Содержание.

1. Введение: способы получения титана
2. Механизм формирования реакционной массы
3. Загрязнение титановой губки железом и другими
4. примесями, в процессе восстановления
5. Основные неисправности при работе оборудования и меры по их устранению
6. Порядок слива дихлорида магния.
7. Монтаж и демонтаж сливного устройства
8. Основные правила при охране труда на участке восстановления
9. Заключение

Введение: способы получения титана.

Все существующие способы получения титана можно разделить на четыре группы:

1 Одностадийное восстановление двуокисидатитана до чистого металла.

2 Двухстадийное восстановление двуокисидатитана: восстановление до металла, загрязнённого примесями, а затем переработка его на чистый металл или сплав.

3 Электролиз соединений титана.

4 Получение чистого тетрахлорида титана, затем восстановление его металлом.

**А) Получение титана из его двуокиси:**

1 восстановление двуокиси титана углём. TiO2+2C=Ti+2СO

2 восстановление двуокиси титана водородом. 3TiO2+H2=Ti3O5+H2O

применяется для получения титана высокой чистоты.

3 восстановление двуокиси титана кремнием. TiO2+Si=Ti+SiO2

4 восстановление двуокиси титана натрием. TiO2+Na=Ti+NaO2

5 восстановление двуокиси титана магнием. TiO2+Mg=Ti+MgO2

6 восстановление двуокиси титана кальцием (кальцийтермическое восстановление).

TiO2+2Ca=Ti+2CaO

7 восстановление двуокиси титана гидридом кальция (гидриднокальцийтермическое восстановление). TiO2+CaH2=TiH2+2CaO+H2 .

8 восстановление двуокиси титана алюминием. TiO2+4/3Al=Ti+2/3Al2O3

9 Электролиз двуокиси титана.

При использовании этого метода исключается целый ряд сложных переделов, присущих другим способам, например получение хлоридов титана, производство восстановителя и др. Поэтому разработка этого метода весьма желательна.

**Б) Получение титана из его фтористых солей, карбидов и нитридов.**

Двуокись титана технически может быть переработана в хлориды, фториды, нитриды и карбиды. А чистый металл из этих соединений может быть получен восстановлением или электролизом. Основным недостатком этого способа является сложность создания высокопроизводительной аппаратуры.

**В) Получение титана из его хлоридов:** восстановление тетрахлорида титана магнием или натрием.

1 Магнийтермический способ производства титана. Разработан в 1940 году американским учёным Кролем. Двуокись титана с помощью хлора (в присутствии углерода) переводят в четырёххлористый титан:  TiO2+C+2Cl2=TiCl4+CO2

Затем TiCl4 очищают от примесей. После этого идет реакция восстановления в стальных реакторах при 900 С, в присутствии магния. Формула реакции восстановления:

TiCl4+2Mg = Ti+2MgCl2

В результате восстановления образуется титановая губка с примесями магния и дихлоридами магния. Титановую губку очищают при помощи процесса вакуумной сепарации.

2 Натриетермический метод получения металлического титана.

TiCl4+4Na = Ti+4NaCl

Мало отличается от магнийтермического. Эти два метода наиболее широко применяются в промышленности.

**В) Иодидный метод.**

Разработан учёными Ван Аркелем и де Буром. Применяется для получения более чистого титана. Металлотермический губчатый титан превращают в иодид TiI4, который затем возгоняют в вакууме. На своём пути пары иодида титана встречают раскалённую до 1400 градусов титановую проволоку. При этом иодид разлагается, и на проволоке нарастает слой чистого титана. Этот метод производства титана малопроизводителен и дорог, поэтому в промышленности он применяется крайне ограниченно.

**Г) Электролитический метод рафинирование некачественного титана.**

Применяется для переработкиотходов титана и его соединений.

Механизм формирования реакционной массы.

Процесс восстановления основан на реакции восстановления: TiCl4+2Mg = Ti+2MgCl2

Для ведения процесса восстановления предназначен аппарат АВ-48. Содержание титана в реакционной массе центральной зоны блока примерно такое же, как и среднее по всему сечению. Однако её плотность в центре блока больше в 1,5 – 2 раза. Следовательно, наибольшее количество титана образуется в центре блока. Это подтверждается сравнением плотности губки после сепарации, плотность которой в центральной зоне блока также в 1,5 – 2 раза выше, чем в среднем по сечению.

Другим интересным обстоятельством является то, что соотношение содержания в реакционной массе магния и хлорида магния изменяется по высоте блока в центральной части от 2 : 1 до 10 : 1.

Механизм формирования блока титановой губки в промышленном реакторе можно представить следующим образом. Тетрахлорид титана находясь на поверхности расплова в виде кипящих капель и очагов, испаряясь, вступает во взаимодействие с газообразным магнием. Образующийся двухлористый титан конденсируется на поверхности расплава и восстанавливается до металла.

В начальный период титановая губка образуется в основном на поверхности расплава и опускается на дно с дихлоридом магния. Эта часть губки наиболее загрязнена примесями. Некоторое заторможение в первый период можно объяснить, во-первых, недостатком паров магния над поверхностью жидкого металла, во-вторых, недостаточным количеством титановой губки на поверхности расплава. В дальнейшем наличие губчатого титана способствует ускорению процесса, поскольку по губке подаётся магний из расплава к поверхности и отводится часть тепла из зоны реакции, кроме того, на ней конденсируется двухлористы титан и кристаллизуется образовавшийся металл. В этот период образуется губка, имеющая небольшое количество мелких пор.

По мере накопления губки в реакторе затормаживается процесс расслаивания расплавленных магния и хлористого магния. Однако химический процесс при этом не замедляется, так как с самого его начала появляется и постепенно, по мере накопления губки, увеличивается возможность транспортировки магния к поверхности за счёт капиллярных сил смачивания титановой губки магнием. Магний поднимается в основном там, где блок монолитен, губка наиболее плотная и где он быстро расходуется, то есть в центральной части реактора. Здесь процесс протекает наиболее интенсивно потому, что в центре температура значительно выше, чем в периферийных зонах; кроме того, здесь наиболее высокая концентрация тетрахлорида титана, который обычно подаётся в центральные зоны реактора.

Следующая стадия процесса характеризуется образованием мелкопористой губки. По-видимому, этому способствует ступенчатое протекание процесса, так как в этой стадии на поверхности может не оказаться магния в количестве, достаточном для полного восстановления всего тетрахлорида титана.

Образуясь на поверхности, губка впитывает в себя конденсирующийся вследствие интенсивного отвода тепла губки в расплав хлористый магний. Тепло конденсации расходуется на испарение магния. В случае недостатка восстановителя, который может иметь место, начиная с определенного периода процесса, губка впитывает и двухлористый титан, растворяющийся в хлористом магнии.

Попадая под верхние слои реакционной массы, губка встречает поток магния, направленный в зону реакции. Магний восстанавливает двухлористый титан и вытесняет хлористый магний из мелких пор губки. Это подтверждается соотношением содержания магния и хлористого магния; в верней зоне оно составляет 2:1, в средней 4:1, в нижней 10:1. Несмотря на наличие мелких пор, реакционная масса средней зоны сепарируется быстрее, чем реакционная масса верхней зоны. Мелкие поры в средней зоне заполнены в основном магнием, а в верней зоне – хлористым магнием.

По мере уплотнения губки в результате вторичной реакции доступ магния в зону реакции затрудняется и процесс постепенно замедляется .Кроме того, на затухание процесса влияет ещё и то, что к концу процесса почти весь оставшийся магний находится в порах губки и удерживается в них силами смачивания.

Блок губки занимает всё сечение реактора. В центре - это монолитная масса, более рыхля, слоистая у стенок. Это означает, что процесс протекает не только в центре, но и по всему сечению. Формирование периферийных зон блока происходит, во-первых, по той же схеме, что и центральных, только магния сюда поступает обычно меньше; в этих зонах расположены основные русла, по которым стекает хлористый магний. Во-вторых, в период некоторых сливов происходит нарушение структуры блока - оседание губки. Вследствие этого на периферии образуются русла, по которым магний интенсивно поступает к поверхности губки. Такое положение подтверждается тем, что в период процесса наблюдается резкий подъем температуры в отдельных местах периферийной зоны.

После использования коэффициента использования магния 58%-60%., подачу тетрахлорида титана прекращают и аппарат выдерживают в печи при 850 С для завершения восстановления. Состав реакционной массы: титан 55%- 60%, магний 25%-30%, дихлорид магния 10%-15%, низшие хлориды титана 0,1%.

Загрязнение титановой губки железом и другими

примесями, в процессе восстановления.

Одной из основных задач в производстве титана является получение металла, по возможности свободного от примесей. Основными источниками примесей в титановой губке являются исходные продукты. Большинство примесей, содержащихся в тетрахлориде титана и в магнии, практический полностью переходят в титановую губку при восстановлении независимо от условий проведения процесса.

Основные примеси, содержащиеся в магнии, собираются первыми порциями образующегося титана и в основном попадают в нижнюю часть блока губки. Примеси из тетрахлорида титана распределяются по всему блоку равномерно.

В какой-то степени в процессе восстановления происходит загрязнение титана парами воды и газами сорбированными стенками реактор. Степень загрязнения за счёт этого источника учесть трудно, однако считается, что при хорошей подготовке реактора оно сводится к незначительной величине.

Загрязнение железом в процессе восстановления может существенно сказаться на качестве губки. В случае ненормального ведения процесса даже из очень чистых исходных продуктов может быть получен металл низкого качества вследствие повышенного содержания железа.

Можно рассматривать три пути перехода железа из материала реактора в титан в процессе восстановления:

1) диффузия железа в губку, формирующуюся на стенках реактора;

2) переход вследствие растворения в магнии железа из материала ректора;

3) переход через газовую фазу вследствие взаимодействия тетрахлорида титана с железом материала реактора.

Губка, которая находится вблизи стенок и на дне реактора, содержит железа значительно больше, чем губка, находящаяся в центральных зонах. Загрязнение у дна реактора и у стенок происходит в результате диффузии железа в титан, а также в результате осаждения на поверхности титана той массы железа, которая образуется при растворении железа в магнии. Поскольку железо непрерывно осаждается и поглощается титаном, диффузируя внутрь его кристаллов, то также непрерывно происходит растворение стенок реактора. Кроме того, в первый период восстановления на дне реактора и в верхних зонах у стенок собирается титановая губка, загрязнённая железом, содержащимся в магнии. Из материала реактора железо переходит в губку в основном при восстановлении. Это доказывается тем, что при увеличении продолжительности процесса восстановления содержание железа в губке, находящееся у стенок реактора, сильно увеличивается. Так, при увеличении продолжительности восстановления в три раза содержание железа в губке около стенок возрастает в три-четыре раза. При сепарации железо переходит в губку значительно медленнее, хотя температура процесса в этом случае выше и скорость диффузии высокая.

Степень загрязнения губки железом через магний зависит от температуры стенок реактора. При увеличении температуры от 750 до 850о С растворимость железа увеличивается с 0,005 до 0,16 %. Очевидно, что растворение железа в магнии играет существенную роль в переносе железа из стенок реактора в титановую губку. Часть железа в виде хлорида попадает в хлористый магний и сливается вместе с ним. Это происходит в нижней части реактора.

Переход железа в губку через газовую фазу происходит вследствие взаимодействия между парами тетрахлорида титана и железом реактора. Скорость взаимодействия стали с парами тетрахлорида титана резко возрастает при температуре свыше 900-920о С. Это обстоятельство может являться причиной загрязнения титана железом в случае нагрева выше 900о С деталей, контактирующих с тетрахлоридом титана. Процесс протекает в основном по реакции TiCl4+Fe = FeCl2+TiCl2

В результате высокого давления пара, хлористое железо улетает в зону реакции, где восстанавливается магнием или титаном по реакциям:

FeCl2+Mg = Fe+MgCl2

FeCl2+Ti = Fe+TiCl2

Всё образовавшееся таким образом металлическое железо попадает в титновую губку во всех зонах реактора. Хром и никель, содержащиеся в легированной стали, из которой выполнен ректор, также переходят в губку. Хром, улетающий в виде хлорида, восстанавливается магнием, а никель избирательно выщелачивается магнием, так как хорошо в нём растворяется. Обе эти примеси существенно не влияют на качество титана, так как их количество невелико. Кроме того, хром входит в состав почти всех основных сплавов на основе титана, поэтому его присутствие в губке не опасно. Никель частично переходит в хлористый магний, который дёт на электролиз для производства магния. Присутствие никеля при электролизе нежелательно в том случае, если полученный магний идёт не на восстановление титана, а для производства магниевых сплавов; в последствии примесь никеля резко снижает коррозийную стойкость.

Углерод и кремний попадают в губку вместе с тетрахлоридом титана и вакуумным маслом.

Основные неисправности при работе оборудования и меры по их устранению.

**1 Неисправности при сборке аппарата восстановления.**

А) Крышка аппарата не села при сборке из-за уменьшенья внутреннего диаметра реторты в ходе эксплуатации. Для устранения неисправности подбирают крышку с пробегом более половины планового.

Б) Прокладка между крышкой и ретортой не уплотнена в пазу из-за неправильного монтажа реторты, для устранения неисправности заменить аппарат.

**2 Давление в аппарате от 29,4 до 34,3 кПа.**

А) В аппарате много дихлорида магния, для устранения необходимо произвести дополнительный слив.

Б) Недостаток восстановителя в зоне реакции, для устранения необходимо уменьшить расход тетрахлорида титана.

В) Забит штуцер стравливания, для устранения необходимо прочистить его под потоком аргона.

**3 Температура по второй термопаре выше нормы.**

А) Не включен или неисправен вентилятор, для устранения починить и включить.

Б) Закрыт шибер обдув печи, для устранения открыть и зафиксировать.

В) Установки регулирования поставлены неправильно, для устранения отрегулировать их положение.

**4 Температура процесса выше нормы.**

А) Отключилась печь, для устранения включить.

Б) Не поджаты термощупы, для устранения поджать.

В) Запорное устройство забито титаном, для устранения закончить процесс и охладить аппарат.

**5 Температура охлаждающей воды выше нормы.**

Забиты водяные шланги, для устранения продуть.

**6 Сильно прогрелась крышка.**

Зона реакции поднята из-за накопления дихлорида магния, для устранения сделать слив дихлорида магния.

**7 Не поступает тетрахлорида титана.**

Засорился вентиль, для устранения прочистить.

**8 Не регулируется давление в аппарате.**

Забит штуцер материального патрубка, для устранения прочистить.

**9 В завершающей стадии процесса происходит стравливание парами тетрахлорида титана.**

Недостаток восстановителя в зоне реакции, для устранения необходимо уменьшить расход тетрахлорида титана.

**10 Давление в аппарате ниже нормы.**

Разгерметизация аппарата восстановления, для устранения прекратить подачу тетрахлорида титана, починить аппарат.

Порядок слива дихлорида магния.

Монтаж и демонтаж сливного устройства.

Сливы дихлорида магния производят согласно расписанию для смены. Отклонение от графика допускается не более, чем на 5 минут.

1 Печевой на сливах, после указания о необходимости слива конденсатного хлорида магния должен:

- убедиться, что расплава в ковше меньше половины

- открыть шибер отсоса газов; открыть вентиль подачи сжатого воздуха и установить ручку 3-х ходового крана в положение “открыто”

- при появлении течи расплава, выдержать не более одной минуты и поставить ручку крана в положение “закрыто” для проверки нормальной работы сливного устройства. Затем установить ручку “открыто” и слить дихлорид магния до “следов магния”

- закрыть сливное устройство, установив ручку крана в положение “закрыто”

- закрыть вентиль сжатого воздуха, закрыть шибер отсоса и дать указание водителю электрокара на установку ковша под другую печь.

2 Сообщить печевому на группе о времени и ориентировочно о массе слитого дихлорида магния.

Печевой на группе после слива дихлорида магния должен:

- заполнить режимную карту, указав время и массу слива

- сообщить печевому на миксере о необходимости заливки аппарта магнием

-присутствовать при заливке магния.

По указанию о монтаже сливного устройства, печевой на сливах должен:

-подкатить под сливное устройство монтажную площадку

-в застёгнутой суконной спецодежде подняться на монтажную площадку

-ослабить струбцину крепления и снять колпак со струбциной так, чтобы в первоначальный момент щель между фланцем хвостовика и колпаком бала с противоположной от глаз стороны (возможно выделение горячего аргона)

-положить колпак и струбцину на монтажную площадку

-ослабить крепление траверсы и повернуть сливную трубу проушинами к рычагу

-соединить рычаг с проушинами сливной трубы и закрепить новым болтом М20х110 с гайкой и контр гайкой, которые должны быть соединены вплотную друг к другу

-после монтажа сливного устройства спуститься с монтажной площадки, положить колпак и струбцину на фундамент

-убрать монтажную площадку

-сообщить печевому на группе о времени монтажа

По указанию о демонтаже сливного устройства, печевой на сливах должен:

-подкатить под сливное устройство монтажную площадку

-закрыть шибер на обдув хвостовика и открыть шибер на обдув зоны реакции

-в застёгнутой суконной спецодежде подняться на монтажную площадку

-с помощью двух траверс сливную трубу надёжно поджать к хвостовику ключом

-спуститься с монтажной площадки и убрать её

-сообщить печевому на группе о времени демонтажа

-контролировать с нулевой отметки извлечение аппарата из печи, для исключения повреждения сливного устройства.

Основные правила при охране труда

на участке восстановления.  
 1. Контакты токоподводов к печам сопротивления должны быть укрыты защитными кожухами.  
 2. Пульты управления электропечами должны быть оснащены регистрирующими и регулирующими приборами и сигнальными устройствами. При размещении пультов управления в изолированном помещении должна быть предусмотрена двусторонняя связь с печным отделением.  
 3. При осмотре и очистке печи (удаление окалины и др.) напряжение с нее должно быть снято.

4. Печи для разогрева ковшей с расплавом должны быть оборудованы газоотсасывающими устройствами.

5. В цехах восстановления и вакуумной сепарации должны предусматриваться отдельные помещения для проведения ремонта печей, ковшей и другого оборудования.

6. Ремонт и чистка печей сопротивления должны производиться не менее чем двумя рабочими, один из которых - наблюдающий.

7. Для проведения монтажа, демонтажа и очистки аппаратов восстановления должны быть предусмотрены специальные стенды.

8. Стенды для очистки и демонтажа аппаратов восстановления, а также стенды для очистки крышек реакционных аппаратов должны быть оборудованы местными отсосами.

9. Аппараты восстановления и вакуумной сепарации после монтажа подлежат испытанию на плотность (герметичность) согласно инструкции.

10. Извлечение из печи аппаратов восстановления и вакуумной сепарации и установка их в печь должны производиться при снятом напряжении с электронагревателей печи. Аппараты после установки в печь должны быть заземлены.  
 11. Перемещение аппаратов восстановления и вакуумной сепарации должно производиться при помощи специальных такелажных приспособлений.  
 12. Печи для предварительного разогрева аппаратов, имеющие газовый обогрев, должны быть оборудованы газоотводящими устройствами. Эксплуатация печей разрешается только при работающей вентиляции.  
 13. Корпуса конденсаторов аппаратов сепарации должны оборудоваться лестницами или скобами.

14. Чистка корпусов конденсаторов должна быть механизирована, и производиться на стенде, оборудованном местным отсосом.  
 15. По выполнении огневых работ на ретортах аппаратов, заполненных реакционной массой или губчатым титаном, должны предусматриваться меры, исключающие возгорание содержимого реторт.

16. Демонтаж аппаратов вакуумной сепарации должен производиться после слива воды из кессонов охлаждения конденсаторов и фланцев реторт.  
 17. При полусовмещенном процессе демонтаж аппаратов восстановления и монтаж аппаратов вакуумной сепарации должны производиться на теплоизолированных стендах.

Срезка и приварка хвостовиков и колпаков реторт должны производиться на специальных стендах, оборудованных местным отсосом.

19. Для аварийного слива расплавов из ковшей и аппаратов, установленных в печи восстановления, должны предусматриваться стационарные или установленные на специальных тележках емкости. Емкости должны быть сухими и чистыми.

20. Заливка магния в аппараты восстановления должна производиться при отсутствии влаги на рабочей площадке непосредственно у печи и избыточного давления газов в аппаратах.

21. В случае прогорания реторты в процессе восстановления необходимо снять напряжение с печи, отключить трубопроводы, транспортирующие четыреххлористый титан, и принять меры для предотвращения пролива расплава из печи.  
 22. При прогорании реторты в период сепарации необходимо снять напряжение с печи, отключить вакуумную систему, а в печь и аппарат подать аргон.  
 23. Давление аргона в цеховой сети должно регулироваться автоматически и не превышать пределов, определенных проектом.

24. Заборное устройство вакуум-ковша перед опусканием в расплавленный магний должно быть прогрето до температуры не менее 100 град. С. Опускать его необходимо медленно с постепенным прогревом трубы.  
 25. При прекращении подачи воды в кессоны для охлаждения фланцев аппарата с печей должно быть снято напряжение, а в аппараты восстановления и вакуумной сепарации должен быть подан аргон. При возобновлении подачи воды она должна подаваться в кессоны малыми порциями.  
 26. Слив хлористого магния в ковши и короба из аппаратов восстановления разрешается только при работающей вытяжной вентиляции. Ковши и короба должны быть сухими и прогретыми.  
 27. Не допускается нахождение людей под хвостовиками работающих аппаратов восстановления.

Заключение.

Производство титановой губки является материалоёмким, то есть требует большие затраты на сырьё, и в тоже время энергоёмким. Процесс восстановления один из самых энергоёмких, поэтому на этом переделе необходимо увеличивать извлечение титана, уменьшать его потери с браком, наиболее полно использовать магний.

В настоящее время на предприятии используются аппараты восстановления производительностью 4,8 тонны. К их преимуществам можно отнести: высокую производительность, получение губки однородной по составу, высокий коэффициент использования магния. Процесс восстановления осложняется необходимостью очищать магний на солевом миксере и отделять от титана хлористый магний.

Так как требования к изделиям из титана очень высокие, то одной из основных задач в производстве титана является получение металла высокого качества.

Список литературы.

Титан; В.А.Гармата, А.Н..Петрунько, Н.В.Галицкий, Ю.Г.Олесов, Р.А. Сандлер 1983г.

Общая металлургия; Н.Н. Севрюков, Б.А. кузьмин, Е.В. Челищев 1976г. Рабочии инструкции.