подплавления и оседания слоя шихты производилась загрузка остального ее количества.

Согласно расчету, теоретически необходимое количество соды для сплавления 100 г концентрата приведенного выше химического состава составляло 150,34 г. В первой серии опытов, имевшей целью также выяснение влияния на полноту сплавления концентрата крупности его зерен, величина последних составляла — 0,3 мм. Температура процесса поддерживалась равной 1000°С при длительности 2 час. За начало выдержки расплава условно принимался момент прекращения бурного кипения и интенсивного выделения из него газов.

После окончания сплавления концентрата расплав выливался в холодный графитовый тигель. Полученный продукт (плав) измельчался до размера частиц — 0,074 мм; одна половина его поступала на выщелачивание в 2%-ном растворе соды, другая — в 5%-ном; отношение $T:Ж$ при этом составляло 1:4. Процесс выщелачивания плава велся в течение 2 час в колбе, имевшей боковой отстойник, через который заливалось необходимое количество раствора, нагретого не ниже 80°С. Пульпа перемешивалась мешалкой, приводимой в движение электромотором.

Содержание SiO_2 в плаве после выщелачивания характеризовалось следующими данными:

Избыток соды при сплавлении, %	600	300	150	Без избытка
Содержание SiO_2 после выщелачивания, %				
в растворе 2% Na_2CO_3 . . .	7	15,1	17,1	16,4
в растворе 5% Na_2CO_3 . . .	7,2	13,86	17,3	19,5

По окончании выщелачивания пульпа из колбы сливалась в приемную воронку вакуум-фильтра. Отфильтрованный и отмытый горячей водой осадок сушился при 100°С. Кислотная обработка его производилась (для сравнения получаемых результатов) по четырем режимам: 5% HCl , в 10% HCl ($T:Ж = 1:4$), в 15% HCl ($T:Ж = 1:4$) и в 15% HCl ($T:Ж = 1:8$). Длительность обработки плава 5 и 10%-ной HCl составляла по 2 час, в 15% HCl — 1,5 час; затем концентрация кислоты снижалась до 2% (добавлением дистиллированной воды), и обработка плава продолжалась еще 30 мин для проведения гидролиза TiO_2 , растворившейся в HCl . При $T:Ж = 1:8$ обработка плава длилась 1 час и после снижения концентрации HCl до 5% еще 1 час.

Результаты первой серии опытов позволяют сделать следующие выводы:

1. Повышение основности среды (с 2 до 5% Na_2CO_3) практически не влияет на степень выщелачивания SiO_2 из плава. Поэтому последнее можно вести в слабо основном (2%-ном) растворе Na_2CO_3 . При этом не будет происходить перехода хорошо растворимого в воде Na_2SiO_3 в слабо растворимое соединение $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Гидролиза Na_2SiO_3 можно также избежать, регулируя основность среды величиной отношения $T:Ж$.

2. Сплавление концентрата с большими избытками соды в тиглях из нержавеющей стали приводит к насыщению расплава значительными количествами окислов железа (табл. 1), на связывание которых непроизводительно расходуется сода, предназначенная для реакции с SiO_2 и Al_2O_3 . Интенсивность процесса перехода прямо пропорциональна величине избытка соды.

3. Кислотная обработка выщелоченных плавов 5%-ной HCl мало эффективна. Дополнительная обработка их 10%-ной HCl существенно снижает содержание в конечном продукте остаточной Na_2O . Увеличение

Таблица 1

Состав шлага после кислотной обработки (в %)

Избыток Na_2CO_3 при сплавлении, %	TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O
5% HCl ($T:K = 1:4$)				
600	42,5	8,5	44,0	Не опр.
300	45,0	19,8	23,8	8,33
150	52,9	23,2	10,55	Не опр.
Без избытка	52,3	22,1	14,75	7,71
10% HCl ($T:K = 1:4$)				
600	45,7	9,25	43,4	Не опр.
300	48,1	21,6	25,8	1,57
150	58,5	27,0	11,3	Не опр.
Без избытка	56,3	23,4	15,1	1,53
15% HCl ($T:K = 1:4$)				
600	—	—	—	—
300	—	—	—	—
150	67	25,2	—	—
Без избытка	—	—	—	—
15% HCl ($T:K = 1:8$)				
600	—	—	—	—
300	—	—	—	—
150	70,3	26,1	—	—
Без избытка	—	—	—	—

концентрации HCl до 15% и $T:K$ до 1:8 позволяет за один цикл обработки выщелоченного шлага повысить в нем содержание TiO_2 до 67—70%, которое, однако, нельзя считать предельно возможным.

б) Сплавление при загрузке концентрата на расплав соды. Условия проведения второй серии опытов были аналогичны условиям первой серии. Опыты проводились следующим образом: в тигле наплавлялось необходимое количество соды, после нагрева расплава до 1000°C начиналась загрузка небольших количеств концентрата, по мере расплавления производилось перемешивание. Общая продолжительность процесса сплавления составляла 2 часа, включая длительность загрузки концентрата, равную 35—45 мин.

При обработке полученных шлагов был испытан способ выщелачивания (наряду с уже опробованным), условно названный нами мгновенным и заключавшийся в том, что измельченный шлаг загружался в горячую воду ($80\text{—}90^\circ\text{C}$) и энергично перемешивался в течение 2—3 мин. Количество воды при этом бралось из расчета $T:K = 1:4$, при котором раствор приобретал основность, исключавшую возможность гидролиза Na_2SiO_3 и, следовательно, неполного его удаления из шлага.

Пульпа затем выливалась в воронку вакуумфильтра, где продолжалась дальнейшая отмывка шлага и одновременно велось фильтрование. Критерием полноты отмывки шлага служила реакция гидролиза Na_2SiO_3 : небольшой объем фильтрата разбавлялся во много раз большим объемом воды, в случае наличия в фильтрате указанной соли происходило выпадение белого хлопьевидного осадка.

В табл. 2 приведены сравнительные данные относительно эффективности опробованных способов выщелачивания шлагов. За основу сравнения принята убыль веса шлага.

Таблица 2

Убыль веса шлага в зависимости от продолжительности выщелачивания

Избыток Na_2CO_3 по отношению к теоретически необходимому количеству, %	Продолжительность выщелачивания, час	Убыль веса шлага после выщелачивания, %	
		в 2% Na_2CO_3	в 5% Na_2CO_3
600	2	89,4	89,5
400	2	85,8	85,5
300	0,5	74,2	74,8*
200	0,5	70,9	68,6*
150	0,5	48,1	45,5*
0	0,5	40,4	41,0*

* Мгновенное выщелачивание в дистиллированной воде.

Данные табл. 2 указывают на равноценность результатов длительного и мгновенного выщелачивания шлагов. Поэтому в дальнейших опытах мы отказались от применения первого способа и полностью перешли на второй.

При кислотной обработке шлагов, полученных во второй серии опытов, использовалась только 10- и 15%-ная HCl . Длительность процесса обработки составляла 2 часа, диапазон отношений $T:K$ был расширен.

Таблица 3

Результаты кислотной обработки шлагов, полученных во второй серии опытов

Избыток Na_2CO_3 по отношению к теоретически необходимому количеству, %	Концентрация HCl , %	$T:K$	Состав продуктов кислотной обработки, %		
			TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3
600	10	1:4	55,6	12,9	28,0
600	15	1:6	61,0	15,5	20,2
400	10	1:8	67,1	18,0	11,0
400	10	1:12	72,0	14,0	12,0
400	15	1:8	65,0	18,8	12,0
400	15	1:10	71,9	13,4	10,3
300	15	1:6	70,6	19,4	8,5
300	15	1:8	68,7	18,20	11,0
300	15	1:10	75,5	14,7	7,8
300	15	1:16	81,1	10,2	6,3
200	10	1:8	66,4	17,8	8,5
200	10	1:10	71,8	12,6	11,2
200	15	1:8	72,4	17,8	7,0
200	15	1:10	75,0	16,6	6,0
150	10	1:4	63,2	18,4	13,7
150	15	1:6	69,1	22,2	6,6
150	15	1:8	70,4	17,1	6,6
150	15	1:10	72,8	17,5	6,3
0	10	1:4	64,3	20,7	7,0
0	15	1:8	67,3	23,8	6,1
0	15	1:10	64,9	22,1	5,4
0	15	1:8	68,9	17,4	4,6

Таблица 4

Содержание SiO_2 в выщелоченном плаве (в %) *
в зависимости от режима сплавления

Избыток Na_2CO_3 по отношению к теоретически необходимому количеству, %	900° С, 1 час	900° С, 2 час	1000° С, 1 час	1000° С, 2 час
600	11,32 10,12	6,04 6,03	5,78 5,66	3,36 —
400	11,92 10,66	7,54 7,46	5,79 6,34	5,63 —
300	14,16 13,44	10,57 9,38	6,13 6,37	6,50 —
200	12,52 14,14	9,97 10,51	10,07 10,47	8,57 —
150	15,80 15,40	12,72 12,29	12,20 12,01	12,00 —
Без избытка	15,10 14,54	13,80 13,43	11,91 9,88	11,5 —

* В верхних строках дано содержание SiO_2 после мгновенного выщелачивания, в нижних — после 30-минутного.

Анализ опытных данных (табл. 3) показывает, что переход на сплавление концентрата ($-0,3 + 0$ мм) при загрузке его на зеркало расплава не привел к существенному улучшению результатов по сравнению со сплавлением того же концентрата при загрузке его совместно с содой. Улучшение результатов части опытов вызвано в основном более интенсивной кислотной обработкой плавов (увеличение $T : Ж$). В случаях совпадения или близости проведения последней с условиями первой серии опытов результаты ее оказывались также близкими.

Высокое содержание окислов железа в конечных продуктах — прямое следствие перехода их в расплав из материала тигля. Что касается высокого содержания SiO_2 , то его можно, очевидно, объяснить образованием в расплаве таких слабо растворимых в воде соединений, как $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (фаялит) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, в результате чего значительные количества SiO_2 и FeO оказываются связанными и плохо выщелачиваются из плава. В процессе кислотной обработки плава из него удаляется большая часть Na_2O и только часть окислов железа, причем полнота выведения последних определяется интенсивностью кислотной обработки.

Отмеченное выше преимущественно относится к опытам сплавления концентрата с максимальными избытками соды (6- и 4-кратными). При снижении их развитие нежелательных процессов уменьшается и содержание TiO_2 в конечных продуктах возрастает. Оно также существенно зависит от величины $T : Ж$ при кислотной обработке плавов. Так, например, рост $T : Ж$ с 1:6 до 1:16 (табл. 3) привел к увеличению содержания TiO_2 с 70,6 до 81,1%.

В заключение следует отметить, что процесс сплавления концентрата при загрузке его на расплав соды каких-либо особых преимуществ по сравнению с процессом сплавления заранее приготовленной шихтовой смеси не показал. В то же время ему присущ ряд недостатков: длительность загрузки концентрата, необходимость систематического перемешивания расплава, возможность выплесков из тигля.

в) Сплавление с содой тонкоизмельченного концентрата. В третьей серии опытов сплавлялся с содой концентрат, доизмельченный до крупности зерен $-0,074$ мм и содержащий 51,5% TiO_2 , 37,4% SiO_2 , 6,7% Fe_2O_3 , 5,4% Al_2O_3 .

Теоретически необходимое количество соды для сплавления 100 г концентрата такого состава составляло 150 г. Избытки соды по отношению к теоретически необходимому количеству составляли 6, 4, 3, 2 и 1,5. Процессы проводились при 900 и 1000° С и продолжительности выдержки после полного расплавления шихты 1 и 2 часа.

Влияние режима сплавления концентрата на его показатели иллюстрирует табл. 4, в которой приведено содержание SiO_2 в плавах после их водного выщелачивания. Следует пояснить, что эти данные несколько занижены, поскольку в плавах присутствует определенное количество невыщелоченной Na_2O , входящей в соединение Na_2TiO_3 .

Сравним два плава, полученных в условиях одинаковой температуры (1000° С) и выдержки расплава (2 часа), но различных количеств соды: первый — шестикратного избытка, второй — теоретически необходимого. Содержание невыщелоченной SiO_2 в первом примерно в 3,5 раза меньше, чем во втором. При снижении температуры процесса до 900° С этот показатель уменьшается до 2,3; при сокращении длительности выдержки расплава до 1 часа происходит дальнейшее уменьшение его величины до 2,1 (1000° С) и 1,4 (900° С).

Следовательно, если процесс сплавления проводится в условиях более низкой температуры и меньшей продолжительности, то относительное снижение его эффективности, вызванное переходом на загрузку меньших количеств соды, будет менее заметным. К примеру, при температуре процесса 900° С и длительности выдержки расплава 1 час практически без-

различно, взят ли для сплавления тройной, двойной избыток соды или теоретически необходимое ее количество. Это же справедливо для температуры процесса 1000° С и выдержки 1 час, когда близкие эффекты дает сплавление с двойным избытком соды и теоретически необходимым ее количеством.

Учитывая это при проведении дальнейших опытов мы отказались от использования больших избытков соды и исследовали возможность получения удовлетворительных показателей процесса при условии невысокого расхода соды.

Поэтому при проведении кислотной обработки выщелоченных плавов были взяты только те из них, которые соответствовали 1,5—2-кратному избытку соды при сплавлении, а также теоретически необходимому ее количеству (1000° С, выдержка расплава 1 час). Обработка плавов в 15%-ной HCl при $T : Ж = 1 : 10$ дала следующие результаты:

Избыток Na_2CO_3 при сплавлении, %	200	150	Без избытка
Состав продуктов кислотной обработки, %			
TiO_2	77,60	73,70	71,80
SiO_2	14,83	17,30	17,02
Fe_2O_3	6,29	17,00	10,24

Обработка этих и других плавов в 15%-ной HCl , но при $T : Ж = 1 : 15$ привела к улучшению результатов (табл. 5).

Анализ результатов опытов по сплавлению концентрата, проведенных в тиглях из нержавеющей стали, показывает, что за один цикл процесса не удается связать в Na_2SiO_3 весь SiO_2 , содержащийся в исходном концентрате. Поэтому было проведено сплавление с содой продукта водного выщелачивания, т. е. двойной цикл сплавления концентрата. Вторичный плав подвергался тому же режиму обработки, что и первичный.

Поскольку при первом сплавлении концентрата произошло разрушение основной части кристаллических решеток составляющих его соединений, а в результате водного выщелачивания в зернах концентрата появи-

Таблица 5

Состав продуктов обработки плавов в 15%-ной HCl
при $T:Ж = 1:15$

Избыток Na_2CO_3 по отношению к теоретически необходимому количеству, %	Режим процесса сплавания	Содержание, %		
		TiO_2	SiO_2	Fe_2O_3
200	1000° С, 1 час	84,26	12,65	3,72
150		81,10	14,20	4,72
Без избытка		74,60	15,74	7,51
200	900° С, 2 час	80,82	12,80	3,58
150		77,36	16,53	2,46
Без избытка		72,20	20,12	3,87
200	900° С, 1 час	80,05	15,51	3,40
150		73,70	20,39	2,92
Без избытка		72,47	22,40	3,16

лись пустоты, ранее заполненные SiO_2 , Al_2O_3 и окислами железа, процесс вторичного сплавления должен был протекать быстрее, так как обработке подвергался не исходный «крепкий» материал, а предварительно «размягченный».

Были взяты продукты водного выщелачивания плавов, полученных при 900° С и выдержке расплава 2 час, и сплавлены при той же температуре, но с выдержкой 1 час. Количество соды на сплавление бралось равным весу выщелоченного первичного плава, что позволяло обходиться без его полного химического анализа. При этом учитывалось значительное снижение в выщелоченном плаве содержания основной примеси — SiO_2 по сравнению с исходным концентратом.

Каковы величины общего расхода соды при двойном сплавлении? Расчеты показали, что если при первом цикле расход соды был двукратный, то общий составлял 2,7 теоретически необходимого, если полукратный — 2,1, если теоретически необходимый — 1,47.

Результаты процессов выщелачивания вторичных плавов представлены в табл. 6.

Таблица 6

Состав плавов после выщелачивания

Избыток Na_2CO_3 при первом сплавлении, %	Содержание SiO_2 в плаве, %		Содержание Fe_2O_3 в плаве после второ- го выщелачивания, %
	после первого выщелачива- ния	после второго выщелачива- ния	
200	10,51	8,53	8,43
150	12,72	8,53	8,43
Без избытка	13,80	9,80	9,25

Высокое содержание в выщелоченных плавах Fe_2O_3 свидетельствует о продолжающемся при втором сплавлении переходе из материала тигля в расплав окислов железа, несмотря на существенное снижение количества соды. Сохраняется побочная реакция, в результате которой часть соды бесполезно расходуется на связывание окислов железа, а не SiO_2 .

Кислотная обработка одного из вторичных плавов, проведенная 15%-ной HCl при $T:Ж = 1:15$, позволила получить продукт, содержащий 87% TiO_2 , 10% SiO_2 и 3,6% Fe_2O_3 . Кислотная обработка соответствующего первичного плава дала продукт, содержащий 80,82% TiO_2 , 12,8% SiO_2 и 3,58% Fe_2O_3 .

Таким образом, произошло заметное обогащение продукта по содержанию TiO_2 , при менее существенном снижении количества SiO_2 и практически том же содержании Fe_2O_3 . Последний показатель говорит о том, что часть HCl расходуется на реакцию с избыточным количеством окислов железа.

Для выяснения максимальных возможностей процесса кислотной обработки вторичных плавов были проведены три опыта по обработке плавов 20%-ной HCl при $T:Ж = 1:30$. Результаты этих опытов были следующие:

Общее количество Na_2CO_3 , % . . .	270	210	147
Состав продуктов, %			
TiO_2	88,57	87,28	86,00
SiO_2	9,72	10,30	11,81
Fe_2O_3	2,43	2,98	2,98

Качество конечных продуктов несколько улучшилось, однако это улучшение не оправдывает количественных затрат реагента. Содержание Fe_2O_3 по-прежнему высокое.

Подводя итоги опытов по сплавлению с содой титанового концентрата, проведенных в металлических тиглях, следует отметить принципиальную возможность достижения удовлетворительных показателей. Однако они не исчерпывают полностью всех возможностей этого процесса. Кроме того, не удастся избежать такого существенного недостатка, как насыщение расплава избыточным количеством окислов железа.

Поэтому было целесообразно взамен тиглей из нержавеющей стали применять при сплавлении концентрата с содой тигли из какого-либо другого материала. Наиболее подходящей заменой являлся графит.

Сплавление концентрата с содой в графитовых тиглях

Для сплавления концентрата при плавках в графитовых тиглях бралось соды в полтора раза больше теоретически необходимого количества или ее количество равнялось теоретически необходимому; при этом учитывалось отсутствие расхода соды на побочные реакции. Процессы проводились при 900 и 1000° С и длительности выдержки расплава 1 и 2 час.

Кислотная обработка выщелоченных плавов велась в 15%-ной HCl ($T:Ж = 1:15$). Результаты ее показали, что за один цикл сплавления концентрата с минимальным избытком соды последующей обработкой не удастся предельно снизить в конечном продукте содержание SiO_2 . Однако содержание Fe_2O_3 (2,4—2,98%) было гораздо ниже, чем в плавах, полученных в металлических тиглях и прошедших аналогичную обработку.

Затем было проведено повторное сплавление (при 900° С) выщелоченных первичных плавов, при котором количество соды равнялось количеству сплавленного материала. Кислотная обработка выщелоченных вторичных плавов проводилась в 20%-ной HCl при $T:Ж = 1:30$. Такая обработка привела к повышению в конечных продуктах содержания TiO_2 (89—92%) и значительному снижению количества Fe_2O_3 (до 1,1—1,9%).

В следующей серии опытов величина отношения $T:Ж$ при кислотной обработке плавов была снижена до практически приемлемой — 1:15 (концентрация HCl составляла 10, 15 и 20%), что не только не ухудшало, а наоборот, улучшило качество конечных продуктов вследствие уменьшения

потеря TiO_2 в растворе. Состав продуктов кислотной обработки был следующий:

Продолжительность выдержки расплава при 900° С, час	1	1	2	2
Избыток соды при первом сплавлении, %	150	150	0	0
Общее количество соды, %	215	215	178	178
Концентрация HCl , %	15	20	10	15
Состав продукта обработки, %				
TiO_2	90,72	90,50	85,30	90,23
SiO_2	8,95	9,35	10,22	9,16
Fe_2O_3	0,33	0,24	2,12	0,59

Как видно, повышение концентрации HCl до 20% не приводит к улучшению результатов и поэтому нецелесообразно; снижение концентрации HCl до 10% заметно ухудшает качество конечного продукта.

Необходимо затронуть вопрос относительно потери TiO_2 в процессе кислотной обработки плавов. Основное количество обработок проводилось с уменьшением концентрации HCl в конце процесса до 2%, при которой проходил гидролиз метатитановой кислоты и выпадение в осадок дисперсной TiO_2 . После гидролиза содержание TiO_2 в растворе обычно не превышало 0,02 мг/мл. Однако несмотря на эффективность этой реакции осуществление ее на практике неудобно и громоздко, поскольку связано с необходимостью фильтрации больших объемов растворов. Поэтому пришлось отказаться от ее проведения. Содержание TiO_2 в растворе возросло, хотя его абсолютная величина осталась невысокой, не превышающей 0,5 мг/мл. Отказавшись от проведения принудительного гидролиза при кислотной обработке выщелоченных плавов, мы столкнулись с фактом естественного гидролиза при промывке осадка слабой HCl или водой. Происходило образование тончайшей взвеси твердых частиц, свободно проходившей через фильтры. Повторная фильтрация не давала эффекта. Для укрупнения частиц TiO_2 применялся коагулятор — сернистокислый натрий (Na_2SO_3), загружавшийся в нагретый до 70—80° С фильтрат из расчета создания 1%-ного раствора. Фильтрат затем доводился до температуры кипения для удаления из него газа, образующегося при разложении Na_2SO_3 .

Для изучения возможности снижения расходных коэффициентов в процессе сплавления концентрата с содой и упрощения его технологии был поставлен ряд дополнительных опытов, в которых исследовалось влияние на качество конечных продуктов: 1) тщательности смешения концентрата с содой перед их сплавлением; 2) снижения расхода соды, продолжительности и температуры процесса сплавления; 3) замены дистиллированной воды при выщелачивании плавов обычной; 4) водной грануляции расплава.

Ниже приводятся результаты этих опытов. Тщательность смешения концентрата с содой. Концентрат и соду (теоретически необходимое количество) смешивали в виброистирателе в течение 10 мин. Полученную очень тонкую смесь компонентов загрузили в графитовый тигель и сплавляли при 900° С с выдержкой расплава 1 час. К выщелоченному плаву добавили соду в количестве, равном его весу, смесь тщательно перемешали и сплавляли при тех же условиях.

Полученный после водного выщелачивания и кислотной обработки плава (15% HCl , $T:K = 1:15$) продукт содержал 89,72% TiO_2 , 6,49% SiO_2 и 1,25% Fe_2O_3 . При отсутствии тщательного перемешивания исходных компонентов ранее был получен продукт, содержащий 88,57% TiO_2 ,

9,63% SiO_2 и 1,72% Fe_2O_3 , т. е. улучшение качества конечного продукта достигнуто незначительное.

Тщательное перемешивание компонентов перед сплавлением целесообразно, однако, в том отношении, что способствует спокойному ходу процесса (снижение до минимума интенсивности газовыделения при расплавлении шихты).

Сокращение продолжительности выдержки расплава. Выдержка расплава при первом сплавлении была сокращена с 60 до 45 мин; то же было сделано и при втором сплавлении. Полученный после обработки плава продукт содержал 91,85% TiO_2 , 5,82% SiO_2 и 1,2% Fe_2O_3 . Сокращение общей продолжительности выдержки расплава на 30 мин не сказалось на качестве продукта и поэтому вполне допустимо.

Снижение расхода соды. Расход соды при первом сплавлении (900° С) снизили до 0,7 теоретически необходимого, при втором сплавлении вес соды был равен весу выщелоченного плава. В другом опыте расход соды при втором сплавлении снизили до величины, равной 0,8 веса выщелоченного плава (количество соды при первом сплавлении было теоретически необходимым).

Общий расход соды в первом опыте составил 1,46 теоретически необходимого, во втором 1,54. При этом были получены продукты следующего состава (в %): 91,62 TiO_2 , 5,31 SiO_2 , 1,57 Fe_2O_3 и 91,45 TiO_2 , 6,28 SiO_2 , 1,27 Fe_2O_3 .

Снижение температуры процесса сплавления. При 900° С расплав остается жидкотекучим. Продукт кислотной обработки плава содержит 89,35% TiO_2 , 6,8% SiO_2 и 3,42 Fe_2O_3 . Ниже 900° С снижать температуру процесса сплавления нецелесообразно, так как уменьшение жидкотекучести расплава может отразиться на полноте проходящих в нем реакций.

Замена при выщелачивании плавов дистиллированной воды обычной. Такая замена не отражается на качестве конечных продуктов (90,65% TiO_2 , 5,14% SiO_2 , 1,21 Fe_2O_3).

Грануляция расплава в воде. Целью проведения процесса грануляции расплава являлось измельчение плава и активизация его выщелачивания. Расплав выливался в металлический бак с предварительно подщелоченной водой (1—2%-ный раствор Na_2CO_3), количество которой определялось отношением $T:K = 1:4$. Подщелачивание было необходимо для предотвращения процесса гидролиза Na_2SiO_3 . Гранулят состоял из кусочков не выше 3—4 мм в поперечнике. Дальнейшее выщелачивание гранулированного плава велось в горячей воде. При этом происходило распадаение гранул на более мелкие (около 0,1 мм).

Грануляции подвергались как первичные, так и вторичные расплавы. Наилучшим составом конечного продукта был следующий (в %): 87 TiO_2 , 10,31 SiO_2 , 1,66 Fe_2O_3 . Причина несколько пониженного содержания в нем TiO_2 , очевидно, заключается в больших размерах частиц гранулята, что отражается на активизации процесса их выщелачивания. Однако в принципе метод грануляции вполне приемлем, а его результаты при условии дополнительной доработки (разбивание струи расплава сильной струей воды, выщелачивание гранулированного плава с одновременным его доизмельчением в шаровых мельницах) могут быть повышены.

Нами было исследовано влияние еще одного существенного для экономики всего разрабатываемого процесса фактора — повторного использования соляной кислоты. Для этого один из плавов после проведения его водного выщелачивания разделили на 5 частей. Первую из них обработали 15%-ной HCl ($T:K = 1:15$). Осадок отфильтровывали. Фильтрат, т. е. использованную HCl , предварительно проанализировав и найдя при этом снижение концентрации кислоты всего на 1%, пустили на обработку второй порции выщелоченного плава. Снижение концентрации кислоты и

уменьшение ее объема (на 8—10%) компенсировалось добавкой порции свежей HCl. Таким же способом обрабатывали третью и остальные две порции плава.

В продукте, полученном в результате первого цикла кислотной обработки, содержание TiO_2 составило 92,6%, а после пятого — 87,8%. Эти данные подтверждают целесообразность использования оборотной HCl.

Следует, однако, отметить, что в 4-м и 5-м циклах кислотной обработки плава наблюдались затруднения с процессом фильтрации HCl, вызванные накоплением в ней солей ($NaCl$ и $FeCl_3$). Необходимо было проведение регенерации кислоты, которая заключалась в выпаривании раствора. При этом сначала из него улетали пары воды, затем пары хлористого водорода. При пропускании последней через определенный объем воды получалась чистая кислота необходимой концентрации.

Укрупненно-лабораторная проверка способа получения высокотитанового продукта сплавлением концентрата с содой

Данные лабораторных исследований были проверены в укрупненно-лабораторном масштабе. С этой целью 8,2 кг титанового лейкоксенсодержащего концентрата сплавляли с 12,3 кг соды в графитовых тиглях, нагревавшихся токами высокой частоты. Температура процесса поддерживалась на уровне 850—950°С, продолжительность выдержки расплава (после окончания его кипения) составляла 40—45 мин. На один процесс сплавления в тигель загружалось 1,2 кг концентрата и 1,8 кг соды. Расплав после окончания процесса выливался в металлический противень.

В результате первичного цикла сплавления концентрата с содой было получено 14,63 кг плава. После водного выщелачивания вес его уменьшился до 8,135 кг.

Это количество плава повторно сплавляли с содой, вес которой составлял 0,8 веса плава.

Продолжительность выдержки расплава при втором сплавлении сократили до 20 мин, так как появление к этому моменту над расплавом яркого желтого пламени, вызванного выгоранием натрия, указывало на завершение процесса сплавления.

Повторное сплавление дало 9,3 кг плава, водное выщелачивание сократило этот вес до 5,2 кг. Операция водного выщелачивания плава осуществлялась в автоклаве емкостью 100 л, имевшем обогреваемую эмалированную внутреннюю поверхность. Автоклав не герметизировался. Пульпа перемешивалась мешалкой, приводимой в движение электромотором. Температура воды поддерживалась на уровне 95—97°С. Дальнейшая обработка кека производилась на пуч-филтре.

Кислотная обработка выщелоченного плава велась также в автоклаве. Для конденсации паров HCl в гнездо, предназначенное для установки манометра, был вставлен трубчатый холодильник. В результате обработки было получено 4 кг продукта, содержащего 88,8% TiO_2 . Выход конечного продукта от исходного количества концентрата составил 50%, а извлечение TiO_2 —85%.

Выводы

1. Предложен способ получения продукта с высоким содержанием TiO_2 (88—92%) из лейкоксенсодержащего титанового концентрата (46—51% TiO_2), включающий сплавление последнего с содой, водное выщелачивание плава и последующую кислотную обработку выщелоченного плава.
2. Сплавление концентрата следует проводить в графитовых тиглях.
3. Концентрат, поступающий на сплавление с содой, должен проходить дополнительное измельчение.
4. Сплавление целесообразно проводить в два цикла; расход соды при

этом может быть доведен до 1,45—1,55 теоретически необходимого количества, составляющего 1,5 на единицу веса концентрата.

5. Для получения продукта, содержащего 80—82% TiO_2 , достаточно одного цикла сплавления.

6. Температура процесса сплавления концентрата с содой может быть снижена до 850°С, а продолжительность одного цикла сплавления не должна быть меньше 45 мин.

7. Водное выщелачивание плава следует проводить при $T:H=1:4$, а кислотную обработку вести в 15%-ной HCl при $T:H=1:15$.

8. Предложенный процесс получения высокотитанового продукта допускает использование оборотной соляной кислоты.

В. Г. Батыгин

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Специфика химического и минералогического составов титановых концентратов отдельных месторождений не позволяет в каждом случае однозначно решить вопрос в пользу той или иной технологии переработки. Это относится, в частности, к тем рутилизованным концентратам, для вскрытия которых обычный сернокислотный способ неприменим, а прямое хлорирование ввиду относительно невысокого содержания двуокиси титана сопряжено с рядом эксплуатационных трудностей.

В настоящей работе исследовалось разложение подобных титановых концентратов при помощи едкого натра. Метод щелочного разложения не является новым. Однако ни по одному из известных его вариантов, в том числе по спеканию смеси рутила и кальцинированной соды с раствором едкого натра [1], в литературе нет сведений, достаточных для проведения сравнительной оценки. Учитывая это и полагая, что выяснение данного вопроса имеет практическое значение, мы сочли целесообразным провести более детальное исследование процесса щелочного разложения применительно к определенному виду отечественного титанового сырья.

Для исследований был выбран предварительно обожженный кремнисто-титановый концентрат, имевший химический состав (в %): TiO_2 —45,63; SiO_2 —39,62; Fe_2O_3 —7,32; Al_2O_3 —4,25; п. п. п.—0,92; прочие примеси (CaO , MgO)—2,26. Только незначительная часть двуокиси титана присутствует в концентрате в виде анатаза (<1%), основное же количество представляет собой рутил, находящийся в тонком взаимном прорастании с кварцем.

В задачу исследования входило изучение влияния различных факторов на степень образования кислоторастворимых титанатов натрия. Целью исследования являлось также выяснение возможной степени извлечения Na_2O перед растворением титанатов, что во многом определяет экономичность способа, а также установление степени извлечения в растворы алюминия и железа.

Экспериментальная часть

Смесь титанового концентрата и 39—40%-ного водного раствора NaOH, приготовленного из едкого натра марки «ч», предварительно нагревалась в открытых никелевых тиглях на электроплитке для получения твердой массы. Полученные спеки прокаливались в муфеле, снабженном биметаллическими реле для поддержания постоянной температуры. Температура

в процессе спекания измерялась ртутным термометром, а при прокаливании — проверенной хромель-алюмелевой термопарой, горячий спай которой помещался над образцом.

В опытах варьировались: содержание NaOH в смеси с титановым концентратом, температура и продолжительность прокаливания, крупность титанового концентрата.

Продолжительность предварительного политермического спекания во всех опытах составляла около одного часа после достижения температуры материала 250° С. При изучении влияния количества NaOH, продолжительности и температуры прокаливания использовался концентрат крупностью 0,07 мм.

Применявшиеся методики химических анализов¹ на TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, Na₂O принципиально не отличались от описанных в литературе [2]. Незначительные количества натрия определялись при помощи пламенной спектрофотометрии.

Обработка спеков для извлечения компонентов осуществлялась следующим образом. Навески спеков до 10 г выщелачивались в воде при 70—75° С в течение 30 мин. Полученные осадки вместе с бумажными фильтрами растворялись в соляной кислоте (при заключительной обработке 18%-ной HCl) при температуре 85° С в течение 30 мин. Для контроля полноты извлечения двуокиси титана производилась дополнительная обработка осадка в кипящей 18%-ной HCl в течение 15 мин.

Определение веса и данные химического анализа нерастворимых остатков использовались для составления материальных балансов по основным компонентам, что позволяло контролировать надежность полученных результатов.

При исследовании различных условий щелочного разложения объемы воды или кислоты на каждую операцию обработки спека составляли по 150 мл. Отдельные укрупненные опыты с количествами спеков до 500 г, проведенные после установления оптимального режима процесса, показали, что данные по извлечению компонентов практически остаются те же и в случае получения концентрированных растворов.

Степень извлечения Na₂O при водном выщелачивании, степень образования титанатов и щелочных соединений кремнезема (силикатов, алюмосиликатов натрия) устанавливались из соотношения количеств извлеченных Na₂O, TiO₂ и SiO₂ к их содержанию в исходном спеке. Аналогичным образом определялась степень извлечения Fe₂O₃ и Al₂O₃.

Количество NaOH. Продолжительность прокаливания во всех опытах составляла 60 мин. Зависимость степени образования титанатов от расхода NaOH на разложение титанового концентрата приведена на рис. 1. Для удобства расчетов количества NaOH, отложенные на оси абсцисс, условно отнесены к стехиометрически необходимому количеству на образование 4Na₂O · 5TiO₂, Na₂O · SiO₂ и Na₂O · Al₂O₃. Фактически в процессах спекания и прокаливания может иметь место, очевидно, также образование других соединений, например, алюмосиликатов натрия и, по-видимому, силикатов и титанатов переменного состава в зависимости от расхода NaOH. По литературным данным [3], в системе Na₂O—TiO₂—H₂O образуются два титаната: 4Na₂O · 5TiO₂ (при избытке двуокиси титана) и ортитанат 2Na₂O · TiO₂ (при значительном избытке щелочи).

Как видно на рис. 1, при избытке NaOH около 20% и температуре прокаливания 700° С степень образования титанатов весьма велика и составляет около 96%; при 650° С эта величина не достигается даже при 35%-ном избытке щелочи.

Влияние расхода щелочи на степень образования титанатов проявляется в наибольшей мере при высоких температурах. При политермическом

¹ В выполнении химических анализов принимали участие Л. В. Васильева, С. В. Юрьева, Л. И. Серикова и Л. Ф. Жукова.

спекании до 250° С степень образования титанатов растет с увеличением расхода NaOH очень мало и не превышает 19% при 20%-ном избытке NaOH.

На рис. 2 представлены данные по степени извлечения Na₂O при водном выщелачивании спеков. Полученные результаты свидетельствуют о понижении степени извлечения Na₂O как при уменьшении расхода щелочи на разложение титанового концентрата, так и при увеличении содержания в спеке титанатов, вследствие повышения температуры прокаливания. При расходе NaOH с 20%-ным избытком и максимальной степени образования титанатов степень извлечения Na₂O из спеков, полученных при 700° С, находится на уровне 82—83%.

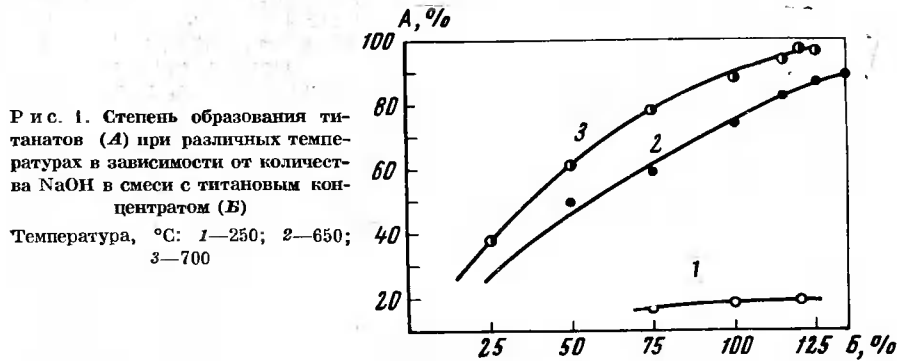


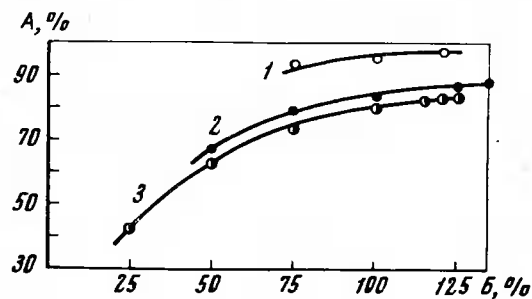
Рис. 1. Степень образования титанатов (А) при различных температурах в зависимости от количества NaOH в смеси с титановым концентратом (Б)
Температура, °С: 1—250; 2—650; 3—700

Тот факт, что при снижении расхода щелочи степень извлечения Na₂O также уменьшается, мог быть объяснен прежде всего увеличением относительного содержания в спеках нерастворимых в воде натриевых соединений.

На рис. 3, а сопоставлены данные по степени образования титанатов и щелочных соединений кремнезема при температуре 700° С, свидетельствующие о резком влиянии расхода NaOH на характер протекающих процессов при разложении кремнисто-титанового концентрата. При расходе щелочи, превышающем примерно 70% теоретически необходимого количества, взаимодействие кремнезема с едким натром протекает с большей полнотой, чем двуокиси титана. Однако при снижении количества NaOH картина изменяется: по мере снижения расхода щелочи степень образования титанатов все более превышает степень образования щелочных соединений кремнезема. При 650° С это не выражено столь явно, но также отмечается изменение протекающих процессов в сторону увеличения относительного содержания титанатов.

Последнее при данном расходе щелочи может происходить не только за счет образования титанатов с относительно меньшим молекулярным отношением Na₂O : TiO₂. При сравнении кривых степени образования щелочных соединений кремнезема, приведенных на рис. 3, видно, что взаимодействие кремнезема с едким натром почти полностью проходит при данном расходе щелочи уже в процессе политермического спекания. Образование же титанатов в основном происходит при прокаливании и определяется, как мы полагаем, наличием неизрасходованного при политермическом спекании едкого натра (образующего, по-видимому, твердые растворы с силикатами и титанатами натрия). Относительное увеличение этого «избытка» едкого натра, приводящее к повышению степени образования титанатов, может происходить при данном расходе щелочи только в том случае, если в результате недостатка NaOH в процессе политермического спекания образуются силикаты с пониженным молекулярным отношением Na₂O : SiO₂ (в частности, дисиликат Na₂O · 2SiO₂) либо алюмосили-

каты с повышенным содержанием двуокиси кремния типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (n\text{SiO}_2) \cdot p\text{H}_2\text{O}$. В пользу образования дисиликата говорит наблюдавшееся в опытах резкое замедление фильтрации растворов водного выщелачивания спеков, полученных при снижении расхода NaOH до 50% от стехиометрического (в отличие от метасиликата при растворении в воде $\text{NaO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ часть двуокиси кремния переходит в раствор в виде коллоид-



Р и с. 2 Степень извлечения Na_2O из спеков, полученных при различных температурах, в зависимости от количества NaOH в смеси с титановым концентратом (обозначения те же, что и на рис. 1)

да [4]). Изучение фазового состава спеков является предметом продолжающихся исследований.

Титанаты, образующиеся при разложении кремнисто-титанового концентрата в условиях недостатка NaOH , весьма трудно растворяются в соляной кислоте. Можно проследить (табл. 1), как по мере снижения

Таблица 1

Извлечение TiO_2 из спеков в зависимости от расхода щелочи при разложении титанового концентрата

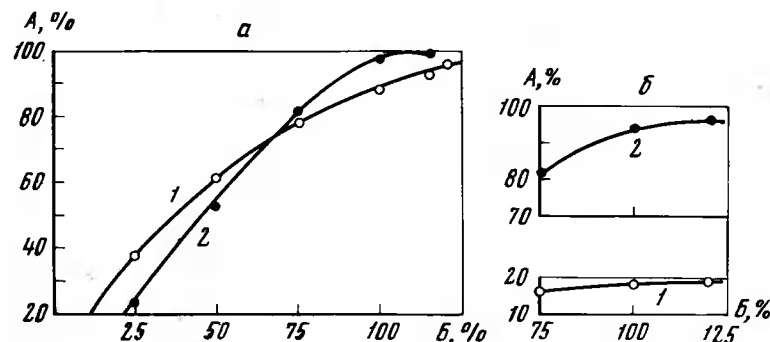
Количество NaOH против стехиометрического расхода, %	Извлечение TiO_2 , %			
	при 85° С	при дополнительном кипячении	общее	относительное, при дополнительном кипячении
120	95,1	1,0	96,1	1,05
115	91,3	1,8	93,1	1,93
100	82,6	4,9	87,5	5,60
75	66,5	10,9	77,4	14,15
50	47,4	13,6	61,0	22,30

расхода щелочи почти пропорционально растет относительное количество двуокиси титана, извлекаемой при дополнительной обработке в кипящей кислоте. Двуокись титана, извлекаемую при кипячении, практически нельзя учитывать при оценке общего выхода титана в раствор, так как растворение в кипящей кислоте сопряжено с опасностью одновременного осаждения двуокиси титана в результате гидролиза.

Анализ литературных данных показывает, что растворимость титанатов ухудшается при снижении молекулярного отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2$. Например, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ легко растворяется в разбавленной горячей соляной кислоте, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$ полностью растворяется только в кипящей соляной кислоте, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ почти нерастворим в кипящей соляной кислоте [5]. Подобных данных для $4\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2$ не имеется, однако хорошая растворимость титаната в 10%-ной щавелевой кислоте [3] говорит о том, что он близок в этом отношении к $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$. Сопоставление указанных данных с различной растворимостью содержащихся в спеке титанатов косвенно подтверждает предположение, что при снижении расхода щелочи образуются

титанаты переменного состава, в том числе с молекулярным отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 < 4 : 5$.

Снижение расхода едкого натра не влияет на извлечение железа и алюминия из титанового концентрата. При всех проверенных количествах щелочи степень извлечения железа была близка к 100%, извлечение алюминия заметно снижалось только при минимальном расходе щелочи (25%



Р и с. 3. Степень образования титанатов и щелочных соединений кремнезема (А) при температуре 700° (а) и при полтермическом спекании до 250° (б) в зависимости от количества NaOH в смеси с титановым концентратом (Б)

1 — степень образования титанатов; 2 — степень образования щелочных соединений кремнезема

от стехиометрического), составляя около 85%. Содержание Na_2O в нерастворимых остатках составляло 0,00—0,15%, что свидетельствовало о практически полном извлечении титанатов.

В последующих опытах (изучение влияния температуры, продолжительности прокаливания и крупности титанового концентрата) исходные спекы готовились из расчета 20%-ного избытка NaOH (к стехиометрическому расходу), необходимого для получения высокой степени образования титанатов.

Температура и продолжительность прокаливания. Процесс образования титанатов при сравнительно низких температурах (500° С) протекает медленно: за 90 мин прокаливания степень образования титанатов составляла около 68%. Повышение температуры до 700° С резко ускоряет процесс; при дальнейшем повышении температуры скорость процесса несколько увеличивается (степень образования титанатов при 750° С достигает 95—96% за 40—45 мин, т. е. той же величины, что при 700° С примерно за 50—55 мин), но при этом в спеке уже появляется значительное количество жидкой фазы. При температуре около 800° С спек полностью находится в расплавленном состоянии; получаемые при 700° С спекы могли быть легко раздавлены пальцами до порошкообразного состояния. Химический анализ спеков после прокаливания при 700° С показал следующий их состав (в %): 24,55 TiO_2 ; 46,2 Na_2O ; 21,3 SiO_2 ; 3,9 Fe_2O_3 и 2,29 Al_2O_3 .

Результаты опытов, проведенных в интервале 600—700° С, представлены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 вычислены относительные величины константы скорости реакции образования титанатов при различных температурах по формуле [6]

$$K = \frac{k \cdot \tau}{\tau_n}$$

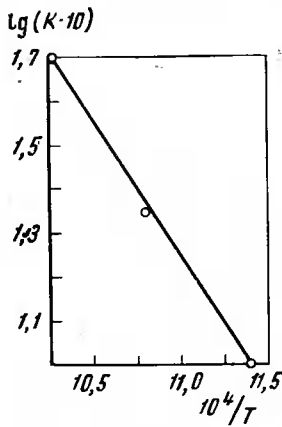
Результаты подсчетов приведены в табл. 3. При этом значение K для температуры 600° С условно принято равным 1.

Таблица 2

Скорость образования титанатов натрия
при прокаливании спеков

Продолжительность прокаливания, мин.	Степень образования титанатов, %		
	630° С	650° С	700° С
10	29,8	52,8	71,9
20	36,9	—	88,0
30	56,0	71,1	90,8
45	66,3	—	94,5
60	72,2	83,6	96,1
90	78,3	91,9	—

На рис. 4 представлена зависимость относительной скорости реакции от температуры. Характер полученной кривой (прямая линия) показывает, что скорость процесса при степени образования титанатов до 70% подчиняется уравнению



с. 4. Зависимость $\lg K$
от температуры

$$d \lg K = \frac{E}{4,573 \cdot T^2} dT,$$

где E — кажущаяся энергия активации.

Интегрирование уравнения от T_1 до T_2 и решение его относительно E дает

$$E = \frac{4,573 \cdot T_1 \cdot T_2 (\lg K_2 - \lg K_1)}{T_2 - T_1}.$$

Среднее значение кажущейся энергии активации между температурами 600—700° С для рассматриваемого случая составляет 27 200 кал. При твердофазной (800—900° С) реакции в смеси TiO_2 (рутил) и Na_2CO_3 найденное [7] значение энергии активации составило 44 300 кал.

В литературе не имеется сведений о возможном влиянии силикатов натрия на кинетику процесса образования титанатов. Вместе с тем указы-

Таблица 3

Относительные значения констант скорости реакции образования титанатов натрия при различных температурах прокаливания спеков

Степень образования титанатов, %	Относительное значение K		
	600° С	650° С	700° С
40	1	2,28	5,1
50	1	2,22	5,0
60	1	2,25	5,1
70	1	2,25	5,0
$K_{\text{ср}}$	1	2,25	5,05
$\lg (K \cdot 10)$	1	1,35	1,70

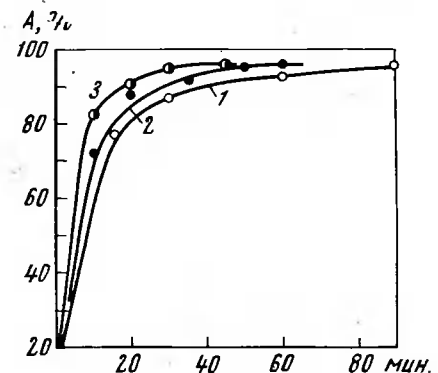
вается [4], что в смесях двуокиси титана с силикатом натрия образование новой кристаллической фазы (плавящейся с разложением и кристаллизацией рутила) происходит только при температуре 900° С. Окиси железа и алюминия, по-видимому, могут оказывать каталитическое воздействие на процесс [8], однако это требует дополнительной проверки для данных условий.

На основании данных анализа нерастворимых остатков, полученных из спеков с разной степенью образования титанатов, ниже приведены примерные количества остатков и содержание в них двуокиси титана:

Степень образования титанатов, %	70	85	90	95
Количество вес. частей нерастворимого остатка (на 100 частей TiO_2 в спеке)	30—31	15—16	10—11	5—6
Содержание TiO_2 в нерастворимом остатке, %	94—95	89—90	86—87	75—76

Ввиду небольшого содержания алюминия и железа (0,6—0,8% Al_2O_3 , 0,2—0,5% Fe_2O_3) получаемые нерастворимые остатки представляют самостоятельную ценность как высокопроцентный концентрат двуокиси титана. В связи с этим можно предполагать, что колебания в известных пределах температуры или продолжительности прокаливания, приводящие к некоторому понижению степени образования титанатов, в целом не должны резко отражаться на экономических показателях. Это обстоятельство является одним из достоинств щелочного разложения кремнисто-титановых концентратов.

Крупность титанового концентрата. Скорость процесса образования титанатов существенно зависит от размера частиц титанового концентрата. Как видно из данных, приведенных на рис. 5, для достижения степени образования титанатов около 96% необходимая продолжительность прокаливания при 700° С составляет для титанового концентрата с размером частиц $0,12 + 0,07$ мм около 90 мин, т. е. почти в два



Р и с. 5. Степень образования титанатов (A) в зависимости от продолжительности прокаливания при 700° С титанового концентрата крупностью — 0,12 + 0,07 мм (кривая 1), — 0,07 мм (кривая 2) и — 0,05 мм (кривая 3)

раза больше, чем требуется для концентрата крупностью — 0,05 мм и в полтора раза больше, чем для концентрата — 0,07 мм. Вместе с тем начальные скорости процесса для концентратов различной крупности весьма велики, в частности, даже при применении концентрата $0,12 + 0,07$ мм уже за 30 мин прокаливания достигается степень образования титанатов около 87,5%.

Резкое замедление процесса при достижении более высокой степени образования титанатов, особенно для концентрата с относительно крупными частицами, следует объяснить, вероятно, тем, что скорость реакции образования титанатов определяется в данном случае процессами внутренней диффузии окислов натрия в TiO_2 , протекающими с малой скоростью. Большая начальная скорость процесса обусловлена, очевидно,

ОКИСЛЕНИЕ ТИТАНА В ВОДЕ И НА ВОЗДУХЕ
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

поверхностной диффузией, в связи с чем она в меньшей степени зависит от размера частиц материала.

Рассматривая полученные данные с точки зрения выбора наиболее выгодной крупности титанового концентрата, можно принять, как вполне приемлемую, крупность концентрата 0,07 мм. Однако окончательная оценка может быть дана после технико-экономического сравнения различных режимов с учетом всех факторов, в том числе стоимости размола, затрат тепла на прокаливание и т. д.

Результаты проведенных исследований позволяют считать, что экономичность переработки кремнисто-титановых концентратов на двуокись титана в основном будет зависеть от аппаратного оформления процессов спекания и прокаливания и эффективности последующих стадий переработки, в частности, гидролиза титансодержащих растворов и регенерации едкого натра из растворов водного выпечивания спеков. Есть основание предполагать, что регенерация едкого натра из полученных нами в укрупненных опытах щелочно-силикатных растворов (115—130 г/л Na_2O и 55—65 г/л SiO_2), близких по составу к изученным в работе [9], может быть реализована с высоким выходом едкого натра (94—95 %).

Выводы

1. Процесс щелочного разложения рудитизированного титанового концентрата, включающий стадии политермического спекания смеси концентрата с водным раствором едкого натра и прокаливание полученного спека, применительно к переработке кремнисто-титанового концентрата, обеспечивает высокие показатели по выходу двуокиси титана, причем основная часть затрат щелочи может быть извлечена в водный раствор перед растворением титанатов.

2. Установлено, что взаимодействие кремнезема с едким натром почти завершается при политермическом спекании до 250°С; реакция образования титанатов в основном протекает при прокаливании с энергией активации в интервале 600—700°С примерно 27 200 кал; недостаток едкого натра при разложении концентрата изменяет характер протекающих реакций.

3. Высказаны предположения, что в данном случае наиболее вероятно образование дисиликата натрия и титанатов переменного состава, в том числе с молекулярным отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{TiO}_2 < 4 : 5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Richter. Патент США № 1932087 (1933 г.).
2. А. И. Пономарев. Методы химического анализа минералов и горных пород, т. 1, 2. Изд-во АН СССР, 1955.
3. J. D. 'Ans, J. Zöffer. Ber. dsch. Chem. Ges., 1930, 63, 1451.
4. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962, стр. 642, 530.
5. Gmelin's Handbuch der anorg. und allg. Chemie, 41, Titan, 1951.
6. Н. Ш. Сафиуллин. Труды НИОХИМ, т. 12. Харьков, 1959.
7. E. Crepaz, V. Gottardi. Atti Ist veneto sci., lettere ed arti. Cl. Sci. mat. e natur., 1954—1955, 113, 69.
8. V. Tanaka. Bl. Chem. Soc. Japan, 1942, 17, 229.
9. М. Н. Федорова. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 39.

Титановая губка в процессе выборки блока из реактора и при дроблении может подвергаться нагреву, приводящему к ее окислению.

Изучению окисления титана при температурах 20—250°С посвящен ряд работ [1—8]. В работах [4, 5] показано, что образовавшийся при комнатной температуре адсорбционный слой состоит из химически связанного кислорода и надстройкой слабосвязанных с поверхностью атомов. В работе [6] приведены толщины пленок, образовавшихся на титане в сухом и влажном воздухе при температурах до 250°С. В работе [7] исследована кинетика поглощения кислорода титаном.

Во всех исследованиях отмечается, что окисление титана начинается при низких температурах. Однако, как изменяется при этом содержание кислорода в титане, не ясно.

Цель нашей работы, являющейся продолжением исследований [8], — определение изменения содержания кислорода в титановой губке в процессе окисления ее в воде при 20—100°С и на воздухе при 20—250°С.

Образующаяся в обычных условиях на поверхности титана окисная пленка усложняет изучение процесса окисления титана при низких температурах. Нами использован метод получения поверхности титана, лишенной окисной пленки; метод заключается в отжиге при 800°С в течение 1 час навески губки, помещенной в дегазированную и запаянную кварцевую ампулу [9].

Для исследований выбрали титановую губку, полученную электролитическим рафинированием, которая достаточно однородна по составу и обладает равной с магнетермической губкой величиной активной удельной поверхности. Содержание кислорода в исходном порошке титана определили из 12 параллельных проб, в том числе и с навесками в 0,1 г (по сравнению с обычными 0,01 г). Среднее содержание кислорода в исходном порошке было 0,03 %.

Методика исследований заключалась в следующем. Ампулы с отожженными навесками титана нагревали в термостате до постоянной температуры, затем разбивали и выдерживали определенное время.

При исследовании окисления титана в воде запаянную ампулу помещали в стакан с дистиллированной водой и нагревали в термостате до требуемой температуры. После этого ампулы разбивали под слоем воды, что позволяло избегать контакта с воздухом и изучать непосредственное влияние воды на чистую поверхность титана.

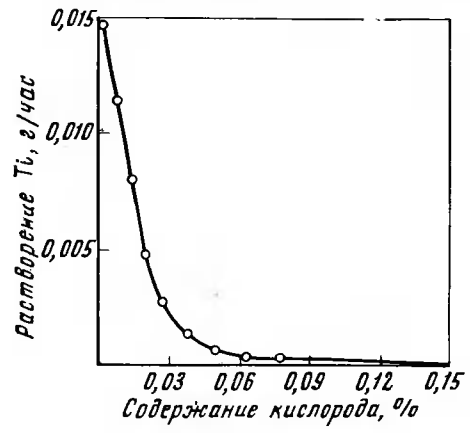
После выдержки губки в воде в течение определенного промежутка времени влажную губку сушили током холодного воздуха до постоянного веса.

Обработанные пробы анализировали на содержание кислорода [9] и одновременно определяли пассивацию поверхности губки, вызванную образованием окисного слоя в результате нагрева. Степень пассивации находили по изменению скорости растворения губки в 10%-ной соляной кислоте относительно скорости растворения исходной отожженной губки.

Этот метод оказался особенно чувствительным в диапазоне низких температур. Обработанный при 250°С титан не растворяется в 10%-ной соляной кислоте. Термообработка титана при этой температуре может быть применена для его защиты в агрессивных коррозионных средах.

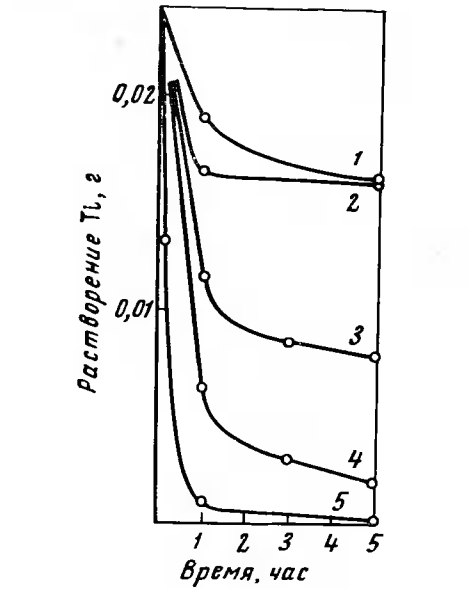
Четкая зависимость между скоростью растворения титана в соляной кислоте и содержанием кислорода на поверхности губки (рис. 1) позволила нам в ряде случаев воспользоваться взамен трудоемкого определе-

ния кислорода методом вакуумной экстракции определением пассивации поверхности губки. Для определения влияния длительности температурной обработки на пассивацию титана (т. е. на его окисление) ампулы с отожженной губкой вскрыли в термостате при заданной температуре и выдерживали в течение 0,5; 3 и 5 часов. Затем губку быстро охлаждали до комнатной температуры и погружали навески в 100 мл 10%-ной соляной кислоты. Через 24 час растворы фотоколориметрически анализировали на содержание титана.



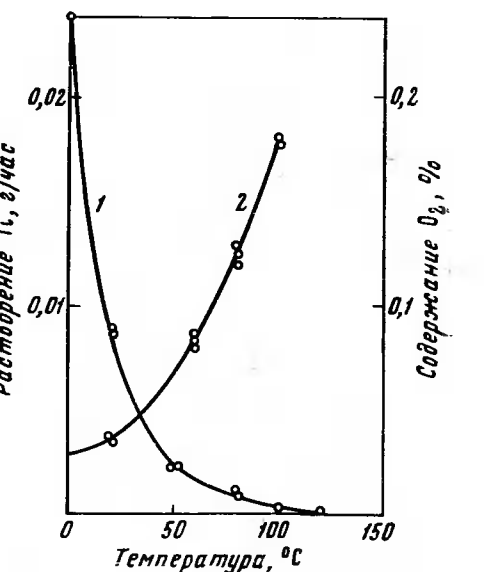
Р и с. 1. Зависимость скорости растворения титановой губки в 10%-ной HCl от содержания кислорода на поверхности губки

Основная пассивация титана происходит в течение первых 5 час окисления; дальнейшая выдержка в диапазоне исследуемых температур не приводит к ее заметному увеличению. Это дало основание считать, что в течение 5 час нахождения титана при температуре 20—250°С достигается состояние, близкое к равновесному, и принять эту выдержку за стандартную.



и с. 2. Растворимость титановой губки в 10%-ной HCl в зависимости от продолжительности и температуры обработки
Температура, °С: 1—20; 2—50; 3—100; 4—150; 5—250

Пассивация титана наступает сразу же при соприкосновении с воздухом (рис. 2). Чем выше температура последнего, тем быстрее окисляется титан в начальный момент. Дальнейшее окисление зависит также и от структуры образовавшейся пленки. При температурах 20—50°С в течение первого часа пребывания губки на воздухе образуется плотная пленка, затормаживающая дальнейший процесс окисления. Пленка, образовавшаяся на поверхности губки при более высоких температурах (100—250°С), в меньшей степени защищает титан от дальнейшего окисления.



Р и с. 3. Скорость растворения титановой губки в 10%-ной HCl (кривая 1) и содержание кислорода в губке (кривая 2) в зависимости от температуры окисления губки в воде в течение 5 час

Методом вакуум-плавления определялось содержание кислорода, находящегося в титане. Разность между исходным содержанием кислорода и полученным после нагрева губки приходится на количество кислорода, приобретенное титаном в процессе окисления. При этом считается, что перед обработкой отожженная губка лишена окисной пленки. Так как при температурах до 400°С растворения окисной пленки в глубь металла не происходит [9], все увеличение содержания кислорода в губке можно отнести за счет поверхностного окисления.

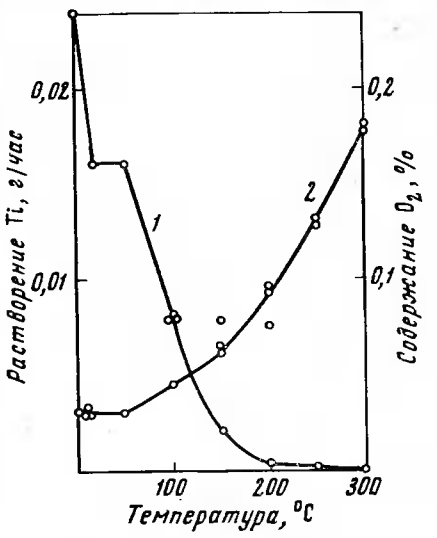
Результаты определений содержания кислорода в титановой губке после ее окисления водой при 20—100°С и скорости растворения губки в 10%-ной соляной кислоте представлены на рис. 3.

В табл. 1 представлены результаты обработки данных по окислению титановой губки в воде. Через ΔA обозначено изменение содержания кислорода в титане по сравнению с исходным (в %), а T—температура обработки (°С).

Математическая обработка данных приводит к заключению, что количественная величина окисления титана в воде в диапазоне температур от 20 до 100°С подчиняется уравнению $\Delta A = 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$, т. е. увеличение содержания кислорода пропорционально квадрату температуры.

Более сложная зависимость существует при окислении чистой поверхности титановой губки на воздухе.

На рис. 4 представлены изменения содержания кислорода в губке и скорости растворения последней в 10%-ной соляной кислоте после окисления на воздухе в течение 5 час. Наличие пологого участка на кривой 1 (до 50°С) означает, что чистая поверхность титановой губки, соприкасаясь с воздухом, покрывается слоем окисной пленки, которую не удастся обнаружить методом вакуумной экстракции.



Р и с. 4. Скорость растворения титановой губки в 10%-ной HCl (кривая 1) и содержание кислорода в губке (кривая 2) в зависимости от температуры окисления губки на воздухе в течение 5 час

Таблица 1
Математическая обработка данных по окислению титановой губки в воде

Температура обработки, °С	ΔA	$\frac{\Delta A}{T^2} \cdot 10^5$	Проверка данных по формуле	Абсолютная погрешность, %
20	0,006	1,50	0,006	0
40	0,025	1,56	0,024	4
50	0,037	1,48	0,0375	1,3
60	0,054	1,50	0,054	0
70	0,073	1,49	0,0735	0,7
80	0,095	1,49	0,095	0
90	0,120	1,48	0,121	0,9
100	0,150	1,50	0,150	0

Определение состояния поверхности титана по изменению растворимости (степени пассивации поверхности) является более чувствительным методом, чем аналитическое определение кислорода.

Ход кривой 2 показывает, что после попадания чистого титана на воздух на нем образуется окисная пленка, резко снижающая растворение титана. Толщина пленки не изменяется при повышении температуры до 50° С. Вероятно, химически связанный монослой кислорода на титане защищает его от дальнейшего окисления и насыщения парами воды и другими газами. После 50° С скорость окисления титана растет, а растворимость в соляной кислоте падает.

Математическая обработка данных по окислению титана на воздухе (табл. 2) позволила вывести формулы для определения количества кислорода, перешедшего в титан в результате окисления на воздухе при различных температурах.

Таблица 2

Математическая обработка данных по окислению титановой губки на воздухе

Температура обработки, °С	ΔA	$\frac{\Delta A}{T-50}$	$\frac{\Delta A}{T-50} \cdot \frac{T}{140}$	Проверка полученных данных по формулам	Относительная погрешность, %
70	0,0055	$2,75 \cdot 10^{-4}$	—	0,0058	6,0
80	0,0086	$2,87 \cdot 10^{-4}$	—	0,0086	0,0
100	0,0145	$2,90 \cdot 10^{-4}$	—	0,145	0,0
120	0,0200	$2,85 \cdot 10^{-4}$	—	0,0203	1,5
140	0,0270	$3,01 \cdot 10^{-4}$	—	0,0260	3
				Средн.	2,1
160	0,0370	$2,85 \cdot 10^{-4}$	3,00	0,0365	1,3
180	0,0500	$3,85 \cdot 10^{-4}$	3,00	0,0485	1,0
200	0,0630	$4,20 \cdot 10^{-4}$	2,95	0,0622	1,6
220	0,0770	$4,50 \cdot 10^{-4}$	2,85	0,0770	0,0
250	0,1020	$5,10 \cdot 10^{-4}$	2,85	0,1030	1,0
				Средн.	1,0

Процесс окисления титана при температурах 20—250° С можно разделить на три периода:

- I — образование окисной пленки при температурах до 50° С.
II — окисление титана в диапазоне 50—140° С, количественно подчиняющееся уравнению

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} (T - 50) \text{ или } A_{O_2}^t = A_0 + 2,9 \cdot 10^{-4} (T - 50),$$

где $A_{O_2}^t$ — содержание кислорода в титане после его температурной обработки (в %); A_0 — первоначальное содержание кислорода в губке (в %). Точность формулы 2,1%.

III — окисление титана в диапазоне температур 140—250° С, количественно подчиняющееся уравнению

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} (T - 50) \cdot \frac{T}{140}$$

или

$$A_{O_2}^t = A_0^t + 2,9 \cdot 10^{-4} (T - 50) \cdot \frac{T}{140}.$$

Точность формулы 1%.

Все формулы выведены для порошка с первоначально чистой поверхностью, находившегося 5 час на воздухе при определенной температуре.

Увеличения содержания кислорода в губке после окисления ее в воде и на воздухе (по данным анализа методом вакуум-плавления) следующие:

Температура, °С	20	40	60	80	100
Повышение содержания кислорода после обработки, %					
в воде	0,006	0,025	0,054	0,095	0,15
на воздухе	—	—	—	0,0086	0,0145

Выводы

1. Титановая губка взаимодействует с водой при всех температурах. Содержание кислорода в губке при 20—100° С можно вычислить по формуле

$$\Delta A = 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

2. В процессе окисления титана на воздухе при 20° С на нем образуется окисная пленка. Однако метод вакуумплавления не позволяет определить увеличение содержания кислорода в губке.

Содержание кислорода при окислении титана на воздухе в диапазоне температур 50—140° С можно вычислить по формуле

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} (T - 50),$$

а при температурах 140—250° — по формуле

$$\Delta A = 2,9 \cdot 10^{-4} (T - 50) \frac{T}{140}.$$

3. Титан после его окисления на воздухе в течение 5 час при температуре 250° С не растворяется в 10%-ной соляной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Андреева. Новые методы физико-химических исследований, т. 2. Изд-во АН СССР, 1957.
2. Nass A. Bredeord. J. Optical. Soc. Amer., February 1957, 47, N 2.
3. Н. Д. Томашев, В. В. Андреева. Окисление металлов при обычных температурах. Изд-во АН СССР, 1957.
4. Н. А. Шишаков, В. В. Андреева, Н. К. Андрищенко. Строение и механизм образования окисных пленок на металлах. Изд-во АН СССР, 1959.
5. В. В. Андреева, Н. А. Шишаков. ЖФХ, 1958, 32, вып. 7, 1671.
6. В. В. Андреева, Е. А. Алексеева. Докл. АН СССР, 1960, 134, № 1, 106.
7. W. Alexander, Z. Pidgeon. Canad. J. Res. B., 1950, N 28, 60.
8. Л. В. Бирюкова, Л. Л. Нерославская. Ж., прикл. хим., 1962, № 7, 1629.
9. Е. Л. Захаров. Бюлл. ЦИИН цвет. мет., 1957, № 14 (91).

Н. А. Плахотникова

О СКОРОСТЯХ РАСТВОРЕНИЯ МАГНИЯ И ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ТИТАНОВОЙ РЕАКЦИОННОЙ МАССЕ

В магнетермической реакционной массе кроме губчатого титана содержится 20—25% металлического магния и примерно столько же хлористого магния. После частичной сепарации количество титана повыша-

Показатели процесса выщелачивания реакционной массы

Номер опыта	Особенности технологии	Объем раствора, мл	Крупность дробления, мм	Вес выщелачиваемого продукта, г	Содержание в выщелачиваемом продукте, %		Общее время выщелачивания, мин	Средняя скорость выщелачивания, мг/мин	
					Mg	MgCl ₂		Mg	MgCl ₂
1	Аппарат производительностью 8 кг губки за цикл. Без предварительной промывки водой	14	—20	500	0,25	0,67	>180	<7	<19
2		14	—20	500	0,34	0,80	>180	<9	<22
3		14	—20	500	0,51	6,92	180	14	192
4		10	—20	490	0,65	—	285	11	—
5		14	—20	250	9,12	21,83	330 (MgCl ₂)	76	165
6		10	—20	650	9,73	18,80	1500	42	81
7		14	Стружка	500	1,06	0,54	180	30	17
8		14	»	250	16,16	7,57	360	112	53
9		20	»	250	19,33	30,16	300	162	251
10	То же. С предварительной промывкой водой	14	—20	500	0,68	3,46	240	14	—
11		10	—20	650	6,80	5,35	1425	31	—
12		14	—20	250	7,71	17,93	330	58	—
13		13	—20	500	7,79	3,69	>300	<130	—
14		10	Стружка	1177	0,13	2,97	285	5	—
15		14	»	500	0,93	0,27	180	26	—
16		14	»	250	12,44	2,09	>300	<136	—
17		14	»	250	14,90	0,30	>330	<113	—
18	Производительность 400 кг губки за цикл. Боковой стержень	2,5	—10	140	0,27	0,32	180	2	30
19		2,5	—10	185	0,37	6,71	150	5	34
20		2,5	—10	111	1,16	5,57	240 (MgCl ₂)	7	26
21		2,5	—10	125	4,74	5,04	~1380	~4	~5
22		2,5	—10	244	9,98	8,54	>1365	<18	<16
23		3,0	—10	250	13,95	42,42	~1465	~26	~79
24		2,5	—10	142	17,35	9,74	>1485	<17	<9
25	То же. Центральный стержень	2,5	—10	145	0,06	4,14	240 (MgCl ₂)	2	25
26		2,5	—10	162	0,06	2,82	240 (MgCl ₂)	2	19
27		2,5	—10	142	0,11	4,18	240 (MgCl ₂)	1	25
28		3	—10	129	0,21	4,30	240 (MgCl ₂)	2	23
29		3	—10	168	5,37	8,66	1350	7	11
30		3	—10	188	12,75	8,35	1695 (MgCl ₂)	15	9
31		3	—10	211	19,24	5,46	1555 (MgCl ₂)	27	7
32	800 кг губки.	3	—10	268	0,14	0,37	240	1	4
33	Центральный стержень	3	—10	300	4,53	6,60	~1515	~9	~13

ется до 90—95%. Извлечение магния и хлористого магния выщелачиванием в растворах кислоты происходит значительно труднее, чем простое растворение чистых компонентов, что объясняется нахождением основной части растворенных компонентов в порах губки.

Быстрое и наиболее полное удаление примесей благоприятно сказывается на качестве титана.

Хлористый магний хорошо растворяется в воде (54,5 г в 100 мл при 29°) [1]. Металлический магний при комнатной температуре в воде растворяется очень медленно [2], но он растворим в растворах солей, в том числе в MgCl₂, и растворах кислот, особенно в соляной. Скорость растворения магния в соляной кислоте растет с увеличением ее концентрации. В двунормальном растворе хлористого алюминия скорость растворения магния такая же, как в 10%-ной HCl [3].

Скорость выщелачивания магния из реакционной массы зависит не только от вида растворителя и его концентрации, но и от структуры губки, степени дробления, количества магния и др.

Влияние некоторых из этих факторов рассматривается в данной работе.

Экспериментальная часть

Лабораторная установка для выщелачивания приведена на рис. 1. Реакционная масса ровным слоем укладывалась на ложное дно воронки. Раствор с помощью специально изготовленной турбинки циркулировал в системе с постоянной скоростью. Отношение $T:Ж$ в опытах превышало 1:10 и не влияло практически на скорость выщелачивания. Опыты проводились с губкой различной структуры. Боковая часть ее более проницаема для растворов, чем центральная.

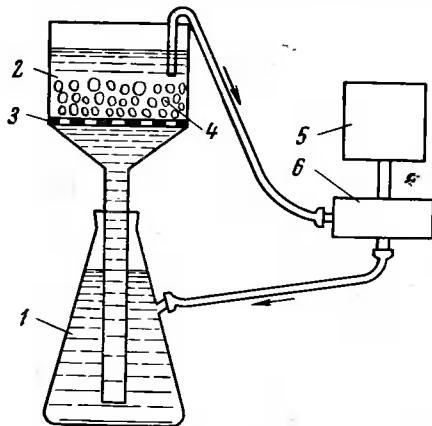


Рис. 1. Лабораторная схема выщелачивания
1 — колба с раствором; 2 — воронка; 3 — ложное дно; 4 — титановая губка; 5 — швейный моторчик; 6 — турбинка

Примеси извлекались последовательно в нескольких растворах, от которых отбирались исходная, конечная (после выщелачивания) и промежуточные пробы. Они анализировались на кислотность и содержание хлор-ионов. Кислотность определялась титрованием раствора щелочью, а хлор-ион — титрованием азотно-кислой ртутью в присутствии нитропруссиды натрия. По уменьшению концентрации кислоты рассчитывалось количество растворенного магния. В последнем растворе (0,5% HCl) выщелачивание проводилось до

установления постоянных концентраций кислоты и хлористого магния.

Средняя скорость выщелачивания компонентов рассчитывалась путем деления суммарного количества магния, а также хлористого магния, перешедших в раствор, на время (в минутах). Кроме того, определялась скорость выщелачивания за определенный период времени.

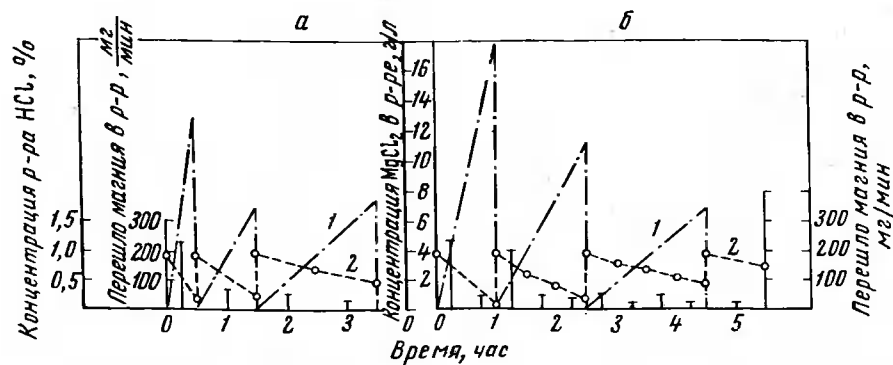
Исходные данные и результаты опытов представлены в табл. 1.

Влияние хлористого магния. Растворимость магния в растворах хлористого магния рассматривается в статье [2]. В наших опытах концентрация MgCl₂ в растворах кислоты достигала значительной величины (до 80 г/л) как при растворении этого компонента, так и в результате реакции магния с соляной кислотой.

На рис. 2 приведены кривые изменения во времени концентраций соляной кислоты, хлористого магния, а также скорости растворения маг-

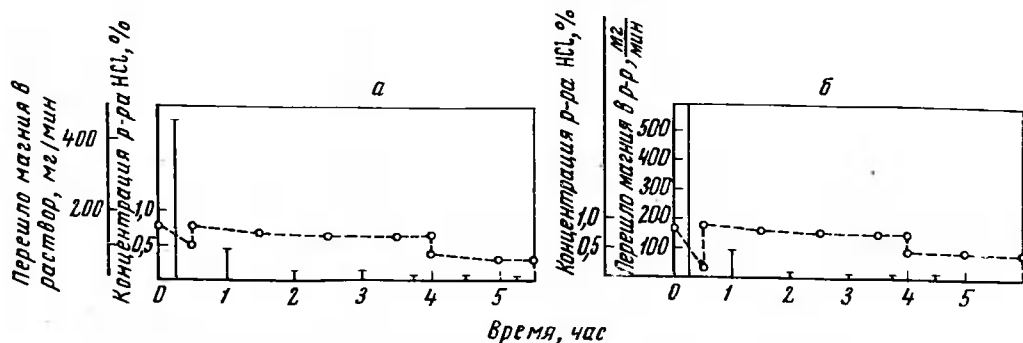
ния для опытов 22 (рис. 2, а) и 24 (рис. 2, б), в которых различно лишь содержание хлористого магния в реакционной массе, остальные условия одинаковы. Средние скорости растворения магния близки между собой, зависимости их от концентрации MgCl₂ в растворе не наблюдается. Вероятно, в наших опытах концентрация хлористого магния в растворе не оказывала решающего влияния на скорость растворения магния.

Влияние степени дробления губки. Крупность выщелачиваемого продукта оказывает большое влияние на скорость выщелачи-



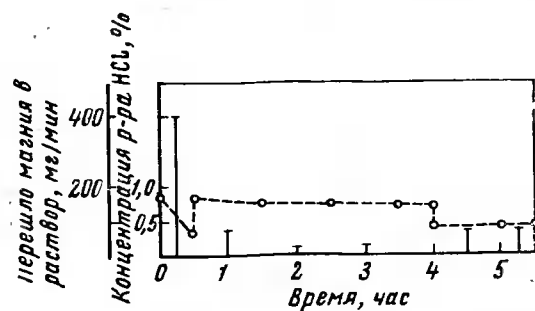
Р и с. 2. Скорость растворения магния в исходном 1%-ном растворе HCl при различной концентрации хлористого магния в растворе

1 — MgCl_2 ; 2 — HCl

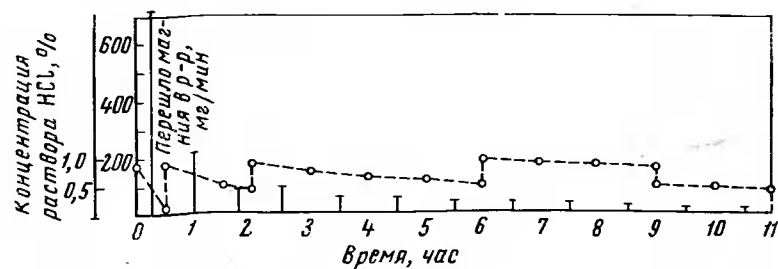


Р и с. 3. Скорость выщелачивания магния из губки различной крупности

а — куски 20 мм (опыт 5); б — стружка (опыт 9)



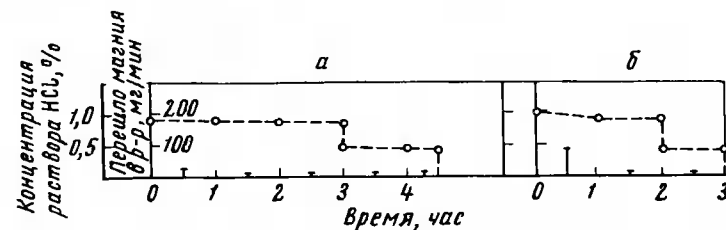
Р и с. 4. Скорость выщелачивания магния из реакционной массы, предварительно промытой водой (опыт 12)



Р и с. 5. Скорость выщелачивания магния из реакционной массы (опыт 6)

вания магния из макропор. Нами выщелачивалась губка крупностью — 20, — 10 мм и стружка, полученная высверливанием реакционной массы.

Скорость растворения магния из стружки в первые 30 мин процесса достигает 1120 мг/мин, а для кусков — 20 мм растворение происходит со скоростью 458 мг/мин (рис. 3). Для опытов 6 и 9 эти величины составляют соответственно 713 и 1370 мг/мин.



Р и с. 6. Скорость выщелачивания магния из недосепарированной губки

а — опыт 4; б — опыт 7

Выщелачивание с предварительной промывкой реакционной массы водой. Предварительная промывка водой реакционной массы позволяет удалить основное количество хлористого магния до растворения металлического магния, что способствует снижению температуры раствора и облегчает условия выщелачивания магния.

В опытах 10—17 (табл. 1) перед выщелачиванием в кислоте проводилась такая промывка. Средние скорости растворения магния составили величину того же порядка, что и в опытах без предварительной промывки водой. На рис. 4 показано изменение скорости растворения для опыта 12, условия проведения которого сопоставимы с опытом 5 (см. рис. 3).

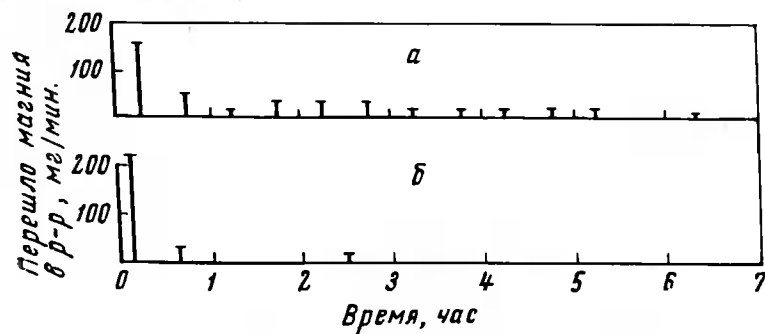
Выщелачивание продуктов с различным содержанием магния. При достаточном количестве кислоты выщелачивание магния из пор титановой губки должно проходить быстро и полностью; однако оно осложняется диффузионными процессами. Основное влияние на скорость выщелачивания оказывает структура губки, в зависимости от которой при одинаковом общем содержании магния в реакционной массе доля магния в порах губки различна. Очень важен размер пор.

В реакционной массе большее количество магния находится в поверхностных слоях губки и в ее макропорах. Скорость растворения магния во времени изменяется менее резко, подтверждением чего служат результаты опыта 6 (рис. 5). На рис. 6 показано изменение скоростей выщелачивания магния из недосепарированной губки с малым содержанием магния (опыт 4 — куски — 20 мм и опыт 7 — стружка). В этих опытах выщелачивание даже первых порций магния было затруднено.

Выщелачивание губки, полученной в аппаратах восстановления и дистилляции различной производительности. Результаты опытов, проведенных с губкой, полученной в различных аппаратах восстановления и дистилляции, представлены в табл. 1.

Для сопоставления скоростей выщелачивания следует рассматривать результаты опытов с одинаковым количеством магния. В опытах 1, 18, 28 и 32 средние скорости выщелачивания магния соответственно составили 7, 2, 2 и 1 мг/мин, а за первые 30 мин — 7, 4, 3 и 3 мг/мин.

При большом содержании магния (опыты 29 и 33, рис. 7; опыт 5, рис. 3; опыт 21, рис. 2) подтверждается зависимость: чем выше цикловая производительность аппарата (чем больше его диаметр), тем меньше скорость выщелачивания.



Р и с. 7. Скорость выщелачивания магния из губки, полученной в аппаратах различной цикловой производительности
а — опыт 33; б — опыт 29

Выщелачивание в различных растворах (табл. 2). В большинстве опытов реакционная масса выщелачивалась в 1%-ном растворе соляной кислоты. В двух опытах для первого раствора использовали 3%-ную HCl и в трех опытах — двунормальный раствор NH_4Cl .

Таблица 2

Результаты опытов выщелачивания в различных растворах

Номер опыта	Содержание магния в продуктах, %	I раствор			II раствор			III раствор			Общее время выщелачивания, мин	Средняя скорость выщелачивания, мг/мин
		раствор	время, час	скорость выщелачивания, мг/мин	раствор	время, час	скорость выщелачивания, мг/мин	раствор	время, час	скорость выщелачивания, мг/мин		
34	3,08	3% HCl	0,50	98	1% HCl	1,00	2	0,5% HCl	1,00	1	240	14
20	1,16	1% HCl	1,00	19	1% HCl	1,00	2	0,5% HCl	1,00	0	180	7
35	18,41	3% HCl	0,50	553	1% HCl	1,00	37	1% HCl	1,00	19	>1440	<18
24	17,35	1% HCl	1,00	231	1% HCl	1,00	71	1% HCl	1,00	43	>1485	<17
36	12,75	2N NH_4Cl	0,25	664	1% HCl	0,25	176	1% HCl	0,50	55	>1695	<14
37	14,43	2N NH_4Cl	0,25	571	2N NH_4Cl	1,50	21	—	—	—	~105	~102
38	26,66	2N NH_4Cl	0,25	1045	3% HCl	0,50	782	3% HCl	0,50	170	>1690	<35

Содержание магния в выщелачиваемых продуктах (крупность — 10 мм) было различным.

Выщелачивание в 3%-ной кислоте происходит значительно быстрее, чем в 1%-ной. Скорость выщелачивания в растворах хлористого аммония максимальна. Средняя скорость (за весь процесс выщелачивания) зависит от режима обработки в последующих растворах.

Выводы

Скорость растворения магния зависит от различных факторов. Наибольшее влияние оказывают растворитель, его концентрация, а также крупность дробления губки.

Для реакционных масс с большим содержанием магния величины средних скоростей растворения сближаются между собой независимо от различия других условий, так как последние порции магния из пор выщелачиваются очень медленно, оказывая этим решающее влияние на общую продолжительность выщелачивания.

Губка, полученная выщелачиванием реакционной массы, была всегда покрыта налетами гидроокиси. Очевидно, растворение магния проходило не полностью.

Скорости растворения хлористого магния подчиняются закономерностям, характерным для скоростей растворения магния.

Значения скоростей, полученных в наших опытах, носят относительный характер, так как не учитывалась микроструктура губки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краткий справочник химика. Госхимиздат, 1954.
2. Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская. Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, ч. хим., LXII, вып. 2, 375.
3. Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, 1932, III, вып. 2, 108.

Н. А. Плахотникова, А. Г. Голов,
Н. К. Устинова

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРКОЛЯТОРА ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕАКЦИОННЫХ МАСС ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Выщелачивание применяется для переработки натриетермической реакционной массы и продуктов электролитического рафинирования титана; оно также допустимо для магниетермической реакционной массы в комбинированной схеме, которой предусматриваются две стадии переработки продуктов восстановления четыреххлористого титана магнием: 1) частичная сепарация с целью отделения основных количеств магния и хлористого магния, 2) выщелачивание недосепарированной губки.

В крупнолабораторном и опытно-промышленном масштабах испытаны следующие аппараты и способы выщелачивания: а) агитатор с мешалкой, б) выщелачивание с применением сжатого воздуха для перемешивания пульпы, в) трубчатый выщелачиватель. Существенный недостаток всех этих способов — окатывание губки, приводящее к закрытию пор трубчатого титана и неполному извлечению из него хлоридов и других примесей. В процессе выщелачивания губка переизмельчается. Для первых двух способов характерны «мертвые зоны», в которых не происходит перемешивание раствора, что приводит к гидролизу и окислению титана. Трудно выщелачиваются крупные куски губки (более 20 мм). Кроме того, за исключением трубчатого выщелачивателя, аппараты имеют низкую цикловую производительность. Трубчатый выщелачиватель позволяет организовать непрерывный высокопроизводительный процесс. Однако гидрометаллургическая обработка продуктов, содержащих металл-восстановитель, опасна из-за выделения при ней значительных количеств водорода.

Нами для выщелачивания реакционных масс и электролитических осадков предложен метод перколяции, сущность которого заключается в циркуляции раствора через неподвижно лежащий выщелачиваемый продукт в замкнутой системе. Перколяция позволяет избежать все указанные выше недостатки, а цикловая производительность перколятора практически не ограничена.

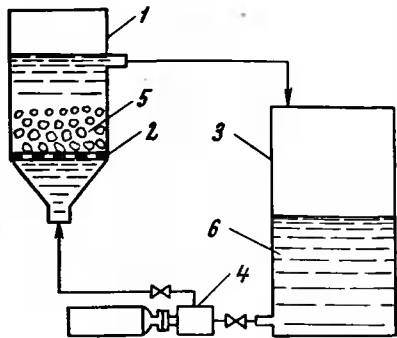


Схема выщелачивания методом перколяции
1 — перколятор (отношение диаметра бака к высоте 1:1 — 1:1,5); 2 — ложное днище; 3 — промежуточный бак; 4 — насос; 5 — выщелачиваемый продукт; 6 — раствор

4 час, во втором (0,5% HCl) — 2 час. Отношение $T:Ж$ было выбрано заведомо большим (1:10) и не могло сказываться на полноте извлечения примесей.

Результаты опытов

Методом перколяции выщелочено более 12 т магнетермической недосепарированной губки различной структуры и пористости. Сравнить данный метод выщелачивания с другими способами можно по полноте извлечения магния, хлористого магния и качеству металла при условии сопоставимости исходных продуктов, технологического режима восстановления и дистилляции, а также состава недосепарированной губки. Однако это трудно осуществимо в условиях опытно-промышленных испытаний.

Таблица 1

Содержание в недосепарированной губке, %		Содержание примесей в губке после ее выщелачивания, %				Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
Mg	MgCl ₂	Cl	Mg	O ₂	H ₂	
15,3	55,4	0,12	0,60	—	—	Не проплавилась
0,2	7,8	0,15	0,22	0,21	0,023	217
0,2	3,1	0,10	0,20	0,17	0,057	200

Выщелачивание в агитаторе

15,3	55,4	0,12	0,60	—	—	Не проплавилась
0,2	7,8	0,15	0,22	0,21	0,023	217
0,2	3,1	0,10	0,20	0,17	0,057	200

Выщелачивание перколяцией

—	17,5	0,04	0,13	—	—	274
0,2	1,5	0,05	0,20	—	—	245
0,2	10,0	0,05	0,60	0,10	0,021	217

В условиях крупнолабораторных опытов перерабатывалась недосепарированная губка с различным количеством магния и хлористого магния. При исходном содержании более 1% после выщелачивания (в агитаторе)

в губке оставалось 0,3% магния и 0,09% хлора (средние данные по 32 опытам). В табл. 1 приведены сравнительные результаты выщелачивания недосепарированной губки, высверленной на станке (крупность менее 10 мм). Как видно, метод перколяции позволяет достигнуть большего снижения содержания хлора.

В опытно-промышленном масштабе выщелачивание в агитаторе с мешалкой проводилось в период проверки комбинированной схемы для 270-килограммовых аппаратов восстановления и дистилляции, имеющих реакционный стакан. При испытании перколятора в опытно-промышленных условиях недосепарированная губка получалась в аппаратах производительностью 550 кг металла за цикл. Известно, что цикловая производительность аппаратов оказывает большое влияние на структуру губки. Последняя, в свою очередь, влияет на степень извлечения магния и хлористого магния из пор губки, изменяя качество титана.

В табл. 2 сравниваются средние данные одиннадцати опытов по качеству губки, выщелоченной методом перколяции, и данные шести опытов, в которых губка выщелачивалась в агитаторе с мешалкой. Содержание металлического магния в недосепарированной губке не превышало 0,5%, но крупность кусков была различна: — 50 мм для перколятора и — 20 мм для агитатора. Тем не менее химический состав губки, выщелоченной в перколяторе, лучше.

Таблица 2

Средние данные по качеству губки, полученной по различной технологии обработки реакционной массы

Способ переработки	Категория губки	Фракция, мм	Химический состав, %						Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
			Cl	Mg	O ₂	H ₂	Fe	N ₂	
Выщелачивание методом перколяции	Крица	—50+1	0,05	0,08	0,05	0,012	0,08	0,028	134
	Гарниссаж	—50+1	0,06	0,08	—	0,016	0,24	0,017	166
	Низы	—50+2	0,04	0,10	—	0,012	0,33	0,020	183
Выщелачивание в агитаторе с мешалкой	Крица	—20+1	0,07	0,14	0,09	0,016	0,06	0,017	132
	Гарниссаж	—20+1	0,08	0,06	0,09	0,016	0,23	0,022	152
	Низы	—20+2	0,03	0,03	0,12	0,009	0,34	0,014	183
Сепарация	Крица	—50+6	0,06	—	0,07	—	0,06	0,017	135
	Гарниссаж	—50+6	0,07	0,09	0,09	0,008	0,16	0,023	160
	Низы	—50+6	0,04	0,08	—	—	0,20	0,041	171

В табл. 2 представлены также средние данные одиннадцати опытов, проведенных с полной сепарацией губки. Условия процессов на термическом переделе были совершенно аналогичны с условиями опытов, в которых губка выщелачивалась в перколяторе. Качество выщелоченной и сепарированной губки одинаково.

Выщелачиванию в перколяторе подвергалась недосепарированная губка, полученная в аппаратах восстановления и дистилляции производительностью 800 кг. Несмотря на содержание в ней менее 0,6% магния и 2% хлористого магния большая часть губки после выщелачивания окислилась. Качество ее было невысоким. В агитаторе с мешалкой такая губка также полностью не выщелачивалась. Как показали лабораторные исследования, диффузия раствора в поры губки незначительна, поэтому выщелачиванию подвергались в основном наружные ее слои, что не могло способствовать получению качественного металла.

Метод перколяции по сравнению с другими методами выпечивания позволяет получать металлы более высокого качества. Метод перколяции может быть рекомендован для переработки продуктов титанового производства. При равных объемах производительность перколятора значительно выше, чем у агитатора.

В. П. Самсонов, В. А. Масловский

О ВЛИЯНИИ ОТЖИГА ТИТАНА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЕГО ОКАЛИНЫ

В настоящем исследовании мы поставили себе целью изучить влияние отжига на адгезию титана с окалиной, а также на стехиометрию его окалины. Результаты изучения этих вопросов помогают составить правильное представление о механизме образования окалины титана.

Одним из факторов, существенно влияющих на особенности получаемой окалины, следует считать структуру исходного материала, при прочих равных условиях зависящую от отжига. Влияние отжига на формирование окалины изучалось и ранее [1]. Однако не всем отмеченным факторам удалось найти логическое объяснение. Предпринятое исследование имеет целью восполнить некоторые пробелы ранее проведенного исследования.

Образцы для исследования приготавливались из титановой губки марки ТГ-00. Спрессованные из этой губки электроды плавилась в дуговой вакуумной печи. Полученные слитки обтачивались до чистой поверхности и ковались на молоте в пластины толщиной 20 мм. Шоковки очищались обработкой на строгальном станке, после чего прокатывались вгорячую до толщины 2 мм. Затем полосы подвергались отжигу при 700°С в течение 30 мин в камерной электропечи. Окалина с полос снималась в расплаве NaOH и NaNO₃, а продукты реакции удалялись горячим раствором серной кислоты. Далее полосы прокатывались вхолостую до толщины 1 мм, после чего из них нарезаались образцы в виде прямоугольников размером 10 × 14 мм. Часть образцов отжигалась в вакууме 10⁻⁴ мм рт. ст. при температуре 700, 750, 800, 850, 900 и 1000°С в течение 30 мин.

Увеличение зерен титана при повышении температуры его отжига отчасти изучено [1—3]. Это явление сопровождается появлением неровностей на поверхности образцов. Однако величина, характер и влияние этих неровностей на адгезию титана с его окалиной ранее не были выяснены. В настоящем исследовании рельеф поверхности, образующийся на титане или его окалине в результате отжига или окисления, изучался с помощью профилометра; при этом на всех профилограммах неровности увеличивались в 100 раз по вертикали и в 16 раз по горизонтали.

На рис. 1, а представлена профилограмма, полученная с неотожженным образцом в направлении, параллельном прокатке (профилограмма с этого же образца, полученная в направлении перпендикулярном прокатке, выглядит аналогично). Отжиг при температуре 700°С не вызывает каких-либо существенных изменений рельефа поверхности образцов. При температуре отжига 750—850°С неровности заметно возрастают, а при 900 и 1000°С увеличиваются существенно. В последнем случае (рис. 1, б) неровности по грубой количественной оценке составляют 0,25 мм в ширину и 0,06 мм по высоте.

Рекристаллизация при отжиге, сопровождаемая увеличением неровностей на поверхности образцов, имеет прямое отношение к особенностям окалины, образующейся в процессе окисления. Окисление осуществлялось

в интервале 700—1000°С в течение 30 мин. Получаемая при этом окалина, как это ранее [1] было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, представляет собой рутил. При окислении неотожженных образцов в интервале 700—900°С существенных изменений характера неровностей не наблюдается и лишь при температуре окисления 1000°С неровности существенно увеличиваются (рис. 1, в).

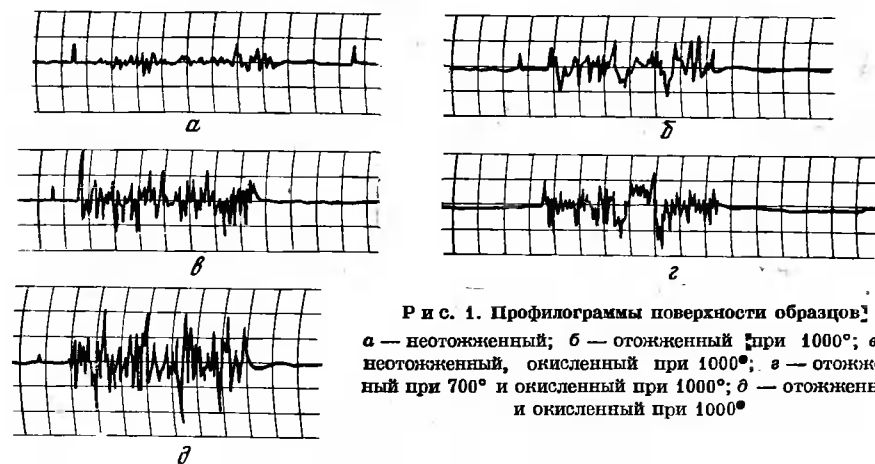


Рис. 1. Профилограммы поверхности образцов!
а — неотожженный; б — отожженный при 1000°; в — неотожженный, окисленный при 1000°; г — отожженный при 700° и окисленный при 1000°; д — отожженный и окисленный при 1000°

При изучении поверхности окалины на образцах, которые перед окислением были предварительно отожжены при разных температурах, выяснилось, что рельеф этих поверхностей в значительной мере обусловлен температурой отжига. На рис. 1, г и д представлены профилограммы, полученные с поверхности образцов, окисленных при 1000°С и предварительно отожженных при 700 и 1000°С соответственно. Из сравнения этих профилограмм можно заключить, что с увеличением температуры отжига высота неровностей существенно возрастает. Аналогичные результаты были получены для более низких температур окисления, но в этих случаях указанная закономерность проявляется не столь ярко.

Полученные в этой части работы результаты позволяют перейти к объяснению влияния отжига на адгезию окалины с титаном. Окисление титана при высоких температурах (600—1000°С) характерно преимущественным образованием окалины за счет диффузии ионов титана через образовавшийся слой рутила [4]. Это следует понимать так, что после образования на титане некоторого слоя окалины дальнейшее ее наращивание осуществляется с внешней стороны, а не со стороны границы титан — рутил. Экспериментами, проведенными в настоящем исследовании, установлено, что при окислении в указанном интервале температур происходит рекристаллизация титана, сопровождаемая серьезными изменениями рельефа на границе титана с рутилом. Это явление не может не увеличивать внутренние напряжения на границе раздела фаз титан — окалина. Как было показано выше, если окисляется неотожженный титан, то отжиг его и сопутствующие ему изменения рельефа происходят в процессе окисления и, естественно, вызывают сильные напряжения на границе фаз. При окислении отожженного титана увеличение неровностей на его поверхности происходит в значительно меньшей мере, чем в предыдущем случае; поэтому на границе фаз рутил — титан напряжения соответственно меньше, чем у образцов, не подвергнутых предварительно вакуумному отжигу. Этим и объясняется, что на отожженном титане окалина обладает большей адгезией, чем на неотожженном. На неотожженном титане она скалывается значительно легче, чем на отожженном и способность ее к скалыванию возрастает с повышением температуры окисления.

Разумеется, не только этими обстоятельствами объясняется более слабая адгезия окалины с титаном, не подвергавшимся перед окислением отжигу, но несомненно, что они играют существенную роль.

Однако роль отжига этим не исчерпывается: он оказывает серьезное влияние и на стехиометрию формирующейся окалины.

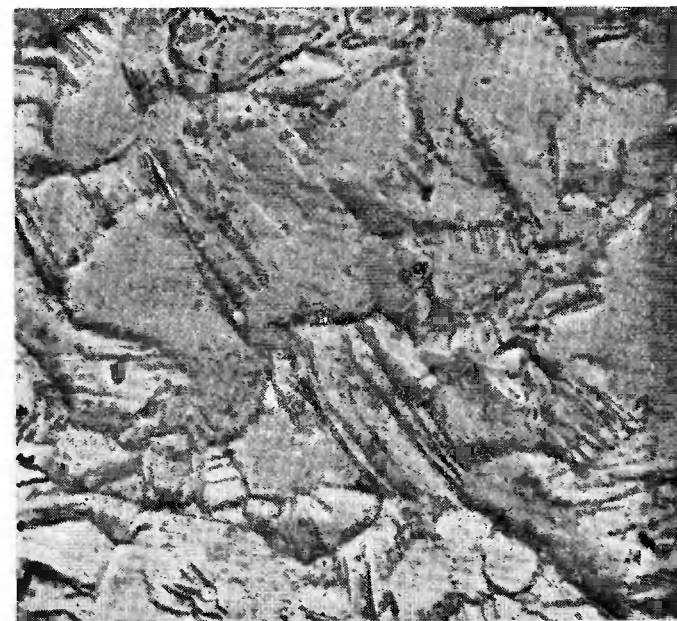
Вопрос о стехиометрии рутила следует рассматривать с самого начала процесса окисления, которое характерно тем, что начинается по границам зерен титана [1]. Известны случаи, когда диффузия в поликристаллических материалах осуществляется значительно быстрее, чем в монокристаллах. Это говорит о том, что по границам зерен она протекает быстрее, чем сквозь толщу кристалла. Для некоторых веществ коэффициент граничной диффузии в 100 раз больше, чем коэффициент объемной диффузии. Когда коэффициент диффузии вдоль границ зерен существенно превышает коэффициент объемной диффузии, диффузионный слой по мере удаления от источника диффузии должен делаться все более неоднородным по структуре. Атомы диффундирующего элемента, перемещающиеся вдоль границ зерен, быстро насыщают до предела поверхностные слои кристаллов, далеко расположенных от источника диффузии; внутри таких глубоко расположенных кристаллов диффундирующий элемент проникает в гораздо меньшем количестве [5]. Учитывая значительно меньшую величину зерен в неотожженном титане, чем в отожженном, следует считать очевидным, что площадь границ зерен в первом случае также значительно больше, чем во втором.

Поэтому в неотожженный титан диффундирует значительно больше кислорода, чем в отожженный, и он более равномерно распределен по объему. Данное обстоятельство, естественно, обуславливает более полную стехиометрию рутила, полученного на неотожженном титане. На первом этапе окисления можно предположить, что в отожженном титане кислород диффундирует при прочих равных условиях несколько глубже, так как большая величина зерен делает пути проникновения кислорода менее извилистыми. Возможно, что с этим связана и большая толщина окалины на отожженном титане [1]. Учитывая, что неотожженный титан обладает более мелкими зернами, чем отожженный, а также способность понов кислорода диффундировать в титан преимущественно по границам его зерен, нетрудно заключить, что рутил на неотожженном титане по стехиометрическому составу более однороден, чем на отожженном.

Как известно, верхний столбчатый слой окалины образуется из игл [6]. Иглы растут не только в направлении, перпендикулярном поверхности, но и в плоскости ей параллельной. Это приводит к тому, что иглы смыкаются, после чего в плоскости, параллельной поверхности образца, могут расти только за счет друг друга. Последнее явление носит название эффекта Киркендала, который является почти прямым доказательством диффузии через вакансии [7].

На рис. 2 представлена электронная микрофотография столбчатого слоя окалины, полученной на неотожженном титане при 900°С в течение 15 мин, иллюстрирующая описываемый процесс.

Как было показано выше, отожженный титан на первой стадии процесса окисления (превращение в рутил слоя титана, адсорбировавшего кислород) обладает окалиной, менее соответствующей стехиометрическому составу, чем неотожженный титан. Поэтому можно предположить, что окалина отожженного титана обладает большим числом вакансий, чем окалина неотожженного. Это обстоятельство позволяет заключить, что встречные диффузионные потоки ионов кислорода и титана в окалине отожженного титана больше. Исследование, выполненное В. И. Архаровым и Е. Б. Бланковой [8], позволило им сделать вывод, что расслоение одного из слоев окалины на два «подслоя» (что имеет место в окалине отожженного титана [1]) является признаком двухсторонней диффузии. Таким об-



Р и с. 2. Электронная микрофотография столбчатого слоя окалины неотожженного образца, окисленного при 900° в течение 15 мин (увелич. 8000)

разом, вывод, сделанный в настоящем исследовании, подтверждается и литературными данными.

Процесс диффузии в окалине неотожженного титана выглядит несколько иначе. Поток ионов кислорода меньше, чем в окалине отожженного титана (ввиду меньшего числа вакансий в рутиле), но встречный поток ионов титана больше вследствие происходящей во время окисления рекристаллизации титана, способствующей усилению его диффузии в рутил. Ионы титана, значительно меньшие по размеру ионов кислорода, относительно легко доходят до поверхности окалины, где сейчас же вступают во взаимодействие с кислородом, образуя рутил. Рутил, созданный при таких условиях, естественно, больше соответствует своему стехиометрическому составу, чем рутил, образованный путем взаимодействия встречных потоков ионов кислорода и титана где-то внутри слоя окалины. Последнее явление объясняется в основном относительно плохими возможностями проникновения понов кислорода через слой окалины ввиду их значительно больших, чем у ионов титана, размеров.

Таким образом, рутил, образованный на неотожженном титане, значительно лучше соответствует своему стехиометрическому составу.

Выводы

1. Одним из факторов, обуславливающих значительно меньшую адгезию окалины с неотожженным титаном по сравнению с адгезией окалины с отожженным титаном, следует считать возникновение больших напряжений на границе титан — окалина, вызванных в первом случае более существенными изменениями рельефа поверхности титана, чем во втором.

2. Состав рутила на неотожженном титане в большей степени соответствует стехиометрическому соотношению, чем на отожженном. По-видимому, это объясняется несколько разными механизмами образования ока-

лины: для первого случая характерно более интенсивное образование окалины при окислении на ее поверхности ионов титана в условиях практически неограниченного доступа кислорода; во втором случае превалирует образование рутила в результате встречных диффузионных потоков ионов кислорода и титана внутри слоя рутила в условиях относительной недостаточности ионов кислорода по сравнению с первым случаем.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Блантер, В. П. Самсонов, А. С. Бай, В. А. Масловский. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 264.
2. K. Bungardt, K. Rüdinger. Metall, 1960, 14, N 10, 988.
3. M. A. H. Howes. Metallurgia, 1960, 62, N 371, 95.
4. Д. И. Лайнер, М. И. Цыпин. Сборник научных трудов ин-та «Гипроцветмет-обработка», вып. XX. Metallurgizdat, 1961, стр. 42.
5. Я. С. Уманский и др. Физическое металловедение. Metallurgizdat, 1955, стр. 393.
6. В. П. Самсонов, А. С. Бай. Физика металлов и металловедение, 1962, 13, вып. 5, 787.
7. У. Делингер. Теоретическое металловедение. Metallurgizdat, 1960, стр. 188.
8. В. И. Архаров, Е. Б. Бланкова. Физика металлов и металловедение, 1960, 9, вып. 6, 878.

Процесс восстановления окислов, хлоридов и других соединений титана металлами получил название металлотермии титана. При восстановлении окислов образуется металлическая фаза, обогащенная кислородом и азотом, поэтому чистый титан может быть получен восстановлением его хлоридов металлами-восстановителями или рафинированием металлической фазы, полученной при восстановлении окислов.

Широкое промышленное распространение получили два способа производства титана — магниевая и натриетермия его хлоридов, которые позволяют получать металл технической чистоты в виде губки (магниетермия) и кристаллитов (натриетермия). В укрупненных опытах получен металл повышенной чистоты восстановлением солей низших хлоридов титана натрием. Различие методов восстановления по так называемой двухстадийной натриетермии определяется использованием солевых расплавов различного состава по содержанию низших хлоридов титана и фазовых образований (сложные соединения, твердые растворы или эвтектики).

В настоящем разделе помещены исследования по физико-химическим основам магниетермического и натриетермического методов получения титана, включая процессы восстановления и сепарации реакционной массы, с целью получения металлического титана высокого качества и автоматизации магниетермического передела.

*Э. С. Фалькевич, Е. А. Люкевич, В. И. Назарова,
А. А. Рогаткин, И. С. Гридин, А. В. Риганелович*

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В БЛОКЕ ГУБЧАТОГО ТИТАНА¹

Дальнейшее улучшение качества губчатого титана [1] тесно связано с определением источников его загрязнения. Один из путей их выявления — изучение распределения примесей в блоке губчатого титана.

Анализом проб, отобранных из 40—60 различных участков блоков, нами изучалось распределение в губчатом титане таких основных примесей, как азот, железо, кремний, углерод, никель, хром, марганец, хлор и магний. Анализ на содержание кислорода не производился, так как авторы не располагали надежной методикой его определения.

Из отобранных проб выплавлялся контрольный слиток диаметром 60 мм для определения твердости, так как ранее [1, 2] было показано, что твердость литого образца (и содержание хлора) является обобщенной характеристикой качества губчатого титана. Твердость литого образца измерялась на твердомере типа ТШ-2 при нагрузке 3000 мГ.

¹ В работе принимали участие В. Е. Кокарев, И. П. Масленников.

Рис. 1. Схема отбора проб от блока губчатого титана

1 — крица; 2 — поверхностный слой;
3 — гарниссаж; 4 — пленка

Из каждой отобранной пробы выбирались также наиболее характерные куски для определения плотности методом гидростатического взвешивания [3]. Для предотвращения возможности проникновения воды в поры губки отобранные для исследования образцы перед погружением в воду покрывались парафином. Определение плотности было вызвано тем, что она оказывает прямое влияние на процесс дробления губки и дальнейшего прессования расходных электродов для плавки, а также позволяет уточнить представления о процессах, протекающих в период восстановления четыреххлористого титана и вакуумной сепарации реакционной массы.

Всего исследованию было

подвергнуто четыре блока губчатого титана, полученных в промышленных аппаратах с диаметром реактора 800 мм (из ст. 3) и 1000 мм (из стали 1X18N9T). Устанавливаемые на дно реакторов «ложные днища» были изготовлены из ст. 3. Пробы из блоков губки отбирались в соответствии со схемой, приведенной на рис. 1. От гарниссажной части и от пленок пробы отбирались по такой же пространственной схеме, как и при отборе от кричной части.

Поскольку в пределах каждого сечения содержание примесей, плотность и твердость были близкими или отличались на небольшую величину, приводимые ниже результаты анализов следует считать (за исключением точек, лежащих в области вертикальной оси блока) средними по трем пробам, отобранным в точках, лежащих на соответствующих окружностях. Изменение твердости и распределение большинства исследованных примесей было приблизительно одинаковым для блоков, полученных в реакторах диаметром 800 и 1000 мм, поэтому приведенные данные типичны для обоих блоков; для тех примесей, содержание которых по величине или распределению было отличным для разных типов блоков, приведены раздельные результаты.

Результаты исследования

Общим для кричной части блоков губки, полученных в реакторах диаметром 800 и 1000 мм, является увеличение плотности от верхней к нижней части и от периферии к центру (рис. 2). Верхняя часть гарниссажной губки менее плотная, чем нижняя (для участков гарниссажной губки, прилегающих к стенкам реактора, значения плотности не приво-

дятся, так как отбор проб от этой части был связан с рядом рабочих операций, которые приводили к нарушению исходной структуры губки).

Все части блока губки, полученного в реакторах диаметром 1000 мм, имеют более высокую плотность, чем соответствующие части блока, полученного в реакторе диаметром 800 мм, причем это отличие в значениях плотности для нижней части крицы значительно больше, чем для верхней. Учитывая это изменение в различии плотности с высотой крицы и то, что в период вакуумной сепарации при 950—1000°С (частично и в процессе восстановления) происходит уплотнение губки под действием собственного веса, правильно будет, по-видимому, предположить, что одним из главных факторов, приводящих к получению в реакторе большого диаметра более плотной губки, является вес получающегося при этом блока: вес блока из реактора диаметром 1000 мм примерно в 1,5 раза больше веса блока, полученного в реакторе диаметром 800 мм. Этим обстоятельством можно также объяснить наблюдаемое уменьшение плотности от центральной части крицы к периферии. На увеличение плотности губки, полученной в реакторе диаметром 1000 мм, мог оказать также влияние более

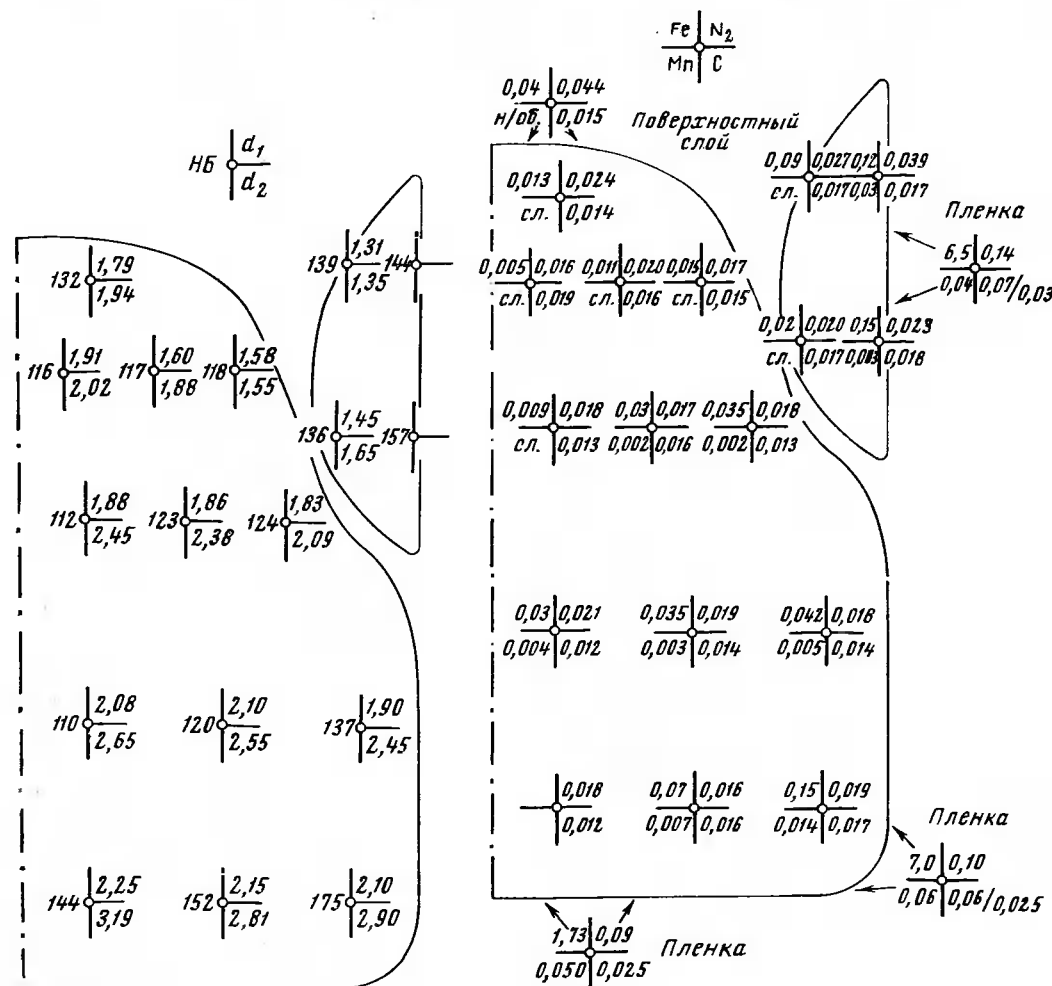


Рис. 2. Твердость (НВ) и плотность различных участков блока губчатого титана
 d_1 — плотность для блока, полученного в реакторе диаметром 800 мм; d_2 — то же, 1000 мм

Рис. 3. Распределение железа, азота, марганца и углерода в блоке губчатого титана

интенсивно осуществлявшийся процесс восстановления (скорость подачи четыреххлористого титана в аппарат диаметром 1000 мм была в 1,6 раза больше, чем в аппарат диаметром 800 мм).

На рис. 3 и 4 показано содержание примесей (в %) в различных частях блока губки.

Рассмотрение этих данных показывает, что азот распределен относительно равномерно по кричной части блоков. Заметно увеличение содержания азота в верхних частях крицы, гарниссажа и в поверхностном слое крицы. Особенно значительно содержание азота в пленках касания блока губки со стенками реактора и с ложным днищем.

Углерод и кремний равномерно распределены по блоку титановой губки. Заметно только резкое увеличение их содержания в пленках касания блока губки со стенками реторты и ложным днищем.

Характерным в распределении железа для крицы является увеличение его содержания в нижней части и от центральной оси к периферии. Для гарниссажной части увеличение содержания железа наблюдается в области, близкой к стенкам реактора.

Марганец в заметных количествах обнаружен в нижней части крицы и в участках гарниссажной части, примыкающей к стенкам реактора.

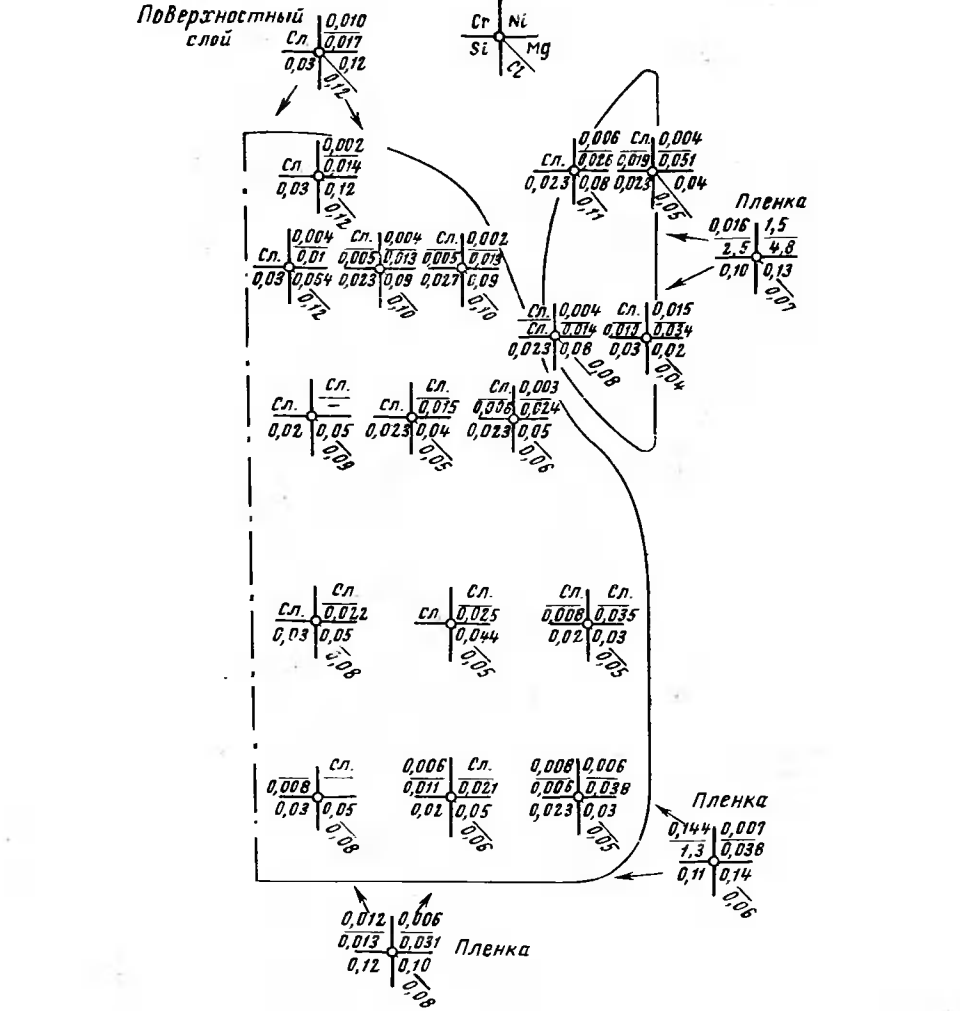
Хром обнаружен по периферии и в нижней части крицы, полученной в реакторе из стали 1Х18Н9Т (рис. 4). Для гарниссажной части блока, полученного в этом же реакторе, хром обнаружен в участках, примыкающих к стенкам. Для блока, полученного в реакторе из ст. 3, хром найден только в нижней части крицы. Существенной разницы по содержанию хрома в нижней части криц, полученных в реакторах из сталей 3 и 1Х18Н9Т, обнаружено не было.

Никель встречается во многих точках титанового блока, полученного как в реакторах из ст. 3, так и из 1Х18Н9Т; для блоков, полученных в реакторах из ст. 3, содержание никеля в целом меньше, чем для аппаратов из хромоникелевой стали. Кроме этого, в средней зоне крицы никель был обнаружен даже не во всех точках. В наиболее существенных количествах никель встречается в верхней и нижней частях крицы. Для блоков, полученных в реакторах из хромоникелевой стали, содержание никеля увеличивается от центральной зоны к периферии и от верхних частей к нижним. В гарниссажной части обоих типов блоков никель присутствует во всех исследованных точках, причем для гарниссажа блока, полученного в аппаратах из хромоникелевой стали, заметно увеличение содержания никеля в верхней части и в участках, примыкающих к стенке реактора.

Для хлора и магния характерно увеличение содержания в верхней части крицы, а для хлора, кроме этого, заметно уменьшение содержания от центра к периферии. Содержание хлора и магния в верхних частях гарниссажа также выше, чем в нижних. Внутренние слои гарниссажной губки имеют более высокое содержание хлора и магния, чем примыкающие к стенкам реактора.

Обобщенным отражением описанного распределения примесей являются значения твердости различных участков блока (см. рис. 2). Твердость крицы увеличивается от центральной оси к периферии и от верхних частей к нижним. Участок крицы, расположенный в самой верхней части, имеет повышенное значение твердости. У стенок реактора твердость гарниссажной губки более высокая, чем твердость внутренних слоев.

Распределение в блоке примесей показывает, что кремний, углерод и, по-видимому, азот попадают в губчатый титан из четыреххлористого титана, о чем свидетельствует равномерное распределение этих примесей по объему блока. Увеличение содержания азота в самой верхней части крицы и верхней части гарниссажа является, по-видимому, следствием натекания в аппарат воздуха в период вакуумной сепарации. Однако оно может быть



Р и с. 4. Распределение хрома, никеля, кремния, магния и хлора в блоке губчатого титана (Числитель — содержание хрома и никеля для блока, полученного в реакторе из ст. 3, знаменатель — для блока, полученного в реакторе из стали 1Х18Н9Т)

также вызвано влиянием ряда других технологических факторов (процесс подготовки аппаратов после восстановления к вакуумной сепарации и ряд других).

В работе [4] было показано, что поступающие из магния примеси неравномерно располагаются по блоку губки. В средней части блока их оказывается наименьшее количество, а по мере продвижения от центра блока к периферии содержание примесей возрастает. Наибольшее количество примесей было обнаружено у стенок реактора.

Учитывая эти данные и описанные выше результаты, можно предположить, что железо, хром, марганец и никель попадают в губку в основном из магния. При этом следует иметь в виду, что жидкий магний, заливаемый в аппарат восстановления, может дополнительно обогащаться примесями, переходящими в него из материала реактора. В частности, наблюдаемое увеличение содержания никеля в блоке, полученном при использовании реактора из хромоникелевой стали, можно объяснить только этим обстоятельством. Однако указанный источник загрязнения магния действует на протяжении всего времени работы реактора, по-видимому, постоянно. Действительно, после получения в одном и том же реакторе 2—

4 блоков губчатого титана, его поверхность оказывается титанированной. Глубина титанированного слоя возрастает с увеличением продолжительности работы реактора. Естественно, что создание титанированного слоя препятствует переходу примесей из материала реактора в магний.

Механизм перехода примесей из магния и материала реактора в губку, видимо, следующий. Образующийся в начальный период процесса восстановления губчатый титан оседает на боковые стенки и дно реактора [5]. Первые партии губки поглощают основное количество примесей, находящихся в магнии, — происходит процесс своеобразного рафинирования магния. Этим объясняется описанное выше увеличение содержания железа, марганца, никеля и хрома в нижней части крицы и в слое гарниссажа, примыкающем к стенкам реактора.

Увеличение содержания ряда металлических примесей от центральной оси к периферии и в верхней части крицы может быть следствием того, что при вакуумной сепарации магний и хлористый магний подтягиваются к поверхности крицы и гарниссажной части, откуда затем возгоняются. При этом основное количество магния и хлористого магния удаляется из блока губки в начальный период вакуумной сепарации. В течение этого периода хлористый магний и магний (по-видимому, преимущественно в жидком состоянии) подтягиваются по капиллярам к боковым и верхним поверхностным слоям, откуда затем испаряются. Между тем в хлористом магнии, образовавшемся в период восстановления, присутствуют примеси, переходящие в него из магния и тетраоксида титана. В оставшемся непрореагированном магнии, удаляемом при вакуумной сепарации, также имеется часть примесей, хотя в количествах значительно меньших (вследствие описанных выше причин), чем в исходном.

Двигающиеся по капиллярам к боковым и верхним поверхностным слоям жидкий хлористый магний и магний могут частично по пути очищаться от примесей за счет сорбции последних на поверхности губки, т. е. приводить к увеличению содержания примесей от центральной оси к периферии крицы. Наконец, боковые и поверхностные слои крицы наследуют часть примесей, которые оставляют им испаряющиеся магний и хлористый магний¹.

Некоторое увеличение содержания железа и никеля в самой верхней части блока губки может быть также связано с их переходом из материала реактора (или теплового экрана, изготавливаемого из хромоникелевой стали) вследствие хлорирования последнего четыреххлористым титаном в последней стадии процесса восстановления, когда давление в аппарате возрастает, а также поднимается температура верхних частей аппарата. И, наконец, в процессе вакуумной сепарации может иметь место прямое испарение материала реактора. При этом в поверхностных участках крицы и гарниссажа также будет увеличиваться содержание металлических примесей.

Увеличение содержания хлора и магния в верхней части блока и внутренней области гарниссажа, а также уменьшение содержания хлора от центральной оси к периферии крицы связано с разной степенью прогрева во время вакуумной сепарации различных участков блока губки в данной конструкции аппарата. Слои блока губки, расположенные в нижней части крицы и у стенок реактора, нагреваются до более высоких температур, чем верхние и центральные области.

Особое место в общей массе блока губки занимают пленки, образующиеся в месте касания блока со стенками реактора и ложным днищем. Как видно на рис. 3 и 4, пленки касания имеют резко повышенное содержание всех исследованных примесей, за исключением хлора и магния.

¹ Подтверждением этого служит известный факт, что в хлористом магнии, сливаемом при процессе восстановления, количество примесей значительно больше, чем в оседающем в конденсаторе при вакуумной сепарации.

Пленки касания состоят из губки, образующейся в начальный период процесса восстановления, и, следовательно, особенно обогащены примесями, поступающими из магния. Однако основное количество примесей в пленки касания переходит путем диффузионного переноса из материала реактора. Подтверждением служат опыты¹ по изучению изменения химического состава пленок в процессе получения губки, показавшие, что пленки по содержанию железа в основном обогащаются во время процесса вакуумной сепарации. Следствием перехода в пленки касания примесей из материала реактора является наблюдаемое различие в содержании в пленках касания хрома, никеля и углерода в зависимости от марки стали реактора. Повышенное содержание азота в пленках касания объясняется, по-видимому, наличием на стенках реактора перед началом процесса восстановления адсорбированного воздуха.

В заключение следует указать, что все полученные результаты нуждаются в дальнейшей проверке, поэтому авторы не сочли возможным на данном этапе более подробно остановиться на механизме перехода примесей в губчатый титан.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гармата, Э. С. Фалькевич, В. Ю. Крамник. Бюлл. ЦИИИ цвет. мет., 1963, № 16 (237), 30.
2. Э. С. Фалькевич, В. А. Гармата. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 191.
3. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. Машгиз, 1956.
4. F. S. Wartman, D. H. Baker, J. R. Hettle, V. E. Homme. J. Electrochem. Soc., 1954, 101, N 10.
5. Э. Е. Лукашенко, Н. К. Зиновьева, В. П. Терехин, Л. П. Феофанов. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 14.
6. А. В. Ревякин. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 27.

*А. А. Рогаткин, Э. С. Фалькевич,
Е. Н. Чукальский*

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ ТИТАНЕ НА СВОЙСТВА ГУБЧАТОГО ТИТАНА²

Четыреххлористый титан — исходный продукт для производства губчатого титана — содержит различные неорганические и органические примеси, которые при металлургическом восстановлении переходят в титановую губку и загрязняют ее. На получение 1 т губчатого титана расходуется более 4 т TiCl_4 . Считают, что практически все примеси из него переходят в губчатый титан. Очевидно, что они должны по-разному влиять на свойства губчатого титана.

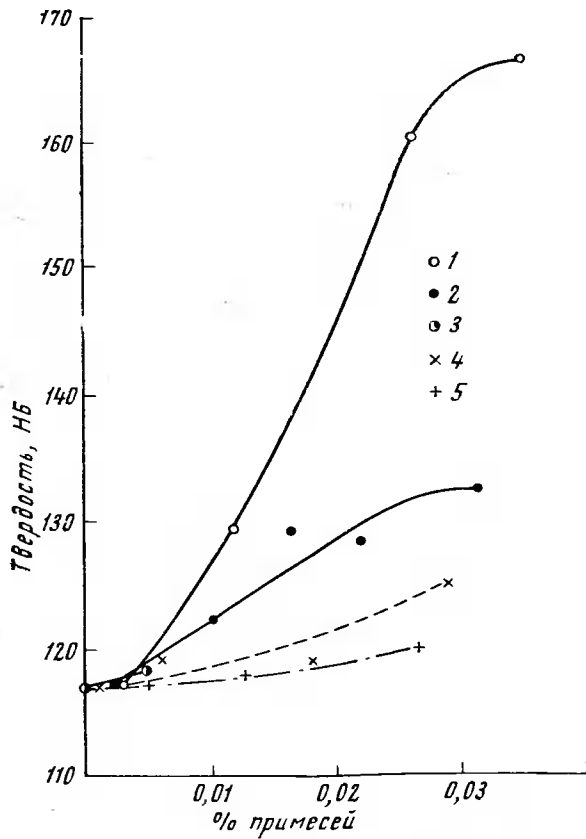
Цель настоящей работы состояла в выяснении влияния растворенных в TiCl_4 основных примесей (оксихлорида титана, четыреххлористого кремния, оксихлорида пентавалентного ванадия, четыреххлористого углерода, растворенного воздуха, хлористой серы) на твердость губчатого титана. Предполагалось, что твердость — обобщенный показатель качества губчатого титана [1, 2].

Все опыты проводились при строгом соблюдении технологических параметров процесса магнитермического восстановления и последующей вакуумной сепарации, которые соответствовали промышленным технологическим инструкциям.

Работа выполнялась на промышленных аппаратах. Аппарат магнитермического восстановления снабжался отдельным расходным баком-пита-

¹ Проведены совместно с И. М. Целуйко.

² В работе принимали участие Е. А. Люкевич и А. В. Риганелович.



Твердость губчатого титана в зависимости от содержания примесей кислорода (1), кремния (2), углерода (3), ванадия (4) и серы (5)

телем, в который из промышленного трубопровода заливался очищенный TiCl_4 . Через верхний штуцер в бак заливался концентрированный раствор примесей.

Примеси подготавливались в лабораторных условиях. Хлористую серу (S_2Cl_2) получали прямым хлорированием порошковой серы в токе сухого хлора (согласно реакции $2\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2$). Вместе с S_2Cl_2 при хлорировании в небольших количествах образовывался также S_2Cl_4 . Путем фракционной перегонки в присутствии избытка серы содержание S_2Cl_2 в конечном продукте доводили до 98%.

Оксихлорид пентавалентного ванадия (VOCl_3) приготавливали методом хлорирования очищенной V_2O_5 ; с целью исключения возможности гидролиза VOCl_3 хлорирование вели в изолированной системе.

Оксихлорид титана (TiOCl_2) получали путем неполного гидролиза очищенного TiCl_4 с последующей дистилляцией.

Для работы использовались также четыреххлористый углерод (CCl_4) марки «чда» и четыреххлористый кремний (SiCl_4) с суммой примесей 10⁻⁵%.

Заражение очищенного TiCl_4 воздухом осуществлялось путем барботирования в течение 20 мин осушенного воздуха через весь объем жидкости в баке-питателе. Предварительная сушка воздуха осуществлялась с помощью TiCl_4 .

Перед проведением опытов с загрязненным TiCl_4 было проведено два процесса с использованием исходного (очищенного) TiCl_4 . «Холостые» процессы проводили также после каждой серии опытов с введением определенной примеси.

Как показали полученные данные, на всем протяжении опытов используемый в качестве исходного очищенный TiCl_4 имел приблизительно один и тот же состав (0,003% O_2 , 0,003% Si, 0,001% V, CCl_4 — не обнаружен, S_2Cl_2 — не определялась).

Расчетная концентрация серы в губке не приводится, так как отсутствует надежный метод определения количественного содержания S_2Cl_2 в TiCl_4 . Не приводится также содержание кислорода в губке (авторы не располагали надежной методикой определения больших его содержаний в губке).

Губчатый титан, полученный при «холостых» процессах, имел также приблизительно один и тот же состав (в %): 0,02Fe; 0,04 O_2 ; 0,02 N_2 ;

0,02 Si; 0,02 C; 0,006 V; 0,0016 S, твердость НВ составляла 117 кг/мм². Всего было проведено пять серий опытов с отдельным заражением очищенного TiCl_4 исследуемыми примесями.

Содержание примесей в TiCl_4 и губчатом титане (в %)

Примесь	Концентрация примеси в TiCl_4		Концентрация примеси в титановой губке	
	расчетная	по анализу *	расчетная по фактическому содержанию в TiCl_4	по анализу
CCl_4	0,05	0,0589		
(C)	(0,0039)	(0,0046)	0,019	0,044
SiCl_4	0,110			
(Si)	(0,018)	0,010	0,040	0,04
SiCl_4	0,235			
(Si)	(0,039)	0,017	0,068	0,06
SiCl_4	0,25			
(Si)	(0,041)	0,022	0,083	0,06
SiCl_4	0,5			
(Si)	(0,082)	0,032	0,128	0,14
S_2Cl_2	0,01			
(S)	(0,0048)	не опр.	—	0,0068
S_2Cl_2	0,026			
(S)	(0,0123)	» »	—	0,00265
S_2Cl_2	0,0537			
(S)	(0,0265)	» »	—	0,0071
VOCl_3	0,0143	(0,0204)		
(V)	(0,0042)	0,006	0,024	0,013
VOCl_3	0,136	(0,0612)		
(V)	(0,04)	0,018	0,072	0,053
VOCl_3	0,26	(0,099)		
(V)	(0,077)	0,029	0,116	0,10
TiOCl_2	0,149	0,101		
(O)	(0,0176)	(0,012)	0,048	—
TiOCl_2	0,292	0,228		
(O)	(0,0346)	(0,027)	0,108	—
TiOCl_2	0,393	0,32		
(O)	0,0465	(0,036)	0,144	—

* Без скобок приведены результаты анализа на данное соединение или элемент. В скобках — концентрация, рассчитанная на основании анализа.

Выше (см. рисунок) приведены скорректированные значения твердости кричной части блока губки в зависимости от содержания в ней различных примесей. Корректировка проводилась в связи с тем, что после опытных процессов получали губку с некоторым отклонением по основному химическому составу от «исходной» губки (полученной при проведении «холостых» процессов). Корректировка осуществлялась по всем примесям, за исключением исследуемой. При этом использовали зависимости, найденные с помощью статистического анализа данных испытаний большого количества промышленных партий губчатого титана [2].

Наибольшее влияние на твердость губчатого титана оказывает повышение содержания кислорода в TiCl_4 . Повышение содержания серы также вызывает существенное увеличение твердости. Рост содержаний (в изученных пределах) в TiCl_4 углерода (в виде CCl_4), VOCl_3 и S_2Cl_2 незначительно увеличивает твердость губки.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что в большинстве случаев содержание в TiCl_4 примесей по анализу значительно меньше расчетного количества. Это явилось, по-видимому, следствием того, что, несмотря на принятые меры, при заражении TiCl_4 часть примесей терялась.

Содержания C, Si и в некотором приближении V в губчатом титане согласуются с ожидаемыми.

Содержание C в губке, полученной при «холостых» процессах, когда использовался очищенный TiCl_4 , не содержащий CCl_4 , составляло 0,02%. После опыта № 1 следовало ожидать в губке увеличение содержания C на 0,019%.

Барботирование воздухом TiCl_4 перед началом процесса восстановления привело к увеличению твердости губчатого титана на 55 кг/мм^2 по отношению к губке, полученной при проведении «холостых» процессов. В губке возросло содержание N_2 и O_2 (более значительно повысилось содержание азота).

Заключение

Глубокая очистка TiCl_4 позволяет получать губчатый титан весьма высокого качества. В то же время применение глубокой очистки TiCl_4 от ванадия вряд ли целесообразно, поскольку она связана с рядом трудоемких операций и большим расходом медного порошка; кроме того, на переделе очистки от ванадия происходит максимальное заражение TiCl_4 оксихлоридом титана.

Учитывая это, намечено провести промышленные опыты по получению губчатого титана с использованием TiCl_4 с несколько повышенным содержанием ванадия.

Данные по влиянию растворенного в TiCl_4 воздуха на свойства губки говорят о том, что после контрольной дистилляции необходимо осуществлять процесс транспортирования и хранения тетрахлорида в защитной атмосфере (например, аргона).

Авторы предполагают продолжить опыты в направлении изучения повторяемости описанных выше результатов, а также выяснения совместного влияния ряда примесей в TiCl_4 на свойства губчатого титана.

В. А. Резниченко, Ф. Б. Халимов

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА БЕСКОНТАКТНОЙ ТЕРМОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Специфика металлотермических процессов, особенно восстановления четыреххлористого титана натрием, потребовала разработки новой методики исследования кинетики процесса [1, 2].

В основу методики положены пропорциональность теплового потока Φ скорости химической реакции v_1 при постоянстве скорости нагрева v_2 всей системы

$$\Phi = qv_1 - kv_2, \quad (1)$$

Рис. 1. Кривые температуры и давления
(запись на электронном приборе) [4]

где q — удельный тепловой эффект реакции;

k — коэффициент, пропорциональный $\sum c_i m_i$ (c — теплоемкость; m — масса продуктов, реагентов и всей системы).

Тепловой поток записывается на термограмму пирометра Курнакова, а время подъема кривой изменения теплового потока принимается за длительность взаимодействия m молей или граммов реагентов. В этом случае скорость химической реакции

$$v_{\text{ср}} = \frac{m}{\Delta\tau}. \quad (2)$$

Процесс восстановления четыреххлористого титана магнием изучался по несколько отличной методике [4].

Исследования проводились в аппаратах с навеской магния 150—160 г, а скорость срабатывания отдельных порций четыреххлористого титана оценивалась по давлению. Время срабатывания основной порции четыреххлористого титана принималось по восходящей части кривой изменения давления $\Delta\tau_1$ и по нисходящей части кривой — газообразного четыреххлористого титана $\Delta\tau_2$ (рис. 1). Обычно в паро-газовую фазу согласно градуировке переходило всего 3—4% четыреххлористого титана от общего количества поданного в реактор тетрахлорида.

Соотношение между $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$ для температуры 850° С [4] характеризуется зависимостью $\Delta\tau_1 = 0,01 \Delta\tau_2$. Скорость процесса восстановления четыреххлористого титана магнием выражается уравнением

$$v'_{\text{ср}} = \frac{G_1 - G_2}{\Delta\tau_1}, \quad (3)$$

где

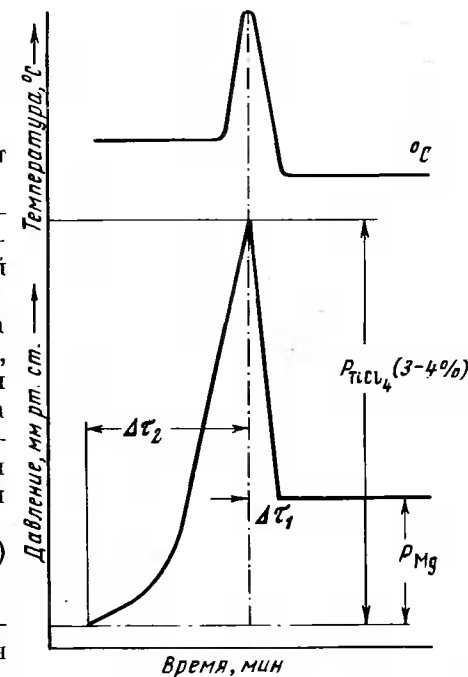
G_1 — вес подачи четыреххлористого титана;

G_2 — количество испарившегося тетрахлорида и

$\Delta\tau_1$ — время взаимодействия основной части подачи четыреххлористого титана. На основе данных работы [4] это уравнение может быть упрощено:

$$v_{\text{ср}} = \frac{0,965 G_1}{\Delta\tau_1}. \quad (3a)$$

Рассматриваемой методикой был изучен магнетермический процесс до расхода 20% магния от загрузки. При 40 и 60% расхода магния, т. е. для средней и конечной стадий процесса восстановления TiCl_4 , разброс опытных точек настолько велик, что не представляется возможным выявить зависимость процесса ни от температуры, ни от других факторов. Поэтому мы остановились на пирометрическом методе исследования, который был применен в работах [1, 2].

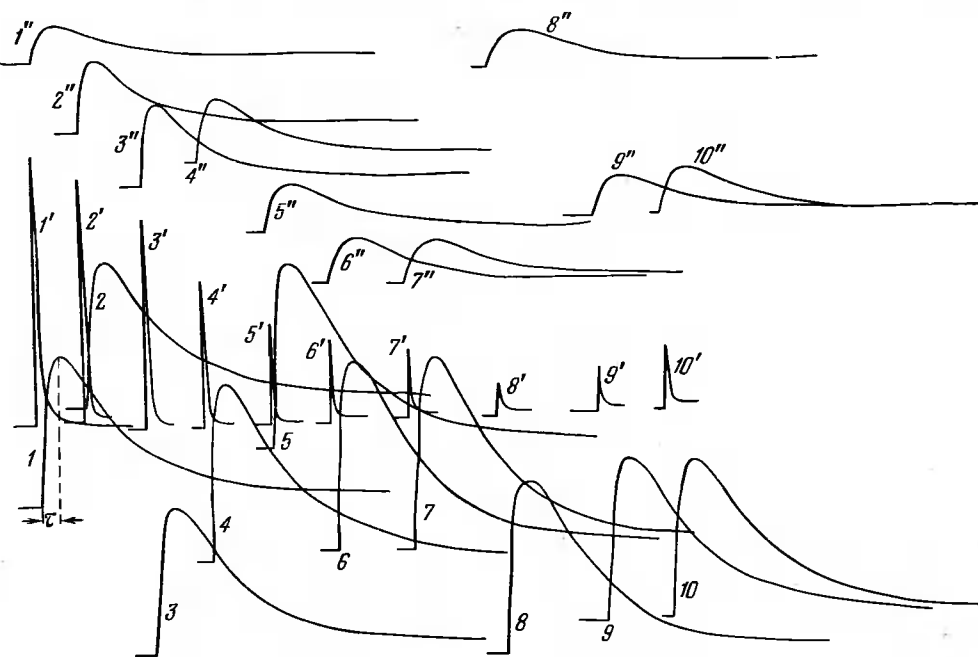


В задачу настоящего исследования входило определение возможности термобарографического метода исследования металлотермических реакций [1] для изучения взаимодействия между четыреххлористым титаном и магнием.

Процессы проводились на установке, которая была использована для исследования натриетермического процесса [1, 2] получения титана. Опыты проводились в изотермических условиях при 720—860° С. Четыреххлористый титан подавался отдельными порциями, каждая из которых соответствовала 8—10% расхода магния. Изменение температуры и давления записывалось на термобарограмму и расшифровывалось по методике, описанной в работе [1].

Результаты исследований

Одна из полученных термобарограмм представлена на рис. 2. Цифры на этом рисунке соответствуют очередным подачам тетрахлорида титана: 1, 2, 3 и т. д. — дифференциальной записи изменения температуры в



Р и с. 2. Термограмма процесса восстановления четыреххлористого титана магнием

нижней зоне реакции; 1', 2', 3' и т. д. — записи изменения давления; 1'', 2'', 3'' и т. д. — дифференциальной записи изменения температуры верхней зоны.

На рис. 3 приведено изменение скорости восстановления четыреххлористого титана магнием (по результатам обработки дифференциальной записи [2]) при различных температурах и подаче тетрахлорида титана порциями по 2 см³ жидкости; аналогичные зависимости были получены при подаче порциями 3 и 4 см³ TiCl₄. Изменение скорости процесса согласно дифференциальной записи и измерениям давления представлено в табл. 1.

Опытные данные (рис. 3) были использованы для расчета энергии активации для случая подачи в реактор первых порций четыреххлористо-

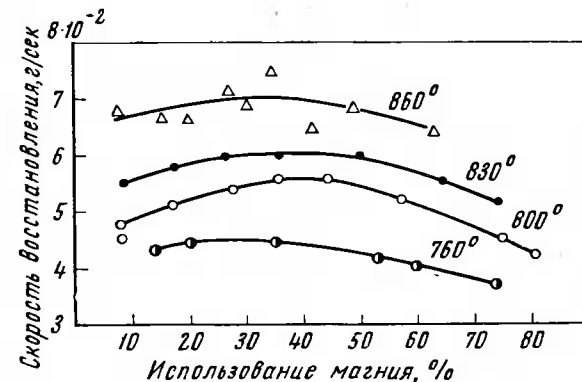
Таблица 1

Данные о скорости реакции в опыте, проведенном при температуре 830° С

Добавленное количество TiCl ₄ , см ³	Степень использования магния, %	По дифференциальной записи		По изменению давления		$\frac{v'_{cp}}{v_{cp}}$
		время срабатывания TiCl ₄ , сек	v_{cp} , г/сек	время срабатывания TiCl ₄ , сек	v'_{cp} , г/сек	
2,4	9,7	62,4	0,066	5,00	0,825	12,5
2,2	18,7	60,0	0,059	4,35	0,863	14,6
2,35	28,3	61,2	0,067	3,96	1,000	14,9
1,90	36,0	60,0	0,051	2,70	1,200	23,6
2,30	45,4	64,8	0,062	2,16	1,820	29,3
2,20	54,3	62,4	0,059	2,88	1,330	22,6
2,20	63,3	74,4	0,057	2,88	1,330	22,6

го титана (до 20% расхода магния). Вычисленные значения кажущейся энергии активации согласно зависимости $\lg v = g(1/T)$, выражающей закон Аррениуса, были равны 3380 кал/моль (при подаче четыреххлористого титана порциями по 2 см³), 3370 кал/моль (3 см³) и 4400 кал/моль (4 см³). Столь низкие значения энергии активации не согласуются с опубликованными данными для аналогичных условий. В работе [4] энергии

Р и с. 3. Скорость восстановления TiCl₄ (порции по 2 см³) по дифференциальной записи в зависимости от степени использования магния



активации для порций четыреххлористого титана 2 и 5 см³ получены равными соответственно 25 700 кал/моль и 15 600 кал/моль, а в работе [3] — 21 500 кал/моль.

Сопоставление протекания реакций (табл. 1) по дифференциальной записи изменения температуры и по возрастанию давления показывает, что длительность Δt_1 возрастает в 12—30 раз. Аналогичным образом колеблются абсолютные значения скорости процесса.

Время срабатывания по дифференциальной записи практически изменяется незначительно (60—74 сек) с некоторой тенденцией к возрастанию по мере использования магния, а по изменению давления оно колеблется в пределах 2,16—5,0 сек, причем по мере использования магния время срабатывания уменьшается.

Несоответствие данных о скоростях реакции по дифференциальной записи тепловых потоков и по изменению давления, с одной стороны, и расхождение значений кажущейся энергии активации со значениями, имеющимися в литературе, — с другой, наводят на мысль о неправомочности использования теплового потока для получения данных о скорости вос-

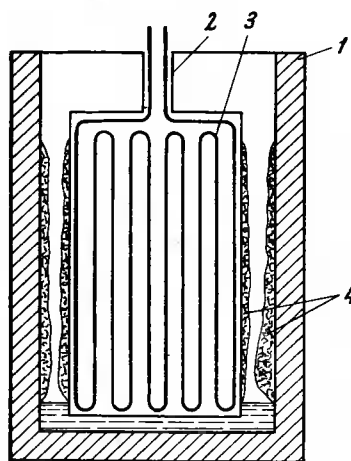


Рис. 4. Схема расположения термометра сопротивления внутри реактора
1 — реактор; 2 — чехол термометра; 3 — термометр сопротивления; 4 — продукты реакции

становления тетрахлорида титана магнием. Действительная скорость реакции, как видно, гораздо выше, чем та, которая получается при оценке термографическим методом.

Чем можно объяснить невозможность применения термографического метода на рассматриваемом этапе его разработки для изучения кинетики магнитоермического процесса получения титана?

Известно, что скорость макрокинетического процесса определяется скоростью наиболее медленной его стадии. В рассматриваемом

случае этой медленной стадией является передача выделившегося тепла к термометру сопротивления для получения термограммы на фотобумаге, т. е. при изучении процесса восстановления, вероятно, лимитирующим фактором является теплопередача от очага реакции до термометра сопротивления, связанного с зеркальным гальванометром пирометра Курнакова.

Таблица 2

Данные о скорости реакции в опыте, проведенном при 775° С

Добавленное количество TiCl_4 , см ³	Степень использования магния, %	По дифференциальной записи		По изменению давления		$v'_{\text{сп}}/v_{\text{сп}}$
		время срабатывания TiCl_4 , сек	$v_{\text{сп}}$, г/сек	время срабатывания TiCl_4 , сек	$v'_{\text{сп}}$, г/сек	
1,45	5,7	25,8	0,097	14,5	0,174	1,8
1,55	10,9	23,4	0,114	10,2	0,264	2,31
1,55	16,5	26,3	0,102	6,8	0,395	3,87
1,75	23,4	26,2	0,116	4,8	0,675	5,82
1,55	29,0	27,5	0,097	10,1	0,264	2,73
1,50	34,5	27,5	0,095	3,6	0,718	7,55
1,55	40,2	27,8	0,096	3,0	0,896	9,34
1,70	46,3	29,0	0,101	2,7	1,100	10,9
1,65	52,4	23,9	0,119	2,43	1,175	9,9
1,75	59,2	—	—	2,43	1,35	—
1,55	64,9	25,8	0,104	2,91	0,921	8,85
1,50	70,5	25,6	0,102	2,91	0,896	8,78

Поэтому в одном из опытов термометр сопротивления, находившийся снаружи реактора, был введен внутрь с помощью специального тонкостенного чехла из нержавеющей стали. Платиновая проволока с тонкой фарфоровой изоляцией располагалась вплотную у внутренней стенки этого чехла (рис. 4). Взаимодействие тетрахлорида титана с магнием протекало на наружной поверхности этого чехла. Результаты опыта, проведенного при таком расположении термометра сопротивления, представлены в табл. 2.

Из данных этой таблицы следует, что абсолютная скорость реакции по сравнению с приведенной в табл. 1, вычисленной по дифференциальной записи теплового потока, возрастает в 2—3 раза. Это подтверждает наше предположение, что лимитирующим звеном в исследовании процесса вос-

становления четыреххлористого титана магнием является акт передачи тепла к первичному прибору — термометру сопротивления.

Возрастание скорости реакции по дифференциальной записи теплового потока с ростом температуры также определяется в какой-то степени выбором методики и аппаратуры, так как характер изменения времени $\Delta\tau$ (рис. 2) с изменением температуры одинаков как при проведении процесса восстановления, так и при градуировке установки с использованием в качестве источника тепла спирали (длительность нагрева 60 сек):

Температура, °С	720	750	800	830	860
Время $\Delta\tau$, сек					
при градуировке	—	106	100	95	85
при проведении процесса	80	76	69	61	54

Форма кривых (рис. 3) — наличие максимума при 45—50% использования магния — объясняется различными условиями теплопередачи в начале процесса, когда реакция происходит на поверхности расплавленного магния и реакционная масса не успевает образовать отложений на стенках реактора, и к концу процесса, когда продукты реакции покрывают стенки реактора или первичного прибора и теплопередача определяется сопротивлением реакционной массы.

Согласно равенству (1) тепловой поток пропорционален скорости химической реакции (v_1). В изотермических условиях вторым членом правой части уравнения (1) можно пренебречь; в этом случае

$$\Phi = \frac{dQ}{d\tau} = qv_1, \quad (4)$$

или в интегральной форме (Q — количество тепла)

$$Q = qv_1\tau, \quad (4a)$$

откуда

$$\tau = \frac{Q}{qv_1}; \quad (5)$$

при $Q/q = m$ уравнение (5) превращается в уравнение (2). Для случая установившейся теплопередачи (стационарный тепловой поток)

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} (t_1 - t_2) F\tau_T, \quad (6)$$

где λ — коэффициент теплопроводности;

σ — толщина стенки и слоя продуктов реакции, образовавшихся в процессе восстановления;

t_1 и t_2 — температуры;

F — поверхность теплоподдачи и τ_T — время теплопередачи. Выражая τ_T через Q и вычитая его значение из уравнения (5), можно (для случая, когда скорость реакции значительно больше скорости теплопередачи) получить зависимость

$$\tau = \tau_T k \delta. \quad (7)$$

Очевидно, что применение термографического метода для изучения кинетики реакций возможно, когда твердые продукты не образуют отложений на стенках реактора или первичного прибора.

Учитывая изложенное выше, можно утверждать, что исследование процесса восстановления тетрахлорида титана магнием методом бесконтактной термографии дает большую ошибку. Эта ошибка связана с невозможностью регистрировать действительную скорость реакции, так как она вуалируется скоростью теплопередачи, определяющей конечный результат — запись термограммы на фотобумаге.

1. Исследованиями показано, что при использовании термографического метода возможны большие ошибки в определении действительного времени протекания реакции. В зависимости от установки первичного прибора (приемника импульса) ошибка при оценке скорости реакции может уменьшить ее значение на целый порядок. В этих условиях применение термографического метода для изучения кинетики металлотермических реакций не может быть рекомендовано.

2. Термографический метод может быть использован для изучения кинетики реакций, скорость которых ниже скорости теплопередачи и когда на стенках реактора или приемника тепловых импульсов не отлагаются продукты реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Резниченко, В. Д. Савин. Термографический метод изучения гетерогенных процессов.— Заводская лаборатория, 1964, 30, № 1, 63.
2. В. А. Резниченко, В. Д. Савин. Восстановление четыреххлористого титана натрием.— Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1963, № 3.
3. Р. А. Сандлер. Скорость взаимодействия четыреххлористого титана с магнием.— Ж. прикл. хим., 1960, XXXIII, вып. 7.
4. В. А. Резниченко, С. В. Огурцов. Кинетика восстановления четыреххлористого титана магнием.— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959.

С. В. Огурцов, А. Е. Никитин,
С. И. Егоров

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИЗШИХ ХЛОРИДОВ ТИТАНА В ДВУХСТАДИЙНОМ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ¹

Периодический двухстадийный натриетермический процесс получения металлического титана является единственным, позволяющим в известной мере совместить восстановление с рафинированием и получать в промышленных реакторах металл повышенной чистоты, приближающийся по качеству к «иодидному».

В отличие от работ [2, 4], где в качестве исходного вещества брался расплав, примерно отвечающий составу $2\text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$, мы в своих исследованиях [1, 3] использовали химическое соединение, отвечающее формуле $9\text{NaCl} \cdot 2\text{TiCl}_3 \cdot \text{TiCl}_2$ и названное нами «черной солью» [3]. Применение указанного соединения позволяло исключить возможность реакции диспропорционирования и проводить процессы с различной степенью разбавления исходного вещества хлористым натрием. В результате этих исследований возникло предположение, что получение крупных кристаллов возможно в тех случаях, когда процесс находится в сугубо диффузионных условиях.

Целью настоящей работы являлось определение основных факторов, позволяющих переводить процесс в диффузионные условия и способствующих получению крупнокристаллического титана.

Работа проводилась на установке, схема которой показана на рис. 1. Очищенный металлический натрий через дозирующее устройство подавался в герметичный реактор, установленный в силитовой печи. Расплав низших хлоридов в количестве около 1 кг получался непосредственно перед

проведением стадии восстановления, либо загружался в реактор в реакционном стакане после предварительной обработки поверхности расплава газообразным натрием. Такая обработка проводилась на установке (рис. 2), состоящей из печи, реторты, реакционного стакана и испарителя натрия. В процессе работы натрий нагревался до температуры около 880°C и пары его, свободно проходя через кольцевое отверстие испарителя, по всему сечению контактировали с поверхностью исходного расплава хлоридов, имеющих температуру порядка 700°C , образуя слой продуктов реакции.

Реакционные стаканы после проведения процессов разрезались, фотографировались, подвергались гидрометаллургической обработке. От продуктов реакции отбирались пробы для химического анализа и микроскопического изучения. Металлический титан после гидрометаллургической обработки подвергался фракционному рассеву.

Результаты исследований

Прежде всего в исследованиях был выяснен вопрос о сохранении «черной соли» как самостоятельной фазы по ходу процесса восстановления. Для этого процессы проводились при различных разбавлениях «черной соли» хлористым натрием и прерывались при неполном использовании восстановителя. Было показано, что фаза «черной соли» ничем не замещается

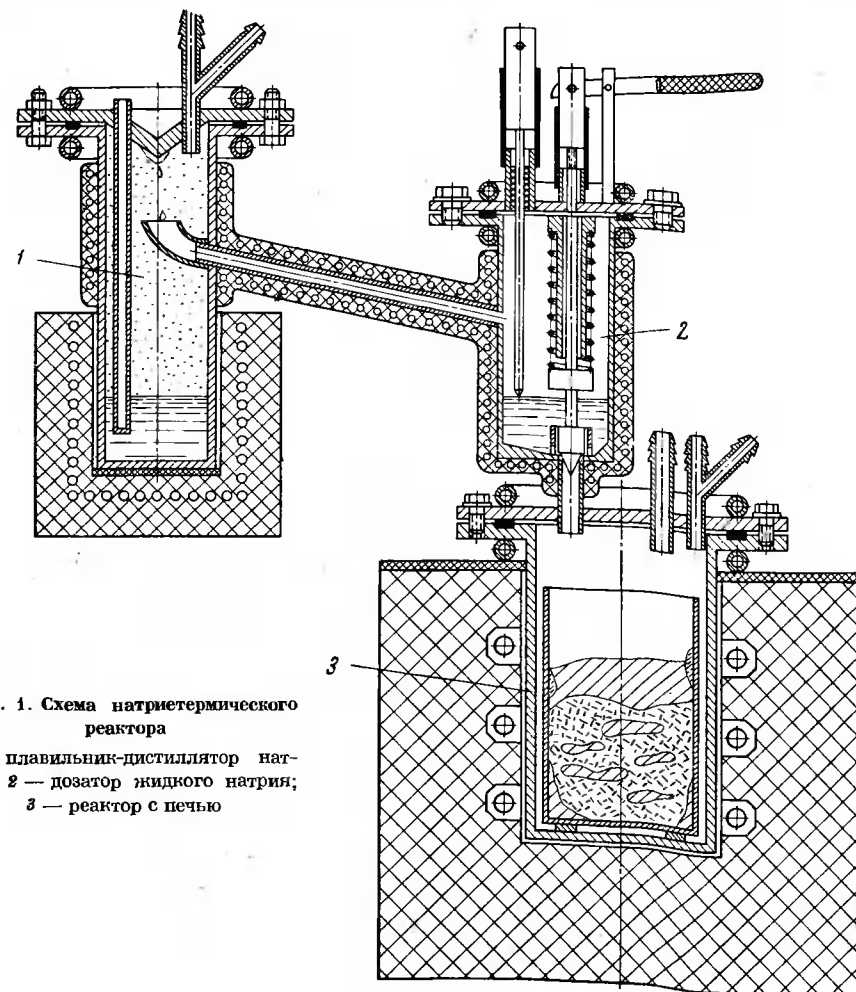
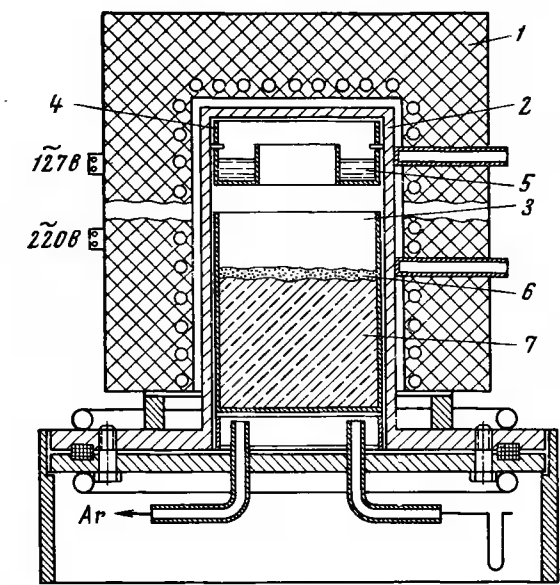


Рис. 1. Схема натриетермического реактора

1 — плавильник-дистиллятор натрия;
2 — дозатор жидкого натрия;
3 — реактор с печью

¹ Работа выполнена в Институте металлургии им. А. А. Байкова.

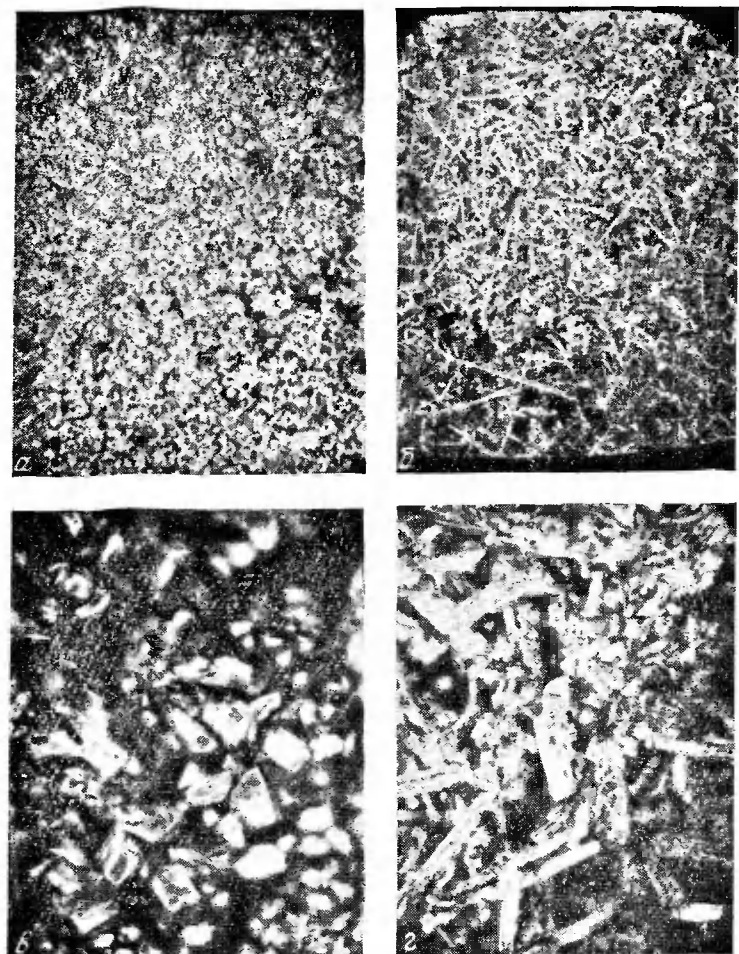
и самостоятельно существует в присутствии хлористого натрия, не претерпевая каких-либо изменений. Зерна сохраняют бледно-зеленый цвет, кристаллы характеризуются прямым угасанием, положительным удлинением, показатель преломления остается равным 1,66—1,68. К моменту использования восстановителя на 75% суммарный химический анализ солевой фазы («черная соль» + хлористый натрий) показывает несколько заниженное содержание двухлористого титана (в отдельных случаях снижение с 13 до 5—6%). При этом было установлено, что реакции диспропорционирования низших хлоридов не протекают и, если расплав в верхней своей части не контактирует с титановой губкой, то как в объеме, так и на дне стакана полностью отсутствует металлическая фаза. В случаях, когда расплав в верхней части покрыт титановой губкой, на дне стакана после использования 75% восстановителя обнаруживается некоторое количество мелкодисперсного титана, в отдельных случаях достигающее до 5%. Его образование, возможно, обусловлено протеканием процессов коррозионного типа, подчиняющихся топохимическим закономерностям [5].



Р и с. 2. Установка для получения «фильтрующего слоя» газообразным натрием
1 — печь; 2 — рубашка; 3 — реакционный стакан; 4 — испаритель натрия; 5 — натрий; 6 — слой продуктов реакции; 7 — расплав хлоридов

Во всех процессах, проведенных с полным использованием восстановителя, последовательно наблюдался переход структур по высоте стакана: образующаяся в верхней части «компактная» структура (рис. 3, а) последовательно переходила в «дендритную» (рис. 3, б), структуру «отдельных кристаллов» (рис. 3, в) и, наконец, «столбчатую» (рис. 3, г). Последняя приведена при увеличении в 90 раз, однако реально получаемые кристаллы имеют длину около 45 мм. Наличие перечисленных структур и последовательность перехода сохранялись во всех процессах, однако относительные их количества менялись от опыта к опыту в зависимости от режимов проведения последних. Характерно, что если «компактная» или «дендритная» структуры не перекрывают всего сечения стакана сплошным слоем, то слой крупных кристаллов в реакторе отсутствует.

На рис. 4, а показана губка титана, полученная в процессе, в котором «компактная» и «дендритная» структуры образуют широкий, но не сплошной слой; «столбчатая» структура в этом процессе не образовала развитого слоя крупных кристаллов. На рис. 4, б показан блок губки, полученной в процессе, в котором «компактная» и «дендритная» структуры широким слоем почти сплошь перекрыли сечение стакана; нижняя часть титанового блока в этом процессе представляет собой довольно хорошо развитые кристаллы. Титановый блок, приведенный на рис. 4, в, резко отличается от двух предыдущих; в этом процессе слой крупнокристаллического титана намного превышает по высоте верхнюю часть блока, состоящую из «дендритной» и «компактной» структур.



Р и с. 3. Типичные структуры натриестермической губки

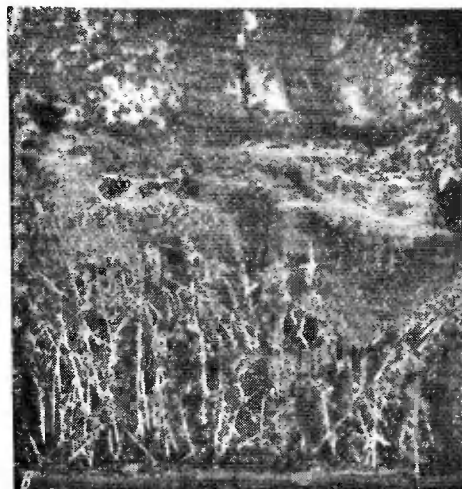
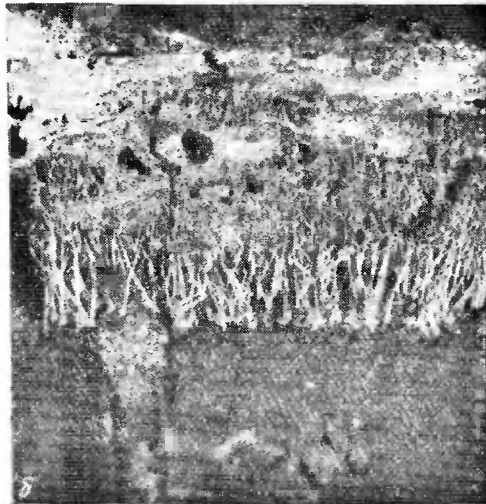
Ниже приведены результаты некоторых опытов по восстановлению плава низших хлоридов (восстановитель в этих процессах подавался на поверхность расплава в жидком виде):

Выход крупнокристаллического титана, %	19,7	27,9	28,0
Средняя длина * кристаллов, мм	2	5	45

* Минимальная длина — 1 мм.

Результаты многочисленных опытов, достаточно убедительно иллюстрируемые рис. 4, показали, что образование крупнокристаллического титана происходило лишь тогда, когда поверхность плава в реакционном стакане полностью перекрывалась слоем титановой губки. Было сделано предположение, что непереманным условием кристаллизации титана является образование в результате подачи первых порций натрия плотного перекрытия поверхности плава титановой губкой.

Однако при выяснении влияния характеристик такого перекрытия на кристаллизацию титана выяснилось, что при подаче восстановителя на поверхность расплава в виде жидкости получение сплошных и однород-



Р и с. 4. Разрез реакционного стакана с продуктами реакции

ных перекрытий представляет большие трудности. Для практического решения этого вопроса была изготовлена установка (см. рис. 2), позволявшая осуществлять взаимодействие поверхности расплава с газообразным натрием равномерно по всему сечению реакционного стакана. Такая установка дала нам возможность стабильно получать на поверхности плава перекрытия из титановой

губки. Изменяя режим подачи натрия и температуру поверхности расплава, удавалось получать перекрытия такой толщины и плотности, при которых выход крупнокристаллического титана значительно увеличивался.

Поверхность перекрытия представляет собой тонкий плотный слой (1—1,5 мм) компактной губки, которая последовательно переходит в другие структурные формы (см. рис. 3).

Ниже приведены результаты некоторых опытов, в которых подача жидкого натрия производилась на перекрытие из титановой губки, предварительно полученное с помощью газообразного натрия:

Выход крупнокристаллического титана, %	28	50	67
Средняя длина кристаллов, мм . .	20	15	5

В процессах, где начальная стадия восстановления проводилась газообразным натрием, выход крупнокристаллического титана увеличивался с 25—28 до 67%. Кроме того, повышение выхода крупнокристаллического титана наблюдается при увеличении разбавления плава исходных низших

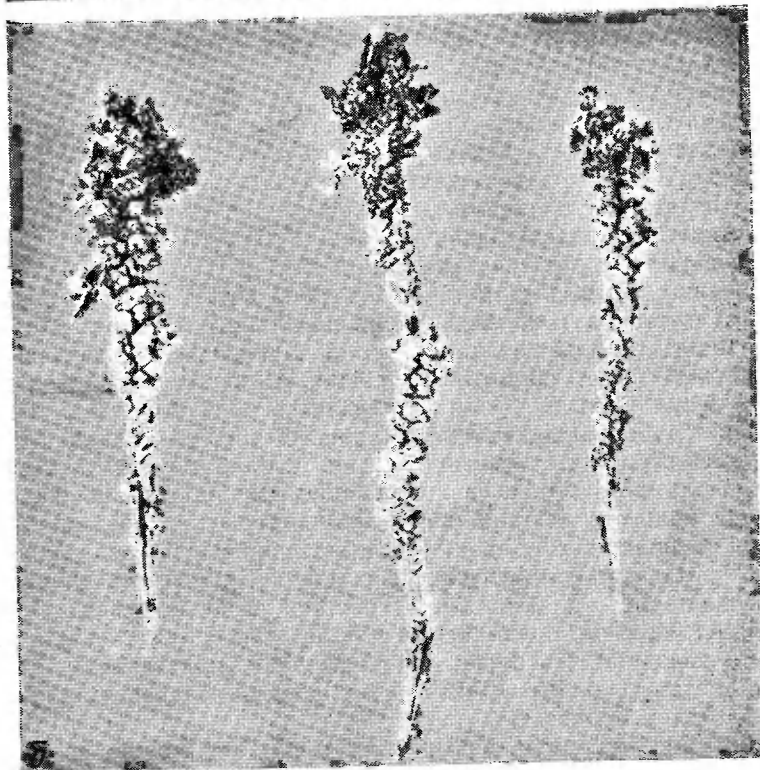
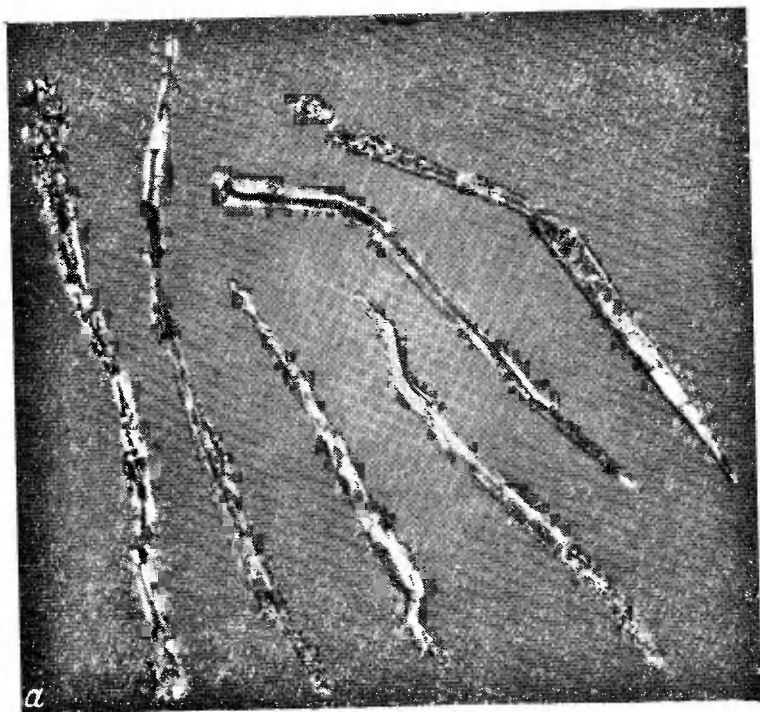
хлоридов хлористым натрием (в отдельных случаях разбавление достигало 36%). Однако, как показали результаты опытов, разбавление выше 24—28% нецелесообразно, так как при росте относительного выхода крупнокристаллического титана производительность аппарата уменьшается.

Относительно температурного режима проведения процессов необходимо отметить следующее. Подача половины восстановителя при температуре выше 880°С приводила к значительному снижению выхода кристаллов. Наилучшие результаты достигнуты при температурном режиме: подача первых порций восстановителя при 800—820°С, повышение температуры до 870°С к моменту использования 75% восстановителя, дальнейший нагрев до 920—950°С к моменту окончания подачи натрия и часовая выдержка при этой температуре.

Проведенные нами многочисленные опыты позволили составить приблизительную картину возможного течения процесса. В начальный период восстановления на поверхности расплава низших хлоридов начинает образовываться слой титановой губки. Его поверхность состоит из плотной «компактной» структуры, последовательно переходящей в «дендритную» и «столбчатую». Переход структур связан со степенью приближения процесса в различные его периоды к диффузионным условиям, которые позволяют получать металл в форме крупных кристаллов. Оптимальными условиями, обеспечивающими их рост, являются такие, когда скорость поступления натрия в зону реакции сопоставима со скоростью химической реакции восстановления, протекающей на поверхности ограниченного числа кристаллов, вырастающих из «столбчатой» структуры. Скорость поступления натрия в зону реакции в период процесса, когда восстанавливаемый титан кристаллизуется в форме крупных кристаллов, зависит от толщины и плотности перекрытия из титановой губки, образующегося в начальный период восстановления. Все поры перекрытия или, как мы будем его называть, «фильтрующего» слоя заполнены расплавленным хлористым натрием. Восстановитель, подающийся на этот слой, проникает в поры губки, растворяется в хлористом натрии, а затем диффундирует в зону реакции, лежащую ниже. Образование крупных кристаллов в зоне реакции будет происходить лишь в том случае, если концентрации натрия и низших хлоридов титана достаточно малы. Такие концентрации реагирующих веществ настолько снижают скорость реакции восстановления, что она становится равной скорости кристаллизации титана только на наиболее крупных зародышах. Зона реакции представляет собой слой расплавленного хлористого натрия, в котором в очень небольших концентрациях содержатся низшие хлориды титана и натрия. Поступление восстановителя в зону происходит через фильтрующий слой, а низшие хлориды титана поступают в результате диффузии из лежащего ниже расплава. Понижение концентрации субхлоридов титана в хлористом натрии уменьшает скорость их поступления в зону взаимодействия, что объясняет положительное влияние дополнительного разбавления солью исходного расплава.

По ходу процесса реакционная зона непрерывно перемещается вниз, концентрация низших хлоридов титана в хлористом натрии, окружающем растущие кристаллы, становится недостаточной для их интенсивного роста. Наиболее крупные кристаллы, выходящие за пределы обедненного низшими хлоридами слоя, оказываются в более благоприятных для дальнейшего роста условиях. Число активно растущих кристаллов в основном определяется диффузией реагентов, а их форма — скоростями протекания отдельных стадий процесса.

Приближенно механизм образования кристалла можно рассматривать как последовательное протекание следующих стадий: а) диффузия реагентов к реакционной поверхности, б) непосредственно акт химического взаимодействия, в) кристаллохимический процесс образования и достройки металлической решетки.



Р и с. 5. Типичные структуры титановых кристаллов

Когда процесс находится в переходной или кинетической областях, образуется губчатый металл, и крупные кристаллы не вырастают. Последние формируются лишь при нахождении процесса в диффузионной области.

В этих условиях лимитирующими стадиями могут являться либо диффузия реагентов, либо акт кристаллохимической достройки металлической решетки. Рассмотрим эти два случая, определяющие форму получаемых кристаллов.

1. Диффузия реагентов является наиболее медленной стадией. Образующийся металлический титан достраивает растущие кристаллы титана, которые имеют хорошо ограниченную гладкую поверхность (рис. 5, а).

2. Лимитирующей стадией процесса образования кристаллов является акт кристаллохимической их достройки. На гранях растущих кристаллов (рис. 5, б) образуются новые центры кристаллизации, так как число кристаллов, выходящих в зону активного их роста, оказалось недостаточным для равномерного роста с сохранением гладких поверхностей.

Таким образом, основными факторами, определяющими образование крупнокристаллического титана в двухстадийном натриетермическом процессе, являются: создание фильтрслоя на поверхности расплава, содержащего низшие хлориды, и дополнительное разбавление расплава хлористым натрием. Последнее обстоятельство находит свое проявление в том, что по мере накопления хлористого натрия к концу процессов рост кристаллов происходит наиболее эффективно. В связи с затруднением диффузии к концу процессов должна повышаться температура. Повышение температуры реакционной массы при подаче последних порций восстановителя до 220—250° С и часовая выдержка при этой температуре создают условия, при которых скорость движения реагентов навстречу друг к другу оказывается достаточной для протекания процесса восстановления полностью с избытком восстановителя, составляющим всего 0,5—1 %.

Выводы

1. Определены основные факторы, обеспечивающие образование крупных кристаллов титана.
2. В качестве рабочей гипотезы предложен механизм образования кристаллов в двухстадийном натриетермическом процессе.
3. Разработана и применена методика проведения второй стадии процесса с предварительным получением сплошного фильтрслоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Огурцов. Изв. АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо, 1960, № 4, 39.
2. M. Corru. La Metallurgia Italia, 1960, N 8, 547.
3. С. В. Огурцов, В. А. Резниченко и др. Сб. «Титан и его сплавы», вып. IV, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 60.
4. T. A. Henrie a. D. H. Baker. Mechanism of sodium reduction of titanium chlorides in fused salts. Bureau of Mines, Report of investigations 5661, 1960.
5. С. Ф. Белов, С. И. Склярёнок. ЖНХ, 1951, VI, вып. 3, 754.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{NaCl}-\text{TiCl}_3-\text{TiCl}_2$ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТИТАНА ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ¹

Промышленными способами получения металлического титана являются магниевый и натриетермический. Натриетермический процесс в отличие от магниетермического может идти не только на поверхности образующихся продуктов реакции, но и в газовой фазе, и в расплаве, где протекают реакции между низшими хлоридами титана и натрием, растворенным в хлористом натрии.

На первой стадии процесса обычно получают сплав низших хлоридов эвтектического состава $2\text{NaCl} + \text{TiCl}_2$ [4, 2], который в дальнейшем довосстанавливается жидким натрием. В случае проведения второй стадии процесса в диффузионных условиях создаются предпосылки для получения металлического титана в виде крупных кристаллов повышенной чистоты. Однако при этом возникает ряд осложнений, основными из которых, на наш взгляд, являются: 1) протекание на первой стадии реакций диспропорционирования с накоплением мелкодисперсного титана и возможность загрязнения им получаемого металла, что также относится к сплаву $2\text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$; 2) относительно небольшое количество натрия, остающегося на вторую стадию, когда непосредственно происходит образование и рост крупных кристаллов. Это побудило нас приступить к разработке нового способа проведения двухстадийного восстановления, лишенного указанных недостатков.

Исследования проводились в направлении: 1) изучения фазового и химического состава образцов системы $\text{NaCl}-\text{TiCl}_3-\text{TiCl}_2$; 2) нахождения в указанной системе конгруэнтно плавящегося химического соединения, позволяющего исключить диспропорционирование низших хлоридов; 3) определения возможности разбавления химического соединения хлористым натрием с содержанием его в качестве самостоятельной фазы.

Задача в значительной мере осложнялась тем, что основная часть проведенных различными исследователями работ относилась к изучению равновесий частных составов и к построению диаграмм двойных систем, включающих хлорид только двух- или трехвалентного титана. Система $\text{NaCl}-\text{TiCl}_2$ изучалась К. Комареком и П. Герасименко [4], а система $\text{NaCl}-\text{TiCl}_3$ В. М. Каменецким [5], Б. Ф. Марковым, Р. В. Черновым [6], П. Эрлихом, Ж. Каупа, К. Бланкенштейном [7]. Тройная система $\text{TiCl}_3-\text{TiCl}_2-\text{NaCl}$ изучалась Б. Г. Коршуновым и В. И. Ионовым [8]. Авторы последней работы, к сожалению, ограничились построением поверхности ликвидуса, не обнаружив в системе никаких соединений.

Из анализа двойных систем следует, что существуют лишь два инконгруэнтно плавящихся химических соединения NaTiCl_3 и Na_3TiCl_6 и два эвтектических состава. При этом в работе [4] эвтектика рассматривается как химическое соединение $2\text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$, устойчивое при температурах ниже 548°C .

В изучаемых авторами работы [4] образцах содержалось 5—25% металлического титана, образование которого считается следствием химического воздействия TiCl_3 на стенку титанового тигля. Это согласуется с данными работ [9] и [10]. В последней предлагается основную реакцию диспропорционирования



рассматривать в обратном направлении, с разрушением имеющегося компактного металла.

Мы считаем, что значительная часть мелкодисперсного титана, полученного авторами работы [4], могла образоваться по реакции (1), как это наблюдается в тех случаях, когда расплав состава $2\text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$, находясь в стальных стаканах, за непродолжительный срок дает до 10% Ti в результате реакции диспропорционирования.

Из изложенного следует, что при разработке двухстадийного натриетермического метода выбор соединений хлористого натрия с низшими хлоридами титана был очень ограничен, а выбранный состав $2\text{NaCl} \cdot \text{TiCl}_2$ далек от совершенства.

Изучение образцов системы $\text{NaCl}-\text{TiCl}_3-\text{TiCl}_2$

Исследование образцов, содержащих низшие хлориды титана, проводилось с целью выяснения возможности их использования для двухстадийного процесса.

При отборе образцов мы в основном руководствовались различиями в окраске. В случае, если образцы состояли из нескольких слоев, последние тщательно разделялись. Если в образцах заведомо имелся металлический титан, они не исследовались. Всего было отобрано 13 различных образцов, из которых одиннадцать содержали хлористый натрий и низшие хлориды титана, а два — натрий и хлористый натрий.

Там же полученные образцы растворялись в воде и быстро разлагались на воздухе, изучение их оптических свойств во всех случаях проводилось в иммерсионных жидкостях с одновременным измерением показателей преломления. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Описание отобранных для исследования образцов

Номер образца	Цвет образца на изломе	Примечания	Показатель преломления
1	Светло-розовый	При измельчении получается белый однородный порошок	1,54
2	Зеленоватый		
3	Зеленовато-голубоватый		
4	Зеленый непрозрачный		
5	Темно-зеленоватый		
6	Темно-зеленый, непрозрачный		
7	Серо-фиолетовый	Хлористый натрий и черные включения (похожие на обломки дендритов титана)	1,54
8	Черный (со стекляннм блеском)		
9	Черный, строение волокнистое (в изломе темно-зеленоватый отлив)	Одна фаза, анизотропная	1,66—1,68
10	Черный (со стекляннм блеском)	Три составляющие: а) фаза образца 9, б) хлористый натрий, в) черные дендриты	1,66—1,68 (а) 1,54 (б)
11	Темно-серый с включениями белых кристаллов	Грубая смесь двух составляющих: а) хлористый натрий, б) черные дендриты	1,54 (а)
12	Черный, строение волокнистое	Та же фаза, что и в образце 9, с очень незначительной механической примесью NaCl	1,66—1,68
13	Розовато-фиолетовый	При измельчении получается белый однородный порошок	—

Образцы 1—7 и 13 являются однофазными. Это изотропные кристаллы с низким светопреломлением, показатель преломления во всех случаях равен 1,54; по оптическим свойствам изучаемая фаза может быть отнесена

¹ Исследование выполнено в Институте металлургии имени А. А. Байкова АН СССР.

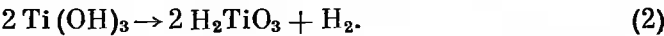
к поваренной соли. Различная интенсивность окрашивания кристаллов может быть объяснена примесями двух- и трехвалентного титана. Из остальных образцов однофазными являются лишь 9-й и 12-й. По оптическим свойствам они близки между собой и имеют одинаковый показатель преломления (1,66—1,68).

Образцы 10 и 11 представляют собой смесь хлористого натрия, минерала с коэффициентом преломления 1,66—1,68 и дендритов металлического титана.

Образцы 7 и 13 растворяются в воде с выделением водорода и образованием щелочной среды; эти образцы являются растворами натрия в хлористом натрии. Образцы 1—6 при растворении в воде частично теряют окраску; кроме того, наблюдается местное окрашивание раствора в коричневый цвет и незначительное выделение водорода. При растворении образцов 8—12 также наблюдается окрашивание раствора в коричневый цвет и интенсивное выделение водорода.

Очевидно, что окрашивание раствора можно объяснить образованием гидратов двух- и трехвалентного титана.

В образцах 9 и 12 растворение протекает полно, в то время как в образцах с примесью черных дендритов на дне остается черно-зеленоватый осадок. Выделение водорода происходит не только из растворяющихся образцов, но и из слоев раствора, окрашенного в коричневый цвет. Повидимому, это можно объяснить переходом гидратов в метатитановую кислоту, например



В этом случае при растворении образца действительно может не оставаться никакого осадка. Со временем окраска растворов переходит в темно-фиолетовую, оранжевую и окончательно в белую.

В табл. 2 приведены результаты пересчета данных химического анализа на соединения для всех исследуемых образцов.

Таблица 2

Результаты пересчета данных химического анализа * образцов

Номер образца	Содержание, %					Примечания
	TiCl ₂	TiCl ₃	NaCl	Na	Σ	
1	—	—	100,05	—	100,05	Очевидно, примеси составляют следы
2	0,30	—	99,20	—	99,5	
3	1,68	—	98,70	—	100,38	
4	0,42	0,84	99,03	—	100,29	
5	0,64	—	98,63	—	99,27	Ничтожное количество натрия
6	0,92	—	99,27	—	100,19	
7	—	—	100,11	—	100,11	
8	0,05	0,23	89,49	—	—	
9	17,03	34,38	48,31	—	99,72	Металлический титан и примеси органических соединений 0,026% железа
10	12,0	16,44	64,89	—	—	
11	—	—	Не опр.	—	—	Металлический титан и примеси органических соединений Хлористый натрий и металлический титан 0,044% железа
12	14,68	32,75	52,33	—	99,76	
13	—	—	98,66	1,34	100,00	

* Химические анализы выполнялись Н. В. Огородновой-Захаровой.

Приведенные в табл. 1 и 2 данные показывают, что однофазные образцы 9 и 12 имеют очень близкий химический состав и одинаковый показатель преломления. Рентгенограмма образца (см. ниже) позволяет предполагать, что это — новое химическое соединение. По данным химического анализа, соотношение компонентов в этом соединении до установления истинной структурной формулы приближенно может быть принято в виде 9NaCl · 2TiCl₃ · TiCl₂.

Рентгенограмма¹ соединения отлична от известных рентгенограмм, а большое число линий на ней свидетельствует о низкой симметрии кристаллической решетки нового соединения, названного нами «черной солью». Некоторые его свойства и применимость для двухстадийного натриетермического процесса были нами показаны ранее [3].

Разбавление «черной соли» хлористым натрием

При получении «черной соли» («ч. с.») исходным веществом, наряду с четыреххлористым титаном и натрием, является избыточный хлористый натрий. Кроме того, для более эффективного проведения второй стадии процесса химическое соединение должно дополнительно разбавляться поваренной солью. Исходя из этих соображений, нами была изучена часть квазибинарной системы «ч. с.» — NaCl, входящей в тройную систему NaCl — TiCl₂ — TiCl₃, до содержания 25% (вес.) NaCl.

Изученная диаграмма состояния (рис. 1) представляет собой диаграмму с химическим соединением, конгруэнтно плавящимся в промежуточной между дистектикой и перитектикой точке [11]. Характер диаграммы указывает на то, что при разбавлении химического соединения хлористым натрием должна получаться смесь двух чистых фаз — «ч. с.» и хлористого натрия. При температуре около 460° С «ч. с.» претерпевает изменение кристаллической решетки, сопровождающееся тепловым эффектом (рис. 2), примерно равным по абсолютной величине теплоте ее плавления (при 530° С).

На рис. 3 показан кристалл «ч. с.» в процессе ее образования. В центре кристалла видны темные участки еще непрореагировавшей и не перешедшей в «ч. с.» титановой губки. На рис. 3, б показаны чистые кристаллы «ч. с.» в проходящем свете. Это — столбчатые кристаллы светло-зеленого цвета с ярко выраженным плеохроизмом от светло-зеленого до почти черного цвета, с прямым угасанием, оптически двуосные.

При изучении образцов, разбавленных хлористым натрием, выяснилось, что в силу неравновесности состояния они оказываются несколько смещенными с исследуемой канодной линии тройной системы. В связи с этим в исследуемых образцах, помимо «ч. с.» и NaCl, появляется ряд новых фаз, представляющих собой, по-видимому, растворы низших хлоридов в хлористом натрии. Взаимодействие образующихся растворов с «ч. с.» может приводить к возникновению внутри «ч. с.» (показатель преломления

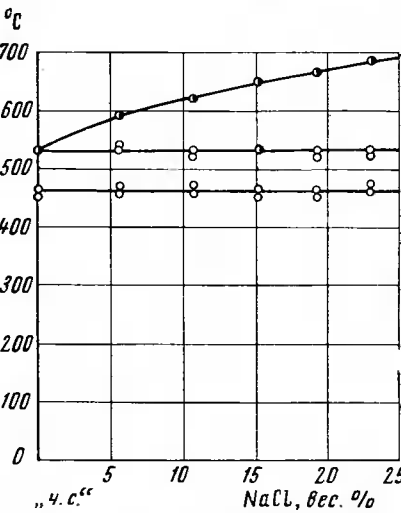
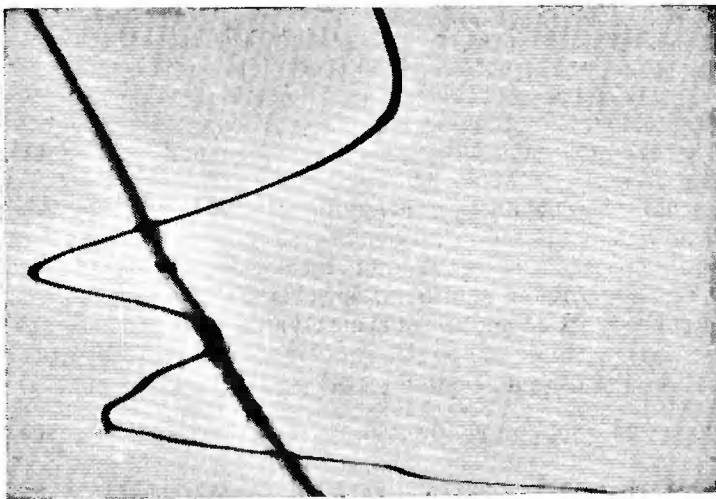


Рис. 1. Сторона диаграммы «ч. с.» — NaCl в тройной системе TiCl₂ — TiCl₃ — NaCl

¹ Рентгенографические исследования выполнялись канд. химич. наук М. С. Модель.



Р и с. 2. Дифференциальная запись кривой нагрева «ч. с.» при температурах превращения и плавления

1,66—1,68) нового химического соединения, названного нами «красной фазой», с показателем преломления выше 1,78. При рассмотрении под микроскопом хорошо видно зарождение новой фазы (красные прожилки) внутри кристалла «ч. с.» (зеленый фон). Красная фаза в отличие от всех остальных хлоридов титана устойчива на воздухе и инертна по отношению к воде.

На рис. 4 показаны кристаллы отмытой водой «красной фазы». Это — вытянутые столбчатые кристаллы красного цвета со слабым плеохроизмом в коричневато-бурых тонах, с прямым угасанием, оптически двуосные. На рис. 5 приведены рентгенограммы «красной фазы» и ранее изученных соединений системы $\text{NaCl} - \text{TiCl}_2 - \text{TiCl}_3$ (за исключением Na_2TiCl_3). Сравнение рентгенограммы позволяет сделать вывод, что «красная фаза» является новым химическим соединением в упомянутой системе, кристаллизующимся в более высокой сингонии, чем «ч. с.».

Проведенное микроскопическое изучение образцов «ч. с.», по мере их разбавления хлористым натрием, показало, что в основном «ч. с.» остается в виде самостоятельной фазы и реакция диспропорционирования в расплаве практически не протекает.

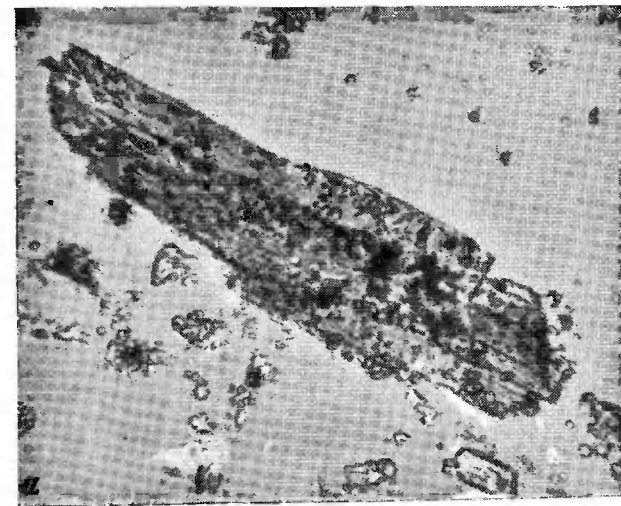
Однако для проведения последующих операций выделения металлического титана представляется важным выяснить вопрос о том, в каком виде ионы титана существуют в расплаве. С этой целью можно использовать уравнение Шредера — Вант-Гоффа, как это сделано, например, в работе [7], при допущении, что теплота плавления не зависит от температуры. Активность соли можно выразить уравнением

$$a_{\text{NaCl}} = \frac{P_{\text{NaCl(т)}}}{P_{\text{NaCl(ж)}}}, \quad (3)$$

где a — активность хлористого натрия;
 $P_{\text{NaCl(т)}}$ — упругость паров соли в твердом состоянии;
 $P_{\text{NaCl(ж)}}$ — упругость паров соли над расплавом.

Прологарифмировав уравнение (3), получим

$$\ln a_{\text{NaCl}} = \ln P_{\text{NaCl(т)}} - \ln P_{\text{NaCl(ж)}}. \quad (4)$$



Р и с. 3. Кристаллы «ч. с.»
 (снято в иммерсии, проходящий свет, без анализатора, увелич. 300)
 а — металлический титан (черное) в центре кристалла «ч. с.»;
 б — чистые кристаллы «ч. с.»

Продифференцировав по температуре выражение (4), получим

$$\frac{d \ln a_{\text{NaCl}}}{dT} = \frac{\lambda_{\text{т}}}{RT^2} - \frac{\lambda_{\text{ж}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{NaCl}}}{RT^2}, \quad (5)$$

где

$\lambda_{\text{т}}$ — теплота сублимации соли из твердого состояния;

$\lambda_{\text{ж}}$ — теплота испарения жидкости;

ΔH_{NaCl} — теплота плавления хлористого натрия.

Проинтегрировав уравнение (5), получаем выражение

$$\ln a_{\text{NaCl}} = \frac{\Delta H_{\text{NaCl}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_s} \right), \quad (6)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления хлористого натрия;

T_s — температура на кривой ликвидуса (рис. 1).

Уравнение (6) позволяет рассчитать ход кривой ликвидуса для различных случаев, исходя из предположений о форме существования

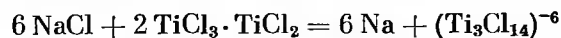


Р и с. 4. Кристаллы «красной фазы»
(снято в иммерсии, проходящий свет, без анализатора, увелич. 300)

ионов с низшими валентностями титана, и затем сравнить расчетную кривую с экспериментальной (рис. 1). Активности для подстановки в уравнение (6) определялись нами для различных моделей по правилу Темкина.

Были рассмотрены следующие три модели.

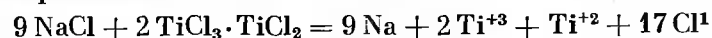
I. В первом случае исходили из предположения, что координационные числа для двух- и трехвалентного титана соответственно должны составлять 6 и 4. Соответствие отношения радиусов аниона и катиона координационному числу определялось по данным работы [12]. Ионные радиусы принимались для $Ti^{+3} = 0,69$, $Ti^{+2} = 0,76$ (соответственно по данным Гольдшмидта и Армонда). В этом случае предполагалось наличие в расплаве многоосновного комплекса $(Ti_3Cl_{14})^{-6}$. Уравнение реакции и выражение для определения активности имели вид



$$a_{NaCl} = \frac{n_{NaCl} - 6n_2TiCl_3 \cdot TiCl_2}{n_{NaCl} - 5n_2TiCl_3 \cdot TiCl_2},$$

где n — число молей данного компонента.

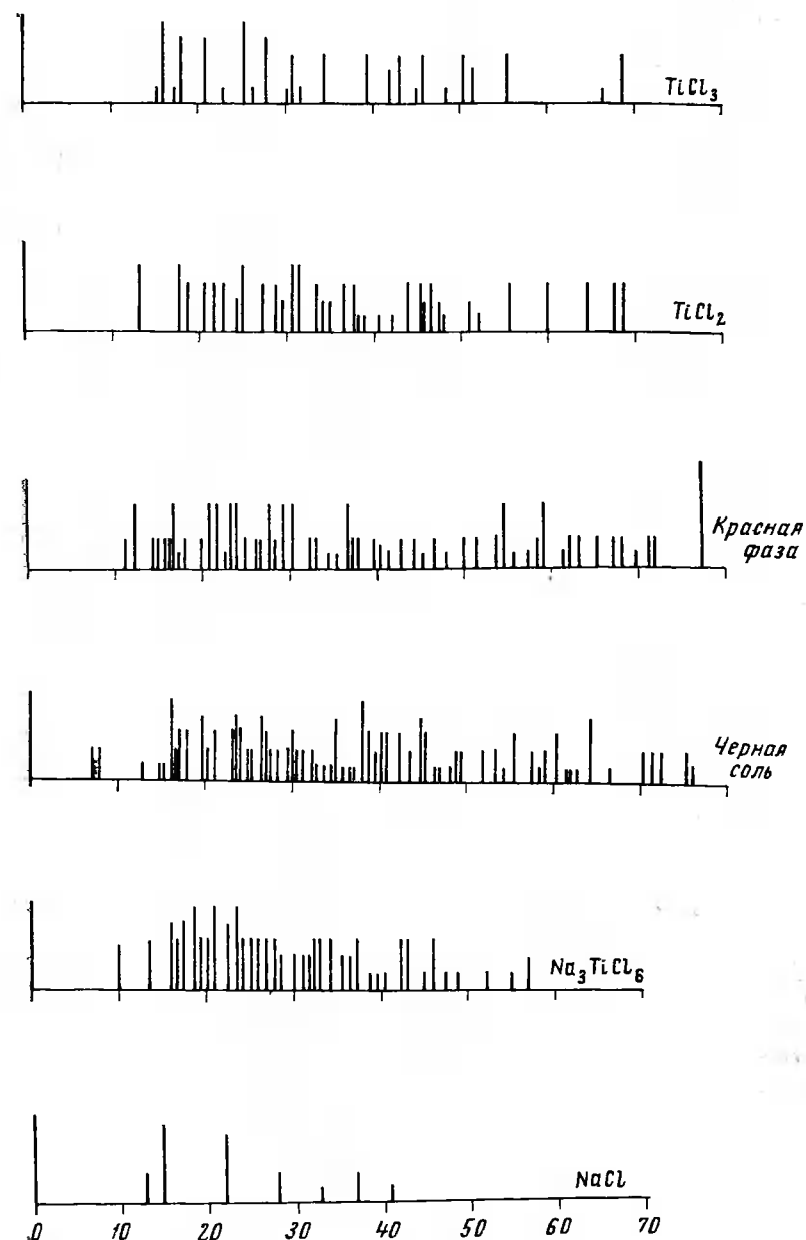
II. Предположение об образовании идеального раствора позволило получить выражения



$$a_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{NaCl} + n_2TiCl_3 \cdot TiCl_2} = N_{NaCl},$$

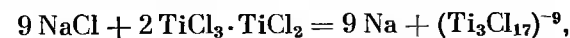
где N_{NaCl} — мольная доля NaCl.

III. В третьем случае мы считали, что в расплаве существует много-



Р и с. 5. Рентгенограммы «красной фазы», «ч. с.» и ранее изученных соединений

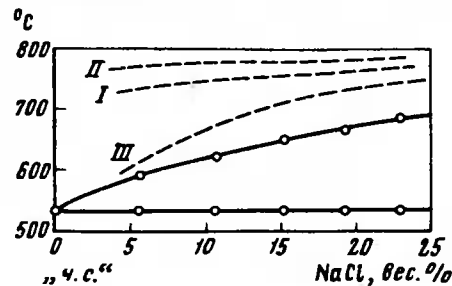
основной комплекс, соответствующий «черной соли»:



$$a_{NaCl} = \frac{n_{NaCl} - 9n_2TiCl_3 \cdot TiCl_2}{n_{NaCl} - 8n_2TiCl_3 \cdot TiCl_2}.$$

По всем трем моделям были проведены соответствующие расчеты и построены кривые ликвидуса, которые под соответствующими индексами представлены на рис. 6 (пунктирные линии) в сравнении с экспериментальной кривой. Из рассмотрения этих данных следует, что при разбав-

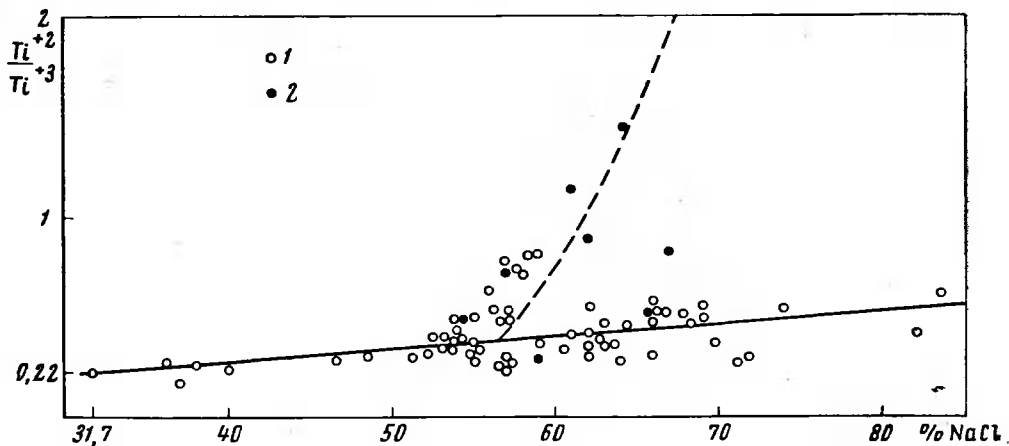
лении «ч. с.» хлористым натрием примерно на 5 вес. % расхождение экспериментальной и расчетной кривой по модели III составляет всего 7° С, что вполне сопоставимо с погрешностями эксперимента и расчета. С дальнейшим разбавлением образцов хлористым натрием расхождение кривых увеличивается; это заставляет предполагать распад отдельных ионов в силу неравновесности системы и, по-видимому, смещения состава образцов с каноды в тройной системе (что отмечалось выше).



Р и с. 6. Экспериментальная и расчетные кривые ликвидуса в системе «ч. с.» — NaCl

Таким образом, представляется справедливым предположить, что в расплаве «ч. с.» существует в виде многоосновного комплекса $(Ti_3Cl_{17})^{-9}$. Экспериментально оцененная теплота плавления «ч. с.» при допущении предположения о равенстве тепловых эффектов плавления и превращения при 460° С (рис. 2) составляет величину около 20 ккал/моль. Это соответствует атомной энтропии плавления около 0,9 кал/г-ат и позволяет предположить молекулярный характер связи в данном соединении.

На рис. 7 представлена зависимость отношения Ti^{2+}/Ti^{3+} от содержания в образцах NaCl (сплошная линия). Зависимость выражается прямой линией и показывает, что по мере разбавления хлористым натрием образцов с низшими хлоридами титана, в частности черной соли (содержание выше 55%), доля двухвалентного титана увеличивается. Непостоянство величин Ti^{2+}/Ti^{3+} при условии равного отношения исходных четыреххлористого титана и натрия объясняется неравновесностью системы и может являться следствием улетучивания $TiCl_3$ или его распада на $TiCl_2$ и $TiCl_4$. Пунктирная линия показывает, что в случае присутствия металлического титана отношение Ti^{2+}/Ti^{3+} резко возрастает, что, по-видимому, объясняется протеканием реакции (1) справа налево и хорошо согласуется с данными работ [4, 9, 10].



Р и с. 7. Зависимость отношения двух- и трехвалентного титана от степени разбавления образцов хлористым натрием

1 — образцы без титана; 2 — образцы с титаном (1—4% $Ti_{мет}$)

Выводы

1. В тройной системе $TiCl_2 - TiCl_3 - NaCl$ найдены два новых соединения — «черная соль» и «красная фаза». Изучены их оптические и рентгенографические свойства. Определена формула «черной соли» $(9NaCl \cdot 2TiCl_3 \cdot TiCl_2)$. Изучена часть бинарной системы «черная соль» — NaCl.

2. Для металлургических целей могут применяться расплавы с низшими хлоридами титана без протекания в них диспропорционирования.

3. Показана возможность существования в расплавах сложного комплексного иона $(Ti_3Cl_{17})^{-9}$.

Возможное дополнительное разбавление расплавов хлористым натрием имеет большое значение для проведения второй стадии натриетермического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Corru. La Metallurgia Italia, 1960, N 8, 547.
2. T. A. Henrie and D. H. Baker. Mechanism of sodium reduction of titanium chlorides in fused salts. Bureau of Mines, Report of investigations 5661, 1960.
3. С. В. Огурцов. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1960, № 4, 39.
4. K. Komarek, P. Gerasymenko. J. Electrochem. Soc., 1958, 105, N 4, 216.
5. В. М. Каменецкий. Цветные металлы, 1958, № 2, 39.
6. Б. В. Марков, Р. В. Чернов. Укр. хим. журнал, 1959, 25, № 3, 279.
7. P. Ehrlich, G. Kaupa, K. Blankenstein. Z. anorgan. und allg. Chem., 1959, 299, 213.
8. Б. Г. Коршунов, В. И. Ионов. Изв. высш. учебн. заведений. Цветная металлургия, 1961, № 1.
9. Straumanis and oth. Jhis. Journal, 1956, 103, 395.
10. С. Ф. Белов, С. И. Склиренко. ЖНХ, 1961, VI, вып. 3, 754.
11. И. И. Новиков. Докл. АН СССР, 1955, 100, № 9.
12. А. И. Августиник. Физическая химия силикатов. Госхимиздат, 1947.

В. А. Резниченко, В. С. Мирочников,
Н. В. Огороднова-Захарова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ ГИДРАТОВ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ В ВАКУУМЕ

При пребывании магниетермической массы на воздухе содержащийся в ней хлористый магний взаимодействует с влагой воздуха, образуя гидраты различного состава, которые при последующей вакуумной сепарации подвергаются дегидратации и гидролизу; в результате происходит загрязнение металлического титана кислотой.

В ранее проведенных нами исследованиях [1, 2] было показано, что окисление металлического титана в условиях вакуумной сепарации за счет влаги низших гидратов хлористого магния протекает лишь при температурах выше 350° С. Низкотемпературная выдержка (при 200° С) в процессе сепарации не может предотвратить выделения влаги из низших гидратов при более высоких температурах. В. В. Сергеев и И. С. Качановская в работе [3] указывают, что при применении ступенчатого нагрева реакционной массы в процессе сепарации не менее 20% влаги, содержащейся в гидратах, окисляют титан. Результаты большого числа исследований, посвященных изучению процессов обезвоживания высших гидратов хлористого магния и карналлита при атмосферном давлении [4, 5], показывают, что обезвоживание до дигидрата и моногидрата протекает практически без гидролиза.

В данном сообщении представлены результаты работы, основной задачей которой было изучение закономерностей протекания процессов дегидратации и гидролиза низших гидратов хлористого магния в вакууме.

Методика работы. Гидраты хлористого магния получали обезвоживанием $MgCl_2 \cdot nH_2O$ в вакууме (2,2—2,4 мм рт. ст.), для чего использовали установку с микровесами (описание конструкции установки и методики работы на ней приведены в работе [1]). Исходным материалом служил химически чистый хлористый магний, предварительно насыщенный влагой (33,60% Cl, 10,87% Mg и 55,53% H_2O). Температурный режим обезвоживания подбирался экспериментально для получения гидратов различного состава с учетом данных о составе исходного продукта и величины его навески, по которым производился расчет убыли веса, необходимой для получения определенного соединения. Опыты обезвоживания проводились при строго постоянных температурах с колебанием $\pm 2^\circ$. Точность регулировки температуры была достигнута благодаря применению нагревательной печи с малой тепловой инерцией и блока регулирования, включающего контактный термометр (цена деления $0,1^\circ$) автоматической схемы термостата ТС-15М.

Тетрагидрат $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, содержащий 14,03—14,30% Mg и 41,68—42,41% Cl (теоретический состав — 14,54% Mg и 42,41% Cl), получен при температуре нагрева $65\text{--}67^\circ\text{C}$; дигидрат $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, содержащий 18,11—18,44% Mg и 54,09—54,47% Cl (теоретический состав — 18,53% Mg и 54,04% Cl), получен при $98\text{--}100^\circ\text{C}$.

Состав полученных соединений определялся стандартными методами химического анализа (определение содержания Cl и Mg) после извлечения продукта из установки, предварительно заполненной осушенным воздухом. Затем гидраты в кварцевых стаканчиках помещались в бюксы с хорошо притертыми крышками и хранились в эксикаторе, заполненном смесью плавленого хлористого кальция и пятиоксида фосфора. Длительность операций с гидратами на воздухе была сведена к минимуму. Контроль за постоянством состава полученного продукта от момента его получения и до загрузки в установку для последующего опыта осуществлялся путем взвешивания стаканчика с гидратом, хранившемся в бюксе. Привес для навески гидрата 2,5—3 г составлял обычно 0,01—0,015 г (т. е. около 0,5% от исходной навески); таким образом, за время хранения полученных соединений практически не происходило изменения их состава.

Изучение процессов дегидратации и гидролиза гидратов хлористого магния различного состава проводилось в той же установке при скорости нагрева около 70 и $120\text{--}140^\circ$ в час.

Результаты опытов и их обсуждение

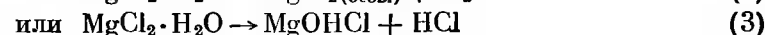
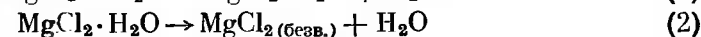
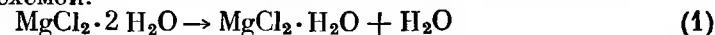
На первом этапе исследований проводились опыты по определению степени гидролиза при проведении процессов обезвоживания в вакууме многоводного гидрата хлористого магния до тетра- и дигидрата. Полученные результаты нескольких опытов этой серии показали, что в выбранном нами для получения гидратов температурном интервале ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) процессы гидролиза практически не идут.

В следующей серии опытов изучались процессы дегидратации и гидролиза в вакууме при обезвоживании по схеме $MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2$ (безводный). На рис. 1 представлены результаты одного из опытов этой серии, проведенного при скорости нагрева $120\text{--}140^\circ$ в час.

Из аналогичных графиков данной серии опытов следовало, что процессы обезвоживания и гидролиза дигидрата заканчиваются до $510\text{--}530^\circ\text{C}$, о чем свидетельствует как факт прекращения изменения веса образца в процессе опытов, так и величина остаточного давления в установ-

ке (возврат к исходному остаточному давлению в начале опыта). На всей изменении веса четко фиксировалась площадка (отсутствие изменения веса) в интервале температур $310\text{--}350^\circ\text{C}$, что подтверждается также данными о величине остаточного давления в установке в указанном температурном интервале.

По аналогии с процессами обезвоживания хлористого магния на воздухе [6] обезвоживание в вакууме можно, вероятно, представить следующей упрощенной схемой:



Ниже представлены опытные и расчетные данные для процесса обезвоживания $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ по приведенной выше схеме с учетом данных химического анализа исходных и конечных продуктов и в предположении, что гидролиз какой-то части моногидрата по реакции (5) прошел до конца, а по реакции (1) гидролиза не происходит.

Номер опыта	1	2	3	4	5
Температура нагрева, $^\circ\text{C}$	505	530	530	525	525
Исходная навеска $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, г	1,263	1,415	2,533	2,607	2,594
Исходное содержание, %					
Cl	54,29	51,42	54,49	53,57	52,02
MgO	30,13	29,53	30,04	29,73	30,82
Расчетное конечное содержание, %					
Cl	66,28	63,59	63,02	63,73	65,14
MgO	44,34	42,54	44,61	45,54	44,88
Избыточный MgO, %	6,74	6,46	8,71	9,38	7,92
Убыль веса за опыт, г	0,417	0,490	0,875	0,959	0,994
Убыль веса по реакции (1), г	0,174	0,195	0,347	0,358	0,356
Получено $MgCl_2 \cdot H_2O$, г	1,089	1,220	2,186	2,249	2,238
Степень гидролиза $MgCl_2 \cdot H_2O$ (по MgO), %	18,94	18,16	24,48	26,37	22,26
Гидролизовалось $MgCl_2 \cdot H_2O$, г	0,206	0,222	0,535	0,593	0,498
Убыль веса по реакции (5), г	0,132	0,147	0,344	0,382	0,321
Убыль веса (Cl) по реакции (5), г	0,129	0,139	0,334	0,372	0,312
Содержание Cl в исходной навеске, г	0,686	0,724	1,380	1,397	1,350
Вес продукта после опыта, г	0,846	0,925	1,658	1,648	1,601
Содержание Cl в конечном продукте, г	0,557	0,585	1,046	1,025	1,038
Содержание Cl в конечном продукте, %	65,84	63,24	63,08	62,19	64,83
Осталось $MgCl_2 \cdot H_2O$ после реакции (5), г	0,883	0,998	1,651	1,656	1,740
Убыль веса по реакции (2), г	0,140	0,158	0,262	0,263	0,276
Суммарная убыль веса за опыт (расчет), г	0,446	0,496	0,953	1,003	0,953

Процесс обезвоживания дигидрата хлористого магния при нагревании в вакууме в интервале $20\text{--}530^\circ\text{C}$ протекает до безводного хлористого магния по схеме реакций, ранее установленных для случая его обезвоживания на воздухе, со степенью гидролиза моногидрата $20\text{--}26\%$.

Согласно данным работы [7] следует, что при проведении процесса обезвоживания на воздухе протекают реакции (1), (2) и (3). Кинетические кривые (рис. 1) также указывают на тот факт, что до температуры 320° С заканчиваются какие-то процессы. Очевидно, можно сделать предположение, что аналогичные реакции будут протекать в данном температурном интервале и в вакууме.

Таблица 1
Убыль веса при нагревании в вакууме

Температура окончания опыта, °С	Убыль веса, г		Температура окончания опыта, °С	Убыль веса, г	
	по данным опытов	расчетная по реакциям (1) — (3)		по данным опытов	расчетная по реакциям (1) — (3)
505	0,349	0,380	340	0,793	0,750
340	0,389	0,384	340	0,733	0,731
530	0,405	0,425	500	0,830	0,812
340	0,322	0,356	330	0,765	0,746
530	0,796	0,781	525	0,878	0,869

В табл. 1 представлены опытные и расчетные данные по обезвоживанию дигидрата хлористого магния в вакууме до температур 310—330° С, из которых следует, что процессы обезвоживания и гидролиза в данном температурном интервале могут быть с достаточной степенью точности охарактеризованы приведенными выше реакциями (1) — (3). Кроме того,

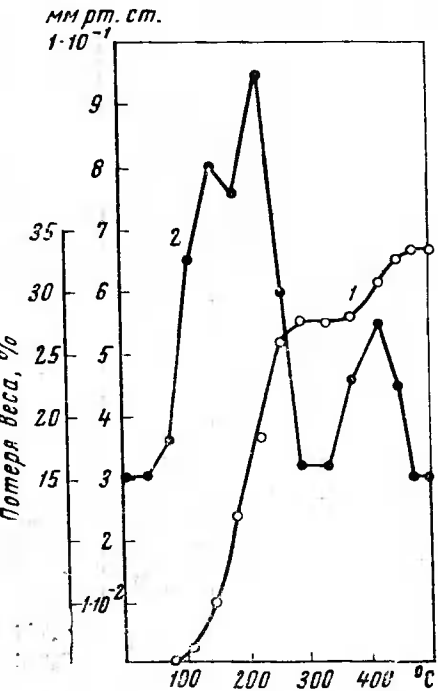


Рис. 1. Изменение веса (1) и давления (2) в процессе обезвоживания дигидрата хлористого магния в вакууме

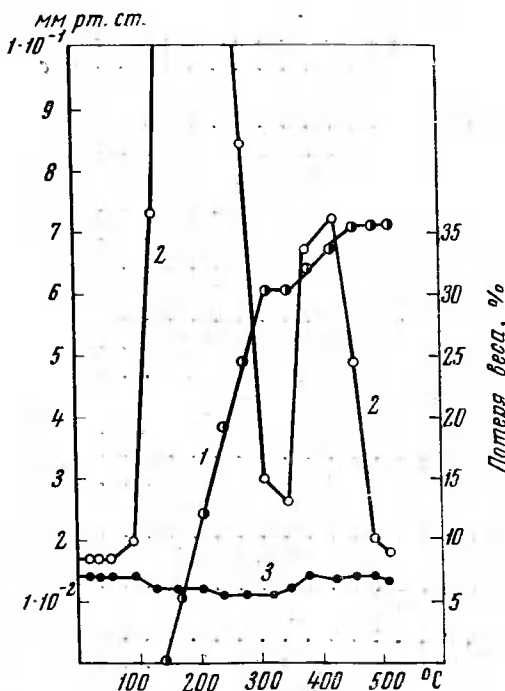


Рис. 2. Изменение веса и давления в процессе обезвоживания (в вакууме) дигидрата хлористого магния, на который насыщена титановая губка
1 — потеря веса; 2 — суммарное давление в системе; 3 — давление водорода

можно сделать следующее заключение: при создании определенных кинетических условий до температур 330° С проходят полностью реакции дегидратации ди- и моногидрата хлористого магния, следовательно, имеется возможность удаления влаги из хлористого магния в процессе вакуумной сепарации еще до температур начала ее взаимодействия с металлическим титаном.

Данный вывод подтверждается результатами нескольких опытов, в которых на полученный ранее дигидрат хлористого магния был насыпан слой (толщина 5—6 мм) предварительно дегазированной в вакууме титановой губки (фракции —3+1 мм). Опыты проводились по указанной в работе [4] методике с определением остаточного давления в установке по двум лампам ЛТ-2, разделенным ловушкой с жидким азотом, из которых первая лампа фиксировала суммарное давление в системе, а вторая — давление водорода. На рис. 2 представлены кривые изменения веса и давления в процессе одного из указанных опытов. Как видно, в процессе не происходило выделения водорода (влаги) в газовую фазу при температурах выше 320° С и взаимодействия влаги с металлическим титаном.

Представляло определенный интерес также выяснить, с какой степенью точности все процессы, протекающие при нагревании в вакууме дигидрата хлористого магния до 320° С, могут характеризоваться реакциями (1) — (3).

Таблица 2
Степень гидролиза дигидрата хлористого магния при нагреве до 320° С

Опытные данные		Расчетные данные, реакции (1) — (3)		Степень гидролиза $MgCl_2 \cdot H_2O$, %
содержание Cl, %	убыль веса, г	содержание Cl, %	убыль веса, г	
66,61	0,389	71,70	0,384	8,88
66,38	0,322	72,06	0,358	7,73
66,62	0,793	74,24	0,750	10,93
66,40	0,734	70,90	0,731	9,50
65,80	0,836	71,67	0,781	10,71
66,51	0,765	70,93	0,746	9,02

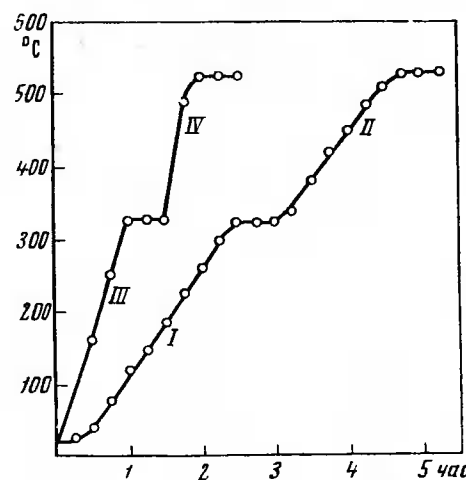
В табл. 2 приведены результаты нагрева дигидрата хлористого магния в вакууме до температуры около 320° С.

При сравнении этих результатов с приведенными на стр. 161 видно, что сходимость расчетных и опытных данных по содержанию хлора в конечном продукте при нагреве до 505—525° С значительно лучше, чем при нагреве до 320° С. Кроме того, степени гидролиза моногидрата в первом случае — реакции (1) — (4) — больше примерно в 2,3—2,4 раза, чем во втором, хотя, если считать, что процессы гидролиза точно определяются реакциями (3) и (4), то степени гидролиза в этом случае должны отличаться только в два раза. Таким образом, представленные данные указывают на тот факт, что реакции (3), (4) хотя и дают удовлетворительную характеристику всего процесса гидролиза, но не отражают достаточно точно его этапы.

Известно большое количество работ, посвященных изучению условий образования соединения $MgOHCl$ и его твердых растворов в безводном хлористом магнии [8, 9], которые принято выражать формулой $MgCl(Cl, OH)$. При обезвоживании дигидрата в вакууме, очевидно, также происходит образование указанных твердых растворов. Таким образом, если реакции (1), (2), (5) удовлетворительно характеризуют процессы, протекающие при нагреве дигидрата хлористого магния в вакууме до темпе-

ратур 520—550° С, то реакции (3), (4) только приблизительно характеризуют процессы до 320° С, так как не учитывают возможности образования твердых растворов гидрооксихлорида в хлористом магнии и условий их разложения.

В ряде работ, посвященных изучению процессов обезвоживания и гидролиза гидратов хлористого магния или карналлита при атмосферном давлении, указывается, что развитие гидролиза зависит от длительности проведения процесса обезвоживания и температуры. Так, по данным Г. А. Абрамова, изучавшего обезвоживание дигидрата на воздухе, следует, что степень гидролиза (или содержание MgO в конечном продукте) сильно зависит от длительности обезвоживания и температуры [10].



Р и с. 3. Различные режимы нагрева низших гидратов в вакууме

Представляло определенный интерес выяснение влияния длительности проведения процесса и его температуры на степень гидролиза в условиях вакуума. С этой целью была проведена серия опытов обезвоживания гидрата хлористого магния в вакууме (остаточное давление $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при различных режимах нагрева в интервалах 20—320 и 320—550° С (рис. 3).

Таблица 3

Результаты обезвоживания (в %) гидрата хлористого магния в вакууме

Режим нагрева (см. рис. 3)	Содержание в конечном продукте		Степень гидролиза $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Средняя степень гидролиза
	Cl	MgO (изб.)		
III — IV	64,89	10,51	29,32	26,99
	63,54	10,52	29,57	
	65,14	7,92	22,26	
	61,83	9,54	26,82	
III — II	63,73	9,38	26,37	26,06
	64,65	9,53	26,79	
	65,28	8,90	25,02	
I — II	66,28	6,74	18,94	20,52
	63,59	6,46	18,16	
	63,02	8,71	24,48	
I — IV	65,87	9,01	25,33	24,08
	66,19	7,34	20,63	
	65,89	9,35	26,28	

В табл. 3 представлены данные этой серии опытов, из которых следует, что длительность нагрева в различных температурных интервалах не оказывает существенного влияния на протекание процессов гидролиза. Однако справедливость данного вывода для обезвоживания больших количеств дигидрата требует дополнительной проверки. Следует ожидать, что при обезвоживании больших количеств низших гидратов хлористого магния в процессе вакуумной сепарации титансодержащей реакционной массы длительность пребывания газообразных продуктов в зоне реакции будет зависеть в большей мере от скорости нагрева и величины остаточного давления в аппарате. Оптимальным в этом случае будет режим медленного нагрева в первом температурном интервале (или выдержка при 320° С) и минимальное остаточное давление в сепарационном аппарате. Указанные условия проведения процесса, кроме того, должны уменьшить вероятность образования низших хлоридов титана за счет возможного взаимодействия металлического титана с выделяющимся в процессе гидролиза хлористым водородом.

Выводы

1. Степень гидролиза моногидрата, образующегося при обезвоживании дигидрата в вакууме, составляет 20—26 %.
2. Схема протекания процессов обезвоживания и гидролиза низших гидратов хлористого магния в вакууме достаточно точно характеризуется принятой в литературе схемой реакций тех же процессов на воздухе.
3. При определенных условиях обезвоживания гидратов хлористого магния в вакууме (медленный нагрев до 320° С или выдержка при этой температуре и минимальное остаточное давление в сепарационном аппарате) до 330° С проходят полностью реакции дегидратации ди- и моногидрата, т. е. имеется возможность удаления влаги из хлористого магния титансодержащей реакционной массы в процессе вакуумной сепарации еще до температур начала ее взаимодействия с металлическим титаном.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Ревякин, В. С. Мирочников. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
2. В. С. Мирочников, В. А. Резниченко. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963.
3. В. В. Сергеев, И. С. Качановская. ЖПХ, 1959, 32, № 8, 1671.
4. С. И. Савинкова, Т. Ф. Сухова. Цветные металлы, 1961, № 9, 62.
5. А. П. Обухов, М. Н. Михайлов. Труды ВАМИ, 1955, вып. 11—12, 5.
6. Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий. Металлургия магния. Металлургиздат, 1950.
7. Н. Я. Орбей, В. М. Жогина. Труды ВАМИ, 1955, вып. 11—12, 124.
8. Я. Н. Вильнянский, Е. И. Савинкова. ЖПХ, 1953, 26, 808.
9. Я. Н. Вильнянский, Е. И. Савинкова. ЖПХ, 1955, 28, 864.
10. Г. А. Абрамов. Металлург, 1932, № 8, 103.

В. С. Тимченко

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА
МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

В производстве титана особое место занимает процесс металлотермического восстановления четыреххлористого титана. Если предшествующие ему переделы осуществляются в промышленных аппаратах непрерывного или полунепрерывного типа сравнительно высокой производи-

тельности, то восстановление проводится в реакторах периодического действия ограниченных размеров и сложной конструкции. Реакторы занимают большие производственные площади и требуют значительных затрат труда на обслуживание. Поэтому коренное усовершенствование процесса восстановления и создание высокопроизводительного автоматизированного оборудования весьма важны для развития титановой промышленности.

Схема и методы автоматического управления процессом

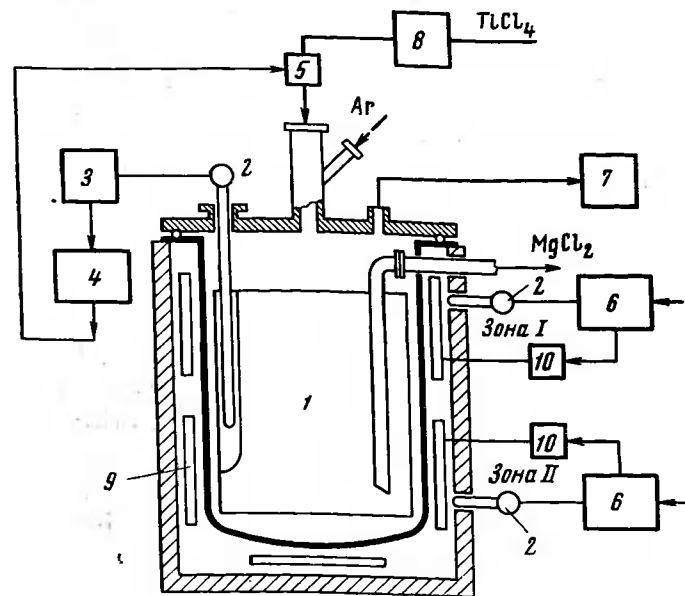
В работе [4] отмечается отсутствие в зарубежной литературе сообщений по схемам и методам автоматики процесса восстановления титана. Тем не менее в ряде статей с описанием аппаратуры и технологии магнетермического восстановления тетрахлорида титана содержатся упоминания о контроле и поддержании на определенном уровне температуры стенок реактора [6—8], о регулировании расхода по давлению (160 мм рт. ст. [9] и некоторые другие методы [10], являющиеся для наших исследователей-автоматиков уже пройденным этапом. На первых порах развития титановой промышленности реакторы магнетермического восстановления оснащались двух- и трехпозиционным автоматическим регулированием температуры в зонах нагрева реактора и схемой П-регулирования расхода четыреххлористого титана по температуре; термopара в чехле помещалась в карман реакционного стакана. Схема автоматики приведена на рис. 1. Автоматизация подачи тетрахлорида по такому методу плохо обеспечивала управление реакцией, так как информация по температуре относительно верна только для одной зоны реактора.

Дальнейшим развитием системы управления процессом явилась схема автоматического регулирования расхода четыреххлористого титана по давлению в реакторе с коррекцией по температуре, для чего одна из трех зонных термopар помещается, как и в первом случае, в реакционный стакан через уплотнение в крышке реактора [2, 4]. На рис. 2 показана структурная схема системы автоматического регулирования, для осуществления которой конструкторским бюро «Цветметавтоматика» [1] создано специальное оборудование.

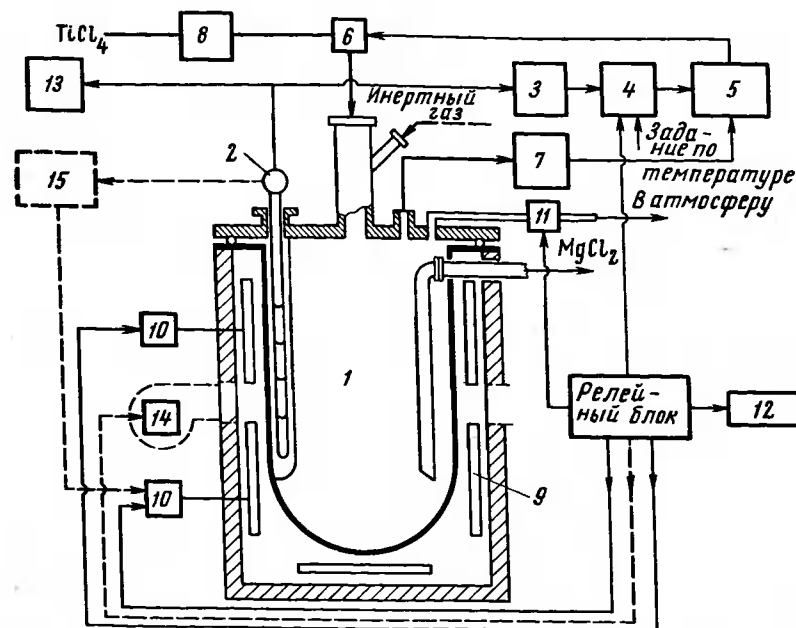
Система дистанционного и автоматического управления обеспечивает полуавтоматическое выполнение процесса восстановления по стадиям «нагрев», «процесс», «слив», «выдержка». Рабочему-оператору, обслуживающему процесс, остаются операции частичного переключения системы автоматического управления по стадиям процесса и производство сливов хлористого магния (то и другое по световым сигналам автоматической системы). Поддержание заданного давления в реакторе в начале процесса и остановка процесса по аварийному значению давления или температуры производится автоматически.

В схеме управления нагревом реактора на стадии «нагрев» используются два спая многозонной термopары, расположенные соответственно по зонам нагрева. Схема автоматики существенно усложнена: регулятор сравнивает преобразованные в один вид энергии импульсы давления и температуры, из которых последний выполняет роль задатчика. Регулирующий клапан управляет ПИ-регулятором в зависимости от состояния двух параметров. Применение этой системы автоматики значительно сокращает продолжительность восстановления, упрощает и централизует контроль и управление процессами.

Система автоматики магнетермического восстановления типа САВ-18 экспонировалась на ВДНХ и удостоена диплома первой степени [3, 4]. Несмотря на ряд достоинств, система имеет и серьезные недостатки. ПИ-регулирование не обеспечивает необходимого качества регулирования процесса. Значительные запаздывания (в основном параметра температуры)

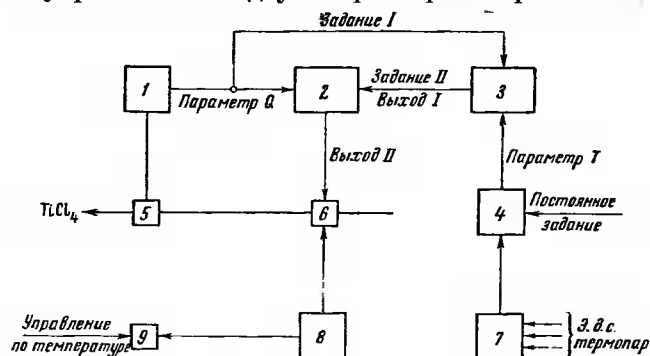


Р и с. 1. Схема автоматики реактора восстановления с реакционным стаканом — стакан; 2 — термopары; 3 — регистратор температуры с задатчиком регулятору; 4 — ПИ-регулятор расхода $TiCl_4$; 5 — исполнительный механизм с регулирующим органом; 6 — приборы контроля температуры с двухпозиционным регулятором; 7 — прибор контроля давления; 8 — измеритель расхода; 9 — электронагреватели; 10 — электропускатели



Р и с. 2. Схема автоматики реактора восстановления без реакционного стакана 1 — реторта; 2 — многоспаянная термopара; 3 — автоматический искатель максимальной температуры; 4 — прибор-регистратор максимальной температуры с преобразователем выхода; 5 — ПИ-регулятор расхода $TiCl_4$; 6 — исполнительный механизм с регулирующим органом; 7 — прибор-регистратор давления; 8 — измеритель расхода; 9 — электронагреватели; 10 — электропускатели; 11 — сбросный клапан; 12 — сигнальная панель; 13 — показывающий прибор температуры, устанавливаемый у реактора; 14 — привод вентилятора; 15 — прибор контроля и двухпозиционного регулирования температуры донной части реактора

приводят к перерегулированию при значительных возмущениях и увеличивают время регулирования. Неизбежные значительные изменения давления в реакторе «раскачивают» систему. Уменьшить относительное участие этого параметра в процессе регулирования невозможно без уменьшения чувствительности регулятора. Различные по величине и по вероятному времени возникновения запаздывание параметра давления (τ_p) и запаздывание по температуре (τ_t) не позволяют в полной мере реализовать принцип управления по двум параметрам. Кроме того, не найдены



Р и с. 3. Структурная схема регулирования по двум параметрам

1 — измеритель расхода с задатчиком; 2 — ПИ-регулятор расхода $TiCl_4$; 3 — ПИ-регулятор температуры; 4 — прибор контроля температуры с задатчиком; 5 — датчик расхода; 6 — исполнительный механизм с регулирующим органом; 7 — искатель максимальной температуры; 8 — прибор контроля давления; 9 — привод вентилятора

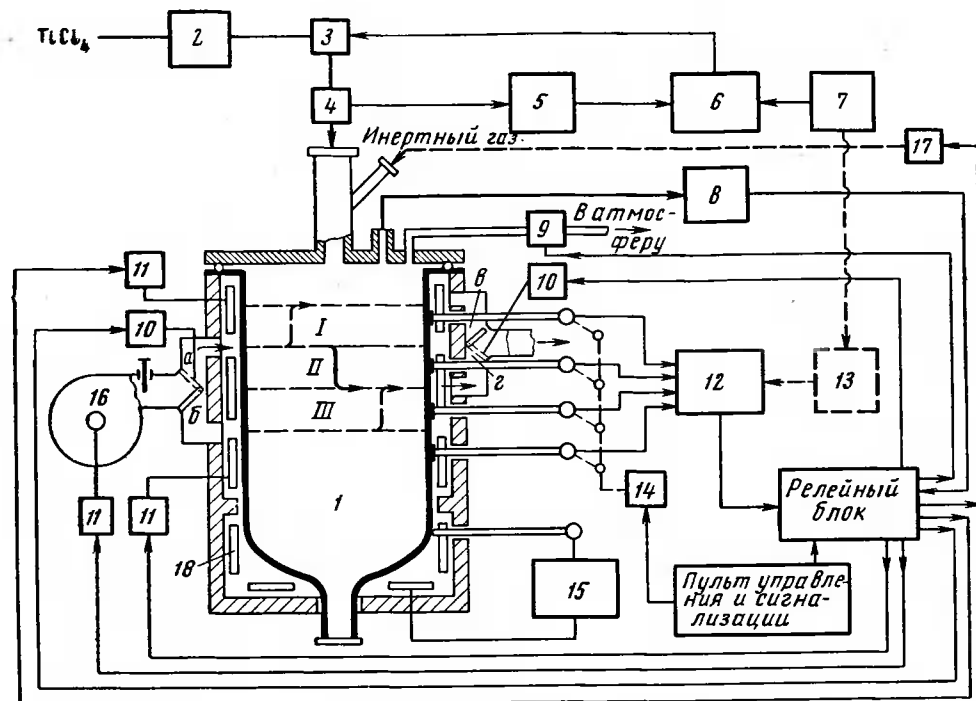
способы улучшения метода контроля температур (уменьшение инерционности) и более точного определения времени производства слива из реактора хлористого магния. Сигнал на производство слива подается в системе САВ-18 по максимальному значению давления, которое возникает очень часто по другим причинам.

С внедрением на промышленных аппаратах отбора образующегося в реакторе избыточного тепла [2] путем обдува средней части реактора воздухом, система автоматики САВ-18 дополнилась контуром автоматического управления вентилятором по показаниям температуры. Нижняя зона нагрева реактора для обеспечения возможности слива жидкого хлористого магния управляется автономной системой регулирования. Дополнения к системе САВ-18 показаны на рис. 2 пунктирными линиями.

Структурная схема одного из вариантов систем автоматического управления процессом восстановления показана на рис. 3. Система состоит из замкнутого контура ПИ-регулирования скорости подачи тетрахлорида по импульсу расхода. Заданием для регулятора расхода служит выход П-регулятора, где заданием является преобразованный выход измерителя температуры, значение которого зависит от постоянного задания и измеряемой максимальной температуры на одном из спаев многозонной термопары. Система связывает сложной зависимостью параметры расхода и температуру в одной из пяти зон реактора. При превышении давления сверх заданного значения система управления прекращает теплосъем, затем отсекается подача продукта на реакцию.

К основным недостаткам приведенных выше систем автоматики процесса (помимо того, что они не обоснованы ни с точки зрения теоретических основ автоматики, ни с позиций теории процесса) необходимо отнести следующие.

1. Как показали результаты эксплуатации и последующие исследования, значительные изменения скорости подачи тетрахлорида титана вызывают резкое увеличение нестационарности температурного поля и по-



Р и с. 4. Схема автоматики реактора восстановления с принудительным охлаждением реакционной зоны

1 — реторта; 2 — индикатор расхода (ротаметр); 3 — измеритель расхода с задатчиком; 4 — датчик измерителя расхода; 5 — измеритель расхода с задатчиком; 6 — ПИ-регулятор; 7 — программный задатчик расхода; 8 — прибор контроля и сигнализации давления; 9 — сбросной клапан; 10 — приводы изменения положения заслонок воздухопроводов; 11 — электропускатели; 12 — прибор контроля температуры с контактами позиционного регулирования и коммутирующим устройством; 13 — программный задатчик; 14 — привод поверхностных термопар; 15 — прибор контроля и позиционного регулирования; 16 — привод вентилятора; 17 — отсечной клапан; 18 — электронагреватели

ля давлений. К тому же, учитывая различное запаздывание в измерении этих параметров, чрезвычайно трудно получить удовлетворительное качество регулирования, а попытка применить ПИД-регулирование также не привела к существенному улучшению качества регулирования.

2. Размещение многозонной термопары в реакторе (в чехле и металлическом кармане) увеличивает запаздывание по этому параметру. Другим отрицательным следствием наличия в реакторе защитного чехла термопары является возникновение «очагов» реакции на чехле, что еще в большей степени увеличивает неопределенность в контроле температуры. И, наконец, третий серьезный недостаток применяемого метода контроля температурного поля — чрезвычайно низкая стойкость хромель-алюмелевых электродов термопар: в условиях промышленного реактора за время одного процесса характеристика термопары типа ХА изменяется на 5—8% верхнего предела и больше; защита от интенсивно протекающей межкристаллитной коррозии термоэлектродов в производственных условиях является трудно выполнимой задачей.

3. Охлаждение охватывает значительную часть стенок реактора по высоте. Это приводит к излишнему теплосъему с участков, расположенных ниже и выше зоны реакции, и вызывает нерациональные включения нагрева соответствующих переохлажденных участков, в избежание образования низших хлоридов и для возможности производства слива хлористого магния.

лируется; предусмотрена автоматическая подача инертного газа во время производства сливов хлористого магния. Сохранены схемы автоматического прекращения подачи продукта на реакцию при аварийном значении температуры в одной из контролируемых зон реактора. Многоотечный электронный самопишущий (с регулируемыми контактами и с реконструированным шаговым переключателем) прибор, дополненный

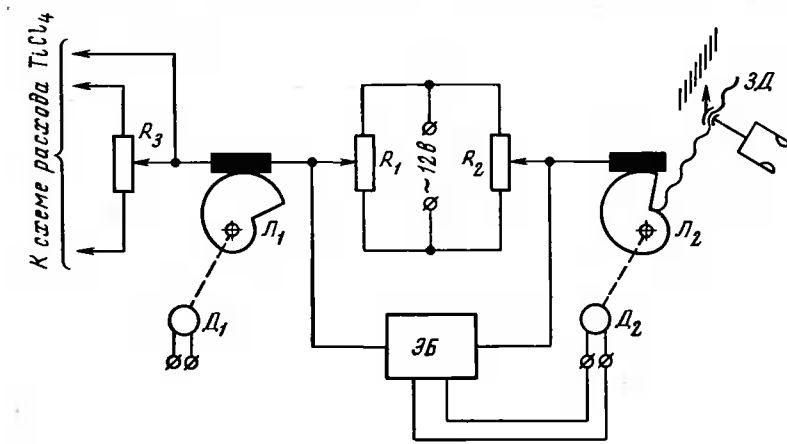


Рис. 6. Схема связи программы двух параметров (вариант № 1, без обратной связи)

R_1, R_2 — сопротивления моста сравнения; L_1 — программа скорости подачи $TiCl_4$; L_2 — программа изменения температуры стенки реактора; D_1 — привод программы скорости подачи $TiCl_4$; D_2 — реверсивный двигатель задатчика температуры; $ЭБ$ — электронный блок; R — реостатный задатчик прибора расхода; $ЗД$ — датчик двухпозиционного регулятора прибора контроля температуры

коммутирующей избирательной релейной схемой, обеспечивает позиционное регулирование температуры по зонам в стадии «нагрев». Этот же прибор выдает импульсы в релейный блок на переключение клапанов воздуховода в стадии «процесс» по следующему порядку (см. рис. 4):

Ожидаемая зона реактора	I	II	III
Положение клапанов воздуховода	a—e	a—e	b—г

Регулирование зоны слива автономное. Многозонная термопара и искатель максимальной температуры не применяются. Управление перемещением термошупов осуществляется дистанционно с возможностью регулирования усилия прижатия горячего спая к стенке реактора. Конструкция термошупов обеспечивает их устойчивую работу и защищает горячий спай от непосредственного воздействия потока охлаждающего воздуха.

Применение автоматической системы управления процессами восстановления привело к значительному увеличению скорости реакции, некоторому улучшению качества губчатого титана, упрощению обслуживания, монтажа и демонтажа реакторов, сокращению до минимума расхода цветных сплавов (термоэлектроды) и изделий из нержавеющей стали. Мнемоническая схема на панелях и пульте управления и сигнализации с расположенными на них приборами и сигнальными лампами дает аппаратчику наглядное представление о ходе процесса и выполнении управляющих воздействий.

Впоследствии система автоматики дополнилась схемой программирования температурного поля контролируемого участка наружной поверхности реактора. Выполнение программы обеспечивает наиболее благоприятный тепловой режим в реакторе данной конструкции в пределах достигнутой достоверности и точности контроля. Обе программы (рис. 5) объединены в характеристическую кривую управления процессом по двум параметрам

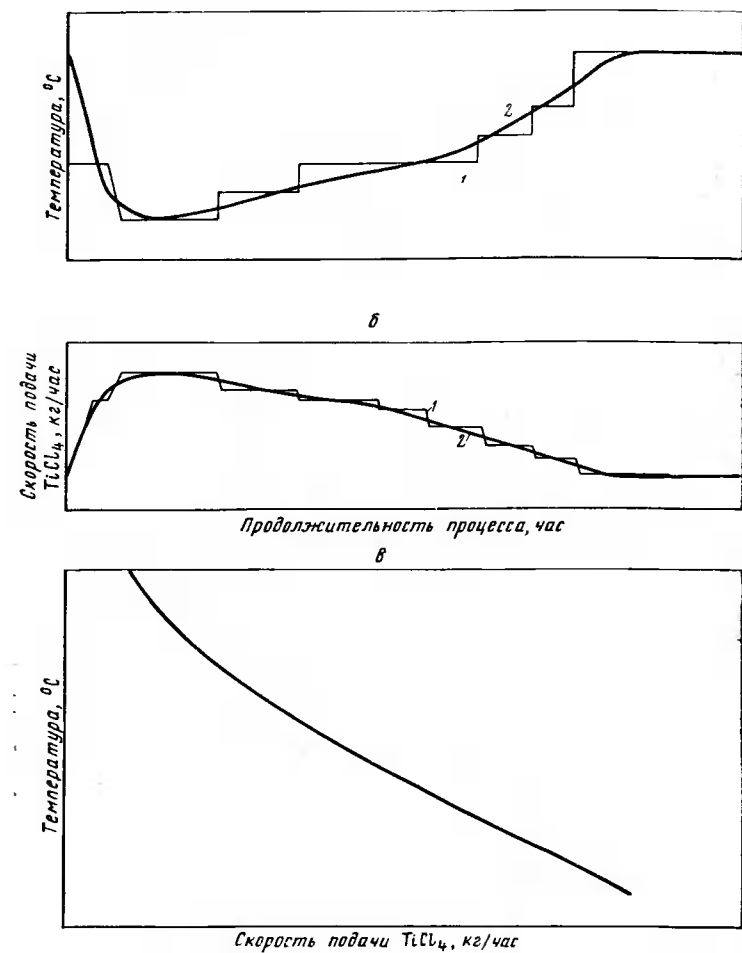


Рис. 5. Построение характеристической кривой процесса

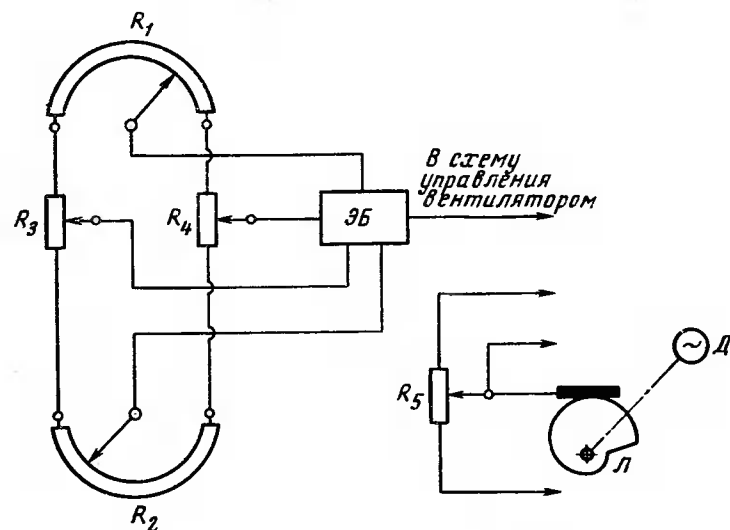
а — график (1) и программа (2) изменения температуры наружной стенки реактора; б — график (1) и программа (2) изменения скорости подачи; в — характеристическая кривая процесса восстановления

4. Автоматические искатели максимальной температуры конструктивно несовершенны, имеют низкую надежность, требуют тщательного ухода и доработки.

Ряд проведенных работ по изучению температурного поля реактора и последующая реконструкция печного пространства и системы обдува позволили создать схему автоматики восстановления [13], свободную от перечисленных недостатков. На рис. 4 показан участок реактора, где возможно протекание процесса, условно разделенный на три зоны¹; температура стенок в каждой из зон контролируется поверхностными термопарами (термошупами).

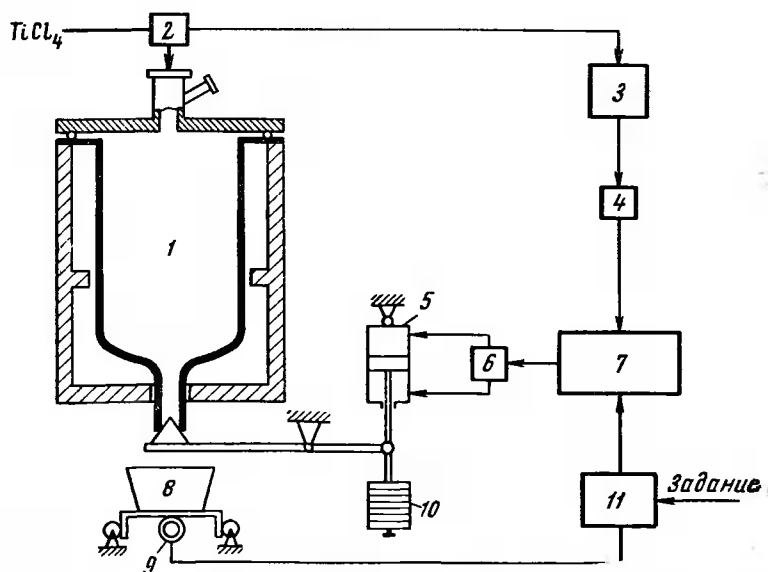
В зависимости от того, на уровне какой из трех зон протекает в данный период времени реакция, туда автоматически управляемые клапаны и направляют поток охлаждающего воздуха. Осуществлено программирование скорости подачи четыреххлористого титана на основе результатов обработки большого количества процессов. Давление в реакторе не регулируется

¹ Принципиально возможно и другое, большее количество зон; три зоны удовлетворяют данной конструкции реактора.



**Р и с. 7. Схема связи программ двух параметров
(вариант № 2, с обратной связью)**

R_1 — реостат на оси указателя прибора контроля температуры; R_2 — реостат на оси указателя прибора расхода TiCl_4 ; R_3, R_4 — сопротивления подстройки; R_5 — реостатный задачник прибора расхода TiCl_4 ; J — программа скорости подачи TiCl_4 ; D — привод программы расхода; ЭБ — электронный блок



Р и с. 8. Схема автоматики слива хлористого магния

1 — реторта; 2 — датчик измерителя расхода; 3 — измеритель расхода TiCl_4 с интегратором; 4 — импульсный датчик интегратора; 5 — сервопривод сливного устройства; 6 — реле-распределитель; 7 — релейный блок; 8 — ковш на платформе с весовым тензодатчиком; 9 — тензодатчик; 10 — груз сливного устройства; 11 — прибор контроля и регистрации веса MgCl_2 с контактной группой задатчика.

рам: скорости подачи четырёххлористого титана и максимальной температуре в одной из трех условных зон реактора. Для воспроизведения системой автоматики характеристической кривой процесса программный задатчик скорости подачи продукта связан с программным задатчиком температуры (рис. 6) или (по упрощенному варианту) с аппроксимацией характеристической кривой (рис. 7). Управление по характеристической кривой в какой-то степени приближает управление процессом к оптимальному режиму по времени для принятой конструкции реактора данной производительности. Оставшийся ручной труд при производстве сливов хлористого магния частично автоматизирован (рис. 8). Сигнал на слив подается интегратором измерителя расхода в соответствии с заданной дискретной программой по количеству пропущенного на реакцию продукта. Слив прекращается по сигналу весоизмерителя после того, как вес слитого хлористого магния достигнет установленного (задатчиком веса) значения. Устанавливаемый вес порций сливаемого хлористого магния согласуется с дискретными сигналами интегратора на производство операции слива. Схему автоматики слива можно дополнить установкой реле времени и простым блоком программирования для возможности проведения экспериментальных сливов различными порциями через заданные переменные интервалы времени. Схема автоматики слива, а следовательно, и уровня жидкой фазы в реакторе, устойчива, так как обратная связь в системе осуществляется по весу действительно слитого из реактора. Весовая тензоплатформа содержит всего один весоприемный тензодатчик при отсутствии рычажной системы и обеспечивает точность взвешивания $\pm 1,5\%$ верхнего предела измерения. Показания весоизмерителя почти не зависят от расположения приемной емкости на весоплатформе, которая может иметь наклон до $\pm 8^\circ$ к горизонтالي.

Описанные системы автоматики процесса магнитоермического восстановления титана являются наиболее распространенными и могут выполняться как на серийно выпускаемой пневматической или электронной аппаратуре контроля и автоматики, так и в определенном их сочетании. Системы создавались в большинстве случаев по результатам практики и промышленных опытов, приспосабливаясь к существующей технологии процессов и конструкциям реакторов. Достигнутые результаты в повышении экономической и технологической эффективности процессов свидетельствуют о целесообразности такого пути. Однако необходимость дальнейшего резкого снижения себестоимости титана и завоевания им прочного места во всех областях народного хозяйства требует создания высокопроизводительных агрегатов производства титана, немыслимых без автоматики, построенной на прочной теоретической базе, начало которой уже положено практическими работами.

Особенное внимание должно быть уделено разработке автоматической оптимизации процесса, которая представляется целесообразной даже для реакторов периодического действия [5, 11, 12]. Применение нескольких систем автоматики с элементами логического действия позволяет оптимизировать определяющие параметры процесса, а использование вычислительных устройств открывает широкие возможности автоматической оптимизации в наиболее выгодном направлении: по производительности, качеству, по стоимости губчатого титана.

Выводы

1. Определены три основных направления исследований реактора магнетермического восстановления титана как объекта автоматического управления.

2. Сопоставлены направления исследований и показано, что применение методов теории синтеза систем автоматического управления в исследо-

вании реактора как объекта автоматического управления по физическим параметрам является в настоящее время наиболее целесообразным.

3. Описаны схемы и методы автоматического управления процессом магнитоермического восстановления титана в аппаратах с донным сливом. Предложено использование характеристической кривой процесса, в которой запрограммированы управление температурой стенок реактора и скоростью подачи продукта в реактор.

4. Описана автоматическая система периодического слива хлористого магния из реактора восстановления, включающая в себя платформу с одним весоприемным тензодатчиком.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Шнееров, М. Л. Подгосецкий, Э. М. Браверман. Цветные металлы, 1958, № 6, стр. 38.
2. А. Г. Аркадьев, В. А. Пянков, Х. Л. Стрелец, Г. В. Форсблом. Цветные металлы, 1959, № 1, 53.
3. В. Т. Мусиенко. Металлотермия титана. Госплан СССР ГЛАВНИИпроект. ЦНИИцветмет, 1958.
4. Сб. «Автоматизация производственных процессов». Изд-во АН СССР, 1956, стр. 136.
5. В. М. Добкин, С. С. Качан, К. К. Кирдин, Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1961, № 5, стр. 559.
6. H. O. Nikolaus. Metall. 1952, 1, N 1/2, 1.
7. W. Kroll. Metallkunde, 1954, 45, N 2, 65.
8. W. J. Kroll. Metaux Corrosion Industris, 1951, IX, Y, XXVI, 313, p. 329.
9. P. J. Maddex, L. W. Eastwood. J. of Metals, 1950, 188, N 4, 634.
10. R. Holst und R. Proft. Neue Hütte, 1959, N 2, 106.
11. S. M. Roberts, I. W. Lane. Instrument and Measur, 1961, 193.
12. Tidsskr. Kjemiberovesen og metallurgi, 1962, 22, N 6, 121.
13. С. В. Огурцов, В. А. Резниченко, А. И. Дедков. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 8. Изд-во АН СССР, 1962, стр. 145.

Существующие процессы производства титана основаны на использовании его хлоридов и активных металлов в качестве восстановителей. Эти процессы отличаются большой сложностью и токсичностью. Применение электрохимического восстановления хлоридов и окислов титана позволяет исключить металлы-восстановители из технологического цикла производства титана, а в случае восстановления окислов — не применять хлор и четыреххлористый титан и, следовательно, значительно уменьшить токсичность производства титана.

Возможно также комбинирование металлотермических и электролитических процессов получения титана. В этом случае электролиз используется для очистки металла и сплавов от примесей внедрения (кислорода, азота и углерода).

При электрохимическом восстановлении окислов важны выбор и приготовление электролитов, растворяющих в своем составе окислы титана. В качестве таких электролитов при электролизе окислов используются хлоридно-фтортитанатные расплавы, обладающие большой устойчивостью при температурах процесса и достаточной растворимостью окислов титана.

В данный раздел помещены исследования электрохимического получения катодных сплавов путем рафинирования лигатур титан-алюминий и процесса взаимодействия четыреххлористого титана с фторидами щелочных металлов с образованием фтортитанатов.

В. С. Балихин, В. А. Резниченко

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ТИТАНА

Высокая стоимость металлического титана — основное препятствие для широкого использования в народном хозяйстве этого ценного конструкционного материала. Поэтому наряду с усовершенствованием существующего магнитоермического способа необходимы поиски новых, более простых и дешевых процессов получения титана и его сплавов. Одним из возможных в этом отношении процессов является получение титаналюминиевых сплавов по следующей технологической схеме: 1) восстановительная плавка ильменитовых концентратов с получением чугуна и титанового шлака; 2) алюмотермическое восстановление шлака; 3) электролитическое рафинирование чернового сплава с получением титаналюминиевого сплава определенного состава.

Данное исследование посвящено изучению третьей стадии указанной технологической схемы.

В отношении возможности электролитического разделения титана и алюминия при содержании последнего в сплаве 30—40% в литературе имеются довольно разноречивые сведения. Авторы работ [1, 2] утверждают, что на катоде можно получить крупные (6—8 мм) дендриты титаналюминиевого сплава, состав которого зависит от содержания низших хлоридов титана в электролите. На оптимальных режимах электролиза (катодная плотность тока 5 а/см², температура электролита NaCl—KCl 750°С, концентрация низших хлоридов титана 3—6%) были получены осадки постоянного состава с 9—10% Al. При более высокой концентрации титана в электролите содержание алюминия в катодном сплаве снижалось до десятых долей процента.

В статье [3] указывается, что удовлетворительная очистка от алюминия может быть достигнута лишь в том случае, если в анодном материале содержится не более 4% Al и катодная плотность тока ниже 0,5 а/см². При работе на анодном материале с более высоким содержанием алюминия очистки от него в процессе электролитического рафинирования не происходит, а все осадки имеют вид мелкокристаллического порошка.

Изучение физико-химических основ разделения титана и алюминия в процессе электролитического рафинирования сплавов [4] позволило нам найти пути получения сплавов титана с алюминием и лигатур требуемого состава. Основная задача настоящей работы состояла в изучении влияния режима электролиза на состав получаемого металла, его крупность и выход по току.

Экспериментальная часть

Для электролитического рафинирования использовали черновой сплав, полученный алюмотермическим восстановлением титанового шлака в лабораторной дуговой печи; состав сплава (в %): 52 Ti; 28 Al; 8 Fe; 8 Si; 1,3 Mn; 0,5 Cr. Электрорафинирование проводили на укрупненно-лабораторной установке, состоявшей из печи с нихромовым нагревателем, стакана из нержавеющей стали, крышки со штуцерами для термопары и отбора проб электролита, водоохлаждаемой кассеты для охлаждения катодного осадка, цепи переменного тока для питания печи с трансформатором ОСУ-40, цепи постоянного тока с трансформатором АТСК-25/0,5 и выпрямителем ВКГ-100 М.

В реактор устанавливался графитовый стакан, внутрь которого помещали анодную диафрагму (сварной проволоочный каркас, обтянутый сеткой). В зазор между стенками графитового стакана и диафрагмой засыпали раздробленный анодный материал крупностью 3—7 мм.

Электролит наплавливали в отдельном резервуаре и заливали в подготовленный и загруженный анодным сплавом реактор. В процессе работы поддерживали уровень электролита 180—220 мм с тем, чтобы анодный материал и диафрагма целиком находились в расплаве. Площадь внутренней рабочей поверхности анодной диафрагмы составляла 750 см². Катодом служил стальной стержень диаметром 11,8 мм, рабочая поверхность его при глубине погружения в расплав на 10 см равнялась 37 см².

Для качественной характеристики процесса во время опыта производилась запись величин напряжения на электродах и обратной э. д. с. Обратную э. д. с. измеряли осциллографом ЭНО-1 по методике, аналогичной измерению потенциалов электродов [4]. По ее величине судили ориентировочно о концентрации низших хлоридов титана в электролите, а также обнаруживали замыкание катодного осадка на анодную диафрагму. Перед каждым электролизом отбирали пробу электролита для анализа на Ti²⁺ и Ti³⁺ или на Ti_{общ}.

Электролиз и охлаждение катодных осадков в кассете производили в атмосфере аргона.

Низшими хлоридами титана электролит насыщали взаимодействием в солевом расплаве TiCl₄ с металлическим титаном. Для этого TiCl₄ из бюретки подавался в стальную трубку, к концу которой прикрепляли сетку в виде корзины с титановой губкой или электролитическим титаном. При подаче TiCl₄ со скоростью около 10 мл/мин наблюдалось полное взаимодействие его с металлом, в результате чего истинная концентрация низших хлоридов в электролите соответствовала расчетной.

Состав электролита для рафинирования чернового сплава. Состав электролита, как показали предварительные исследования [4], является основным фактором, регулирующим содержание алюминия в катодном металле. Поэтому при разработке способа получения титаналюминиевых сплавов определенного состава на изучение влияния этого фактора было обращено особое внимание. В процессах, проведенных в различных по составу электролитах, было снято 12 катодных осадков при силе тока 50 а ($D_k = 1,35$ а/см²; $D_a = 0,067$ а/см²) и времени каждого электролиза 1 час. Температура электролита поддерживалась 850—870°С, содержание в нем растворимого титана составляло 2,8—3,2%.

В электролизер перед опытом загружалось 800 г анодного сплава. После пропускания тока в количестве 600 а-час выработка анодного сплава при 100%-ном анодном выходе по току в расчете на растворение 70% Ti²⁺ и 30% Al³⁺ составила 55%.

На электролитах различного состава проведено 5 процессов, в каждом из которых снято по 12 осадков. В качестве электролитов испытаны следующие солевые расплавы: NaCl, CaCl₂, NaCl + KCl, CaCl₂ + 2% NaCl, CaCl₂ + 4% NaCl.

Результаты одного из процессов приведены в табл. 1, а средние величины по 10 осадкам для каждого из процессов — в табл. 2.

Химический анализ катодного металла на кремний показал, что содержание его не превышает 0,05%.

Наиболее полное отделение алюминия в процессе рафинирования происходит при работе на кальциевом электролите. Небольшие (2—4%)

Таблица 1

Результаты электролитического рафинирования чернового сплава в электролите NaCl

Номер катодного осадка	Химический состав катодных осадков, %				Выход по току, %	Содержание металла в катодном осадке, %	Фракционный состав металла, %	
	Al	Fe	Cr	Mn			+0,4 мм	-0,4+0,2 мм
1	18,7	0,31	0,08	0,11	58	15,5	16,4	64
2	24,5	0,25	0,12	0,16	55	14,3	15,8	61
3	27,7	0,20	0,20	0,25	55	15,5	17,5	66
4	28,2	0,20	0,15	0,11	56	16,2	15,0	67
5	27,5	0,21	0,15	0,20	60	14,6	18,2	67
6	28,6	0,19	0,14	0,12	60	14,8	15,8	65
7	28,2	0,19	0,24	0,11	58	14,5	15,4	64
8	28,4	0,17	0,18	0,12	58	16,4	18,0	61
9	27,9	0,20	0,14	0,15	62	15,5	17,4	69
10	28,2	0,19	0,22	0,12	63	14,8	19,0	69
11	27,8	0,19	0,23	0,12	67	15,6	18,4	71
12	27,4	0,21	0,22	0,15	64	16,2	19,2	70
Средняя * величина	28,0	0,19	0,19	0,15	60	15,4	17,4	67

* При подсчете средних величин первые два катодных осадка исключались.

Таблица 2

Результаты электролитического рафинирования алюмотермического титана в различных электролитах

Электролит	Химический состав катодных осадков, %				Выход по току, %	Содерж. металла в катодном осадке, %	Фракционный состав металла, %	
	Al	Fe	Cr	Mn			+0,4 мм	-0,4+ +0,2 мм
NaCl	28,0	0,19	0,19	0,15	60	15,4	17,4	67
NaCl + KCl	30,6	0,22	0,21	0,21	63	18,9	17,3	68
CaCl ₂	7,92	0,20	0,26	0,29	78	12,7	34	72
CaCl ₂ + 2% NaCl	8,61	0,21	0,24	0,26	76	12,7	27	62
CaCl ₂ + 4% NaCl	12,4	0,25	0,24	0,34	69	13,4	26	57

добавки хлористого натрия резко повышают содержание алюминия в катодных осадках. Причина этого заключается в образовании малолетучего комплексного соединения NaAlCl_4 , в составе которого по иону алюминия достигает катода и разряжается на нем. Трудно объяснить сравнительно высокое содержание алюминия (7,5–8%) в катодном металле, полученном в чистом хлоркальциевом электролите, так как растворимость алюминия в CaCl_2 составляет сотые доли процента. Очевидно, что в этом случае лимитирующим фактором является скорость испарения AlCl_3 из расплава, поэтому при увеличении времени пребывания каждого иона Al^{+3} в расплаве CaCl_2 вероятность его удаления возрастает. По-видимому, следует ожидать более полного отделения алюминия от титана в кальциевом электролите при работе на крупных электролизерах с большим межэлектродным расстоянием, а также при интенсификации удаления хлорида алюминия путем барботирования через электролит инертного газа.

Как показывает табл. 1, состав катодных осадков и другие показатели незначительно меняются по мере выработки анодного материала до 50%, и процесс можно считать установившимся, начиная с 3-го осадка (а в некоторых случаях и со 2-го).

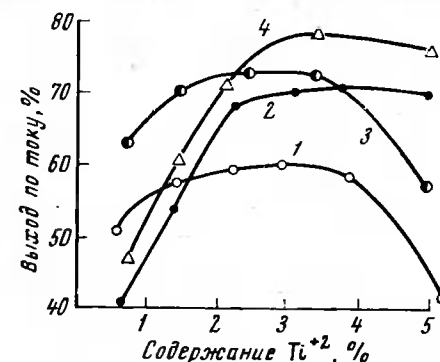
Следует отметить неодинаковый характер кристаллизации катодных осадков при работе в различных электролитах. Осадок, полученный в расплаве хлористого натрия, после отмывки от электролита и просушки представляет собой блестящий мелкокристаллический порошок, хорошо поддающийся рассеву на фракции без предварительной обработки. При использовании хлористого кальция образуется губка из тонких, тесно переплетенных между собой металлических нитей и сростков, поэтому захват электролита с катодным осадком больше. Небольшие добавки NaCl заметно изменяют характер кристаллизации, приближая ее по типу к кристаллизации в NaCl. Наибольшее содержание металла в катодном осадке (~19%) наблюдается в случае использования в качестве электролита эвтектической смеси NaCl + KCl, так как этот расплав наименее вязкий и хорошо стекает при извлечении осадка из электролита. Некоторое увеличение количества металла в осадке наблюдалось при медленном подъеме катода после окончания электролиза, когда создаются более благоприятные условия для стекания электролита.

При определении выхода фракций +0,4 и -0,4 + 0,2 мм для губки, полученной в хлористом кальции, осадок предварительно растирался в ступке, однако полного разделения дендритных сростков не происходило, поэтому выход крупной фракции является завышенным.

Выход по току при работе в кальциевом электролите (78%) значительно выше, чем в хлористом натрии (60%), что вызвано двумя причинами. Во-первых, в расплаве CaCl_2 практически весь титан находится в двухвалентной форме, а при ведении процесса в NaCl доля Ti^{+3} с электрохимическим эквивалентом 0,59 г/а-ч составляет 20–30%. Во-вторых, расчет величины выхода по току в натриевом электролите производился без учета разряда алюминия, который обладает низким электрохимическим

Рис. 1. Выход по току в зависимости от концентрации растворимого титана в электролите

1 — NaCl, плотность тока 1,35 а/см²; 2 — то же, 4 а/см²; 3 — CaCl₂, плотность тока 1,35 а/см²; 4 — то же, 4 а/см²



эквивалентом, равным 0,33 г/а-ч. В кальциевом электролите образуется сплав, содержащий 8% Al, а в натриевом — 28%, поэтому в последнем случае указанная причина занижения расчетного выхода по току сказывается сильнее.

Данные табл. 2 показывают, что сплавы с низким содержанием алюминия и α-структурой можно получить только в кальциевом электролите, что связано с низкой растворимостью в нем AlCl_3 . Титан-алюминиевые лигатуры или сплавы типа жаропрочных γ-сплавов целесообразно получать в расплаве NaCl и KCl. Все остальные промежуточные составы сплавов могут быть получены в электролите на основе хлористого кальция с определенными добавками NaCl.

Концентрация низших хлоридов титана в электролите. Влияние содержания в электролите низших хлоридов титана на процесс электролиза изучалось при катодной плотности тока 1,35 а/см² ($I = 50$ а) и 4 а/см² ($I = 150$ а). При каждой концентрации растворимого титана было снято по три катодных осадка, причем первый осадок не учитывали при расчете средних величин содержания алюминия и выхода по току. Во всех опытах этой серии электролит насыщали низшими хлоридами титана путем взаимодействия в электролите TiCl_4 с титановой губкой. Электролиз вели в течение часа при 850–870°С. Выход по току, как и в предыдущей серии опытов, рассчитывался исходя из разряда на катоде только Ti^{+2} , независимо от содержания Ti^{+3} в электролите и алюминия в катодном осадке.

Опыты показали, что в условиях установившегося процесса, когда между анодным материалом, электролитом и катодным осадком устанавливается определенное равновесие, изменение концентрации низших хлоридов титана в электролите в пределах 2–5% (по титану) не оказывает резкого влияния на содержание алюминия в катодном осадке. С увеличением плотности тока влияние этого фактора заметно возрастает. При концентрации титана в электролите выше 5% наблюдается обеднение электролита титаном в течение электролиза, особенно при работе на повышенных плотностях тока.

В отношении выхода по току (рис. 1) оптимальной концентрацией низших хлоридов следует считать 2–4% растворимого титана в электролите, причем в случае высоких плотностей тока целесообразно применять более высокие концентрации и наоборот. При малом содержании титана

и высокой плотности тока вследствие недостаточной диффузии ионов титана к катоду потенциал его смещается в область более отрицательных значений, что ведет к разряду на катоде натрия или кальция. Эти металлы частично растворяются в солевом расплаве, частично всплывают наверх, образуя в результате металлургического восстановления низших хлоридов титана в первом случае мелкодисперсный титан, оседающий в виде шлама на дно электролизера, а во втором — тонкую пленку в виде фольги в верхней части катода. Вторичные процессы снижают выход по току при малой концентрации титана в электролите.

Слишком высокая концентрация титана также снижает выход по току вследствие интенсификации процесса химического растворения катодного металла в электролите (по реакции $Ti^0 + 2Ti^{+3} = 3Ti^{+2}$), получающего особенно большое развитие в расплаве NaCl, в котором доля ионов Ti^{+3} достигает 30% от общего количества титана. При этом двухвалентный титан переносится посредством диффузии или конвекционных токов электролита к аноду, где происходит его окисление до трехвалентного.

В сущности этот процесс можно рассматривать как перезарядку ионов на электродах без участия в электрохимическом процессе металлического титана. Равновесные потенциалы окислительно-восстановительных реакций для низших хлоридов титана составляют для 900° С:



Вероятной на катоде является реакция (3), как наиболее электроположительная. Реакция перезарядки ионов получает заметное развитие лишь при высокой концентрации титана в электролите и малой плотности тока. Обычно же потенциал катода смещается в область более отрицательных значений, поэтому основными реакциями становятся (1) и (2), а удельный вес реакции (3) падает.

Таким образом, высокое (более 4%) содержание титана в электролите экономически нецелесообразно, так как снижает выход по току и повышает потери титана с электролитом, захваченным катодным осадком. Кроме того, повышенная концентрация титана способствует измельчению кристаллов катодного осадка.

Плотность тока при рафинировании сплава. В состав рафинируемого черного сплава входят компоненты, электрохимический потенциал которых либо близок к потенциалу титана (Al, Mn, Cr), либо более электроположителен (Si, Fe). Поэтому в электролите не происходит накопления какого-либо компонента, и установившееся соотношение между ними в начале процесса должно приблизительно сохраняться в течение длительного времени. Из этого можно заключить, что катодная плотность тока будет влиять в основном на выход по току и характер кристаллизации катодного осадка, а химический состав его, очевидно, должен определяться анодной плотностью тока. Так как рафинирование титана и титаналюминиевых сплавов в расплавах хлоридов щелочных металлов ранее изучалось [2], все дальнейшие исследования проводились нами на кальциевом электролите по следующим электрическим режимам:

Сила тока, а	25	50	100	150
Катодная плотность тока, а/см ²	0,675	1,35	2,70	4,05
Анодная плотность тока, а/см ²	0,033	0,067	0,133	0,200

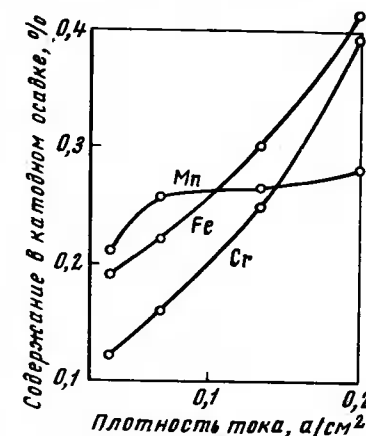
При каждой плотности тока было снято по 4 катодных осадка при 850—870° С и концентрации титана в электролите 2,4—3,6%. Время наращивания одного осадка составляло 1 час. Средние результаты по трем катодным осадкам, полученные при различных плотностях тока (рис. 2),

показывают, что наиболее существенно величина анодной плотности тока сказывается на содержании железа и хрома в катодном осадке, что, очевидно, связано с растворением (при работе на плотностях тока выше 0,13 а/см²) анодной диафрагмы из нержавеющей стали. Поэтому анодные диафрагмы целесообразнее изготавливать из никеля, в противном случае анодная плотность тока в течение всего процесса не должна превышать 0,1 а/см².

Некоторое повышение содержания алюминия в катодном осадке с увеличением плотности тока следует отнести целиком за счет кинетических факторов, так как увеличение плотности тока при том же объеме электролита сокращает время переноса алюминия с анода на катод и тем самым ухудшает условия его испарения. Катодная плотность тока оказывает меньшее влияние на процесс, поскольку, очевидно, ее истинное значение много ниже расчетного. Эти величины близки только в момент начала электролиза, когда стальной катод определенного диаметра опущен в электролит на заданную глубину. После появления на нем первых кристаллов сплава его поверхность резко увеличивается и истинная плотность тока падает. Исходя из необходимости высокого выхода по току, плотность тока на катоде следует задавать в пределах 1,5—3 а/см² при работе на электролите с 2—4% растворимого титана.

При более высокой плотности тока, помимо измельчения кристаллов катодного сплава, происходит образование пленки в верхней части катода. При низкой плотности тока выход по току падает из-за обратного растворения катодного металла в электролите. С ростом катодного осадка целесообразно повышать силу тока на электролизере так, чтобы истинная плотность тока приблизительно сохраняла свое значение в течение всего процесса. Это дает возможность интенсифицировать электролиз и повысить выход по току.

Температура электролита при рафинировании сплавов. Влияние температурного фактора на процесс электрорафинирования изучалось в пределах 800—950° С при следующих одинаковых условиях: сила тока 50 а ($D_k = 1,35 \text{ а/см}^2$; $D_a = 0,067 \text{ а/см}^2$), время наращивания каждого осадка 1 час, электролит CaCl₂ с 3±0,5% Ti (температура его плавления 760—765° С). При каждой из исследуемых температур было снято по три катодных осадка, в которых определялось содержание алюминия, рассчитывался выход по току и содержание электролита в катодном осадке. Как можно заключить из рассмотрения рис. 3, с повышением температуры содержание алюминия в катодном сплаве несколько уменьшается, что находится в соответствии с представленным выше механизмом его переноса с анода на катод. Выход по току при увеличении температуры падает, а катодные осадки обогащаются металлом. Ясно, что с экономической точки зрения следует вести процесс при возможно более низкой температуре, поэтому в качестве электролитов целесообразно применять смеси солей. В случае использования для рафинирования хлоридов щелочных металлов для этой цели удобно применять эквимолекулярный состав NaCl + KCl. Эвтектические смеси хлоридов щелочноземельных металлов имеют температуру начала кристаллизации около 600° С, однако применение хлористого магния нежелательно вследствие того, что низшие хлориды титана в нем неустойчивы и подвержены диспропорционирова-



Р и с. 2. Зависимость перехода примесей в катодный металл от анодной плотности тока

нию. Хлористый барий является сильно токсичным веществом, и его применять также не следует.

Требования, предъявляемые к температуре ведения процесса, в общих чертах можно сформулировать следующим образом. Электролит должен быть перегрет выше температуры его плавления не менее чем на 50°С

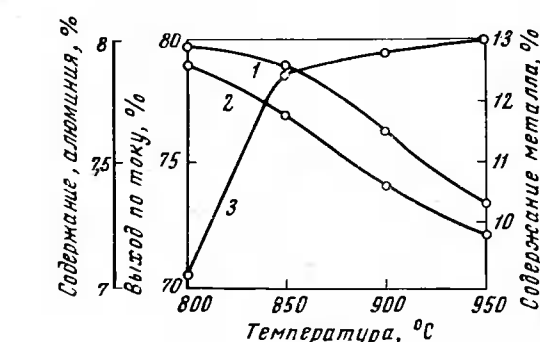


Рис. 3. Содержание алюминия в катодном сплаве (1), выход по току (2) и содержание металла в катодном осадке (3) в зависимости от температуры электролита

для обеспечения достаточной жидкотекучести расплава. Низкая температура процесса приводит к появлению настывшей, особенно в верхней части катодного стержня, а также к повышенному захвату электролита катодным осадком. Слишком сильный перегрев электролита (более чем на 130—150°С выше температуры его плавления) вызывает усиленное развитие вторичных процессов химического растворения металла и, следовательно, понижение выхода по току. Отрицательное влияние повышенной температуры процесса заключается также в возрастании испарения электролита и отгонке вместе с алюминием титана, кристаллы которого оседают на охлаждаемых частях электролизера в виде TiCl₃ и TiCl₂ в смеси с хлористым кальцием.

Таким образом, за оптимальную температуру процесса в данном случае следует принять 840—880°С.

Длительность наращивания катодного осадка. Длительность электролиза оказалась одним из наиболее сильно влияющих факторов на крупность кристаллов получаемого катодного сплава. Опыты проводились при двух значениях силы тока 25 и 50 а, температуре электролита 850—870°С и концентрации титана в электролите 2,5—3,5%. К сожалению, размеры электролизера не позволяли проводить длительные опыты при большей силе тока, так как уже при пропускании 300 а-час катодный осадок настолько разрастался, что замыкал на анодную диафрагму.

Как видно из данных табл. 3, выход по току с увеличением продолжительности электролиза падает. Происходит это вследствие того, что с ростом катодного осадка падает истинная плотность тока, сокращается межэлектродное расстояние и создаются благоприятные условия для развития процесса перезарядки и растворения катодного металла в электролите. Содержание алюминия, как и других примесей, при изменении продолжительности электролиза существенно не изменялось. Количество алюминия составляло 7,5—7,8%, за исключением 6-часового опыта при 50 а, когда его содержание возросло до 11% вследствие резкого сокращения межэлектродного расстояния. Выход по току в этом опыте оказался очень низким из-за замыкания катодного осадка на анодную диафрагму. Крупность кристаллов сплава и содержание металла в катодном осадке резко возрастают со временем, причем эта тенденция носит абсолютный характер и, очевидно, будет иметь место при любых условиях и масштабах процесса. В отличие от этого снижение выхода по току со временем

Таблица 3

Рафинирование черного сплава в электролите CaCl₂ при различной длительности электролиза

Сила тока, а	Время наращивания катодного осадка, час	Выход по току, %	Содержание металла в катодном осадке, %	Фракционный состав металла, %	
				+0,4 мм	—0,4+0,2 мм
25	1	72	12,0	28	44
	2	73	13,5	31	41
	4	69	14,8	35	44
	6	54	15,2	39	42
50	1	76	12,4	30	42
	2	76	14,1	32	44
	4	52	15,8	37	43
	6	32	19,2	48	36

обусловлено небольшими размерами электролизера, в котором производились данные исследования, и эта тенденция является справедливой только в отношении данных условий работы.

Отсюда можно сделать вывод, что с увеличением времени электролиза качество осадка улучшается. Оптимальный режим в этом отношении должен быть установлен отдельно для электролизеров определенного размера. В наших опытах наилучшие результаты получены при 2-часовом электролизе ($D_k = 1,35 \text{ а/см}^2$), когда было достигнуто значительное укрупнение кристаллов катодного сплава при высоком выходе по току. При 6-часовом и более продолжительном электролизе имеется возможность получать крупнокристаллический металл, однако сохранять высокий выход по току можно только при работе на укрупненных установках.

Выводы

1. Лабораторными исследованиями по рафинированию черного алюминотермического титана доказана возможность получения катодных титан-алюминиевых сплавов постоянного состава.
2. Содержание алюминия в сплаве (8—30%) определяется составом электролита; при этом процесс не нарушается до 55—60% выработки анодного материала (при дальнейшей работе на этой же анодной загрузке в катодном осадке резко возрастает содержание железа и хрома).
3. Оптимальной концентрацией низших хлоридов титана в электролите следует считать 2—4% в расчете на металлический титан. При изменении ее в меньшую или большую сторону снижается выход по току и происходит измельчение кристаллов катодного сплава.
4. Анодная плотность тока в течение всего процесса не должна превышать 0,1 а/см² во избежание загрязнения сплава железом и хромом. Температура электролита при рафинировании сплавов в основном влияет на захват электролита катодным осадком. В этом отношении перегрев расплава должен составлять не менее 70—80°С выше температуры плавления электролита. Работа при более высоких температурах нецелесообразна по соображениям экономического порядка, а также вследствие повышенного улетучивания электролита. За оптимальную температуру процесса следует принять 850—870°С для кальциевого электролита и 870—890°С для натриевого.
5. Увеличение продолжительности электролиза резко улучшает кристаллическую структуру катодного осадка. Выход крупных фракций

растет прямо пропорционально времени осаждения металла, а захват электролита соответственно уменьшается. Оптимальная продолжительность электролиза тесно связана с объемом электролизеров для рафинирования и должна устанавливаться в каждом отдельном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Мусиенко, В. М. Орлов, Т. И. Сорокин. Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1961, № 6, стр. 30.
2. В. Т. Мусиенко, В. М. Орлов. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 213.
3. А. Д. Хромов, В. И. Лукашин, В. А. Резниченко. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 169.
4. В. С. Балихин, В. А. Резниченко. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 230.

В. А. Резниченко, Т. В. Афанасьев

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА С РАСПЛАВОМ ХЛОРИДОВ И ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Среди известных в литературе способов получения титана методом электролиза, которые пока не вышли за пределы опытных работ, наиболее перспективными являются процессы электрохимического восстановления окисных соединений титана [1—6] в хлоридно-фтортитанатном электролите и четыреххлористого титана [7—11] в хлоридно-фторидном расплаве. В этих электролитах наблюдается значительное растворение четыреххлористого титана [7, 12] и заметное растворение двуокиси титана (не более 5% TiO_2) [2, 3, 13].

Наиболее дефицитными составляющими электролита являются фтортитанаты, производство которых весьма ограничено и рассчитано на удовлетворение потребностей в основном лабораторных исследований. В перспективе при наличии крупного потребления фтортитанатов, каким может стать титановая промышленность, себестоимость их значительно снизится. Кроме того, известно, что фтортитанаты не расходуются в процессе электрохимического восстановления, а захват этих солей катодным осадком может быть легко возвращен в электролит путем несложной гидрометаллургической обработки. Указанные обстоятельства позволяют предполагать, что использование титанатов не может вызвать экономических затруднений.

Наиболее распространенный способ получения фтортитанатов основан на растворении двуокиси титана в концентрированной плавиковой кислоте с последующим осаждением фтортитаната щелочью [14]. В литературе имеются сообщения о других методах получения фтортитанатов, основанных на гидрохимических и электротермических процессах или их сочетании. Так, известны следующие способы получения фтортитанатов: 1) высаживание фтористым натрием или калием из сернокислых растворов, полученных при сернокислотной переработке титановых шлаков, концентратов и других титансодержащих материалов [15]; 2) обработка четыреххлористым титаном раствора фтористого калия в плавиковой кислоте [16]; 3) в результате взаимодействия четыреххлористого титана с водным раствором фтористого натрия или калия, причем тетрахлорид титана охлаждением переводят в твердое состояние и к нему добавляется сте-

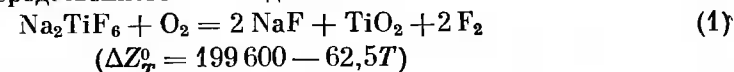
хиометрическое количество раствора щелочных фторидов [17]; 4) взаимодействие щелочного титаната, полученного спеканием титансодержащего концентрата с окислами щелочных металлов при 1200°C , с серной или соляной кислотами; при 90°C в массу вводится добавка ионов фтора и щелочного металла, затем твердая масса отфильтровывается и из раствора выкристаллизовывается фтортитанат [18]; 5) обработка восстановленных титанатов железа при $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$ водородом, окисью углерода, аммиаком или твердым углеродом, а также спеченных титанатов серной кислотой с добавками фторидов щелочных металлов, причем реагенты используются в небольшом избытке (2—4%) против теоретического количества и катализатором реакции служат ионы хлора в количестве 2—3% по отношению к серной кислоте [19]; 6) обработка расплава щелочных фторидов в хлоридно-фторидной ванне четыреххлористым титаном [8, 20]; 7) получение фтортитанатов, содержащих титан низших валентностей [21], двойных фторидов титана [22] и др.

В последнее время разрабатываются новые химико-металлургические методы получения фтортитанатов, основанные на использовании фторсодержащих отходов химической промышленности. Химико-металлургические методы позволяют производить фтортитанаты в любых масштабах по низкой себестоимости.

Таким образом, проблема получения дешевого фтортитаната калия или натрия в ближайшее время может быть решена.

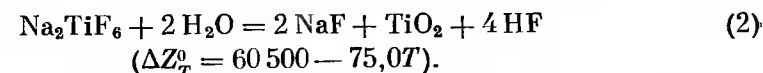
Нами были проведены исследования по получению синтезированных фтортитанатных электролитов, относящихся к системам $\text{NaCl—K}_2\text{TiF}_6$, $\text{NaCl—Na}_2\text{TiF}_6$ и $\text{NaCl—KCl—K}_2\text{TiF}_6$, непосредственно в ванне пропусканием четыреххлористого титана через расплав галогенидов щелочных металлов. При этом мы основывались на работах, опубликованных в печати [8, 20] и известных нам из опыта работы некоторых институтов.

Возможность получения хлоридно-фтортитанатного электролита при взаимодействии паров четыреххлористого титана с первичным солевым расплавом основывается на устойчивости фтортитанатов калия и натрия при температурах синтеза хлоридно-фтортитанатного электролита [4, 23, 24]. Реакция непосредственного взаимодействия



с образованием двуокиси титана может получить заметное развитие только при довольно высоких температурах, около 3000°C . Реакция образования фтортитанил-фазы (Na_2TiOF_4 или соответственно K_2TiOF_4), видимо, получает незначительное развитие [3, 23].

Однако возможен и другой путь разрушения фтортитанатов:



При температурах выше 540°C эта реакция парогидролиза протекает с образованием двуокиси титана. В этом случае реакция образования в продуктах фтортитанил-фазы, видимо, может получить более вероятное развитие, поскольку термодинамически образование фтортитанил-фазы можно в первом приближении приравнять к образованию твердого раствора двуокиси титана во фтортитанате.

Таким образом, для предотвращения разрушения фтортитанатов (парогидролиза) соли, используемые для приготовления электролита, должны тщательно высушиваться (содержание влаги в них не должно превышать 0,01%) [25]. Возможность заметного развития термической диссоциации фтортитанатов при температурах процесса отрицается рядом исследователей [4, 23, 24], поэтому практически развитием этого процесса в указанных выше условиях можно пренебречь.

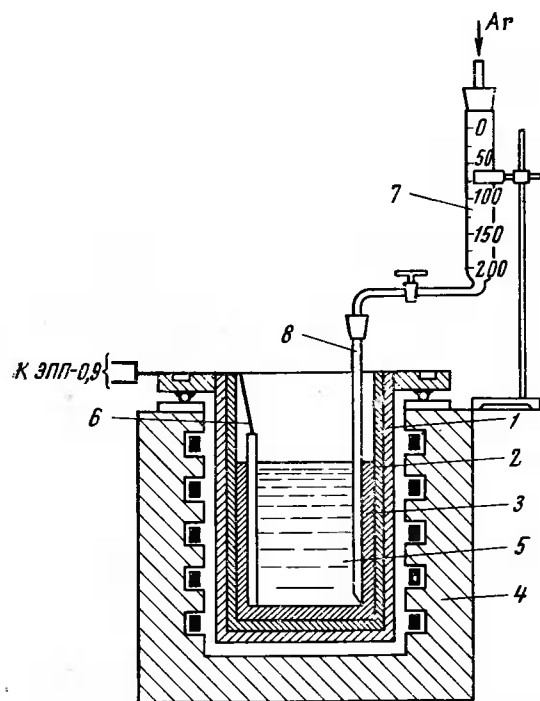


Рис. 1. Установка для получения синтезированного расплава

1 — реактор; 2 — экран; 3 — графитовый стакан; 4 — печь; 5 — расплав; 6 — термопара; 7 — питатель; 8 — графитовая трубка для подачи TiCl_4 .

Следовательно, фтортитанаты являются довольно прочными соединениями и их получение непосредственно в расплаве солей (даже в открытой ванне, но обязательно в сухой атмосфере) термодинамически является вполне вероятным процессом.

Экспериментальная часть

Синтез электролита проводился в стальном реакторе (рис. 1), футерованном графитом, который защищал расплав от проникновения железа из стенок реактора и устанавливался в печь с никромовым нагревателем.

Соли (смесь хлоридов и фторидов щелочных металлов) наплавлялись в графитовом стакане емкостью 3500 см^3 . Затем в расплав погружалась графитовая трубка с внутренним диаметром 7 мм, через которую из питателя подавался под давлением аргона четыреххлористый титан. Температура расплава, замеряемая платина-платинородиевой термопарой, к моменту подачи четыреххлористого титана устанавливалась 800°C , а по мере протекания реакции увеличивалась до 850°C , так как реакция образования фтортитанатов — экзотермическая.

Пробы расплава отбирались специальным пробоотборником и анализировались на титан общий и фтор. Скорость подачи четыреххлористого титана составляла $20\text{--}25 \text{ см}^3$ в минуту. По мере протекания процесса уровень электролита заметно увеличивался.

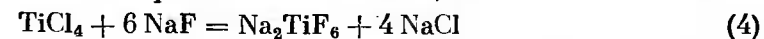
В табл. 1, 2 и 3 представлены составы расплава солей до пропускания четыреххлористого титана, а также состав расплава по мере пропускания четыреххлористого титана. На рис. 2 (сплошная линия) показано соотношение фтора и титана во фтортитанате. Опытные точки очень близко примыкают к прямой стехиометрического состава.

На рис. 3 представлены результаты опытов по изучению взаимодействия четыреххлористого титана с солевым расплавом (номер кривой отвечает номеру опыта, указанному в табл. 1—3). Кривые в координатах содержания титана в расплаве — время имеют либо максимум, либо площадку, которые отвечают состоянию, когда реакция образования фтортитанатов завершена.

Данные табл. 1, 2 и 3, а также рис. 2 показывают, что при взаимодействии четыреххлористого титана с расплавом галогенидов щелочных металлов последний поглощает определенное количество титана, отвечающее стехиометрическому соотношению во фтортитанатах щелочных металлов (соотношение $\text{NaF}:\text{TiCl}_4 = 1,322$). Это позволяет сделать определенное суждение, что в расплавах в зависимости от его исходного состава могут протекать реакции:



$$(\Delta Z_T^0 = -180530 + 103T);$$



$$(\Delta Z_T^0 = -100380 + 76,6T).$$

На рис. 3 моменту завершения реакций (3) и (4) отвечают максимумы или пологие участки на кривых поглощения четыреххлористого титана расплавом галогенидов щелочных металлов, причем снижение титана в расплаве после максимума (системы $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$ и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{TiF}_6$) или

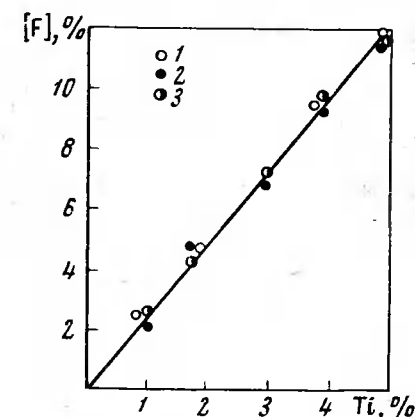


Рис. 2. Соотношение титана и фтора в синтезированных хлоридно-фторидных расплавах

1 — $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$; 2 — $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{TiF}_6$; 3 — $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$.

сохранение постоянной концентрации титана в расплаве (система $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$) имеет место после пропускания четыреххлористого титана в количествах больше стехиометрического для реакций (3) и (4). Это позволяет высказать предположение о протекании вторичных реакций, которые в случае расплавов, не содержащих хлористый калий, вызывают пропорциональное уменьшение концентрации титана и фтора, а в расплавах $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$ приводят к снижению концентрации фтора при постоянном содержании титана (табл. 3).

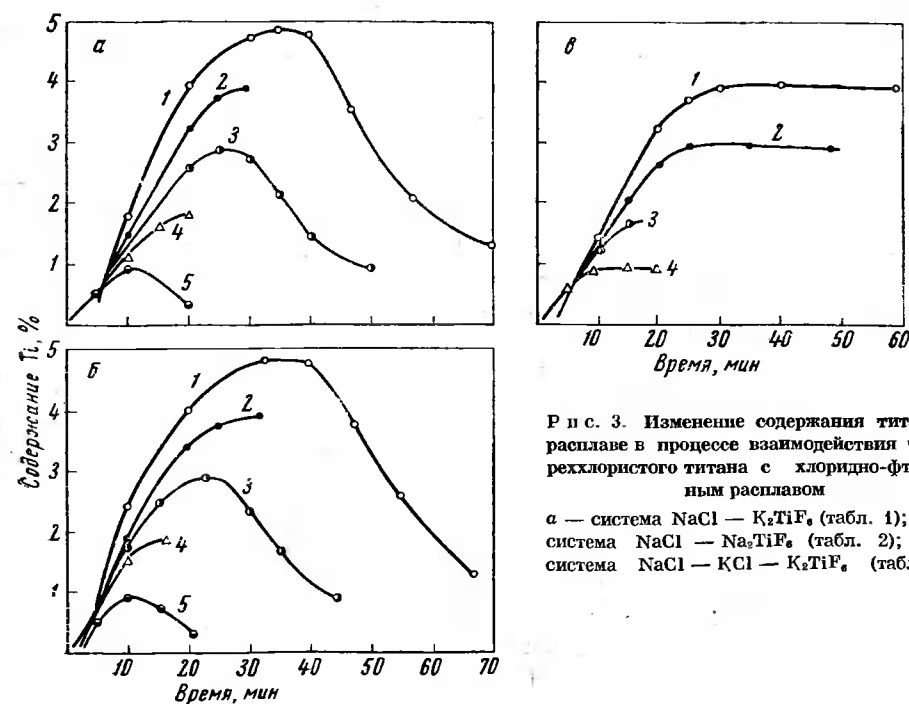


Рис. 3. Изменение содержания титана в расплаве в процессе взаимодействия четыреххлористого титана с хлоридно-фторидным расплавом

а — система $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$ (табл. 1); б — система $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{TiF}_6$ (табл. 2); в — система $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{TiF}_6$ (табл. 3)

Таблица 1

Результаты опытов по синтезу электролитов системы $\text{NaCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$

Номер опыта	Исходный состав расплава, %	Пропущено см ³ TiCl ₄	Состав расплава, %				Состав полученного электролита, % (вес.)
			по химическому анализу		по расчету		
			F	Ti	F	Ti	
5	91,4 NaCl; 3,14 KCl; 5,46 NaF	127	2,4	0,97	2,38	1	4,9 K ₂ TiF ₆ ; 95,1 NaCl
		191	1,9	0,64	2,34	1,47	
		255	1,23	0,36	2,29	1,92	
4	81,8 NaCl; 6,75 KCl; 11,45 NaF	254	4,8	1,89	4,76	2	9,45 K ₂ TiF ₆ ; 90,55 NaCl
3	71,6 NaCl; 10,6 KCl; 17,8 NaF	380	7,18	2,96	7,14	3	14,8 K ₂ TiF ₆ ; 85,2 NaCl
		460	5,8	2,23	6,95	3,5	
		570	4	1,38	6,7	4,2	
		760	2,9	0,87	6,32	5,35	
2	60,3 NaCl; 14,7 KCl; 25 NaF	505	9,51	3,88	9,53	4	19,4 K ₂ TiF ₆ ; 80,6 NaCl
1	48 NaCl; 19,3 KCl; 32,7 NaF	635	11,7	4,9	11,8	5	24,5 K ₂ TiF ₆ ; 75,5 NaCl
		800	9,6	3,56	11,25	5,95	
		1000	6,3	2,1	10,6	7	
		1270	4,55	1,32	9,85	8,3	

Таблица 2

Результаты опытов по синтезу электролитов системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{TiF}_6$

Номер опыта	Исходный состав расплава, %	Пропущено см ³ TiCl ₄	Состав расплава, %				Состав полученного электролита, %
			по химическому анализу		по расчету		
			F	Ti	F	Ti	
5	94,7 NaCl; 5,3 NaF	127 255	2,41 1,05	0,93 0,30	2,37 2,28	1 1,75	4,04 Na ₂ TiF ₆ ; 95,96 NaCl
4	89 NaCl; 11 NaF	254	4,81	1,86	4,76	2	8,08 Na ₂ TiF ₆ ; 91,92 NaCl
3	85,17 NaCl; 14,83 NaF	380 760	7 2,85	2,94 0,82	7,1 6,35	3 5,3	12,08 Na ₂ TiF ₆ ; 87,92 NaCl
2	75,2 NaCl; 24,8 NaF	507	9,47	3,90	9,5	4	17 Na ₂ TiF ₆ ; 83 NaCl
1	67,2 NaCl; 36,8 NaF	633 1267	11,5 4,46	4,87 1,30	11,8 9,1	5 8,3	21,2 Na ₂ TiF ₆ ; 78,8 NaCl

Для кривых с максимумом (рис. 3, а и б) вторичной реакцией, видимо, является



$$(\Delta Z_T^0 = 30\,610 - 108T),$$

а для кривых с площадкой (рис. 3, в)



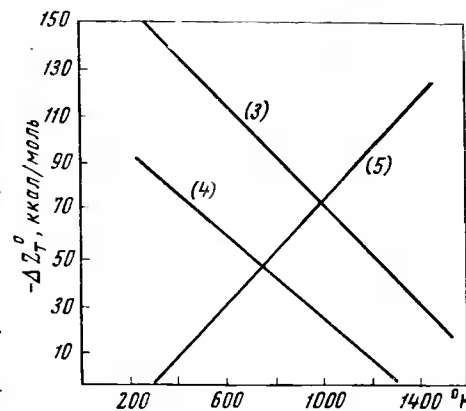
Таблица 3

Результаты опытов по синтезу электролитов системы $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$

Номер опыта	Исходный состав расплава, %	Пропущено см ³ TiCl ₄	Состав расплава, %				Состав полученного электролита, %
			по химическому анализу		по расчету		
			F	Ti	F	Ti	
4	35,6 NaCl; 58,7 KCl; 5,7 NaF	131 265	2,4 1,34	0,98 0,97	2,48 2,38	1,03 1,96	4,9 K ₂ TiF ₆ ; 42 NaCl; 53 KCl
3	30 NaCl; 60,05 KCl; 9,85 NaF	220	4,19	1,70	4,12	1,73	
2	17 NaCl; 64,75 KCl; 18,25 NaF	386 775	7,3 3,9	3 2,89	7,25 6,5	3,05 5,4	15 K ₂ TiF ₆ ; 37,3 NaCl; 47,5 KCl
1	5,90 NaCl; 68,4 KCl; 25,7 NaF	518 1040	9,69 5,32	3,98 3,94	9,72 8,4	4,1 7	
							19,9 K ₂ TiF ₆ ; 35 NaCl; 45 KCl

Для реакции (6) не представляется возможным определить изменение изобарного потенциала, так как необходимые термодинамические функции для K_2TiCl_6 в справочной литературе отсутствуют. Тем не менее возможность образования K_2TiCl_6 подтверждается рядом работ [7, 26], причем в одной из них K_2TiCl_6 фигурирует в качестве одного из основных реагентов в технологическом процессе [26].

Сопоставление вероятности (изменение ΔZ_T^0 на моль фтортитаната) развития реакций (3), (4) и (5), представленное на рис. 4, показывает, что до 1000° К наиболее вероятной является реакция (3), т. е. образование фтортитаната калия. После полного расхода реагентов (NaF) в присутствии TiCl_4 увеличивается возможность протекания реакции (5) — разрушения образовавшегося фтортитаната. Это в какой-то мере объясняет характер развития процессов при поглощении галогенидной ванны четыреххлористого титана. Реакция образования фтортитаната калия протекает полнее, поэтому для электролиза предпочтительно следует, видимо, использовать солевые расплавы, в которых синтезирован фтортитанат калия.

Рис. 4. Сопоставления ΔZ_T^0 реакций (3), (4) и (5)

Выводы

1. В результате проведенных исследований разработана технология приготовления синтетических хлоридно-фтортитанатных электролитов с использованием в качестве реагентов четыреххлористого титана, фтористого натрия и растворителя хлоридов натрия и калия.

2. Изучены особенности реакции взаимодействия четыреххлористого титана с фторидами щелочных металлов; установлено, что избыток четыреххлористого титана [выше стехиометрического по реакции (3)] приводит к разрушению фтортитанатов из-за развития вторичных реакций (5) и (6).

1. Анг. пат. 724198, 16.II 1955 г. РЖМет., 1957, № 11, 21231П.
2. Япон. пат. 7554, 19.X 1955 г. РЖМет., 1957, № 9, 31467П.
3. Kenje Ono, Tomoo Matsushima, Kyoshu Hata and Tsynakichi Kuryama. The Sci. reports of the research institutes Toh. Univ., 1957, N 9, 1.
4. Ф. М. Коломицкий, В. Д. Пономарев. Изв. высш. учебн. заведений, Цветная металлургия, 1959, № 5, 106.
5. J. W. Wurm, Lucsen Gravel, Roger J. A. Potvin. J. Electrochem. Soc., may 1957, 301.
6. В. Д. Пономарев, Ф. М. Коломицкий, Ю. М. Путилин. Изв. высш. учебн. заведений, Цветная металлургия, 1958, № 6, 78.
7. А. А. Казайн, А. Д. Хромов. Исследования процессов электрохимического получения титана. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959.
8. Франц. пат. 1087968, 20.III 1935 г. РЖХим., 1956, № 22, 72367П.
9. Франц. пат. 1097647, 7.VII 1955 г. РЖМет., 1957, № 2, 2139П.
10. Канад. пат. 511842, 12.IV 1955 г. РЖХим., 1957, № 3, 8935П.
11. Электролиз расплавов титановых солей. РЖМет., 1957, № 11, 21198.
12. РЖМет., 1958, № 6, 12001.
13. РЖМет., 1959, № 4, 7919.
14. H. Ginsberg, G. Holder. Z. anorg. Chem., 1931, N 201, 198.
15. Пат. США 2724635, 22.XI 1955 г. РЖХим., 1956, № 17, 55039П.
16. Пат. США 2717197, 6.IX 1955 г. РЖХим., 1956, № 13, 40123П.
17. Пат. США 2722510, 1.XI 1955 г. РЖХим., 1956, № 21, 68996П.
18. Пат. США 2694617, 16.XI 1954 г. РЖХим., 1955, № 18, 40636П.
19. Англ. пат. 729845, 11.V 1955 г. РЖХим., 1957, № 2, 5029П.
20. Франц. пат. 1097697, 7.VII 1955 г. РЖМет., 1957, № 2, 2139П.
21. Пат. США 2672399, 16.III 1954 г. РЖХим., 1955, № 7, 12088.
22. Пат. США 2694616, 16.XI 1954 г. РЖХим., 1955, 43462П.
23. Ф. М. Коломицкий, В. Д. Пономарев. Труды Казах. горно-металлург. ин-та, 1957, № 15, 259.
24. В. Д. Пономарев, Ю. М. Пулин. Некоторые физико-химические свойства расплавов системы $K_2TiF_6 - NaCl - TiO_2$. — Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, 1960, № 3.
25. M. A. Steinberg, S. S. Carlton, M. E. Sibert, E. Wainer. J. Electrochem. Soc., 1955, 102, N 6, 332.
26. Schosberger. Industr. and Engng. Chem., 1959, N 5, 51.

Титан — высокоактивный металл, поэтому выделение его из оксидов представляет большие трудности. В технологии производства титана нет передела, где бы металл подвергался рафинированию. В связи с этим очень важно изучение реакций раскисления на стадии плавки. Несомненный интерес представляет также очистка титана от других примесей методом ликвационного рафинирования (зонной перекристаллизации). Этой области рафинирования посвящены работы, включенные в данный раздел сборника.

В. И. Соловьев, В. А. Резниченко

К ВОПРОСУ О РАСКИСЛЕНИИ ТИТАНА УГЛЕРОДОМ

Губчатый титан, получаемый восстановлением тетрахлорида титана магнием или натрием, содержит 0,05—0,15% O_2 и 0,03—0,07% C. Превращение его в компактное состояние и дальнейшая обработка обычно сопровождаются повышением концентрации газовых примесей, особенно кислорода, содержание которого в титановых изделиях достигает 0,2% и выше. Улучшения качества изделий можно достигнуть повышением чистоты губчатого титана и созданием условий обработки и сварки титана, не допускающих его окисления, а также уменьшением содержания кислорода путем раскисления титана и сплавов на его основе при плавке их в вакууме.

Наиболее сильным раскислителем является углерод, сродство которого к кислороду увеличивается с ростом температуры и понижением давления в системе (рис. 1, 2) [1—3]. Раскисление металла углеродом протекает по реакции



В работах [4—6] указывается, что в процессе взаимодействия углерода с кислородом значение P_{CO} определяется формулой

$$P_{CO} = P + \gamma h + \frac{2\sigma}{r}, \quad (2)$$

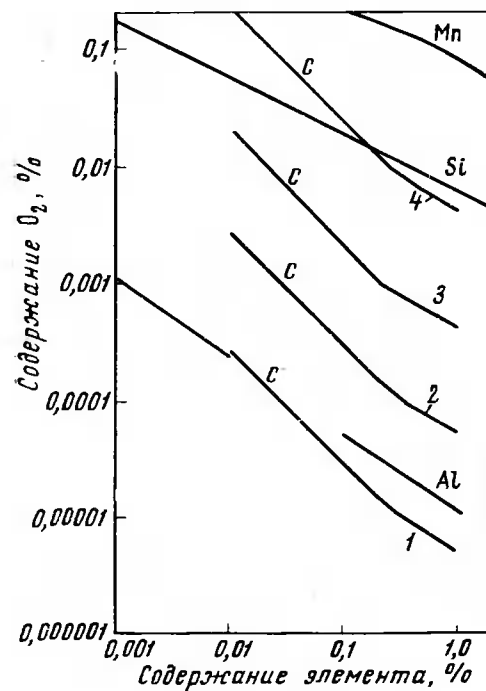
где P — внешнее давление;

γh — гидростатическое давление жидкого металла;

r — радиус пузырька;

σ — поверхностное натяжение.

В условиях вакуума и небольшой высоты слоя расплава, обычных при плавке металла в медном кристаллизаторе, раскисление металла улучшается не только за счет высокого сродства углерода к кислороду, но и более легких условий формирования газового пузырька, в основном опре-



Р и с. 1. Раскислительная способность различных элементов при 1600°С
Давление, мм рт. ст.: 1 — 1; 2 — 10; 3 — 76;
4 — 760

деляющихся величиной поверхностного натяжения ($2\sigma/r$).

В литературе нет сведений об изучении реакции (1) применительно к титану для случая плавки его в дуговых печах. В некоторых работах указывается на невозможность такой реакции в жидком титане либо отмечается, что она имеет незначительное развитие [7].

О. Кубашевский и В. Денч [8] оценили прочность связи титан — кислород изменением изобарного потенциала в зависимости от концентрации кислорода в твердом растворе титана и установили, что равновесная концентрация кислорода в титане в случае восстановления двуокиси титана кальцием при 1000°С составляет 0,07%.

Г. А. Меерсон [9] обоснованно принимает эту концентрацию равной 0,05% и считает, что по мере приближения концентрации кислорода в титане к равновесной (близкой к 0,05%) прочность связи титан — кислород может быть приравнена к прочности связи кальций — кислород. Исходя из этого, изменение изобарного потенциала реакции образования твердого раствора кислорода в титане (кислорода 0,05%) выражается уравнением

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons [O]_{Ti}, \quad (3)$$

$$\Delta Z = -190\,100 + 46,62T. \quad (3a)$$

Изменение изобарного потенциала образования твердого раствора углерода в титане может быть оценено по методике, применяемой в сталеплавлении при производстве в случае, если содержание углерода не более 1% [4, 10]. Если принять растворимость углерода в β -титане при 2023°К равной 0,8%, а при 1193°К — 0,15%, то изменение изобарного потенциала этой реакции можно выразить уравнением, выведенным из предположения, что в области высоких температур изменение изобарного потенциала подчиняется линейному закону [10]:

$$C_{ТВ} \rightleftharpoons C_{Ti}, \quad (4)$$

$$\Delta Z = 9696,88 - 4,35T. \quad (4a)$$

Уравнение изменения изобарного потенциала реакции (1) для случая протекания ее в титане выводится суммированием уравнений

$$C_{ТВ} + \frac{1}{2} O_2 = CO \quad (5) \quad \Delta Z = -26\,700 - 20,95T \quad (5a)$$

$$C = C_{ТВ} \quad \Delta Z = -9697 + 4,35T$$

$$O = \frac{1}{2} O_2 \quad \Delta Z = +190\,100 - 46,62T$$

$$C + O = CO \quad \Delta Z = 153\,700 - 63,22T$$

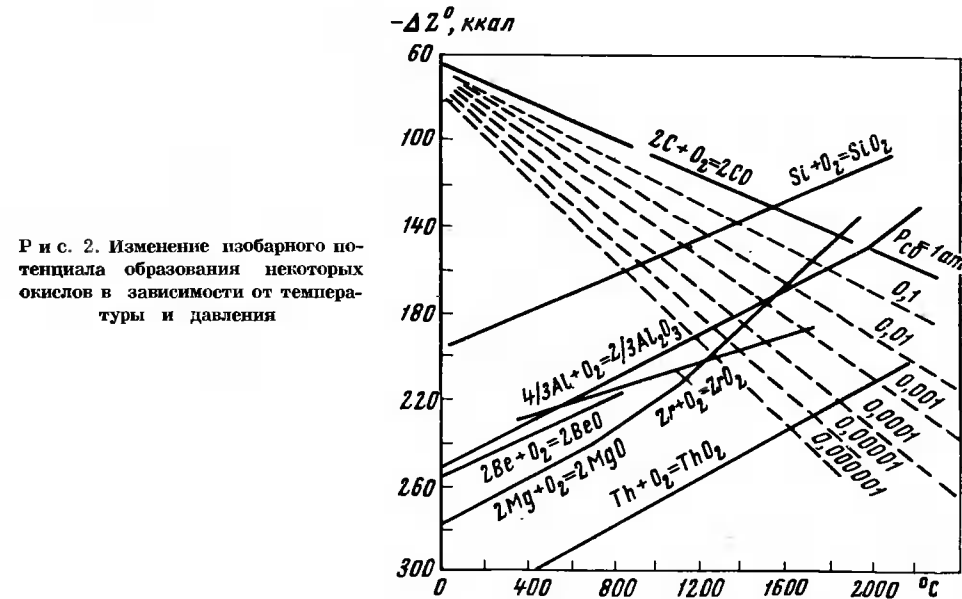
Процесс раскисления титана углеродом при давлении 1 атм, идущий при температуре выше 2430°К ($\Delta Z = 0$), возможен только в районе дуги, поскольку на поверхности металла температура только около 2123°К [11]. Учитывая, что реакция (5) зависит от давления, и пользуясь графиком (рис. 2), оценим изменение изобарного потенциала этой реакции для давления 0,001 атм:

$$\Delta Z = -35\,850 - 34,15T. \quad (5b)$$

Суммируя уравнения (3а), (4а) и (5b), получим уравнение для изобарного потенциала реакции (1) при давлении 0,001 атм:

$$\Delta Z = 145\,550 - 76,42T.$$

В этом случае температура начала реакции (1) снижается до 1900°К. Таким образом, раскисление титана углеродом может протекать в жидкой ванне в условиях вакуума 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст.



Р и с. 2. Изменение изобарного потенциала образования некоторых окислов в зависимости от температуры и давления

Термодинамический анализ подтверждает вероятность реакции раскисления титана углеродом при вакуумной дуговой плавке металла. Развитию ее способствуют облегченные условия формирования и выделения пузырьков окиси углерода на поверхности твердой фазы, кристаллизующейся в водоохлаждаемом кокиле.

В задачу исследования входило нахождение данных, подтверждающих вероятность развития реакции (1). В работе изучено влияние добавки углерода и второго перепада на содержание кислорода в титане, характер распределения газовых пузырей при плавке титана, изменение его твердости и прочности после переплавки в вакууме.

Экспериментальная часть

Опытные плавки проводили в дуговой вакуумной печи с получением слитков диаметром 35, 50 и 70 мм. Исходный вакуум составлял 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст., а натекание не более 1—5 мм рт. ст. в минуту [12].

Расходуемые электроды готовили из титановой губки (фракция 10 мм), содержащей 0,04—0,09% С, до 0,06% N₂, 0,01—0,06% H₂, 0,15—0,17% O₂, пресованием в плоской пресформе при общем давлении 150 т. Размер секции — 16 × 16 × 250 мм, вес — 230 г. Один электрод состоял из 2—3

Таблица 2

Влияние добавки углерода на содержание кислорода в титане при плавке в кристаллизаторе диаметром 35 мм

Запихтовано С, %	Содержание в титане после первой плавки, %		Предел прочно- сти, кг/мм ²	Твердость, HRB	Содержание углерода после плавки во взвешенном состоя- нии, %
	O ₂	С			
—	0,15	0,06	46,7	57,8	0,04
—	0,15	0,06	48,6	67,6	0,04
0,09	0,05	0,12	56,6	69,6	0,13
0,09	0,10	0,08	47,9	76,1	0,13
0,21	0,048	0,15	51,5	66,3	0,16
0,17	—	0,19	50,8	64,8	0,10
0,13	0,09	0,18	51,4	72,5	0,06
0,34	0,04	0,28	51,7	75,0	0,09
0,09	0,024	0,15	53,0	71,5	0,12
0,43	0,058	0,30	60,8	69,2	0,26
0,52	0,025	0,38	62,5	—	0,28

Таблица 3

Влияние добавки углерода на свойства титана после двух переплавов

Запихтовано С, %	Содержание уг- лерода в титане, %	Предел прочно- сти, кг/мм ²	Твердость, HRB
---------------------	---	---	----------------

Первый переплав в кристаллизаторе диаметром 50 мм

—	0,06	49,1	68,5
0,10	0,11	49,9	72,7
0,20	0,13	53,1	68,5
0,30	0,23	55,3	70,6
0,40	0,27	57,1	67,0
0,50	0,36	60,7	84,7

Второй переплав в кристаллизаторе диаметром 70 мм

—	0,07	50,0	68,5
0,10	0,13	54,7	67,5
0,10	0,15	52,4	68,0
0,20	0,20	62,4	87,0
0,31	0,26	65,7	93,5

секций, которые стыковались сваркой в вакууме при постепенном увеличении тока до 1200 а в течение минуты. Для раскисления использовался спектрально чистый графит, измельченный до 0,1 мм, который вводили в расходный электрод равномерно по всему среднему сечению из расчета содержания углерода в металле 0,1—0,6%.

После первой плавки в кристаллизаторе диаметром 35 мм полученные слитки титана проковывали при 900°С на диаметр 14 мм. Из прутков вытачивали разрывные образцы типа КРД-4 с длиной рабочей части 25 и диаметром 5 мм, а также образцы весом 25 г для плавки во взвешенном состоянии. Остаток слитка протачивали для снятия окалины и подвергали переплаву. Заготовки для разрывных образцов отжигались в вакууме при 750°С и охлаждались с печью. Образцы испытывали при комнатной температуре на разрывной машине ИМ-4. После разрыва образцов от них отрезались пробы для анализа на кислород и бралась стружка для анализа на углерод. Кислород в титане определяли методом вакуумплавения [13], а углерод — газообъемным методом. Осуществлялся также отбор проб металла по высоте слитка с целью изучения распределения углерода. Распределение газовых пузырей по слитку оценивали на макрошлифах (вертикальные разрезы слитка).

Влияние углерода на раскисление титана. Начальные опыты по изучению раскисления титана углеродом проводились при одновременном введении двуокиси титана и углерода в расходный титановый электрод. Недостатком их являлась возможность прямого восстановления двуокиси титана углеродом при первом переплаве. При втором переплаве образцов и плавке их во взвешенном состоянии эта реакция не идет; при этом имеет место тенденция к снижению содержания углерода в титане. Несмотря на кратковременность опытов из-за быстрого перегрева металла происходит раскисление титана, доказательством чего служит уменьшение концентрации углерода в титане по сравнению с его содержанием после первого переплава в дуговой печи (табл. 1) и падение вакуума в момент плавки (с 10^{-4} — 10^{-5} до 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. при непрерывной откачке выделяющихся газов).

Таблица 1

Влияние одновременной добавки углерода и кислорода на содержание кислорода в титане

Запихтовано, %		Содержание в титане после первой плавки, %		Предел прочности, кг/мм ²	Твердость, HRB	Содержание углерода после плавки во взвешен- ном состоя- нии, %
O ₂	С	O ₂	С			
0,6	0,45	0,21	0,25	—	104,0	0,13
0,2	0,15	0,12	0,15	67,2	83,2	0,12
0,4	0,30	0,12	0,21	87,5	97,0	0,21
—	0,15	0,12	0,18	51,9	67,3	0,13
—	0,30	0,04	0,39	59,9	85,0	0,31
—	0,45	0,11	0,23	56,0	94,0	0,22

Если в расходный электрод вводится только углерод, содержание O₂ в титане снижается до 0,04% при содержании 0,39% С. Таким образом, при плавке в дуговой вакуумной печи идет реакция раскисления титана углеродом.

В дальнейшем изучалось раскисление титана углеродом при его плавке в дуговой вакуумной печи в кристаллизаторах диаметром 35, 50 и 70 мм (табл. 2, 3).

При плавке чистого титана без введения в него углерода снижения содержания кислорода в титане не происходит, оно отмечается лишь при введении углерода в расходный электрод. Часть вводимого углерода выносится газовым потоком, причем невозможно учесть, сколько его используется при раскислении и сколько переходит в металл.

Эффективность раскисления титана углеродом возрастает с повышением содержания его в металле. Так, введение углерода в расходный электрод в количестве 0,1—0,3% позволяет значительно снизить содержание кислорода.

В зависимости от количества вводимого в титан углерода содержание кислорода в нем уменьшается в 2—6 раз. Количественно оценить полно-

Таблица 5

Распределение углерода в центральной части слитка

Высота от основания слитка, мм	Содержание С, %	Твердость, HRB	Запихнуто С, %	Высота от основания слитка, мм	Содержание С, %	Твердость, HRB	Запихнуто С, %
12	0,34	80,2	0,31	12	0,05	67,5	0,1
22	0,20	82,0		22	0,13	77,5	
32	0,27	93,5		33	0,12	75,0	
47	0,21	92,0		43	0,03	77,0	
67	0,20	90,0		56	0,15	78,5	
				68	0,13	77,0	Без подпихивки
12	0,25	69,5	0,20	8	0,04	74,0	
20	0,20	69,5		24	0,08	74,3	
29	0,20	87,0		34	0,11	76,3	
42	0,25	70,0		50	0,06	74,3	
12	0,07	59,0	0,1	67	0,08	71,3	
23	0,28	68,0		80	0,08	73,7	
36	0,25	68,0		97	0,09	69,7	
51	0,19	79,0					

даются более благоприятные условия для раскисления (длительное нахождение металла в жидком состоянии).

Наблюдаемое увеличение твердости по высоте слитка объясняется ликвиацией присутствующего в титане железа [12].

Макроструктуры продольных разрезов слитков диаметром 35, 50 и 70 мм не показали большого различия в структуре титана, выплавленного с добавкой 0,1% С и без нее.

Очень хорошо видны дендриты титана, ориентированные снизу вверх и с боков к середине слитка, и четкая граница между металлом, закристаллизовавшимся ранее и в момент после прекращения плавки. Зона мелкозернистого титана повторяет границу жидкого металла перед окончанием плавки. Для плавки титана с добавкой углерода характерно образование в верхней части слитка газовых пузырьков, не успевших выделиться в процессе кристаллизации. Их внешний вид (совершенно круглые с плотной поверхностью) позволяет считать, что они не связаны с усадкой металла. Можно предположить, что участком зарождения газовых пузырьков в металле является поверхность кристаллизующегося титана, его растущие дендриты. Но в значительно большей степени благоприятные условия зарождения газового пузырька, очевидно, существуют в момент перехода капли жидкого металла с расходного электрода в ванну, когда давление капли металла не только не тормозит процесс зарождения, но и способствует ему, так как в этом случае на каплю действуют ее вес и силы поверхностного натяжения металла. В момент отрыва капли ее вес уравновешивается силами поверхностного натяжения, и в этой стадии плавления создаются наиболее благоприятные условия для зарождения пузырька.

Появление пузырьков может быть также вызвано выделением из губки остаточного магния, хлористого магния и водорода. Для устранения этого нами были проведены опыты со сплавленным и прокатанным титаном марки ВТ-1, в который вводился углерод. Первый переплав проводился в кристаллизаторе диаметром 50 мм, второй — в кристаллизаторе диаметром 70 мм. На макроструктуре слитка титана хорошо различались места скопления окиси углерода по границе жидкой ванны металла. После окончания плавки ввиду быстрой кристаллизации металла пузырьки окиси углерода не успели коагулировать и подняться. Трудно точно определить, происхо-

ту раскисления титана углеродом можно расчетным путем по данным предела прочности титана. На основе работ Джаффи [14] установлены приблизительные коэффициенты упрочнения для элементов внедрения: так, 0,05% O_2 повышает предел прочности на 6,0 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, 0,05% N_2 — на 12,5 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, а 0,05% С на 3,5 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$.

Финлей и Снайдер [15] доказали, что при малых концентрациях действие этих элементов на предел прочности титана можно считать аддитивным.

Основываясь на указанных коэффициентах упрочнения и принимая за исходную величину предел прочности титана (выплавленного без введения углерода) равным 49,1 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, можно рассчитать упрочнение, вызываемое углеродом при его введении в расходный электрод (в $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$):

По опытным данным (табл. 3)	49,9	53,1	55,3	57,1	60,7
По расчету	52,6	54,0	61,7	63,8	70,1
Разность (упрочнение)	2,7	0,9	6,4	6,7	9,4

Как следует из приведенных данных, расчетные пределы прочности выше опытных, что также свидетельствует о наличии раскисления титана углеродом. Снижение содержания кислорода, вычисленное по уменьшению предела прочности, составляет примерно 0,01—0,08%, что подтверждается опытыми данными.

Влияние второго переплава. При втором переплаве в титане повышается содержание кислорода по сравнению с первым переплавом (табл. 4), что можно объяснить, во-первых, механической обработкой слитков перед второй плавкой и, во-вторых, большей эффективностью раскисления атомарным углеродом по сравнению с углеродом, растворенным в металле.

Таблица 4

Результаты раскисления титана углеродом после второго переплава в кристаллизаторе диаметром 35 мм

Содержание в титане после первой плавки, %		Содержание в титане после второй плавки, %		Предел прочности, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$	Твердость, HRB	Содержание углерода после плавки во взвешенном состоянии, %
O_2	С	O_2	С			
0,048	0,15	0,069	0,19	54,7	79,0	0,08
—	0,19	0,073	0,13	55,0	81,2	0,13
0,09	0,18	0,097	0,17	56,7	79,2	0,26
0,04	0,28	0,030	0,15	56,5	74,5	0,19
0,024	0,15	0,110	0,27	58,6	81,5	0,14
0,058	0,30	0,16	0,26	59,5	74,0	0,26
0,025	0,38	0,09	0,25	59,3	79,0	0,22

Одновременно происходит небольшое возрастание предела прочности при равном содержании углерода. Несмотря на некоторое увеличение, содержание кислорода после второго переплава значительно ниже исходного.

Распределение углерода и газовых пузырей по высоте слитка. Изучение распределения углерода в слитке (табл. 5) показало более низкое его содержание в центре по сравнению с нижней и верхней частями. В тех случаях, когда перед плавкой в титане запихивался углерод, отмечается меньшее значение твердости раскисленного металла. Это позволяет считать, что раскисление титана углеродом идет во всем объеме жидкого металла, однако в центральной части слитка соз-

дит ли зарождение газового пузырька в момент перехода металла расходуемого электрода в ванну и служат ли центрами зарождения растущие дендриты титана, но с уверенностью можно отметить, что этот процесс идет, а следовательно, идет и раскисление титана углеродом.

Выводы

При дуговой вакуумной плавке титана происходит раскисление его углеродом, вводимым в расходный электрод, что подтверждается снижением содержания кислорода и углерода после первого и второго переплавов, а также уменьшением предела прочности (против расчетного). Оптимальным содержанием углерода в титане является 0,1% и выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Захарова и др. Ниобий и его сплавы. Металлургиздат, 1961.
2. А. М. Самарин и др. Применение вакуума в сталеплавильных процессах. Металлургиздат, 1957.
3. Pennigton. Thermodynamics of the Vacuum induction process.—Nat. Sympos. Vacuum Technol. London, 1957.
4. Сб. «Вакуумная металлургия», под редакцией А. М. Самарина. Гостехиздат, 1962.
5. А. М. Самарин, Р. А. Карасев. К вопросу об активности углерода и кислорода в расплавах железо — углерод — кислород.— Изв. АН СССР, ОТН, 1953, № 8, 1130.
6. А. М. Самарин, Р. А. Карасев. О раскислительной способности углерода в вакууме.— Докл. АН СССР, 1958, 119, № 5, 990.
7. O. Kubaschewski, W. Dench. Free energies of dissociation in the Ti — O₂ System. J. Inst. metals, 1953, p. 82.
8. Г. А. Меерсон. К теории процесса восстановления двуокиси титана.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлургия и топливо, 1962, № 33.
9. Сб. «Производство стали в основной мартеновской печи», под ред. М. Н. Королева. Металлургиздат, 1947.
10. М. Я. Смелянский, К. Д. Гутерман. Рабочий процесс и расчет вакуумных печей. Госэнергиздат, 1962.
11. В. А. Резниченко и др. Опробование работы дуговой вакуумной печи ДВП-200-500 конструкции завода «Платиноприбор».— Сб. «Титан и его сплавы», вып. 9. Изд-во АН СССР, 1963.
12. Анализ газов в металлах.— Труды комиссии по аналитической химии, 10. Изд-во АН СССР, 1960.
13. R. J. Jaffe and oth. J. of Metals, 1950, 188, N 10, 1261.
14. W. Z. Finlay, Shyder. Trans. AIME, 1950, 188, 277.

В. И. Баташев, А. А. Морозов, В. А. Резниченко

О ПОВЕДЕНИИ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТИТАНА

По имеющимся немногочисленным литературным данным [1—3] трудно сделать определенное заключение о поведении железа при зонной плавке титана. Между тем относительное расположение линий солидуса и ликвидуса в титановом угле диаграммы состояния системы титан — железо и размер двухфазной области $L + \beta$ свидетельствуют о том, что коэффициент распределения железа в титане отличен от единицы; следовательно, в процессе зонной перекристаллизации должно наблюдаться перераспределение железа, причем оно должно концентрироваться в конце слитка.

Несоответствие теоретически предсказываемого и наблюдаемого в действительности поведения железа можно объяснить несколькими причинами, в том числе влиянием других примесей, концентрация которых близка к концентрации железа, и неблагоприятным соотношением между скоростью движения зоны и скоростью отвода железа от фронта кристаллизации в глубь зоны. Примеси в зависимости от их концентрации могут изменять путь кристаллизации двухкомпонентного сплава на путь кристаллизации

сплава многокомпонентного. При этом коэффициент распределения железа получает дополнительную возможность меняться.

Неблагоприятные соотношения скоростей движения зоны и отвода железа от фронта кристаллизации могут приводить к концентрированию железа вблизи фронта кристаллизации и его захвату кристаллизующимся титаном, а следовательно, к уменьшению эффекта перераспределения.

В настоящей работе была сделана попытка оценить влияние концентрации железа на его перераспределение при зонной плавке титана, т. е. установить, в какой мере отсутствие явления перераспределения железа может быть объяснено первой из указанных выше причин.

Экспериментальная часть

Перекристаллизации подвергали сплавы титана с 0,02; 0,1 и 0,5 вес. % Fe. Содержание других примесей составляло (в %): Mo — 0,02; Al — 0,02; Si — 0,02; Ni — 0,02; Cr — 0,02; Mn < 0,008; O₂ — 0,08; N₂ — 0,04; C — 0,07; Pb < 1 · 10⁻⁴; Sb < 1 · 10⁻⁴; Sn < 1 · 10⁻⁴.

Сплавы с 0,02 и 0,1% Fe были получены иодидным методом; сплавы с 0,5% Fe изготавливались луночной дуговой плавкой. Каждый слиток переплавлялся 6 раз, после чего из него отливали стерженьки диаметром 8 мм и длиной 80 мм. Плавку вели в атмосфере очищенного гелия. С образцов, равных по длине участков (1,4 см), снималась стружка, в которой определяли содержание железа колориметрическим методом. Результаты анализа нескольких типичных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Распределение железа в образцах после дуговой плавки

Номер образца	Концентрация железа в пробах, %				
	1	2	3	4	5
1	—	0,44	0,43	0,38	0,49
2	0,62	—	0,66	0,54	0,47
3	0,53	0,51	0,49	0,58	0,49
4	0,57	0,51	0,48	0,42	0,62
5	0,36	0,44	0,54	0,53	0,61

Для каждого опыта подбирали пару образцов с наиболее близкими средними концентрациями железа, из которой путем сваривания в установке для зонной плавки получали исходный образец.

Сплавы титана с 0,5% Fe подвергали предварительно выравнивающей зонной перекристаллизации (поперечно в прямом и обратном направлениях) четыре раза со скоростью 1,2 мм/мин. Результаты спектрального анализа в виде разности почернения сравниваемых линий титана и железа приведены в табл. 2.

Зонную перекристаллизацию вели в атмосфере гелия, очищенного путем пропускания его через систему ловушек с активированным углем (находящимся при температуре жидкого азота) с последующей геттеризацией. Для геттеризации использовалась нерабочая часть титанового образца. Часть образца, достаточно удаленную от рабочего участка, нагревали до температуры порядка 800°С; присутствующие в гелии кислород, азот и вода реагировали при этом с титаном, покрывая его пленкой продуктов реакции. По прошествии некоторого времени температуру титана поднимали до величины, когда образовавшаяся пленка интенсивно растворяется

Таблица 2

Результаты замера разности почернения линий титана и железа (сплав с 0,5% Fe)

Номер образца	Разность почернения линий в пробах по длине слитка				
	1	2	3	4	5
1	46	47	51	55	50
2	35	72	65	73	75
3	42	43	32,5	44,5	41,5
4	47,5	43,5	47,5	37	—
5	37	46	48	38	—
6	43	51	41,5	28,5	—
7	45	44	41,5	34,5	—
8	43	42	30	40,5	54,5

в титане. После выдержки необходимой для полного удаления пленки с поверхности, температуру титана снова понижали до 800°С, при этом появлялась новая пленка, более тонкая. Процесс этот повторялся до тех пор, пока пленка не переставала образовываться на поверхности титана.

После геттеризации начинался процесс зонной перекристаллизации. Скорость движения зоны во всех опытах была равна 1,2 мм/мин. Скорость вращения нижней части образца составляла 80—90 об/мин. Зона плавилась током высокой частоты.

Из данных табл. 1 можно видеть, что слитки сплава титана с 0,5% Fe, полученные методом дуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом, даже после 6-кратного переплава отличаются неравномерностью состава; в отдельных случаях отклонения от среднего состава составляют 19—25%. Поскольку пробы сплава на анализ отбирались с участков длиной 1,4 см и без перерывов, то, во-первых, каждый результат анализа является средней концентрацией железа этого участка; во-вторых, разница между средними значениями концентрации железа по длине образца характеризует макронеоднородность распределения железа. В данном случае она оказалась значительной.

Подобную макронеоднородность обычным путем, т. е. пластической деформацией с последующим гомогенизирующим отжигом, устранить очень трудно. Поэтому была сделана попытка устранить или сгладить колебания состава методом зонной перекристаллизации (хотя бы за счет перемешивания и диффузии в жидком состоянии в течение более длительного времени, чем при дуговой плавке). Однако и после четырех проходов зоны макронеоднородность сохранилась в прежних размерах (см. табл. 2). Этот факт свидетельствует о крайне неблагоприятном эффективном коэффициенте распределения железа в титане.

Как следует из данных табл. 3, результаты зонной перекристаллизации сплавов титана с железом подтверждают вывод о неблагоприятной величине коэффициента распределения железа в титане, сделанный выше. Хорошо также видно, что на результат перекристаллизации не влияет концентрация железа. Следовательно, поведение железа определяется не столько присутствующими примесями, сколько другими причинами, не связанными прямо с химическим составом сплава.

Нет еще диаграмм состояния железо — титан, в которых была бы детально показана двухфазная область L + β , неизвестна и точная форма кривых солидуса и ликвидуса для составов меньше 12% Fe. На всех опубликованных диаграммах эти кривые проведены пунктиром. Однако, исхо-

Таблица 3

Концентрация железа после 8—9-кратной зонной перекристаллизации образцов

Номер образца	Сплав	Концентрация железа в пробах по длине слитка, %								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Иодидный титан с 0,02% Fe	0,01*	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2	То же	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
3	»	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	—	—	—	—
4	Иодидный титан с 0,1% Fe	0,10**	0,10	0,05	0,02	0,02	0,10	0,10	0,10	0,10
5	То же	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
6	Иодидный титан с 0,5% Fe	0,42***	0,45	0,40	0,49	0,41	0,52	0,43	0,33	0,28
7	То же	0,39	0,47	0,42	0,50	0,42	0,38	0,46	0,46	—
8	»	0,46	0,39	0,42	0,42	0,45	0,39	0,46	0,45	—
9	»	0,31	0,38	0,36	0,41	0,64	0,34	0,48	0,51	—

* Спектральный количественный анализ с просыпкой.

** Спектральный количественный анализ с обогащением методом испарения.

*** Фотоколориметрический анализ.

дя из известных данных об изменениях кристаллической решетки титана при переходе в жидкое состояние, а также путем сравнения с другими сплавами титана, можно считать, что интересующая нас двухфазная область очень узка. Следовательно, идеальный равновесный коэффициент распределения близок к единице. Если принять правильным относительное расположение линий солидуса и ликвидуса со стороны титана на диаграмме состояния, приведенной в работе [4], то равновесный коэффициент распределения можно оценить величиной, равной 0,66. Это значит, что при 8-кратной зонной плавке сплавов титана с 0,01; 0,1 и 0,5% Fe (длина зоны 1 см) концентрация железа в начале слитка должна составить 0,0025; 0,25 и 0,12% соответственно. Эти расчеты показывают, что при сравнительно неблагоприятном коэффициенте распределения железа в титане все же должно было заметно перераспределяться. Поэтому отсутствие перераспределения железа при зонной перекристаллизации сплавов можно объяснить либо неточностью расположения кривых солидуса и ликвидуса на известной диаграмме состояния системы титан — железо (т. е. в действительности двухфазная область намного уже), либо влиянием кинетических факторов, либо тем, что перераспределение железа связано со структурой расплавленной зоны. Есть все основания предполагать, основываясь на общих соображениях, касающихся поведения многокомпонентных систем при плавлении и кристаллизации, что расплавленная зона неоднородна и состоит из двух фаз, по крайней мере, вблизи фронта кристаллизации.

Существующими теориями зонной плавки фазовый состав зоны не рассматривается, поэтому трудно ожидать соответствия реальных и теоретических результатов зонной плавки.

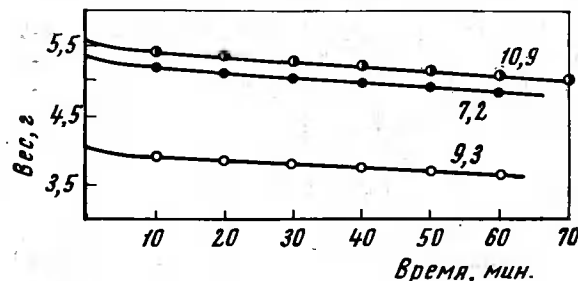
ЛИТЕРАТУРА

1. О. П. Колчин, И. К. Берлин, Н. В. Преснецова. Индукционная зонная плавка тугоплавких редких металлов. — Цветные металлы, 1963, № 9.
2. В. И. Баташев, В. А. Резниченко. Рафинирование титана. — Сб. «Титан и его сплавы», вып. 8. Изд-во АН СССР, 1962.
3. J. H. Wernick, D. Dossi, J. J. Byrne. J. Electrochem. Soc., 1959, 106, N 3.
4. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. II. Металлургиздат, 1962.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ

ТИТАНАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ВИСЯЩЕЙ КАПЛИ

Оценка скорости испарения тугоплавких металлов при температурах вблизи точки плавления связана с большими затруднениями методического характера. Главные из них — отсутствие материалов, пригодных для изготовления тиглей, и конструктивных элементов, необходимых для измерений. Еще не найдены материалы для изготовления тиглей, пригодных для плавки титана, циркония, молибдена, вольфрама и других тугоплавких металлов. Поэтому определенный интерес представляют методы бестигельной плавки; несмотря на ряд недостатков, они все же могут оказаться полезными при изучении процесса испарения.



Р и с. 1. Изменение веса образцов в зависимости от времени выдержки капли в расплавленном состоянии (Цифры у кривых показывают процентное содержание алюминия в исходном сплаве)

В настоящей работе была сделана попытка проследить за испарением алюминия из сплава Ti—Al методом, который условно можно назвать «метод испарения из висящей капли».

Опыты проводились в установке для электронно-лучевой бестигельной зонной плавки с кольцевым катодом. Давление остаточного газа составляло около 10^{-5} мм рт. ст. Стержень из исследуемого сплава диаметром 5 мм закреплялся одним концом в держателе в вертикальном положении. Свободный конец расплавлялся до образования устойчивой капли. После определенной выдержки капля замораживалась. Измерялись изменения веса образца с каплей, начальная и конечная концентрация алюминия в капле, изменение расстояния от конца образца до начала капли.

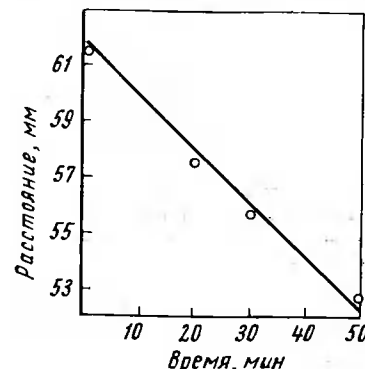
Сплавы титана с алюминием готовились методом дуговой плавки с расходуемым электродом. Исходными материалами служили титановая губка (0,08% Fe, 0,03% C; 0,02% Si; 0,08% Cl; 0,018% N₂; 0,011% O₂) и алюминий марки АВ000.

На рис. 1 показано изменение веса образцов в зависимости от времени выдержки капли в расплавленном состоянии. Потеря веса образца за счет испарения с твердой части (сублимационные потери) учитывалась путем определения изменения ее объема и соответствующего пересчета. Экспериментально установлено, что доля сублимированного металла составляет не более 2% от общей потери веса образца.

По мере испарения металла с поверхности капли расплавлялись новые порции образца, прилегающие к висящей капле, так что объем капли сохранялся приблизительно постоянным. При этом общая длина образца изменялась. На рис. 2 показано изменение расстояния от конца до основания капли в одном из опытов.

На рис. 1 видно, что вес образцов вначале изменялся быстро, а затем по прошествии первых 10 мин скорость изменения веса оставалась постоянной. К этому же выводу приводит рассмотрение рис. 2. Суммарные потери веса образцов, рассчитанные по графикам рис. 2 и полученные экспериментально, хорошо совпали.

На рис. 3 представлено изменение концентрации алюминия в титане с течением времени. Кривые на рис. 3 отражают ход процесса условно, так как построены только по точкам начальной и конечной концентрации без учета промежуточного состояния. Обработывая опытные данные по изменению концентрации алюминия во времени, с учетом того, что при одинаковых условиях испарения результат зависит лишь от концентрации примеси и длительности процесса, можно получить кривую среднего изменения концентрации алюминия с течением времени. На рис. 4 представлена эта зависимость, полученная на основании данных рис. 3.



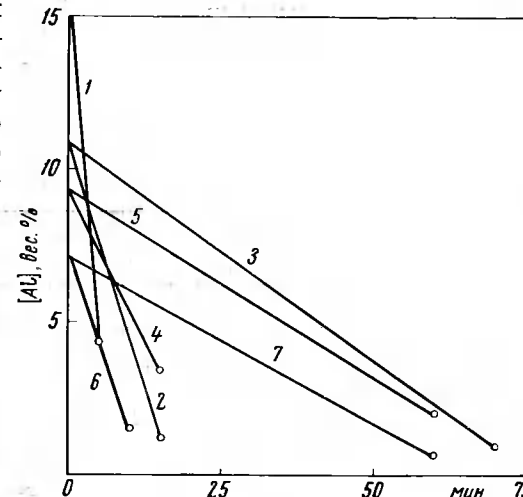
Р и с. 2. Изменение расстояния от конца образца до основания капли в процессе опыта

Кривая среднего изменения концентрации алюминия (линия *abcde* на рис. 4) получен следующим образом. Началом ее (отрезок *ab*) является линия испарения сплава с 15% Al за первые 5 мин. Если предположить, что испарение сплавов с 7,2% Al и 9,3% Al происходит с той же скоростью, то изменение концентрации алюминия для этих сплавов до содержания 4,3% можно представить соответственно линиями 2—2' и 1—1', параллельными отрезку *ab*. Далее испарение сплава с 7,2% Al пойдет по линии 2'—2'', а сплава с 9,3% Al по линии 1'—1'' (линии 1—1' и 1—1' для сплава с 9,3% Al, а также линии 2—2' и 2—2' для сплава с 7,2% Al перенесены с рис. 3).

Кривая среднего изменения концентрации алюминия за следующие 5 мин будет выражена отрезком *bc*, параллельным отрезку 2'—2'', имеющему наибольшую крутизну на этом участке (по сравнению с 1'—1''), далее отрезком *cd*, параллельным 1'—1'', и, наконец, отрезком *de*, построенным по крутизне отрезка 2''—2'.

На рис. 4 видно, что скорость изменения содержания алюминия для исходных концентраций, превышающих 4%, была сравнительно высока в течение первых 5—15 мин, после чего довольно быстро падала и на протяжении дальнейших 45—50 мин изменялась незначительно.

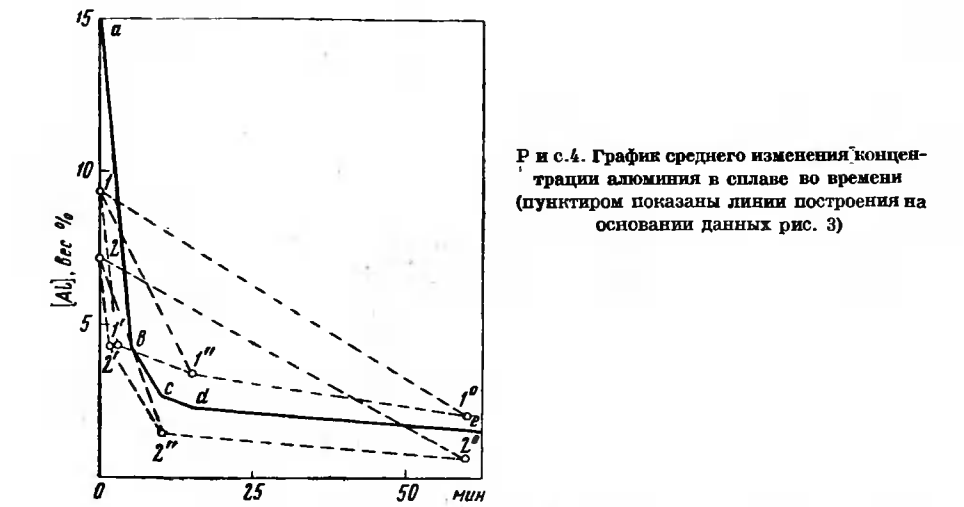
Приведенные на рисунках данные, а также результаты измерений веса и площади поверхности капли, можно использовать для расчета порядка величины скорости испарения алюминия при разных концентрациях его в сплаве и при температуре, близкой к температуре плавления сплава. Для расчета необходимо знать более точно температуру на поверхности капли и располагать более детально построенной кривой изменения концентрации алюминия с течением времени. В настоящих расчетах предполагалось, что сам факт образования капли свидетельствует о переходе сплава в жидкое



Р и с. 3. Изменение концентрации алюминия в сплаве после различной выдержки

1—образец с 15% Al; выдержка 5 мин; 2—образец с 10,9% Al, выдержка 15 мин; 3—то же, 70 мин; 4—образец с 9,3% Al, выдержка 15 мин; 5—то же, 60 мин; 6—образец с 7,2% Al, выдержка 10 мин; 7—то же, 60 мин

состояние, и, поскольку максимальная разница в температурах на поверхности капли составляла около 50°С, то все полученные данные относились к температуре начала плавления сплава данного состава. За расчетную концентрацию принималась средняя концентрация в рассматриваемый промежуток времени.



Результаты расчета скорости испарения алюминия, а также соответствующих им давлений пара и «активности» алюминия, приведены в таблице. При расчете «активности» за стандартное состояние принималось давление пара чистого алюминия при 1670°С (температура плавления титана). При этой температуре расчетное давление пара алюминия, по данным работы [1], выражается величиной порядка 10 мм рт. ст.

Изменение концентрации алюминия с течением времени

Средняя концентрация Al, вес. %	Промежуток времени, мин	Средняя скорость испарения, г·см ⁻² ·сек ⁻¹	Парциальное давление пара, мм рт. ст.	«Активность» алюминия
9,5	0—5	1,44·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻²	0,22·10 ⁻³
3,5	5—10	2,77·10 ⁻⁵	3,0·10 ⁻³	0,31·10 ⁻³
2,5	10—15	7,1·10 ⁻⁶	1,03·10 ⁻³	0,11·10 ⁻³
1,5	15—60	2,1·10 ⁻⁶	0,3·10 ⁻³	0,31·10 ⁻⁴

Данные таблицы свидетельствуют о сравнительно небольшой скорости испарения алюминия из сплавов с титаном в области изучавшихся концентраций и об отрицательном отклонении парциального давления алюминия от закона Рауля. Последнее не противоречит выводам, полученным при рассмотрении диаграммы состояния системы титан — алюминий [2]. Разработанная методика может быть использована для грубой экспериментальной оценки скорости испарения компонентов из сплава на основе тугоплавких металлов при температурах, близких к температуре плавления сплавов. Основное достоинство метода — отсутствие контакта изучаемого сплава с материалом тигля, что исключает загрязнение примесями в процессе опыта. Специфический недостаток методики — наличие температурных и концентрационных градиентов в капле. Однако при удачном выборе кон-

центраций компонентов, высокой точности определения температуры и при достаточно большом количестве измеряемых концентраций можно, по-видимому, значительно увеличить точность измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, 1961.
2. М. Хансен., К. Андерко. Структуры двойных сплавов, ч. I. Металлургиздат, 1962.

Э. А. Арутюнов, О. Я. Демченко, В. С. Устинов, М. М. Самохвалова

ОПТИМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ ОЧИСТКИ АРГОНА ТИТАНОМ

Технологические особенности производства некоторых редких чистых металлов требуют применения инертных газов, в частности аргона, содержание вредных примесей в котором (кислорода, азота, влаги и др.) не должно превышать 0,01%.

В то же время в лучшем сорте аргона, получаемого из воздуха методом ректификации и глубокого охлаждения, содержится до 0,24% азота и до 0,05% кислорода. Вследствие этого возникает необходимость дополнительной очистки аргона химическими способами, одним из которых является поглощение кислорода, азота и влаги химически активным при высоких температурах титаном.

Нами проведены исследования эффективности очистки аргона в лабораторных и промышленных условиях.

Установка для проведения опытов изображена на рисунке. В реторту загружалась губка различной крупности или титановая стружка в количестве 300—550 г.

«Пробка» из губки, закрывающая все сечение трубы, удерживалась плотно вставляемыми перфорированными дисками. Эта «пробка» смещалась в направлении выхода газа, чтобы подходящий к губке газ подогревался. После проверки собранной системы на натекание производили в течение 30 мин продувку холодной системы с минимальным расходом аргона, который затем анализировали.

При небольшом избыточном давлении в системе (0,2 атм) включали печь и производили ее нагрев до заданной температуры. По окончании опыта печь отключали, сокращали расход аргона (50 л/час) до момента, пока температура не достигала 200°С, после чего подачу аргона через установку прекращали.

Содержание кислорода в аргоне определялось колориметрическим методом с помощью прибора Мугдана; содержание азота определяли спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с камерой $f = 270$. Свечение анализируемого аргона возбуждалось в разрядной трубке из молибденового стекла ($d = 1,5$ мм) с двумя внутренними молибденовыми электродами диаметром 1 мм, на которые подавалось напряжение 2000 в. Анализируемый газ пропусклся через разрядную трубку непрерывным потоком при постоянном давлении (10 мм рт. ст.).

Влияние температуры на степень очистки аргона от азота. Опыты проводили при температурах 400—980°С. Скорость подачи аргона составляла около 70 л/час; для очистки использовалась губка крупностью —5 + 2,5 мм.

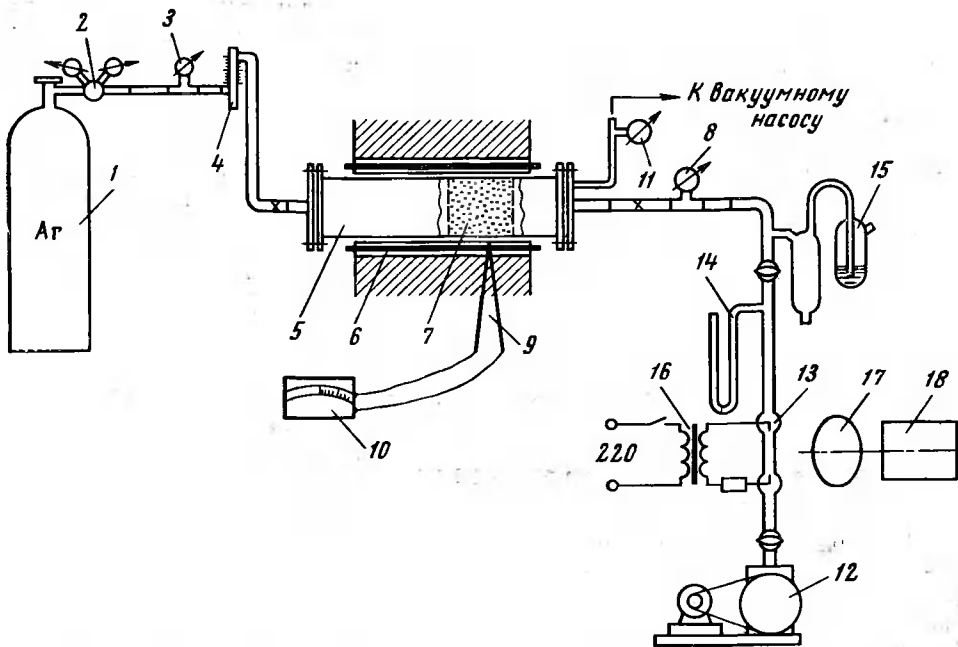


Схема лабораторной установки для очистки аргона титановой губкой и его спектрального анализа

1 — баллон с аргоном; 2 — редуктор; 3, 8 — манометры; 4 — ротаметр типа РС-3; 5 — реторта; 6 — электрическая печь; 7 — титановая губка; 9 — термопара хромель-алюмелевая; 10 — потенциометр типа МРЦП; 11 — вакуумметр; 12 — форвакуумный насос ВН-461; 13 — разрядная трубка (Д-1,5 мм); 14 — ртутный манометр; 15 — водяной затвор; 16 — повышающий трансформатор 220/2000 в; 17 — конденсор; 18 — спектрограф ИСП-51

Предварительными опытами было установлено, что температура аргона не влияет на возбуждение спектра. В опытах данной серии очистке подвергался аргон, содержащий 0,16 объемн. % N_2 .

При температуре 450°С и ниже титановая губка практически не взаимодействует с азотом (см. таблицу); взаимодействие начинается при температуре около 500°С, а в интервале 500—600°С происходит резкое повышение степени очистки.

Степень очистки аргона от азота в зависимости от температуры

Температура, °С	Содержание азота в аргоне после очистки, объемн. %	Степень очистки, %
400	0,16	0
450	0,16	0
500	0,13	18,7
600	0,02; 0,01	90,5
700	0,01; 0,01	94,0
800	0,01; 0,01	94,0
900	0,01; 0,01	94,0
980	0,01; 0,01	94,0

Влияние скорости подачи аргона на степень его очистки. Подача аргона к губке крупностью —5 + 2,5 мм производилась со скоростями 120, 240 и 350 л/час при температурах 600—900°С.

Содержание азота в аргоне после очистки во всех опытах не превышало 0,01%. В указанном интервале температур идет эффективная очистка аргона от азота при любой из принятых скоростей подачи аргона. Степень очистки аргона во всех случаях составила 91% при содержании азота в неочищенном аргоне 0,13 объемн. % и 93,5% — при первоначальном содержании 0,11 объемн. % N_2 .

Влияние крупности очищающей губки на степень очистки аргона от азота. Для очистки аргона применялась губка крупностью —50 + 25; —25 + 5; —5 + 2,5 и —2,5 + 1,6 мм.

Опыты проводились при температуре 700°С и скорости подачи аргона 50—70 л/час, при которой длительность контакта аргона с губкой составляла 15—20 сек, что в 3—4 раза меньше, чем в случае очистки аргона в производственных условиях (т. е. очистка в лабораторных условиях была произведена в заведомо менее благоприятных условиях).

Спектральный анализ аргона после очистки показал, что при температуре 700°С крупность губки в интервале —50 + 1,6 мм практически не влияет на степень очистки аргона от азота, которая колеблется в пределах 89—93,5%.

Изучение скорости насыщения губки азотом при очистке аргона. Было проведено два опыта продолжительностью 120 и 190 час. В первом опыте в реторту было загружено 300 г губки (—25 + 5 мм), во втором — 550 г губки (—50 + 25 мм). Очистке подвергался аргон, содержащий 0,07—0,16% N_2 .

В опытах контролировалась скорость расхода аргона (по ротаметру) и давление холодного аргона на входе в печь (по манометру) и на выходе из печи. Опыты заканчивались с уменьшением степени очистки и с повышением содержания азота в очищенном аргоне. Независимо от исходного содержания азота в аргоне, после очистки содержание азота в очищенном аргоне составило 0,01% (и менее). В первом опыте через 120 час, во втором — через 190 час наблюдалось возрастание содержания азота в очищенном аргоне: от 0,01 до 0,03—0,04% и затем до 0,06—0,07%; повышение содержания азота от 0,03 до 0,07% происходит довольно быстро за 6—8 час от начала перелома.

В течение первых 100 час аргон анализировался через каждые 8 час, затем анализ его производили через каждые два часа. Температура опытов составляла 700°С, расход аргона 80—95 л/час, давление 0,3—0,4 атм.

Получены следующие результаты. В первом опыте 300 г губки поглощали 8,1 нл или 10,1 г N_2 , за счет чего содержание азота в губке должно повыситься (по расчету) на 3,26%; кратность по азоту (отношение объема поглощенного азота к объему очищающей губки) равна 29,6. Во втором опыте 550 г губки поглощали 22,64 нл или 28,3 г N_2 ; содержание азота в губке должно увеличиться на 4,9%; кратность по азоту —45,2.

Величина кратности по азоту, определенная в лабораторных условиях, может быть использована для определения эффективности очистки во времени и определения срока замены поглотителя в промышленных аппаратах. Так, 100 кг титановой губки поглощают около 3,6 нм³ азота или очищают 2250 нм³ аргона от азота при содержании последнего в аргоне 0,16% (объемн.).

Потеря очищающей способности губки при прочих равных условиях для крупности —25 + 5 мм наступает в 1,5 раза быстрее, чем для крупности —50 + 25 мм.

Очистка аргона титановой стружкой. Было проведено два опыта по очистке аргона титановой стружкой. В реторту загружали по 300 г титановой стружки.

Первым опытом установлено, что титановая стружка во много раз быстрее, чем губка, насыщается кислородом и азотом. Во втором опыте

установлена кратность по азоту для стружки — 1,04. Содержание азота в стружке должно увеличиваться в среднем на 0,285 %.

Сравнение кратности по азоту для губки и стружки показывает, что губка в качестве поглотителя в 30—40 раз эффективнее, чем стружка.

Дополнительной очисткой аргона от кислорода и азота титановой губкой в производственных условиях установлено, что повышение температуры выше 800°C и использование плотной губки, подвергшейся дроблению, приводит к ее спеканию и слеживанию, что снижает эффективность очистки, осложняет замену поглотителей; при использовании губки, имеющей развитую пористую структуру и не подвергшейся дроблению, при температурах ниже 800°C слеживания губки не происходит. При прохождении аргона через толщу поглотителя идет удаление остатков магния и хлористого магния из пор губки и осаждение тонкого порошка хлористого магния и окиси магния на стенках трубопровода. В отдельных случаях это делает необходимым установку сухого фильтра для улавливания пыли.

Выводы

1. В интервале температур $900\text{—}700^{\circ}\text{C}$ при контакте аргона с титановой губкой в течение 15—20 сек происходит эффективная очистка аргона от азота. При сокращении продолжительности контакта эффективность очистки не снижается.

2. Крутизна титановой губки (в пределах 1,6—50 мм) на степень очистки аргона не влияет.

3. При продолжительной работе поглотителя (титановой губки и особенно титановой стружки) наступает его насыщение, и эффективность очистки снижается; при этом количество поглощенного азота равно 25—40 мл на 1 кг титановой губки или 2,8 мл азота на 1 кг титановой стружки.

4. Оптимальными условиями для дополнительной очистки аргона в промышленном масштабе являются: температура $700\text{—}800^{\circ}\text{C}$, поглотитель в виде титановой губки крупностью 20—30 мм, имеющей развитую пористую структуру и равномерно засыпанной по всему сечению аппарата.

К вопросу обогащения и предварительной металлургической оценки титановой руды серпентинитовой и пироксенитовой разновидностей. Дмитриевский Е. Б., Бурмистрова Т. М.—Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 10—18.

Титановые руды серпентинитового и пироксенитового типов — одна из разновидностей титано-магнетитовых руд. Привлечение их к промышленному использованию имеет большое народнохозяйственное значение.

Для повышения магнитной восприимчивости эти руды были подвергнуты восстановительному обжигу при 1200—1250°. Последующее их электромагнитное обогащение позволило выделить железо-титановые концентраты, содержащие до 52—54% железа общего и до 11—12% двуокиси титана.

Флотационное обогащение титановой руды серпентинитового типа позволило получить концентрат, содержащий до 56% железа общего и до 11—15% двуокиси титана, при этом возрастает извлечение двуокиси титана.

Таблиц 5, иллюстраций 3.

УДК 669.295:66.046.46

Получение высококачественных ильменитовых концентратов обжигмагнитным способом. Сысолятин С. А.—Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967, 19—20.

При восстановительном обжиге ильменитового концентрата в атмосфере водорода или окиси углерода происходит частичное восстановление окислов железа до металлической фазы, благодаря чему значительно возрастают ферромагнитные свойства ильменита, а это облегчает освобождение концентрата от примесей в процессе последующей мокрой магнитной сепарации.

Таблиц 2.

УДК 669.295.66.046.46

Магнетизирующий обжиг хромсодержащего железо-титанового концентрата. Мовсесов Э. Е., Крамник В. Ю., Задорожный В. Г., Бухвалов Н. П., Тищенко А. Г., Печенкин В. П.—Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г.; 20—27.

Из железо-титанового хромсодержащего концентрата невозможно удалить обычными методами обогащения остающееся в нем минимальное количество примесей.

Улучшению количества концентрата при его очистке методом магнитной сепарации препятствует малое различие в магнитной восприимчивости основного железо-титанового минерала и примесей, приводящее к неполному их разделению и к низкому выходу концентрата.

Поэтому были проведены исследования по увеличению ферромагнитных свойств концентрата, приведшие к разработке метода магнетизирующего обжига в кипящем слое при неполном сжигании природного газа.

Таблиц 2, иллюстраций 1, библи. 9 назв.

УДК 669.295:66.099.2

Окатывание железо-титановых концентратов. Кудрявцев В. С., Резниченко В. А., Соловьев В. И., Цалапова Н. М.—Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 28—31.

Исследован процесс окатывания различных титановых концентратов на тарельчатом granulatore с применением в качестве связующего сульфитного щелока. Определены оптимальные условия промышленного производства рудно-угольных окатышей. Показано, что прочность сухих окатышей превышает 30 кг/окатыш.

Таблиц 2.

УДК 669.295.087

Восстановление аризонитового концентрата природным газом. Мовсесов Э. Е., Васютинский Н. А., Печенкин В. П.—Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 31—36.

Приводятся результаты изучения процесса восстановления природным газом железо-титанового (аризонитового) концентрата в лабораторных и полупромышленных условиях.

Показано, что процесс восстановления окислов железа в аризоните протекает с высокой скоростью при 1000° С; при 800° С скорость процесса примерно в 6 раз меньше.

Восстановление концентрата природным газом сопровождается значительным выделением сажи и углерода, образующегося при разложении метана. Это представляет значительный интерес в случае двухстадийной плавки, так как может позволить отказаться от загрузки в электропечь углерода.

Таблиц 4, библи. 9 назв.

УДК 669.295.087

Изучение процесса восстановления метатитаната железа твердым углеродом. Резниченко В. А., Уколова Т. П.—Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 37—42.

При восстановлении ильменита твердым углеродом в зависимости от избытка восстановителя и температуры образуются твердые растворы $n[(Fe, Ti, Al, Cr)_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot m[(Fe, Mg, Mn, Co, Ni, Ti)O \cdot 2TiO_2] \cdot TiO_2$; $n_1[(Ti, Mg, Mn, Fe)O \cdot TiO_2] \cdot m_2[(Ti, Al, Fe, Cr)_2O_3]$; и $m_3[2(Fe, Mn, Mg)O \cdot TiO_2]$; $n_1[(Fe, Mg, Mn)O (Ti, Al)_2O_3] \cdot p[(Mg, Ti)O \cdot (C, N)]$, которые изменяют состав. В работе на основе химического анализа и подсчета состава твердых растворов делается вывод о процессах, протекающих в указанных растворах.

Таблиц 3, библи. 12 назв.

Магнитометрический анализ восстановленного железо-титанового концентрата. В а с ю т и н с к и й Н. А., Шаповаленко В. В., Мовсесов Э. Е.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 42—48.

Для быстрого определения содержания $Fe_{мет}$ в железо-титановом концентрате предлагается магнитометрический метод. При его разработке для изучения магнитных свойств концентрата был выбран магнитный весовой метод, заключающийся в определении силы притяжения исследуемого образца, зависящей от содержания ферромагнитной фазы в неоднородном магнитном поле.

Установка для определения содержания $Fe_{мет}$ состоит из постоянного магнита и аналитических дельтаферных весов типа АДВ-200.

Разработанная методика анализа обеспечивает большую точность определений и успешно применяется на одном из заводов.

Иллюстраций 3, библи. 8 назв.

УДК 669.296.537.525.1

Применение дуги высокой интенсивности для обработки титанатов железа. Резниченко В. А., Соловьев В. И., Лукашин В. К.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 48—52.

Исследовано применение низкотемпературной плазмы (дуги высокой интенсивности) для обработки сложных веществ. Установлена возможность их разложения на простые окислы. В получении богатых моноокисных продуктов при плазменной обработке естественных концентратов определяющим фактором является процесс раздельной конденсации окислов. Таблиц 6.

УДК 669.295.087

Электрический режим работы рудотермической печи для выплавки титановых шлаков. Денисов С. И., Брындин В. Г., Мовсесов Э. Е., Бисгрегин М. Н.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 52—56.

На основе анализа электрических характеристик промышленной рудотермической печи для выплавки титановых шлаков предлагается рациональный режим ее работы, позволяющий без изменения мощности трансформатора потреблять большую мощность из сети, значительно повысить удельную производительность и снизить удельный расход электроэнергии.

Таблица 3, библи. 8 назв.

УДК 669.225.044

Стойкость футеровки электропечей при выплавке титанового шлака. Немерюк Ю. Г., Мовсесов Э. Е.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 56—59.

Стойкость огнеупорной футеровки — один из основных факторов, определяющих нормальную работу рудотермических электропечей для выплавки богатых титановых шлаков. Первоначально проводившиеся испытания различных огнеупорных материалов и опробование методов их укладки на подину печи не дали положительных результатов.

На основе длительных опытных работ был предложен способ защиты печной футеровки от агрессивного воздействия титановых шлаков путем наращивания по ходу их плавки слоя тугоплавкого гарниссажа, состоящего из 85—87% TiO_2 (остальное — низшие окислы и оксикарбиды титана).

Предложенный способ позволил увеличить в 10 раз срок службы рудотермической электропечи.

Иллюстраций 2.

УДК 669.225.003

Экономическая эффективность двухстадийной плавки титаномagnetитов. Гущина И. С., Рикман В. В.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 59—62.

Проведено экономическое сравнение двух схем бесфлюсовой электроплавки титаномagnetитовых концентратов: одностадийной и двухстадийной (трубчатая печь — электропечь). Сравнение произведено для предприятия с условной годовой производительностью по перерабатываемому концентрату в 1,0 млн. т.

Показано, что при двухстадийной схеме плавки титаномagnetитов себестоимость чугуна и титанового шлака на 25% ниже, чем при одностадийном процессе, главным образом за счет снижения удельного расхода электроэнергии на плавку. Капиталовложения при двухстадийном процессе требуются на 30% меньше (включая сопряженные отрасли), в связи с меньшими затратами в энергетическую и топливную отрасли промышленности. Кроме того, значительное повышение производительности электропечей при двухстадийной плавке позволит работать с меньшим количеством электропечей.

Дополнительные затраты, вызванные введением передельного восстановления окатышей в трубчатых печах в 5 раз меньше той экономии, которая получается при этом на передельной электроплавке при работе печей на частично восстановленной и нагретой шихте.

Сумма годового экономического эффекта двухстадийной плавки по сравнению с одностадийной составляет 10,5 млн. рублей (в ценах с 1/1—1961 г.). Табл. 1.

УДК 669.882.2

Изучение теоретических основ процесса получения пигментной двуокиси титана взаимодействием четыреххлористого титана с кислородом. Мойнов С. Г., Резниченко В. А.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 63—79.

Излагаются результаты изучения физико-химических основ процесса сжигания четыреххлористого титана в кислороде. На основе опытных данных и термодинамических расчетов доказана возможность образования, наряду с двуокисью, также и низших окислов титана. Объяснено влияние добавок хлоридов некоторых металлов на образование различных кристаллических модификаций TiO_2 . Высказано предположение о том, что твердая фаза образующаяся в результате реакции аэрозоля двуокиси титана возникает путем конденсации молекулярно-диспергированной TiO_2 из газовой фазы.

Иллюстраций 11, библи. 27 назв.

УДК 669.295.66.02

Изучение процесса хлорирования окислов титана. Резниченко В. А., Соломаха В. П.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 79—84.

Доказывается сорбционный механизм процесса хлорирования окислов титана, в связи с чем рассматривается влияние следующих факторов: температуры и изменения объемной скорости хлор-газа на интенсивность хлорирования TiO_2 , периодического чередования в подаче хлора и азота на степень извлечения $TiCl_4$ в конденсат, состава хлор-газа на скорость процесса хлорирования.

Показано, что определяющей стадией процесса хлорирования TiO_2 является десорбция молекул $TiCl_4$, происходящая аналогично испарению жидкостей с открытой поверхности. По мере накопления твердых продуктов хлорирования возрастает диффузионное сопротивление, и сорбционный процесс переходит в диффузионную область.

Таблиц 3, иллюстраций 2, библи. 7 назв.

УДК 661.882.2

К вопросу производства пигментной двуокиси титана из титановых шлаков. Воробейчик А. И., Резниченко В. А., Соловьев В. И., Трофимова Л. Н.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 84—90.

Приводится обзор состояния проблемы производства пигментной двуокиси титана из шлаков.

Дается описание способа переработки титановых шлаков (78—93% TiO_2), полученных из лейкоксенизированного хромсодержащего концентрата, на пигментную двуокись титана.

В основу способа положена методика, соответствующая производству TiO_2 по твердофазному методу.

Показано, что вскрываемость шлаков серной кислотой определяется составом и свойствами твердых растворов, образующихся в процессе формирования шлаков.

Для шлаков, содержащих более 86% TiO_2 общ и малое количество примесей, вскрываемость серной кислотой лимитируется соотношением окислов титана.

Таблиц 5, библи. 20 назв.

УДК 669.295.66.021.97

К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксенсодержащего концентрата. Дмитриевский Е. Б., Бурмистрова Т. М., Резниченко В. А.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 90—101.

Предлагается способ получения высокотитанового продукта (до 88—90% TiO_2) из рutilизованного (лейкоксенсодержащего) концентрата, включающий в себя процесс сплавления последнего с содой, водное выщелачивание полученного при этом сплава и кислотную обработку выщелоченного плава. Сплавление концентрата рекомендуется производить в графитовых тиглях.

При проведении сплавления в две стадии расход соды составляет 2,2—2,3 на единицу концентрата. Для получения продукта, содержащего 80—82% TiO_2 , достаточно одного цикла сплавления. Минимальная температура процесса сплавления 850°, а продолжительность одного цикла — 45 мин.

Водное выщелачивание плава рекомендуется проводить при $T:Ж = 1:4$, а кислотную обработку вести в 15%-ной HCl при $T:Ж = 1:15$. Таблиц 6.

УДК 669.295.66.02

Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов. Батыгин В. Г.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 101—108.

Исследован процесс щелочного разложения рutilизованного титанового концентрата (45,63% TiO_2 , 7,32% Fe_2O_3 , 4,25% Al_2O_3). Основное количество двуокиси титана в концентрате находится в тонком взаимном прорастании с кварцем.

Предлагаемая схема процесса включает: 1) политермическое спекание смеси концентрата и водного раствора едкого натра, 2) прокаливание полученного спека.

Установлено, что взаимодействие кремнезема с едким натром практически завершается при политермическом спекании до 250° С; реакция образования титанатов в основном протекает при прокаливании в интервале 600—700° С (энергия активации примерно 27,2 ккал).

Высказывается предположение о наиболее вероятном в данном случае образовании дисиликата натрия и титанатов переменного состава, в том числе с молекулярным отношением $Na_2O : TiO_2 < 4:5$.

Таблиц 3, иллюстраций 5, библи. 9 назв.

УДК 669.295.542.943

Окисление титана в воде и на воздухе при низких температурах. Нерославская Л. Л.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 109—113.

Изучено изменение содержания кислорода в титановой губке в процессе окисления ее в воде при 20—100° и на воздухе при 20—250° С.

Установлено, что титановая губка взаимодействует с водой во всем интервале температур. При окислении титана на воздухе происходит образование на металле окисной пленки.

Выведены формулы для определения содержания кислорода в титане при окислении его на воздухе.

Таблиц 2, иллюстраций 4, библиограф. 9 назв.

УДК 669.295:66.02

О скоростях растворения магния и хлористого магния, содержащихся в титановой реакционной массе. Плахотникова Н. А.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 113—119.

Рассматривается влияние степени дробления губки и предварительной промывки реакционной массы водой на скорость выщелачивания магния из реакционной массы хлористого магния. Показано, что наибольшее влияние на скорость растворения магния оказывает сам растворитель и его концентрация, а также степень дробления губки.

При значительных содержаниях магния в реакционных массах величины средних скоростей растворения близки между собой.

Таблиц 2, иллюстраций 7, библиограф. 3 назв.

УДК 669.295:66.01

Применение перколятора для выщелачивания реакционных масс титанового производства. Плахотникова Н. А., Голова А. Г., Устинова Н. К.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 119—122.

Для выщелачивания реакционных масс и электролитических осадков предлагается метод перколяции, заключающийся в циркуляции раствора через неподвижно лежащий выщелачиваемый продукт в замкнутой системе.

Метод перколяции свободен от основного недостатка способа выщелачивания окатышами губки, приводящего к закрытию пор губчатого титана и неполному извлечению из него хлоридов и других примесей.

При равных объемах производительность перколятора значительно выше, чем у агитатора.

Таблиц 2, иллюстраций 1.

УДК 669.295:621.785.3

О влиянии обжига титана на структурные особенности его окислы. Самсонов В. П., Масловский В. А.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 122—126.

С целью уточнения механизма образования окислы проведено изучение влияния отжига на адгезию окислы с титаном и на ее стехиометрию.

Исследование выполнялось на образцах размером $10 \times 14 \times 1$ мм, отжигавшихся в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при $700-1000^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Изучение рельефа поверхности титана или его окислы после отжига велось с помощью профилометра.

Установлено, что отжиг при 700°C не вызывает существенных изменений рельефа поверхности образцов, при 900 и 1000°C неровности существенно увеличиваются.

При окислении неотжигенного титана изменения рельефа вызывают сильные напряжения на границе фаз.

В случае окисления отожженного титана увеличение неровностей на его поверхности происходит в значительно меньшей степени. Отжиг оказывает также серьезное влияние на стехиометрию формирующейся окислы.

Иллюстраций 2, библиограф. 8 назв.

УДК 669.295/296.04

Распределение примесей в блоке губчатого титана. Фалькевич Э. С., Люкевич Е. А., Назарова В. И., Рогаткин А. А., Гридин И. С., Риганелович А. В.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 127—133.

Проведено изучение распределения в блоке губчатого титана азота, железа, кремния, углерода, никеля, хрома, марганца, хлора и магния. Основываясь на предположении, что обобщенным отражением распределения примесей служат значения твердости различных участков блока, показано увеличение твердости крицы от центральной оси к периферии и от верхних частей к нижним.

Описан возможный механизм перехода примесей из магния и материала реактора в губку.

Иллюстраций 4, библиограф. 6 назв.

УДК 669.295/296.04

Влияние примесей в четыреххлористом титане на свойства губчатого титана. Рогаткин А. А., Фалькевич Э. С., Чукальский Е. Н.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1956 г., 133—136.

В промышленных условиях изучено влияние растворенных в TiCl_4 примесей на твердость губчатого титана.

Показано, что глубокая очистка TiCl_4 позволяет получать губчатый титан высокого качества. Применение глубокой очистки TiCl_4 от ванадия представляется целесообразным, так как на этом переделе происходит максимальное заражение TiCl_4 оксихлоридом титана.

Таблиц 1, иллюстраций 1.

УДК 669.295.04

О применимости метода бесконтактной термографии для изучения кинетики металлотермических реакций. Резниченко В. А., Халимов Ф. Б.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 136—142.

Проведено исследование по применению метода бесконтактной термографии для изучения кинетики восстановления четыреххлористого титана магнием. Опыты проведены в реакторе из нержавеющей стали, исходная навеска $\text{Mg} = 13-15$ г., TiCl_4 подавали порциями по $2-3$ см³. Изменение теплового потока с помощью термометров сопротивления записывается на термограмму пирометра Курнакова и время подъема кривой изменения теплового потока принималось за длительность взаимодействия реагентов. Проведенными исследованиями установлено, что действительная скорость реакции значительно выше, чем скорость теплопередачи, при помощи которой достигается конечный результат — термограммы на фотобумаге.

Таблиц 2, иллюстраций 4, библиограф. 4 назв.

УДК 669.295.04

Восстановление низших хлоридов титана в двухстадийном натриетермическом процессе.

Огурцов С. В., Никитин А. Е., Егоров С. И.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 142—149.

Определяются основные факторы, способствующие получению крупнокристаллического титана при двухстадийном натриетермическом процессе. Показано, что образование крупнокристаллического титана происходит лишь в том случае, когда поверхность плава в реакционном стакане полностью перекрывается слоем титановой губки. Так как при подаче восстановителя на поверхность расплава в виде жидкости получение сплошных и однородных перекрытий представляет большие трудности, необходимо осуществлять взаимодействие поверхности расплава с газообразным натрием, что позволяет увеличить выход крупнокристаллического титана с $25-28$ до 67% .

Иллюстраций 5, библиограф. 5 назв.

УДК 669.295.04

О возможности использования некоторых соединений системы $\text{NaCl} - \text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_2$ при производстве титана повышенной чистоты. Огурцов С. В., Никитин А. Е., Малышев Т. Я.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 150—159.

Предпринята попытка разработки двухстадийного натриетермического процесса получения металлического титана, свободного от некоторых существующих недостатков.

Направления исследований: изучение фазового и химического составов образцов системы $\text{NaCl} - \text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_2$; нахождение в ней конгруэнтно плавящегося химического соединения, позволяющего исключить диспропорционирование низших хлоридов; определение возможности разбавления химического соединения хлористым натрием с содержанием его в качестве самостоятельной фазы.

В системе $\text{TiCl}_3 - \text{TiCl}_2 - \text{NaCl}$ найдены 2 новых соединения «черная соль» ($9 \text{ NaCl} \cdot 2 \text{ TiCl}_3 \cdot \text{TiCl}_2$) и «красная фаза». Изучены их оптические и рентгенографические свойства. Изучена часть системы «черная соль» — NaCl .

Таблиц 2, иллюстраций 7, библиограф. 12 назв.

УДК 669.295.087

Изучение процессов, протекающих при обезвоживании гидратов хлористого магния в вакууме. Резниченко В. А., Мирочников В. С., Огороднова-Захарова Н. В.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 159—165.

Сообщаются результаты исследования процессов дегидратации и гидролиза низших гидратов хлористого магния при протекании их в вакууме.

Определена степень гидролиза многоводного гидрата хлористого магния до тетра- и дигидрата. Изучены процессы дегидратации и гидролиза при обезвоживании по схеме $\text{MoCl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MoCl}_5$ (в вакууме).

Установлено, что созданием кинетических условий протекания в вакууме процесса обезвоживания низших гидратов хлористого магния при температурах до 330°C можно добиться при сепарации удаления влаги, содержащейся в хлористом магнии реакционной массы, до начала ее взаимодействия с металлическим титаном.

Таблиц 3, иллюстраций 3, библиограф. 10 назв.

УДК 669.295:65.011.56

Автоматизация магнетермического восстановления тетрахлорида титана. Тимченко Б. С.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 165—174.

Дается анализ ранее предложенных различных схем и методов автоматического управления процессом магнетермического восстановления тетрахлорида титана.

Рекомендуется более совершенная система автоматики.

Иллюстраций 8, библиограф. 13 назв.

УДК 669.295.087

Электролитическое рафинирование алюмотермического титана. Баликин В. С., Резниченко В. А.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 175—184.

Работа посвящена изучению процесса электролитического рафинирования черного сплава, полученного при алюмотермическом восстановлении титанового шлама. Исследовано влияние состава электролита, продолжительности электролиза, плотности тока и температуры на электролитический процесс. Показана возможность регулирования состава катодного сплава по алюминию путем подбора соответствующего электролита.

Таблиц 3, иллюстраций 3, библиограф. 4 назв.

УДК 669.295.087

Изучение взаимодействия четыреххлористого титана с расплавом хлоридов и фторидов щелочных металлов. Резниченко В. А., Афанасьев Т. В.— Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 184—190.

Излагаются результаты исследований по получению синтезированных фтортитанатных электролитов, отвечающих по составу системам $\text{NaCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$, $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{TiF}_6$ и $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$, непосредственно в ванне пропусканием TiCl_4 через расплав галогенидов щелочных металлов.

Установлено, что избыток TiCl_4 сверх стехиометрически необходимого количества приводит к разрушению фтортитанатов из-за развития вторичных реакций.

Разработан способ приготовления синтетических хлоридно-фтортитанатных электролитов.

Таблиц 3, иллюстраций 4, библи. 26 назв.

УДК 669.295:66.067

К вопросу о раскислении титана углеродом. Соловьев В. И., Резниченко В. А. — Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 191—198.

Выполнена термодинамическая оценка вероятности раскисления титана углеродом. Показано, что раскисление титана углеродом может протекать в жидкой фазе в условиях вакуума при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 1200° К. Приводятся опытные данные о влиянии углерода на раскисление титана в кристаллизаторах различного диаметра, распределения углерода по сечению слитка и определены механические свойства титана после раскисления.

Таблиц 5, иллюстраций 2, библи. 15 назв.

УДК 669.295:66.067

О поведении железа при зонной перекристаллизации титана. Баташев В. И., Морозов А. А., Резниченко В. А. — Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 198—201.

Изучалось влияние концентрации железа (0,02, 0,1 и 0,5%) на его распределение в титане после 8—9 проходов зоны со скоростью 1,2 мм/мин. Отсутствие перераспределения железа свидетельствует о его неблагоприятном коэффициенте распределения (близком к 1) или связано с кинетическими факторами — соотношением между скоростью движения зоны и скоростью отвода примеси в глубь зоны.

Таблиц 3, библи. 4 назв.

УДК 669.295.66.067

Измерение скорости испарения титаналюминиевых сплавов методом висящей капли. Баташев В. И., Морозов А. А., Резниченко В. А. — Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 202—205.

Описана методика измерения скорости испарения компонентов сплавов на основе тугоплавких металлов из жидкого состояния приплавке в электроннолучевой печи. Дана оценка скорости испарения алюминия из $\text{Ti}-\text{Al}$ сплавов с исходным содержанием алюминия до 15%.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библи. 2 назв.

УДК 669.295.66.067.546.293

Оптимальный режим очистки аргона титаном. Арутюнов Э. А., Демченко О. Я., Устинов В. С., Самохвалова И. М. — Сб. «Проблемы металлургии титана». Изд-во «Наука», 1967 г., 205—208.

Предлагается эффективный способ дополнительной очистки аргона от остаточных количеств кислорода, азота и влаги посредством поглощения их химически активным при высоких температурах титаном (в виде губки или стружки).

Установлено, что взаимодействие азота с титановой губкой начинается при температуре около 500° С, в интервале температур 500—600° С происходит резкое повышение степени очистки аргона. Зависимость последней от скорости подачи аргона при этом не наблюдается.

Продолжительность контакта очищаемого аргона с титановой губкой может не превышать 15—20 сек. Необходимая величина крупности губки 20—30 мм.

Таблиц 1, иллюстраций 1.

Проблемы металлургии титана

Утверждено к печати Институтом металлургии Академии наук СССР

Редактор издательства **А. Н. Чернов**

Технические редакторы **Л. И. Куприянова, И. Н. Жмуркина**

Сдано в набор 15/VI 1967 г. Подп. к печ. 26/X 1967 г. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1.
Усл. печ. л. 18,9. Уч.-изд. л. 16,1. Тираж 2000 экз. Тип. зак. 2898. Т-12896. Цена 1 р. 31 к.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 10

2-я типография издательства «Наука», Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

1980



АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

■ ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА ■