

СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Суворов А. К., Королев Д. В., Панов И. А., Суворов К. А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург

В последние годы проблема утилизации титановых отходов стала чрезвычайно актуальной. Связано это с несколькими обстоятельствами. С одной стороны, на рынке появились дешевые отходы титана в виде титановой стружки. С другой стороны, стали известны соединения титана с бором, углеродом и азотом, по своим эксплуатационным характеристикам конкурирующие с дорогостоящими и дефицитными вольфрамсодержащими сплавами.

Осуществление целенаправленного синтеза соединений титана из отходов производства — достаточно сложная научно-техническая задача. Дополнительные проблемы обусловлены непостоянством химического состава отходов, необходимостью промежуточного гидрирования, измельчения и дегидрирования титановой стружки. Все это приводит к тому, что в процессе технологической подготовки в титановом порошке накапливается большое количество побочных примесных элементов. Кроме того, в исходной титановой стружке может содержаться достаточно большое количество легирующих элементов, в частности, алюминия.

Цель работы: анализ возможностей и разработка способов переработки титановых отходов в тугоплавкие соединения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Для уменьшения энергозатрат при переработке титановой стружки в целевые продукты рассмотрена возможность реализации следующей технологической цепочки: титановые отходы (стружка) → гидрид титана → измельчение → СВС → целевые продукты.

Работа проведена в следующих направлениях:

- отработка технологии измельчения гидрированной титановой стружки;
- термодинамическая оценка возможностей реализации реакций гидрида титана с образованием боридов, карбидов, нитридов и их смесей в режиме СВС;
- определение концентрационных пределов соотношения компонентов, при которых реализуется СВС;
- осуществление СВС тугоплавких титаносодержащих соединений и анализ их химического состава.

Титаносодержащие отходы судостроительных предприятий в виде стружки подвергались гидрированию до массового содержания водорода в пределах 1,2...1,6%.

Гидрированные титановые стружки подвергались измельчению в вибромельнице в среде этилового спирта. В процессе измельчения, наряду с увеличением удельной поверхности, происходит дополнительное насыщение водородом продукта измельчения:

Время измельчения, час.....	0	10	20	30	50
Содержание водорода, мас.%	1.2	1.4	1.6	1.8	2.5
Удельная поверхность, м ² /г.....	0,07	0,5	1,0	1,8	3,6

Экспериментально установлено, что для реализации СВС пригодны лишь порошки гидрида титана с удельной поверхностью более 3 м²/г.

Более высокую удельную поверхность можно получить при измельчении в течение 50 часов более узких фракций исходного гидрида титана:

Фракция гидрида титана, мкм	-400+160	-160
Удельная поверхность, м ² /г.....	7,0	10,0

Для сравнения следует отметить, что в результате помола в тех же условиях удельная поверхность титановой губки составляет 6 м²/г.

Проведен термодинамический анализ систем:

— TiH₂+C, TiH₂+B, TiH₂+B₄C, TiH₂+Na₃N, TiH₂+BN, TiH₂+C₆H₁₂N₄ (уротропин), TiH₂+C₂H₆N₄ (дициандиамид);

— TiH₂+C+B, TiH₂+Na₃N+B, TiH₂+Na₃N+C, TiH₂+Na₃N+B₄C,

в результате которого установлена возможность реализации синтеза боридов, карбидов и нитридов титана в системах: TiH₂+B, TiH₂+Na₃N, TiH₂+C₆H₁₂N₄, TiH₂+C₂H₆N₄, TiH₂+Na₃N+B, TiH₂+Na₃N+B₄C. Указанные системы были выбраны для дальнейших экспериментальных исследований.

Для реализации СВС из исходных смесей изготавливались шашки диаметром 23 мм, массой 20 г, запрессованные под давлением 100 МПа. Сжигание осуществляли на воздухе. Температуру горения измеряли с помощью

вольфрам-рениевой термопары BP5/20 диаметром 100—200 мкм. Продукты сгорания идентифицировали по данным качественного рентгеноструктурного анализа.

Экспериментально подтверждена возможность реализации СВС при горении смесей $\text{TiH}_2 + \text{Na}_3\text{N}$, $\text{TiH}_2 + \text{Na}_3\text{N} + \text{B}$, $\text{TiH}_2 + \text{Na}_3\text{N} + \text{B}_4\text{C}$.

Следует отметить, что все смеси с гидридом титана горят с более низкой температурой и менее устойчиво, чем аналогичные смеси с чистым титаном.

Двойные смеси гидрида титана с азидом натрия горят при содержании гидрида титана от 20 до 85%. Температура горения не превышает 1200°C. Шлаки образуются более пористые, чем при сжигании аналогичной смеси с чистым титаном. В продуктах сгорания обнаружены TiN , Ti_2N .

Характер горения смесей $\text{TiH}_2 + \text{Na}_3\text{N} + \text{B}_4\text{C}$ и $\text{TiH}_2 + \text{Na}_3\text{N} + \text{B}$ позволяет предположить, что основным процессом, обеспечивающим образование и перемещение фронта пламени является горение азиды натрия за счет кислорода воздуха. В продуктах сгорания обнаружены значительные количества чистого титана и небольшие количества TiN , Ti_2N , TiB , TiB_2 и TiC .

Поверхностные слои продуктов сгорания всех исследованных систем дополнительно содержат TiO , Ti_2O , Ti_9O_{17} , что свидетельствует о необходимости реализации СВС в вакууме или в среде инертного газа.

Таким образом, показана принципиальная возможность утилизации отходов титановой стружки путем ее гидрирования, измельчения и сжигания в режиме СВС с получением тугоплавких титансодержащих продуктов.