

УДК 621.295.087

А. Н. Рябец, канд. техн. наук А. В. Богомаз, Л. Е. Березенко

Казенное предприятие «Запорожский титано-магниевого комбинат», г. Запорожье

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАВОДОРАЖИВАНИЯ ТИТАНА ГУБЧАТОГО В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ С ПРЯМЫМ НАГРЕВОМ

Изучен процесс гидрирования титана губчатого в аппаратах с прямым нагревом, разработана конструкция теплового узла установки и выбран оптимальный вариант размещения кассет с титаном губчатым в объеме реактора. Исследованы распределение температуры в радиальном направлении кассет при гидрировании, а также динамика поглощения водорода титаном губчатым во времени. Определены оптимальные условия нагрева кассет и проведения процесса, обеспечивающие однородное и заданное насыщение водородом титана губчатого по радиусу и высоте кассет. Проведено опытно-промышленное испытание технологии получения гидрида титана губчатого.

Ключевые слова: гидрид титана губчатого, прямой нагрев, наводороживание, реактор, кассета, водород, азот, кислород, аргон.

Введение

Гидрид титана находит широкое применение в порошковой металлургии при изготовлении коррозионно- и температуростойких изделий, а также при получении пористых металлгидридов [1, 2]. Применение в порошковой металлургии гидрида титана губчатого, в сравнении с традиционным порошком титана губчатого, с добавками легирующих элементов в виде лигатур позволяют улучшить синтез, химическую однородность, однородность микроструктуры, обеспечить повышенную относительную плотность (до 99 %), высокие механические свойства изделий при снижении их стоимости [3]. Перспективным направлением использования порошков гидрида титана губчатого является производство титановых лент методом прокатки [4, 5].

Состояние вопроса. В промышленных и опытно-промышленных условиях при получении гидрида титана губчатого применяют аппараты гидрирования с косвенным нагревом [4]. Аппараты с косвенным нагревом характеризуются значительной тепловой инерционностью при нагреве и охлаждении загруженного материала, что приводит к существенному усложнению и снижению эффективности процесса гидрирования. Наиболее ярко отмеченные недостатки проявляются при получении гидрида титана губчатого с требуемым и однородным содержанием водорода. В этом случае, зачастую, используют двухстадийный процесс: вначале осуществляют максимальное насыщение (до 4,0 % масс.) титана губчатого водородом, а затем проводят постепенное его дегидрирование до требуемой концентрации водорода. Такая организация процесса существенно снижает его производительность, приво-

дит к росту потребления электроэнергии и, как следствие, к росту затрат на производство гидрида титана губчатого. В то же время в процессе наводороживания титана губчатого возможно использовать аппараты с прямым нагревом, которые, в сравнении с аппаратами косвенного нагрева, имеют ряд преимуществ. Основными преимуществами таких аппаратов являются минимальное потребление электроэнергии и высокая эффективность управления процессом.

Постановка задачи

Целью настоящих исследований является изучение процесса гидрирования титана губчатого в аппарате с прямым нагревом и испытание его в опытно-промышленных условиях.

Методика эксперимента и обсуждение результатов исследований

Экспериментальные исследования проводили на модернизированной установке с прямым нагревом С-3179 (разработка «Гиредмета», Россия), используемой в промышленных условиях для получения изделий из кремния методом литья. Разработана конструкция теплового узла установки, состоящего из бокового разрезного нагревателя, расположенного коаксиально относительно центральной оси реактора, а также боковых и верхних теплоизоляционных экранов, изготовленных из графита марки ГМЗ, а также углеродной ткани и войлока. Схема реактора установки приведена на рис. 1.

В качестве исходного материала использовали титан губчатый квалификации ТГ-110, фракционного состава +2...-12 мм. Титан губчатый загружали в кассеты, имеющие цилиндрическую или трапецидальную

форму; при этом их высота составляет 250...450 мм. Кассеты с титаном губчатым размещали в реакторе установки симметрично относительно его центральной оси. Общая масса загружаемого титана губчатого составляла 76 кг.

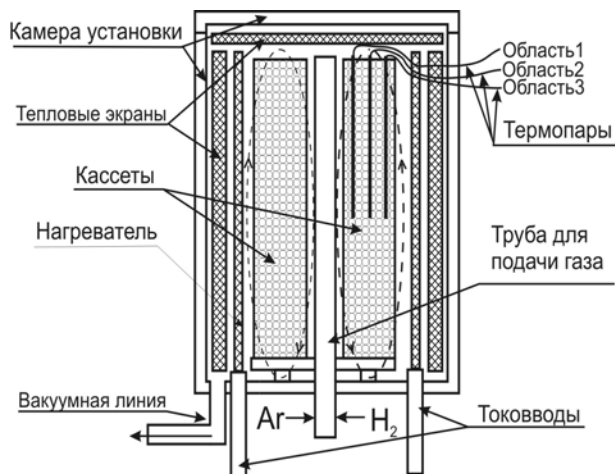


Рис. 1. Схема реактора установки гидрирования

Содержание кислорода в применяемом газообразном аргоне не превышало $2 \cdot 10^{-3}$ % об., а азота – $1 \cdot 10^{-2}$ % об. Используемый водород подвергали каталитическому гидрированию и адсорбционной очистке; при этом содержание кислорода и влаги не превышало соответственно $4 \cdot 10^{-4}$ % масс. и $4 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Температуру процесса контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары с выводом сигнала на регистрирующий прибор КСП-4. Содержание кислорода, водорода и азота в гидриде титана губчатого определяли соответственно методами сравнительной теплопроводности и ИК-спектроскопии по методикам раз-

работанным на КП «ЗТМК».

Процесс наводороживания титана губчатого включает следующие основные стадии: дегазация титана губчатого в вакууме при нагревании, наводороживание титана губчатого и охлаждение.

Дегазацию титана губчатого выполняли в вакууме при повышении температуры от комнатной до $330 \dots 340$ °С. На рис. 2 приведена зависимость изменения температуры и давления в объеме реактора от времени при дегазации титана губчатого. Как видно из данных, представленных на рис. 2, давление в реакторе возрастает при достижении температуры порядка 120, 190 и 240 °С. Повышение давления происходит за счет повышения парциального давления паров воды, образующихся при разложении при указанных температурах кристаллогидратов хлористого магния. Разложение кристаллогидратов хлористого магния с ростом температуры протекает по схеме в направлении $MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot H_2O$. Полученные результаты согласуются с данными литературных источников [6]. Дальнейшее повышение температуры (от 230 °С до 330 °С) приводит к уменьшению давления до уровня 0,13 Па и менее.

Отметим, что в процессе дегазации происходит также удаление из титана губчатого несвязанных в соединения газовых включений (кислорода и азота), а также разрушение оксидных пленок. Наиболее интенсивно разрушение оксидных пленок происходит при гидрировании титана губчатого, когда оксидные пленки восстанавливаются водородом.

После дегазации титана губчатого в реактор подавали аргон и водород до установления избыточного давления 19,6...63,7 кПа; при этом соотношение парциальных давлений аргона к водороду поддерживали

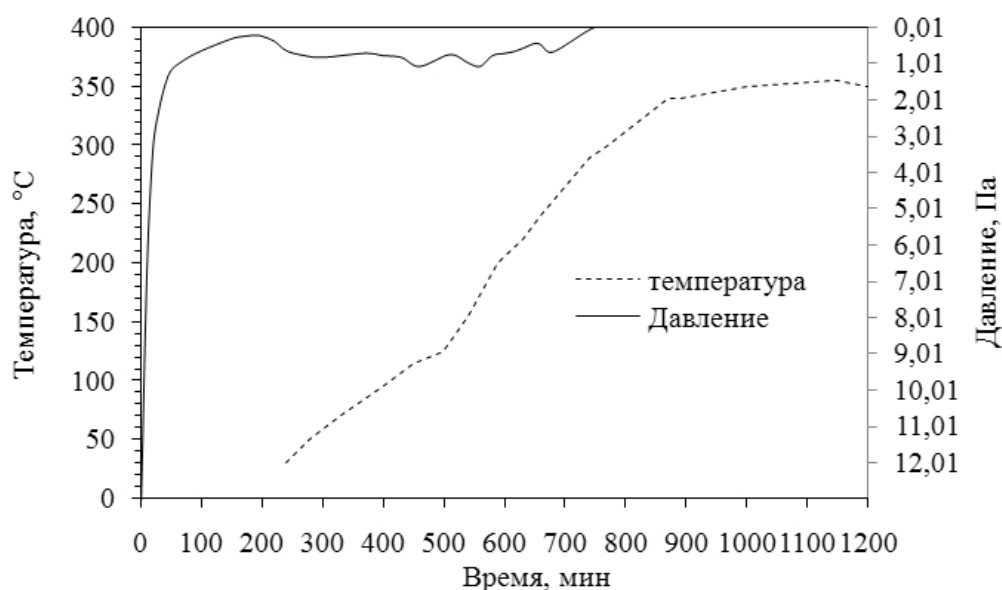


Рис. 2. Зависимость изменения температуры и давления в объеме реактора от времени при дегазации титана губчатого

в пределах 1,55:6,02. Данная особенность позволяет обеспечить безопасные условия проведения процесса наводороживания. На рис. 3 приведена зависимость изменения температуры в радиальном направлении трапецидальной кассеты в процессе гидрирования титана губчатого.

На начальной стадии процесса гидрирования наблюдается незначительный перепад по температуре по радиусу кассеты; при этом, более высокая температура отмечается в области 3 и связана с максимальным приближением ее к нагревателю. По истечению 20...30 мин после начала процесса гидрирования температура в областях 1, 2 повышается и становится существенно выше температуры в области 3. Изменение температуры во времени в радиальном направлении кассет обусловлено тем, что процесс гидрирования за счет конструктивных особенностей реактора,

связанных с подачей водорода в центральную его часть, начинается в периферийных областях 1 кассет. Поскольку реакция взаимодействия водорода с титаном губчатым имеет экзотермический характер, то в результате интенсивного выделения тепла температура в центральной части 2 кассеты и в периферийных 1 ее областях повышается и зачастую достигает 640...680 °С. При таких температурах начинает протекать процесс дегидрирования. Поэтому в процессе гидрирования расход водорода постепенно уменьшаются от 19,0 до 0,5 м³/ч.

Зависимость расхода водорода от времени процесса при температуре гидрирования 340...640 °С приведена на рис. 4. Экспериментальная зависимость аппроксимирована и получено следующее уравнение расхода водорода от времени:

$$y = 8E-10x^4 - 1E-06x^3 + 0,0006x^2 - 0,1555x + 18,181.$$

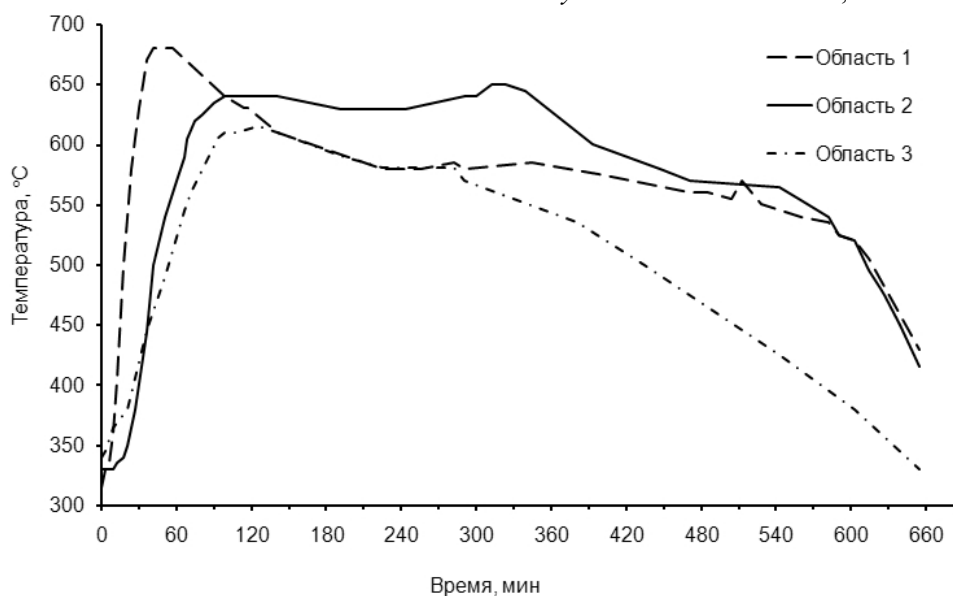


Рис. 3. Зависимость изменения температуры в радиальном направлении трапецидальной кассеты в процессе гидрирования

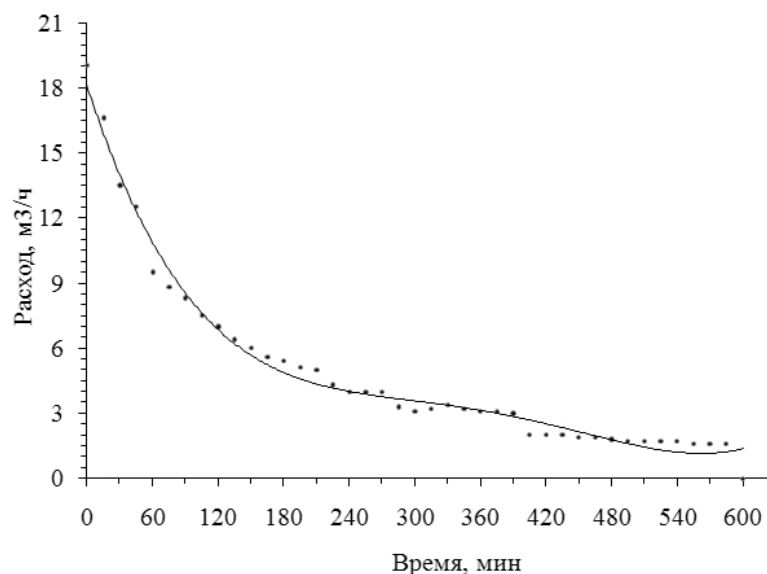


Рис. 4. Зависимость расхода водорода от времени процесса

Наиболее активно поглощение водорода происходит в начальный период процесса гидрирования. По мере насыщения титана губчатого водородом растворение его в материале существенно снижается.

В ходе проведения исследований также установлено, что при пульсационном нагреве кассет с титаном губчатым, когда подводимая электрическая мощность изменяется во времени, в радиальном направлении кассет формируется однородное температурное поле; при этом различие в температуре в периферийных 1, 3 областях, обращенных к нагревателю и к центральной оси реактора, не превышает 20...30 °С. Радиальный температурный градиент в системе центральная ось реактора-нагреватель составляет 0,8...1,7 град/см.

Сформированное однородное температурное поле в сочетании с установленным соотношением парциальных давлений аргона и водорода в газовой смеси позволяют управлять диффузионными процессами, протекающими под воздействием температуры на поверхности и в объеме титана губчатого. В результате действия отмеченных выше факторов полученный гидрид губчатого, по данным рентгеновского фазового анализа, является однофазным δ -гидридом титана и характеризуется кристаллической структурой. Установленные опытным путем условия наводороживания титана губчатого обеспечивают однородную и заданную концентрацию водорода в титане губчатом по высоте и радиусу кассет.

На рис. 5 приведено распределение содержания водорода, азота и кислорода в гидриде титана губчатом по радиусу и высоте кассеты. Как видно из результатов, приведенных на рис. 5, поглощение водорода титаном губчатым происходит равномерно и практически не зависит от его расположения в кассете. Отмечается лишь незначительное снижение концентрации водорода в гидриде титана губчатом, находящемся в центральной части кассеты.

Аналогичные результаты были получены и при наводороживании титана губчатого до концентраций 2,0...2,5 % масс. Содержание водорода в гидриде титана губчатом регулировали общим расходом водорода на процесс с учетом количества загруженного в реактор титана губчатого; при этом расход водорода составлял 0,7...0,9 м³/ч и поддерживался постоянным в процессе гидрирования, а температура изменялась в интервале значений 340...450 °С.

Достаточно равномерным выглядит и распределение азота и кислорода, причем как по высоте, так и по радиусу кассеты.

Проведены испытания в опытно-промышленных условиях технологии получения гидрида титана губчатого. При загрузке в кассеты титана губчатого на уровне 76,0 кг потребление электроэнергии на 1 кг гидрида титана губчатого, в сравнении с материалом, полученным в аппаратах с косвенным нагревом [4] в 1,5...2 раза меньше. Кроме того, реализация процесса в аргонно-водородной смеси при избыточном давлении в реакторе обеспечивает безопасные условия процесса наводороживания титана губчатого.

В «Институте Металлофизики им. Г. В. Курдюмова» НАН Украины (г. Киев) изучены механические свойства порошков гидрида титана губчатого и установлено, что прочность (σ_B) титановых образцов, спеченных из порошков, составляет 550...560 МПа при пластичности (ψ) 21,8...30,7 %. После измельчения гидрида титана губчатого, проводимого на воздухе, прочность спеченных образцов сохранилась на уровне 560...570 МПа при пластичности 21,9...23,1 %.

Выводы

1. Исследован процесс наводороживания титана губчатого в аппарате с прямым нагревом. Разработана конструкция теплового узла установки и выбран оптимальный вариант размещения кассет с титаном губчатым в объеме реактора.

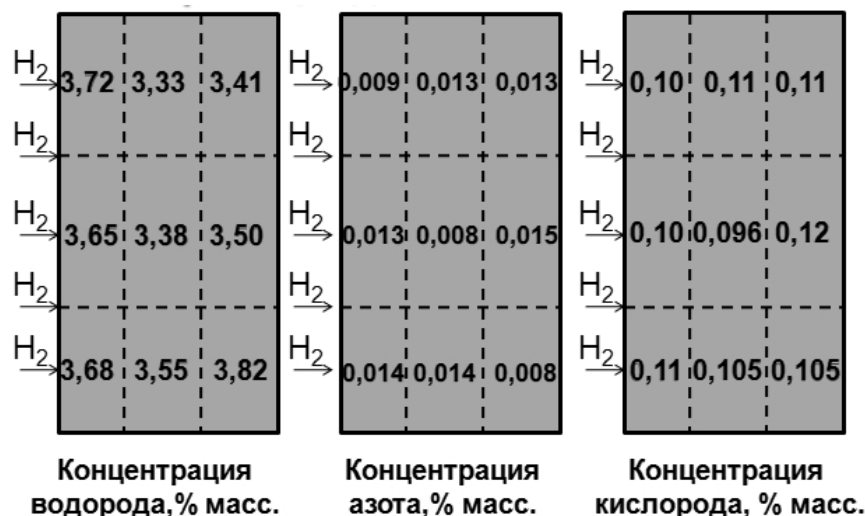


Рис. 5. Распределение содержания примесей в гидриде титана в радиальном сечении трапецидальной кассеты

2. Изучен процесс дегазации титана губчатого в вакууме при постепенном повышении температуры от комнатной до 330...340 °С. Установлено, что при температурах 120, 190 и 240 °С увеличивается давление в объеме реактора, которое связано с ростом парциального давления паров воды, образующихся при разложении кристаллогидратов хлористого магния.

3. Изучено распределение температуры в радиальном направлении трапецеидальных кассет при гидрировании титана губчатого. Определен оптимальный вариант нагрева кассет, при котором радиальные температурные градиенты в системе центральная ось реактора-нагреватель минимальные и не превышают 0,8...1,7 град/см.

4. Установлено, что процесс гидрирования титана губчатого целесообразно проводить в аргоно-водородной смеси при общем избыточном давлении 19,6...63,7 кПа и соотношении парциальных давлений Ar: H₂=1,55:6,02; при этом обеспечивается однородное и заданное насыщение водородом титана губчатого, а также безопасность проведения процесса.

5. Изучено распределение содержания водорода, азота и кислорода в гидриде титана губчатого по радиусу и высоте кассеты. Установлено, что поглощение водорода титаном губчатым происходит достаточно равномерно и практически не зависит от его расположения в кассете.

Проведены опытно-промышленные испытания технологии получения гидрида титана губчатого. Установлено, что потребление электроэнергии на 1 кг гидрида титана губчатого в сравнении с материалом, полу-

ченным в аппаратах с косвенным нагревом, в 1,5...2 раза меньше. Эффективность и безопасность процесса обеспечивает достаточную его перспективность в технологии получения гидрида титана губчатого в промышленных условиях.

Перечень ссылок

1. Разработка комбинированной технологии производства титановых порошков / [А. Н. Петрунко, А. Е. Андреев, В. А. Дрозденко и др.]. // Титан-2006 в СНГ : Международная конференция. Россия, г. Суздаль 21–24 мая 2006 г. : сб. трудов. – К. : Наук. думка, 2006. – С. 399–406.
2. Порошковая металлургия титановых сплавов с применением гидрированного титана / [О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, В. Моксон и др.]. // Титан-2006 в СНГ : Международная конференция. Россия, г. Суздаль 21–24 мая 2006 г. : сб. трудов. – К. : Наук. думка, 2006. – С. 32–38.
3. Ивасишин О. М. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения. / Ивасишин О. М. // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1. – № 2. – С. 44–57.
4. Тэлин В. В. Разработка новых экономных процессов и оборудования на КП ЗТМК/ [В. В. Тэлин, С. М. Теслевич, Л. Я. Шварцман и др.]. // Теория и практика металлургии. – 2007. – № 4–5 (56–90). – С. 3–8.
5. Воробьев Б. Я. Производство изделий из титановых порошков / Б. Я. Воробьев, Ю. Г. Олесов, В. А. Дрозденко. – К. : Техника, 1976. – 174 с.
6. Фурман А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман. – М. : Химия, 1980. – 416 с.

Одержано 14.10.2009

A. N. Ryabets, A. V. Bogomaz, L. E. Berezenko

RESEARCHING OF TITANIUM SPONGE HYDROGENATION PROCESS IN A PILOT FURNACE WITH DIRECT HEATING

Досліджено процес гідрування титану губчастого в апаратах з прямим нагріванням, розроблена конструкція теплового вузла устатковини та обрано оптимальний варіант розміщення касет з титаном губчастим в об'ємі реактора. Досліджено розподіл температури в радіальному напрямку касет під час гідрування, а також динаміка поглинання водню титаном губчастим у часі. Визначені оптимальні умови нагрівання касет та здійснення процесу, що забезпечують однорідне та задане насичення воднем титану губчастого по радіусу та висоті касет. Проведено дослідно-промислове випробування технології отримання гідриду титану губчастого.

Ключові слова: гідрид титану губчастого, пряме нагрівання, наводнення, реактор, касета, водень, азот, кисень, аргон.

Process of hydrogenation of the titanium sponge in apparatuses with direct heating is studied, the design of thermal area of furnace is developed and the optimum alternative of disposing of cartridges with the titanium sponge in reactor volume is chosen. Temperature distribution in the radial direction of cartridges at hydrogenation, and also dynamics of hydrogen sorption by the titanium sponge in a time are investigated. Optimum conditions of cartridges heating and the process holding, which provide homogeneous and set saturation by hydrogen of the titanium sponge on radius and height of cartridges, are defined. Trial technics test of reception of the titanium sponge hydride is conducted.

Key words: titanium sponge hydride, direct heating, hydrogen saturation, furnace, container, hydrogen, nitrogen, oxygen, argon.