



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85763 (13) C2

(51) МПК

C22B 34/12 (2006.01)

C22B 5/04 (2006.01)

C22B 5/14 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТИТАНУ

1

(21) а200705477
(22) 14.10.2005
(24) 25.02.2009
(86) PCT/AU2005/001554, 14.10.2005
(31) 2004906084
(32) 20.10.2004
(33) AU
(46) 25.02.2009, Бюл.№ 4, 2009 р.
(72) УЕЛЛВУД ГРАНТ ЕШЛІ, ДОБЛІН КРІСТІАН
(73) КОММОНВЕЛТ САЙЄНТІФІК ЕНД ІНДАСТРІ-
АЛ РІСЕРЧ ОРГАНІЗЕЙШН
(56) UA 65654, 17.03.2003, C2
US 20020005090, 17.01.2002, A1
WO 2005028145, 31.03.2005, A2
GB 2231883, 28.11.1990, A
(57) 1. Спосіб одержання титану, який відрізня-
ється тим, що його одержують шляхом взаємодії
тетрахлориду титану з магнієм в реакторі з псев-
дозрідженим шаром, причому температуру в цьо-
му реакторі підтримують вище температури плавл-
лення магнію і нижче температури плавлення
хлориду магнію, при цьому одержують частинки,
що містять титан, і ці частинки видаляють з реак-
тора і обробляють, витягуючи титан.
2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що тем-
пературу в реакторі підтримують в діапазоні від
650°C до 710°C.
3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що псе-
вдозріджений шар містить затравочні частинки,
утворені з титану або з хлориду магнію, або суміш
затравочних частинок титану і затравочних части-
нок хлориду магнію.

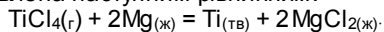
2

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що тет-
рахлорид титану подають в реактор у вигляді пари
шляхом попереднього нагрівання тетрахлориду.
5. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в
реактор подають магній у вигляді твердої речови-
ни.
6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що в
реактор подають порошкоподібний магній.
7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що в
реактор подають магній у вигляді рідкого розпла-
ву.
8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що роз-
плавлений магній, що не прореагував, стікає з ре-
актора, і його повертають в реактор для реакції з
тетрахлоридом титану.
9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що що-
найменше спочатку псевдозріджений шар утво-
рюють із затравочних частинок хлориду магнію.
10. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, процес
є самозатравочним і його можуть здійснювати
безперервно без необхідності в подачі свіжих за-
травочних частинок в псевдозріджений шар.
11. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що
частинки, що містять титан, видаляють із вказано-
го шару, коли вони досягли відповідного розміру
шляхом саморегульованого процесу при ефекти-
вному аеродинамічному діаметрі цих частинок і
при умовах псевдозрідження всередині згадано-
го шару.
12. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що
частинки, що містять титан, і які мають діаметр
щонайменше 500мкм видаляють з реактора і об-
робляють для витягування титану.

Даний винахід належить до виробництва ме-
талевого титану з тетрахлориду титану відновлен-
ням з використанням магнію (тобто магнієтерміч-
ним відновленням).

По всьому світу для виробництва титану шля-
хом відновлення магнієм хлориду титану викорис-
товують процес Кролла (US 2205854). Реакцію
здійснюють в сталевому реакторі, в якому приво-
дять в контакт розплавлений магній і газоподібні
хлориди титану, при цьому титан одержують у фо-

рмі «губки». І хоч цей процес використовується
вже протягом приблизно 50 років, чіткого розумін-
ня механізму задіяної реакції і утворення губки
досі немає. Як вважають, реакція може бути пред-
ставлена наступним рівнянням:



Таким чином, при переважаючих в реакторі
умовах побічний продукт хлорид магнію одержу-
ють у вигляді рідини, і це дозволяє періодично
видаляти його з реактора.

(13) C2

(11) 85763

(19) UA

На жаль, процес Кролла є періодичним процесом з низькою інтенсивністю і низьким виходом титану внаслідок забруднення губки залізом від реактора, до якого ця губка прилипає у міру свого утворення. Більше того, побічний продукт хлорид магнію і будь-який магній, що не прореагував, мають тенденцію залишатися в пустотах, які утворилися в титановій губці, і їх необхідно згодом видаляти за допомогою стадії вакуумної перегонки. Вона також є періодичною операцією. У зв'язку із забрудненням губка повинна рафінуватися за допомогою однієї або більше стадій вакуумно-дугового переплавлення до одержання титану прийнятної якості. Потрібні навіть додаткові стадії переробки в тому випадку, якщо титан необхідний у вигляді порошку.

Крім того, даний процес не є особливо сприятливим для навколишнього середовища (через потоки відходів і порушення герметичності оточуючої завалку оболонки), і з ним можуть бути пов'язані професійні захворювання і проблеми з безпекою, оскільки цей процес звичайно вимагає значних втручань, які проводяться вручну під час експлуатації.

З урахуванням цих недоліків, робилися спроби розробити альтернативні процеси безперервного виробництва титану. Була запропонована множина різних хіміко-технологічних маршрутів, і їх можна в широкому значенні класифікувати або на «мокрі», або на «сухі» відповідно до фізичного стану одержуваного в ході них побічного продукту хлориду магнію.

Що стосується «мокрого» процесу, то деякі дослідження концентрувалися на безперервних варіантах процесу Кролла, при яких тетрахлорид титану вдувають в розплавлений магній з одержанням тонкодисперсних частинок титану. Один такий підхід описаний Деурой зі співавторами [Deura et al, 1998 Met. i Matrls. Trans. 29B p.167-1173]. Він має на увазі одержання частинок титану шляхом вдування газоподібного тетрахлориду титану у ванну розплаву хлориду магнію, яка покрита шаром розплавленого металевого магнію. У міру того, як тетрахлорид титану барботується через шар хлориду магнію, він реагує з магнієм на границі розділу між двома цими рідкими шарами. Повідомлялися результати досліджень, одержаних на установці лабораторного масштабу. Однак цей процес виявився непридатним для практичного промислового здійснення. Це, ймовірно, зумовлено пов'язаними з цим процесом експлуатаційними проблемами.

Ще один «мокрый» підхід має на увазі розпилення капельок розплавленого магнію в камеру, яка містить пари тетрахлориду титану [дивись, наприклад, патент США №5032176 на ім'я Каметані зі співавторами (Kametani et al.)]. У цьому процесі камеру підтримують при температурі приблизно 800°C з резервуаром розплавленого хлориду магнію, передбаченим біля її основи у вигляді піддону. Продукти реакції (частинки титану і розплавлений хлорид магнію) падають в цей піддон з розплавленим хлоридом магнію. З піддону постійно відводять два потоки: один - потік, багатий хлоридом магнію (верхній), а інший - багатий

хлоридом магнію (верхній), а інший - багатий титаном (який містить хлорид магнію). Останній утворюється внаслідок осідання частинок титану, які мають більш високу щільність. Як і в інших вищезазначених підходах, фазу хлориду магнію видаляють зі стадії реакції у вигляді рідини.

У «сухих» процесах застосовують спеціальні заходи для підтримки побічного продукту хлориду магнію в газоподібній формі. Так, в своєму патенті США №4877445 Окудайра зі співавторами (Okudaira et al.) запропонували одержувати порошок титану в одну єдину стадію шляхом контактування парів магнію і парів тетрахлориду титану в межах псевдозрідженого шару. Цей шар (псевдозріджений аргон) експлуатують при високій температурі (>1100°C) і при низькому абсолютному тиску (50торр), так що єдиною конденсованою речовиною, яка може бути присутньою внаслідок такої реакції, є металевий титан. Фаза побічного продукту хлориду магнію при переважаючих умовах існує у вигляді пари і уноситься з шару інертним газом, що використовується для псевдозріджування цього шару. І хоч псевдозріджений шар сприяє проведенню даного процесу на безперервній основі, підвищені температури мають тенденцію спричиняти спікання тонкодисперсного титанового порошку, що утворюється в реакторі, тим самим зупиняючи псевдозріджений шар. Існують також практичні проблеми, пов'язані з безперервною роботою реактора при настільки низькому тиску. Внаслідок цих проблем проміслово реалізація цього процесу є необґрунтованою.

Загальним моментом описаних вище пропозицій є те, що утворення титану і відділення побічного продукту хлориду магнію від титану відбувається на одній єдиній стадії. З цієї метою є критично важливим, щоб титан і хлорид магнію утворювалися у вигляді різних фаз. Однак незалежно від того, чи відділяється хлорид магнію у вигляді рідини або у вигляді газу, умови при роботі в одну єдину стадію в значній мірі обумовлюються наміченим технологічним маршрутом відділення. Це може приводити в результаті до компромісу з точки зору продуктивності по титану.

На протилежність цим передумовам, даний винахід має на меті створення альтернативного процесу виробництва титану, який не має недоліків, пов'язаних з описаними попередніми способами.

Відповідно, в даному винаході пропонується спосіб виробництва титану по реакції тетрахлориду титану з магнієм в реакторі з псевдозрідженим шаром, причому температура в цьому реакторі вище температури плавлення магнію і нижче температури плавлення хлориду магнію, при цьому реакція приводить до утворення частинок, що містять титан, і ці частинки видаляють з реактора і обробляють для витягання титану.

З вищеведеного буде зрозуміло, що процес за даним винаходом включає в себе дві різні стадії. На першій стадії утворюються частинки, що містять титан, внаслідок реакції магнію і тетрахлориду титану. Частки, що утворилися, незмінно являють собою фактично частинки композита, який містить титан і хлорид магнію, і тому винахід буде

описаний більш детально з посиланням на ці частинки композита. Згодом і на окремі стадії ці частинки обробляють з метою витягання титанового компонента. Ця обробка відбувається після того, як частинки були видалені з реактора. По виробництву титану двостадійним способом даний винахід являє собою фундаментальний відступ від загальноновизнаних технологій, які націлені на утворення титану і відділення його від побічного продукту хлориду магнію на одній єдиній стадії.

Головним в даному винаході є температура в реакторі під час проведення даного процесу. Таким чином, необхідна умова винаходу полягає в тому, щоб температура в реакторі була вищою за температуру плавлення магнію, але нижчою за температуру плавлення хлориду магнію. Відповідно до даного винаходу було виявлено, що перетворення тетрахлориду титану на титан при таких низьких робочих температурах здатне давати титан з несподівано високим виходом і при відповідній високій продуктивності. Згідно з традиційними уявленнями можна було передбачити, що це було б неможливим.

У контексті даного винаходу указання на температуру псевдозрідженого (киплячого) шару означає середню або об'ємну температуру цього шару. У межах цього шару можуть існувати місця локального перегріву внаслідок локалізації екзотермічної реакції між магнієм і тетрахлоридом титану. Однак для цілей даного винаходу температура, що спостерігається в таких місцях локального перегріву, не повинна розглядатися як така, що характеризує температуру шару.

Без урахування місць локального перегріву в межах псевдозрідженого шару, вказана необхідна умова проведення процесу за винаходом відносно температури означає, що в псевдозрідженому шарі реагент магній буде присутній у вигляді рідкого розплаву, і що одержаний як побічний продукт хлорид магнію буде присутній у вигляді твердої речовини. З урахуванням цієї необхідної умови, температура псевдозрідженого шару буде складати від 650°C до менше ніж 712°C. Звичайно температура шару складає від 650°C до 710°C. Вибір робочої температури буде засновуватися на множині інших факторів, як буде пояснено більш детально нижче.

У одному варіанті втілення винаходу можливо введення в реактор елементів, якими бажано легувати одержуваний титан. У цьому випадку температура в реакторі повинна також бути досить високою для того, щоб зробити легуючий(і) елемент(и) рідким(и). Очевидно, що легуючий елемент вибирають таким чином, що з тетрахлоридом титану буде переважно реагувати магній, тим самим уникаючи якої-небудь хімічної реакції за участі легуючого елемента. Легуючі елементи звичайно являють собою метали, такі як алюміній. Однак необхідною умовою є те, щоб температура в псевдозрідженому шарі залишалася нижчою за температуру плавлення хлориду магнію.

Також можна вводити легуючі елементи у вигляді галогенідів для відновлення в результаті реакції з магнієм. У цьому випадку галогеніди сплаву випаровують і вводять в реактор в поєднанні з

тетрахлоридом титану. Ця технологія може бути використана для введення, наприклад, алюмінію і ванадію.

Для зручності винахід буде описуватися далі з посиланням на виробництво титану, тобто без легуючих елементів.

Мабуть, само собою зрозуміло, що при такій необхідній робочій температурі титан буде одержаний в твердому вигляді. При температурах трохи нижче за температуру плавлення титану (1670°C) можливо, що частинки титану будуть спікатися, особливо в тому випадку, коли ці частинки є дуже тонкодисперсними. Однак, при робочих температурах, які використовуються в процесі за даним винаходом, виникнення спікання є мало ймовірним навіть в тому випадку, якщо в псевдозрідженому шарі присутній тонкодисперсний порошок подібний титан.

Температура псевдозрідженого шару може бути визначена шляхом усереднення температури, яка спостерігається в ряді місцеположень в межах цього шару. У цьому випадку бажано вимірювати температуру шару у множині місць для того, щоб мінімізувати вплив місць локального перегріву на результати вимірювання температури. Як переважний альтернативний варіант, як характеризуюча температуру шару може бути прийнята температура на виході інертного газу, що використовується для псевдозріджування цього шару. Незалежно від методу, що використовується, вимірювання температури будуть в типовому випадку проводитися за допомогою традиційного обладнання, такого як термомпари.

Є важливим, щоб при наміченій робочій температурі процесу за винаходом і при переважаючих умовах в псевдозрідженому шарі (включаючи ступінь перемішування частинок, які складають шар) затравочні частинки, які складають цей шар, не спікалися. Це буде мати значення при виборі затравочних частинок, призначених для використання в процесі за даним винаходом, особливо при його запуску. У принципі затравочні частинки можуть бути виконані з будь-якого матеріалу, який здатний діяти як реакційний центр для протікання реакції між розплавленим магнієм і парами тетрахлориду титану. Однак в типовому випадку затравочні частинки будуть утворені з титану або з хлориду магнію. Може бути використана суміш цих двох речовин. Вихідний розмір затравочних частинок буде варіюватися в залежності від масштабу виробництва і бажаного розміру частинок продукту. У широкому значенні вихідний розмір частинок складає від 10мкм до 2мм, більш ймовірно - від 250 до 500мкм.

При запуску процесу за винаходом затравочні частинки завантажують у відповідний реактор і псевдозріджують шляхом вдування (звичайно низу) інертного газу, такого як аргон. Інертний газ буде нагріватися перед введенням в шар затравочних частинок для того, щоб довести температуру цього шару до бажаної робочої температури. Як відмічено вище, температура інертного газу, який виходить з реактора, може бути прийнята як характеризуюча температуру шару. Для керування температурою шару може бути використаний ці-

лий ряд параметрів, регульованих або окремо, або в поєднанні, включаючи температуру потоків інертного газу, що вдуваються в шар, тепловий потік через стінку реактора, швидкість подачі (витрата) реагенту, температуру реагенту, що подається (і, отже, його фазовий стан), причому переважна стратегія регулювання буде залежати від характеристик для конкретного застосування факторів типу конфігурації і масштабу реактора. Швидкість, з якою інертний газ вдувають в згаданий шар, може варіюватися для регулювання тієї манери, з якою перемішуються затравочні частинки, і ступеня перемішування. При відповідному виборі затравочних частинок і, можливо, розміру частинок, спікання частинок в межах шару не викликає проблем. У цьому випадку та швидкість, з якою інертний газ подають в шар затравочних частинок, може бути відносно низькою, оскільки немає необхідності в застосуванні енергійного перемішування для того, щоб мінімізувати спікання, або в керуванні випаровуванням фази $MgCl_2$ шляхом регулювання парціальних тисків в реакторі, як це практикувалося у високотемпературних сухих процесах.

Коли затравочні частинки доведені до температури, в шар можуть бути введені реагенти. Тетрахлорид титану звичайно подають в реактор в пароподібній формі з резервуара для зберігання шляхом попереднього нагріву тетрахлориду титану. Магній може подаватися в реактор у вигляді твердої речовини, рідкого розплаву або газу в залежності від технології його подачі. В умовах звичайної експлуатації магній подають в реактор у вигляді твердої речовини або рідкого розплаву. Може виявитися складним або непрактичним прокачувати розплавлений магній по трубопроводу в реактор, і тому магній у вигляді твердих частинок може виявитися на практиці більш зручним, оскільки в цій формі він може бути вільноплинним. Тому як магній, що подається в реактор, може виявитися переважним використовувати магній у вигляді твердих частинок. Як правило, розмір цих частинок магнію буде звичайно складати від 40 до 500 мкм.

Сказавши про це, потрібно зазначити, що будь-який розплавлений магній, що не прореагував, може бути зібраний на виході з реактора і повернутий (рециркульований) в цей реактор для реакції з тетрахлоридом титану. Це може мати економічне і технологічне значення. На практиці магній, що не прореагував, може уноситися з реактора у вигляді тонких випарів. У цьому випадку він може бути уловлений в сполученій з реактором зовнішній системі. Альтернативно або додатково, магній, що не прореагував, може витягуватися з дна реактора у вигляді кульок магнію, що злилися. Ці кульки, що злилися, можуть бути відділені від інших речовин, що знаходяться у вигляді частинок, які можуть бути присутніми там, і рециркульовані в реактор. Передбачається, що останній підхід буде переважним, оскільки витягання випарів магнію може бути проблематичним. На практиці процес за винаходом буде, ймовірно, проводитися з невеликим надлишком магнію. Тому рециркуляція магнію, що не прореагував, може бути важливою особливістю цього процесу.

Будучи доставленим в реактор, чи це є свіжий або рециркульований, розплавлений магній може бути диспергований вбудованим (in situ) пульверизатором або подібним йому пристроєм розпилювання. Мета полягає в забезпеченні розплавленого магнію в тонкодисперсній формі. Незалежно від тієї форми, в якій магній подають в реактор, при температурі, що є в реакторі, магній буде знаходитися в розплавленій формі.

Реагенти доставляють в реактор таким чином, що вони будуть вступати в контакт і реагувати в межах псевдозрідженого шару. У одному варіанті втілення тетрахлорид титану вдувають в псевдозріджений шар з інертним газом, що використовується для псевдозріджування цього шару. Це буде виконуватися знизу шару через один або більше відповідним чином пристосованих каналів. Магній може доставлятися через один або більше впусків, передбачених в бічній стінці реактора. У одному варіанті втілення реактор є циліндричним, і магній доставляють через один або більше впусків, які є тангенціальними по відношенню до бічної стінки цього реактора. Також можливо, щоб пари тетрахлориду титану доставлялися в реактор через один або більше таких впусків, передбачених на бічній стінці реактора.

У межах псевдозрідженого шару реагенти зближуються і взаємодіють з утворенням твердого титану і твердого хлориду магнію на поверхні затравочних частинок. Ця реакція є екзотермічною, і тому в місці протікання реакції буде мати місце локалізований нагрів. Не бажаючи бути зв'язаними якою-небудь теорією, вважають, що ця реакція протікає всередині зовнішнього шару частинок, що беруть участь, і що локалізований нагрів може грати важливу роль в утворенні частинок композита, який містить титан і хлорид магнію. Таким чином, при протіканні реакції між магнієм і тетрахлоридом титану на поверхні затравочних частинок будуть утворюватися титан і хлорид магнію. В залежності від температури псевдозрідженого шару, теплота реакції може спричинити підвищення температури в локальному центрі реакції і перевищення температури плавлення хлориду магнію, тим самим сприяючи відповідному локалізованому плавленню хлориду магнію. У свою чергу вважають, що реагенти будуть розчинятися в розплавленому хлориді магнію або поглинатися (абсорбуватися) цим розплавленим хлоридом магнію і реагувати в ньому. Перемішування псевдозрідженого шару буде примушувати частинки, які служили центром реакції, циркулювати у відносно більш холодні частини псевдозрідженого шару, приводячи в результаті до отверджування хлориду магнію. Цей процес повторюється у міру того, як частинки циркулюють в цей шар.

Частинки композита звичайно містять ділянки титану, введенного в матрицю хлориду магнію. Це узгоджується із запропонованим вище механізмом, який має на увазі локалізоване плавлення хлориду магнію і розчинення/поглинання реагентів. У типовому випадку такий композит містить титан і хлорид магнію в масовому відношенні приблизно 1:4.

У зв'язку з таким механізмом реакції, який передбачається задіяним, може виявитися переваж-

ним використовувати як складові псевдозрідений шар затравочних частинок. Якщо використовують частинки титану, то хлорид магнію повинен спочатку осісти на його поверхні перед тим, як стати доступним для участі як носій в реакції магнію/тетрахлориду титану. Сказавши про це, потрібно зазначити, що використання хлориду магнію привносить разом з собою потенційні проблеми із застосуванням внаслідок його гігроскопічної природи.

Переважаю, частинки, що утворилися внаслідок реакції між магнієм і тетрахлоридом титану, мають тенденцію бути по суті сферичними. Самі по собі вони є вільноплинними (плинними), і це є вигідним з точки зору зручності при застосуванні і транспортуванні.

Є переважним, щоб температура псевдозрідженного шару була такою, що екзотермічний ефект внаслідок реакції відновлення буде здійснювати вплив з підвищення температури (хоч і в дуже локалізованій ділянці) до температури, яка дорівнює або перевищує температуру плавлення хлориду магнію. На практиці, для даних встановлювальних параметрів реактора (включаючи швидкість подачі і стехіометрію реагентів, конструкцію реактора, вихідні затравочні частинки і/або інертний газ) може виявитися можливим визначити оптимальну в цьому відношенні температуру шару шляхом відбору проб і аналізу тих частинок, які одержані внаслідок реакції. Якщо частинки мають описані характеристики композита, то можна зробити висновок, що температура шару задана належним чином. Якщо композиційна структура не спостерігається, то встановлені параметри реактора можуть бути відрегульовані у міру потреби для досягнення бажаної морфології по відношенню до титану і хлориду магнію, які утворюються внаслідок реакції. Як вже відмічено, дуже ефективним є регулювання температури шару шляхом зміни температури інертного газу, що використовується для псевдозрідження згаданого шару.

Також дуже важливо, щоб характеристики псевдозрідженного шару (включаючи температуру і ступінь перемішування) і/або швидкість подачі реагентів були/була такими/такою, що виключається вихід температури з-під контролю. Це зумовлене тим, що, якщо внаслідок реакції об'ємна температура цього шару підвищується вище температури плавлення хлориду магнію, почне відбуватися спікання. Температура шару повинна контролюватися і відповідним чином змінюватися. Тобто, в переважному аспекті винаходу процес може проводитися безперервно і в стаціонарних умовах (в безперервному усталеному режимі) без необхідності в активному регулюванні температури шару. У цьому варіанті втілення теплота реакції ефективно поглинається (щонайменше внаслідок прихованої теплоти плавлення, пов'язаної з локалізованим розплавленням хлориду магнію) і розподіляється по всьому об'єму шару. У цьому випадку здатність шару діяти як тепловідвід для теплової енергії, що виділяється при реакції магнію/тетрахлориду титану, є збалансованою відносно тієї теплової енергії, яка фактично виділяється при реакціях, які протікають всередині шару, вихо-

дячи з подачі реагентів. У типовому випадку процес за винаходом проводять при стехіометричному співвідношенні реагентів або близько до нього з розрахунку за рівнянням, що відображає реакцію відновлення. При цьому може бути також вигідним подавати магній в шар у вигляді твердої речовини (порошку), оскільки деяка тепла енергія буде витрачатися на плавлення магнію. Таким чином, введення твердого магнію може також діяти як тепловідведення для теплової енергії, що вивільняється при реакції відновлення.

Передбачається, що процес за винаходом буде проводитися в безперервному режимі при подачі реагентів і видаленні частинок з відповідними розмірами. Вигідним чином було виявлено, що може виявитися можливим провести процес за винаходом в безперервному режимі без необхідності в подачі свіжих затравочних частинок. Це зумовлене тим, що даний спосіб може бути «самозатравочним» внаслідок утворення титану і хлориду магнію у вигляді твердих речовин в межах псевдозрідженного шару. На практиці зіткнення між частинками всередині цього шару можуть спричинити дроблення на осколки, причому одержані внаслідок цього осколки діють як затравочні частинки для подальших реакцій. Тут необхідно зазначити, що частинки видаляють з шару виходячи з їх класифікації за ефективним аеродинамічним діаметром (розміром, щільністю, формою), так що невеликі затравочні частинки, що знову утворилися, будуть утримуватися в псевдозрідженному шарі доти, поки вони відповідним чином не укрупнилися внаслідок реакції між магнієм і тетрахлоридом титану на поверхні цих частинок.

Частинки можуть бути видалені з шару тоді, коли вони досягли відповідного розміру. У цьому випадку укрупнені частинки можуть бути видалені з реактора за допомогою саморегульованого процесу, заснованого на ефективному аеродинамічному діаметрі частинок і на умовах псевдозрідження в межах шару. У одному варіанті втілення винаходу, швидкість подачі інертного газу в цей шар може регулюватися таким чином, щоб забезпечити видалення частинок з відповідними розмірами. У цьому варіанті втілення у міру того, як зменшується витрата газу, що подається в шар, здатність потоку цього газу запобігати попаданню частинок в канал подачі газу буде убувати до того моменту, як частинки почнуть падати в канал під дією сили тяжіння. Таким чином, варіювання потоку газу забезпечує можливість відділення частинок на основі їх маси, причому більш важкі частинки будуть видалятися переважним чином в порівнянні з більш легкими.

У цьому варіанті втілення подачу газу через цей канал використовують насамперед з метою розділення частинок, а не для псевдозрідження шару. Таким чином, з цієї причини реактор буде також обладнаний щонайменше одним додатковим каналом подачі інертного газу з метою псевдозрідження шару частинок. У одному варіанті втілення інертний газ доставляють в шар через концентричні сопла, а центральний канал при такій конструкції використовується з метою розділення частинок.

Після того як частинки з відповідними розмірами, що в типовому випадку мають діаметр щонайменше 500мкм, були видалені з псевдозрідженого шару, їх обробляють для витягання титану. Під час перенесення цих частинок з псевдозрідженого шару і такої подальшої обробці важливо, щоб частинки підтримувалися в інертній атмосфері для запобігання окисненню титану. При цьому титан, що знаходиться в частинках композита, може бути менш схильним до окислення завдяки матриці хлориду магнію, яка присутня навколо них, але умови, що запобігають окисненню, повинні, проте, використовуватися. Як відмічалось вище, частинки композита, що утворилися в ході процесу, мають тенденцію бути сферичними, і це може являти собою перевагу з точки зору плинності частинок під час стадії подальшої обробки.

Витягання титану може бути реалізоване традиційними способами, такими як вакуумна перегонка або вилуговування розчинником (з використанням розчинника хлориду магнію). Цей розчинник може являти собою рідину або газ. Якщо хлорид магнію необхідно обробляти з метою регенерації магнію (електролізом), то відділений від титану хлорид магнію повинен залишатися безводним. У цьому випадку повинні застосовуватися вакуумна перегонка (з подальшою конденсацією хлориду магнію) або використання неводного розчинника. Було виявлено, що частинки композита, одержані способом за винаходом, дуже добре піддаються традиційним методам розділення. Було виявлено, що одержаний титан має високу чистоту і знаходиться в такій формі, в якій він відразу ж придатний для подальшої переробки і застосування.

Оскільки запропонований двостадійний процес, в якому кожна стадія має єдиний намічений підсумок, можливо проектувати і проводити кожну стадію з оптимальними результатами. Це може бути неможливим у випадку одностадійного процесу. Проведення двостадійного процесу може також означати, що спрощуються загальне компонування і конструкція технологічної установки. Той факт, що процес за винаходом проводять при відносно низькій температурі, також забезпечує велику свободу відносно вибору конструкційних матеріалів. Це з великою імовірністю приведе до економічних вигод.

Процес за винаходом може бути здійснений в будь-якій відповідним чином сконструйованій установці. Фахівець в даній галузі техніки повинен бути знайомий з технологічним обладнанням, необхідним з урахуванням індивідуальних стадій описаного процесу. Фахівець в даній галузі техніки повинен бути також знайомий з відповідними матеріалами для реалізації конструкції установки виходячи з описаних тут намічених робочих температур і т. п.

Винахід буде тепер проілюстрований з посиланням на нижченаведені необмежувальні приклади.

Приклад 1

Циліндричну реакційну місткість з конічною основою, яка виконана з нержавіючої сталі і має внутрішній діаметр в 200мм і рівне 4 відношення

висоти до ширини, продували високочистим аргонном, а потім нагрівали зовні до 680°C. Як тільки температура заздалегідь нагрітого газу, що вимірювалася в контрольній точці на 50мм вище верхньої поверхні, в умовах звичайної експлуатації пов'язаної з шаром, досягла 655°C, в систему завантажували 60 грамів частинок титанової губки розміром 500-1000мкм. Як тільки температура в контрольній точці повернулася до 655°C, подавали два вихідних реагенти.

Тетрахлорид титану подавали з витратою 160 мілілітрів на годину у вигляді парів при температурі приблизно 500°C. У цьому прикладі фазою відновника служив металевий магній, який подавали з витратою 71 грам на годину у вигляді тонкопудріщеного порошку (44-500мкм), що транспортується в низькооб'ємному потоці газу-носія аргону, що поступає в реактор при температурі приблизно 500°C. Обидва впуски реагентів були розташовані у основи зони псевдозрідження.

Відразу після введення реагентів в псевдозріджений шар температура газу, що виходить з шару, підвищилася на приблизно 22°C, що узгоджується з екзотермічним характером реакції. Реактор було легко експлуатувати з шаром, що залишається псевдозрідженим незважаючи на його наближення до температури плавлення $MgCl_2$, що вказує на можливість роботи без спікання. У ході випробування одержували вільноплинні невеликі чорні кульки (від 0,1 до 1мм в діаметрі), які «розм'якшувалися» при контакті з вологою повітря, і це підтверджує, що вони містили безводний хлорид магнію (сильно гігроскопічний).

Витрату реагентів, що подаються в реактор, навмисно підвищували більше ніж в два рази протягом всього експерименту, і при цьому $TiCl_4$, що не прореагував, в очищувачі газів, що відходять, виявлено не було. Це був ще один непередбачений результат, оскільки засновані на традиційних уявленнях очікування полягали в тому, що перетворення $TiCl_4$ на Ti при низьких температурах повинно бути поганим.

В умовах постійної витрати газу можна було б чекати, що більш високі витрати реагентів підняли б температуру шару набагато вище температури плавлення хлориду магнію (712°C). На практиці контрольна температура, яка характеризує об'ємну температуру псевдозрідженого шару, залишалася нижчою 700°C. Цей дивний результат пізніше був приписаний механізму, згідно з яким надмірна енергія, що виділяється в результаті реакції, поглинається самим шаром на перетворення деякої частини $MgCl_2$ на поверхні частинок з твердої фази в рідку (за рахунок прихованої теплоти плавлення). Тому даний процес є самообмежуваним в рамках широких меж по температурі шару, а, отже, здатність утримувати шар в очевидно вузькому необхідному діапазоні (650-712°C) значно поліпшується. Перетворення деякої частини поверхневого $MgCl_2$ на рідину також вважають тим механізмом, за рахунок якого шар «самозатравлює» сам себе; капельки рідкого $MgCl_2$ механічно струшуються з частинок під дією, створюючи нові центри для реакції/осадження.

Нагрів одержаних в результаті проведення цього дослідження частинок композита в атмосфері інертного газу давав структуру пористого металевих титану, які приймали форму і розмір їх попередників - частинок композита. Стадія нагріву приводила до випаровування $MgCl_2$, залишаючи частинки титану, як і передбачалося спочатку.

Приклад 2

Одержані в прикладі 1 результати були підтверджені і кількісно оцінені в тій же самій реактійній системі, за винятком того, що в процес вводили затравку з частинок безводного хлориду магнію. П'ятдесят грам порошку хімічно чистого для аналізу хлориду магнію з розміром частинок - 325 меш транспортували в атмосфері аргону в реактор, який був заздалегідь продутий аргонном і підігрітий до $680^{\circ}C$. Для досягнення інтенсивного псевдозріджування пропускали високочистий аргон з витратою 50,5 літрів на хвилину при стандартних умовах. Як тільки температура в контрольній точці, що вимірювалася на 50мм вище верхньої поверхні шару, повернулася до $655^{\circ}C$, подавали два вихідних реагенти. Тетрахлорид титану подавали з витратою 518 грамів на годину у вигляді парів при температурі приблизно $500^{\circ}C$. У цьому прикладі фазою відновника служив металевий магній, який подавали з витратою 60 грамів на годину у вигляді тонкоподрібненого порошку (44-500мкм) за допомогою газу-носія аргону малого об'єму.

Підвищення температури, що спостерігалось під час цього випробування, становило приблизно $10^{\circ}C$, що знову ж було меншим, ніж можна було б пояснити тільки змінами тепловмісту, і достатнім для утримання температури в контрольній точці в межах між температурою плавлення металевих магнію, але нижче температури плавлення хлориду магнію. Випробування продовжувалося протягом приблизно 132 хвилин і дало 647 грамів твердого продукту в формі кульок з розміром в інтервалі 45-850мкм. Незважаючи на відносно низьку температуру і майже стехіометричне співвідношення реагентів, $TiCl_4$, що не прореагував, в очищувачі газів, що відходять, уловлено не було. Високий ступінь перетворення був підтверджений збіжністю матеріального балансу з точністю до 0,5% від очікуваного.

Аналіз методом сканувальної електронної мікроскопії в природному середовищі (від англ. «En-

vironmental scanning electron microscopy», ESEM) підтвердив, що продукт зі стадії реакції складається з дискретних частинок титану в суцільній фазі хлориду магнію (Фіг.1а і 1b). Склад продукту був наступним: 79,8мас. % $MgCl_2$ і 20,1мас. % титану, що близько до очікуваного виходячи зі стехіометрії реакції. Для витягання металевих титану цей продукт згодом нагрівали в атмосфері аргону до $1200^{\circ}C$ для виборчого видалення фази $MgCl_2$. Хоч окремі частинки титану були тонкодисперсними, цей підхід викликав їх перенесення до зовнішнього фронту випаровування пересувною фазою $MgCl_2$, де вони могли контактувати з іншими частками титану і об'єднуватися по механізмі спікання. Одержане в результаті відкладення приймало форму порожнистих кульок з майже суцільною оболонкою з металевих титану з приблизно таким же самим діаметром, як і у вихідної частинки композита $MgCl_2/Ti$. Зображення такої частинки в ESEM-мікроскопі наведене на Фіг.2.

Маса, що залишилася після термообробки, становила 20,0% від первинної, що близько до очікуваних значень для випадку, коли залишок складає тільки титан. Мокрий хімічний аналіз згодом підтвердив, що оболонка являла собою майже чистий титан.

По всьому опису і представлений далі формули винаходу, якщо контекст явним чином не вимагає іншого, терміни «містити» і «включати в себе» і їх варіанти, такі як «містить» і «що містить», потрібно розуміти як такі, що означають включення вказаного предмета або стадії або груп предметів або стадій, але не як виключення будь-якого іншого предмета або стадії або груп предметів або стадій.

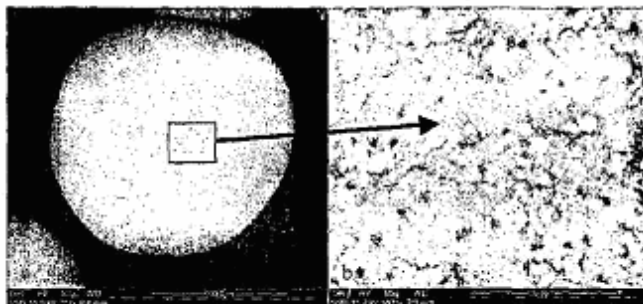
Посилання на який-небудь попередній рівень техніки в даному описі не являє собою і не повинно розглядатися як підтвердження або будь-яка форма припущення того, що цей попередній рівень техніки становить частину загальноновідомих в Австралії відомостей.

Фігура 1а/б: ESEM-Зображення продукту низькотемпературної реакції

а) Зображення окремо взятої частинки;

б) показує дискретні частинки титану (світлі ділянки), введені в суцільну фазу $MgCl_2$ (темна фаза).

Фігура 2: ESEM-Зображення порожнистої титанової кульки після термообробки частинки композита $MgCl_2/Ti$.



Фіг.1

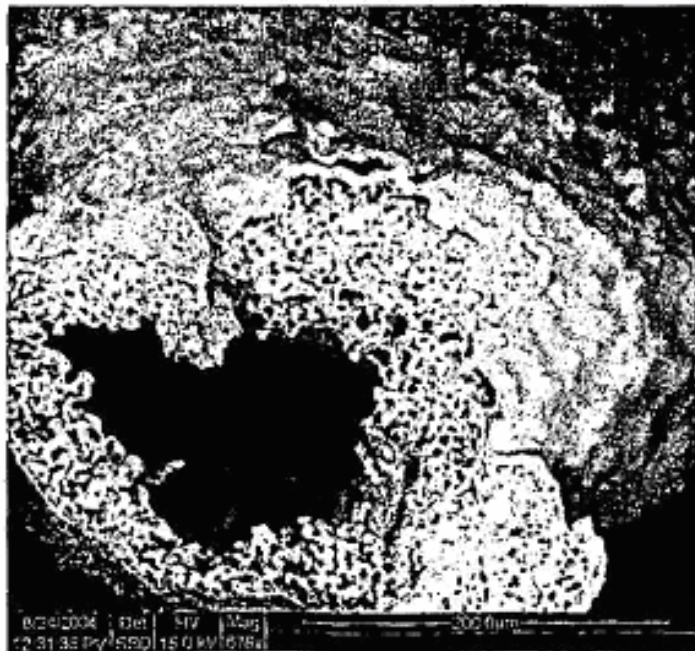


Fig.2