УДК: 621.762

В.С. Полищук

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ НАСЫЩЕНИЕ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ВАНАДИЯ АЗОТОМ В ВИХРЕВОМ ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины
83096, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, 17а

Статья поступила в редакцию 21 июня 2002 года

Рассмотрены условия создания псевдоожиженного слоя в системе твердые частицы–газ. Разработан аппарат для высокотемпературных массообменных процессов в вихревом псевдоожиженном слое с внутренним побудителем псевдоожижения. Исследованы условия насыщения металлических порошков титана, циркония и ванадия в вихревом псевдоожиженном слое. Показана эффективность использования псевдоожиженного слоя для синтеза указанных нитридов из тонкодисперсных (менее 63 μm) порошков.

Одним из наиболее надежных методов получения нитридов достаточно высокой степени чистоты является насыщение дисперсных порошков металлов азотом или аммиаком при нагревании. Однако применению мелких порошков для азотирования в аппаратах с неподвижным слоем твердой фазы препятствуют высокое гидравлическое сопротивление проникновению газа в глубоколежащие слои при больших загрузках и, главное, малоинтенсивный теплообмен в порошковом слое, что в силу больших теплот образования нитридов приводит к локальному перегреву, расплавлению или интенсивному спеканию порошка и в последствии – к резкому снижению реакционной поверхности и торможению реакции [1–3]. Особенно сильно описанные эффекты проявляются при быстром нагревании порошков, используемом с целью повышения производительности процесса получения нитридов.

Организация высокотемпературного синтеза в псевдоожиженном слое имеет ряд преимуществ.

Интенсивное перемешивание твердой фазы приводит к выравниванию температур и концентраций в объеме псевдоожиженного слоя. Благодаря этому, в частности, устраняется опасность локального перегрева твердых частиц, препятствующего оптимальному протеканию теплового процесса, что весьма важно при получении нитридных фаз, например, нитридов хрома, состав которых сильно зависит от температурных условий синтеза.

Высокие значения коэффициентов эффективной теплопроводности и теплоотдачи от псевдоожиженного слоя к поверхностям теплообмена (и наоборот) позволяют осуществлять быстрый нагрев частиц порошка и вести этот процесс с высокой тепловой нагрузкой при тонком температурном регулировании.

Возможность использования твердых частиц малых размеров, включая нанопорошки, с развитой поверхностью снижает диффузионное торможение реакций синтеза, что способствует повышению производительности аппаратов.

Подвижность псевдоожиженного слоя позволяет создать аппараты с непрерывным или циклическим вводом исходных компонентов и отводом синтезированной твердой фазы, механизировать и автоматизировать весь процесс.

В литературе практически отсутствуют сведения по высокотемпературному синтезу нитридов в псевдоожиженном слое. Описанные в работах [4–16] методы псевдоожижения порошковых материалов в массообменных процессах сушки, прокалки, крекинга основаны главным образом на интенсивном продувании слоя порошкового материала потоком газа. Этот метод псевдоожижения, наряду с достоинствами, имеет ряд существенных недостатков.

Ввиду различного времени пребывания в псевдоожиженном слое частиц твердой фазы, особенно в случае большого разброса частиц по размерам, одинаково возможны как быстрый проскок частиц, так и их пребывание в слое дольше среднестатистического времени, что в конечном счете может привести к недоазотированию отдельных частиц металла. При этом необходимо применение мощных пылеулавливающих агрегатов на выходе газов из псевдоожиженного слоя.

Ограничение рабочих скоростей ожижающего агента пределами, соответствующими началу псевдоожижения твердой фазы и ее уносу из слоя, сужает возможность использования порошков, производимых промышленностью, с большим разбросом по дисперсности.

Затрудняется создание псевдоожиженного слоя с высокой пористостью, практически исключающей контакт частиц между собой. Это особенно важно при азотировании порошков высокоактивных по отношению к азоту металлов (алюминий, титан, цирконий, гафний и др.), у которых реакция взаимодействия с азотом сопровождается значительным тепловым эффектом, что при недостаточном отводе тепла, как отмечалось выше, приводит к расплавлению металла, спеканию и агрегированию частиц [3]. Последнее является принципиальным, поскольку практически исключает возможность ведения процесса азотирования в псевдоожиженном слое.

Так как процессы азотирования металлических порошков в азоте реализуются при сравнительно высоких (900–1350°C) температурах, то создание мощных потоков псевдоожижающего газа, который проходит через высоко-

температурную реакционную зону, приводит к значительным тепловым потерям.

Псевдоожижающий газ (азот) всегда содержит определенное количество примеси кислорода, который, являясь более активным, неизбежно будет загрязнять синтезируемый нитрид кислородом при продувании слоя металлического порошка большим количеством азота.

В настоящей работе задача сводилась к исследованию явлений псевдоожижения и разработке на основе полученных результатов аппарата для высокотемпературных массообменных процессов синтеза нитридов в псевдоожиженном слое с внутренним побудителем псевдоожижения, позволяющим:

– работать с порошками в широкой области дисперсности и пористости псевдоожиженного слоя без выноса порошка за пределы реакционной зоны;

– осуществлять процесс синтеза нитридов в замкнутом цикле и создавать в реакторе температуры в пределах 600–1350°C, при которых азот интенсивно взаимодействует с металлическими порошками.

При решении поставленной задачи были рассмотрены и изучены на «холодных» и «горячих» аппаратах явления: эжекции газа для создания восходящих потоков и псевдоожижения порошков сравнительно небольшим количеством газа (10–20% от общей массы газа в потоке), истекающего с большой скоростью из отверстия и сообщающего энергию основной массе газа в реакторе; виброожижения в цилиндрических и конусных реакторах с вибрирующим дном, дном и стенками. Как показали исследования, названные методы не лишены недостатков, характерных для псевдоожижения, основанного на продувании слоя порошка потоком газа в вертикальных цилиндрических или конусных реакторах. В первом случае образуется застойная зона с повышенной концентрацией частиц, что приводит к их агрегации при нагревании, во втором случае также происходит агрегация частиц, поскольку энергия движения при виброожижении передается от одного слоя к другому и частицы значительное время находятся в контакте.

Отметим, что и аппарат с псевдоожиженным слоем в поле центробежных сил не лишен общих недостатков, так как основан на использовании внешнего источника энергии псевдоожижающего газа.

При разработке аппарата с внутренним энергетическим побудителем псевдоожижения мы пришли к решению о создании псевдоожиженного слоя в вертикальном цилиндрическом или конусном реакторе с использованием замкнутых вихревых восходящих и нисходящих потоков газа при интенсивном закручивании его в горизонтальном направлении. Это дает возможность в широких пределах управлять многими параметрами (пористостью слоя твердой фазы, уровнем скоростного напора, скоростью теплообмена и т.п.) псевдоожиженного слоя.

На рис. 1 показан разработанный нами аппарат для высокотемпературных массообменных процессов с системой твердые частицы–газ. Аппарат

представляет собой вертикальный усеченный расширяющийся кверху конус *1*, в нижней части которого установлена турбина *2* с радиальными лопатками и с вертикальным осевым направлением всаса газа и выброса его у стенок реактора. Турбина, выполненная из жаропрочной стали или другого жаропрочного материала (молибдена, вольфрама, нитридов кремния, титана и др.), посажена на полый вал, охлаждаемый водой. Это сохраняет ее прочность и расширяет возможности использования аппарата при высоких температурах. Вал с турбиной, установленный в подшипники, запрессованные в ступице, приводится во вращательное движение при помощи двигателя *5*. Возможен и другой вариант, когда турбина посажена непосредственно на удлиненный полый вал электродвигателя, также охлаждаемый водой. В верхней части аппарата расположены патрубки *6*, *7* соответственно для подачи и вывода из реактора порошка.

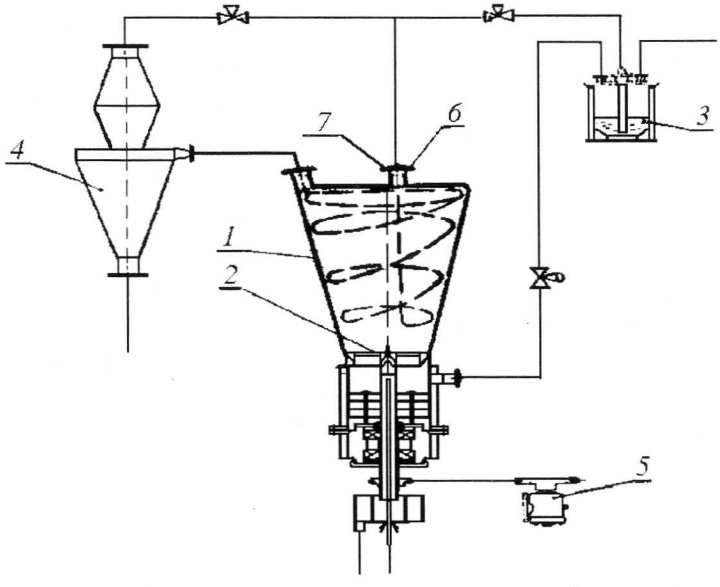


Рис. 1. Схема аппарата для высокотемпературных массообменных процессов: *1* – реактор, *2* – турбина, *3* – загрузочное устройство, *4* – циклон, *5* – электродвигатель, *6*, *7* – загрузочный и выгрузочный патрубки

Принципиальное отличие от известных аппаратов – наличие внутреннего побудителя псевдоожижения, которым является турбина. При вращении турбины в аппарате создаются восходящие потоки газа у стенок реактора и нисходящие – в центре. Кроме того, газ в аппарате интенсивно закручивается вращающейся турбиной. На твердую частицу, попавшую в аппарат, действуют несколько сил: гравитационная, центробежная, сила динамического воздействия газовых потоков. Твердая частица, попав в реактор через загрузочный патрубок *6*, расположенный по центру реактора, под действием гравитационной силы и нисходящих осевых потоков газа опускается вниз. Одновременно центробежной силой, сообщаемой вращающимся газом частице, последняя отбрасывается к стенке реактора и под силой мощного

восходящего потока газа поднимается вверх по винтовой линии в расширяющуюся часть реактора, где скорость восходящих потоков падает. В отдалении от турбины также снижается скорость вращения газа, завихряющегося в верхней части реактора, частицы увлекаются к центру, где захватываются нисходящими потоками. Опускаясь вниз, частицы порошка снова отбрасываются к стенкам реактора, попадая в восходящие потоки газа, и т.д. Циклическое вихревое движение твердой частицы повторяется многократно вплоть до окончания процесса синтеза.

Разработанный аппарат имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с уже известными:

1. Возможность создания восходящих и нисходящих потоков газа внутри реактора с заданной скоростью позволяет работать с широкой областью дисперсности и плотности порошков, пористости псевдоожиженного слоя. Практически для одной или нескольких частиц порошка в реакторе можно установить режим «витания». Это создает широкие возможности и удобства в выполнении исследовательских работ.

2. Под действием центробежной силы частицы порошка, вводимые в реактор, практически мгновенно рассредоточиваются в его объеме, и при этом вероятность контакта частиц в самый начальный момент азотирования сводится к минимуму, что весьма важно для исключения их агрегирования.

3. В результате закручивания газа в реакторе создается перепад давления в центре и у стенок реактора, достигающий при определенной окружной скорости вращения газа очень высоких (0.5–0.7 N/m^2 и более) значений, что можно успешно использовать для пневматической загрузки и разгрузки реактора. Это существенно упрощает конструкцию аппарата.

4. Движение по винтовой линии вдоль стенок реактора, интенсивное завихрение газа в значительной степени способствуют повышению теплоотдачи от стенок реактора к псевдоожиженному слою и эффективному выравниванию температуры в реакторе, что позволяет осуществлять быстрое нагревание частиц с тонким регулированием температуры процесса.

5. Сводятся к минимуму потери тепловой энергии, так как псевдоожижение происходит в замкнутом объеме.

6. Возможность ведения процесса в замкнутом объеме и отсутствие факторов, вызывающих унос частиц из реактора, позволяет сохранять одинаковое время пребывания в реакторе частиц с сильно отличающимися размерами.

7. Устройство и принцип работы аппарата исключает попадание частиц псевдоожиженного материала в рабочее колесо турбины, что обеспечивает его долговечность.

8. В разработанном аппарате отсутствует распределительная решетка, что упрощает его конструкцию.

9. Увеличивая или уменьшая скорость вращения турбины, можно плавно изменять пористость псевдоожиженного слоя в реакторе.

Динамическое взаимодействие твердой частицы с псевдоожижающим газом

Важнейшими факторами, характеризующими динамическое взаимодействие твердой частицы с псевдоожижающим газом, являются размер, форма, поверхность и плотность частицы, а также скорость, плотность и вязкость ожижающего газа.

Выпускаемые промышленностью порошки металлов характеризуются высокой степенью полидисперсности: размеры частиц колеблются от нескольких до 500 μm и более (таблица). В зависимости от методов получения существенно отличается и форма порошков.

Таблица

Некоторые свойства исходных металлических порошков и синтезируемых нитридов

Металлический порошок				Нитрид			
металл	плотность, g/cm^3	дисперсность, μm	насыпной вес, g/cm^3	соединение	плотность, g/cm^3	дисперсность, μm	насыпной вес, g/cm^3
Al	2.7	30–150	0.90–0.95	AlN	3.05	20–500	0.72–1.0
Ti	4.54	20–500	2.0–2.5	TiN	5.44	20–500	2.0–3.1
Zr	6.5	3–30	2.5–3.0	ZrN	7.09	10–160	2.5–3.6
V	5.8	40–250	2.3–3.5	VN	6.04	40–250	3.0–3.7
Hf	13.1	3–20	5.8–6.5	HfN	13.8	5–40	5.1–7.8
Ta	16.6	2–30	7.5–8.1	TaN	15.46	5–50	7.2–8.5

Характер динамического взаимодействия частиц разных размеров и формы с потоком газа может быть разным. Поэтому учет закономерностей такого взаимодействия очень важен для разработки конструкции аппарата и для расчета основных параметров.

Условие равновесия внешних сил, действующих на равномерно движущуюся шарообразную частицу диаметром d и удельным весом γ_T в жидкости (или газе) удельного веса γ и вязкости μ, записывается следующим образом [18]:

$$\frac{\pi d^3}{6}(\gamma_T - \gamma) = C_0 \frac{\pi d^2}{4} \frac{w_B^2}{2g} \gamma,$$

где w_B – скорость витания частицы; C_0 – коэффициент лобового сопротивления, зависящий от режима движения газа, т.е. от величины критерия Рейнольдса $\mathrm{Re} = \dfrac{w_B d \gamma}{\mu g}$.

При ламинарном режиме (критерий Рейнольдса для режима витания $\mathrm{Re}_B < 2$) обтекания частицы потоком ожижающего агента коэффициент лобового сопротивления

$$C_0 = 24/\mathrm{Re}_B,$$

при турбулентном режиме ($\mathrm{Re}_B > 500$) он не зависит от критерия Рейнольдса:

$$C_0 = 0.44.$$

Все предыдущие рассуждения и полученные уравнения относятся к витанию шарообразных частиц. Для частиц любой другой формы рекомендовано [14] в приведенные выше уравнения ввести фактор формы Φ_s частиц, представляющий собой функцию отношения поверхностей равновеликого шара и частицы S_0:

$$\Phi_s = \sqrt{\frac{\pi d^2}{S_0}} = \sqrt{4.87\frac{v^{2/3}}{S_0}}.$$

Очевидно, что $\Phi_s < 1$.

Влияние формы частиц на коэффициент C_0 предложено [15,16] оценивать по «сферичности» φ_s, связанной с фактором формы Φ_s соотношением $\varphi_s = \dfrac{1}{\Phi_s^2}$.

В области развитого турбулентного режима (имеющего место в настоящей работе) величину C_0 можно рассчитать по формуле

$$C_0 = 5.31 - 4.88\varphi_s.$$

Перепад давления в псевдоожиженном слое

При расчете реактора и турбомашины перепад давления в псевдоожиженном слое является одним из основных факторов. В общем случае для поддержания слоя твердых частиц в псевдоожиженном состоянии требуется непрерывный обмен энергией между ними и ожижающим агентом. Энергия, отдаваемая ожижающим газом, затрачивается на преодоление трения частиц друг о друга и газа об их поверхность, на изменение кинетической энергии газа и расширение слоя, а также на трение частиц и газа о стенки аппарата.

По всей вероятности, наибольшей является затрата энергии на преодоление трения газа о поверхность частиц. Суммарная затрата энергии E в единицу времени составляет

$$E = \int_{\Delta P} wS_c \,\mathrm{d}P,$$

где $\mathrm{d}P$ – перепад давления на элементарном участке в направлении движения ожижающего агента; w – скорость ожижающего газа; S_c – площадь поперечного сечения слоя.

Если пренебречь сжимаемостью ожижающего газа в частном случае для

аппаратов с постоянным поперечным сечением, получим $E = wS_c\Delta P_n$, где ΔP_n – гидравлическое сопротивление слоя.

Величина ΔP_n легко рассчитывается из уравнения равенства силы гидродинамического давления и силы, противодействующей псевдоожижению частиц:

$$-S_c \mathrm{d}P = a\mathrm{d}M_e,$$

где M_e – эффективная масса псевдоожиженного твердого материала с учетом архимедовых сил; a – сила ускорения.

Тогда получим

$$\Delta P_n = \int\limits_{M_e} \frac{a}{S_c} \mathrm{d}\, M_e\,, \tag{1}$$

учитывая, что $M_e = M_T - M_0$, где M_T и M_0 – соответственно масса твердого материала и ожижающего агента в объеме этого материала.

Так как при ожижении газами $M_0 << M_T$, находим

$$\Delta P = \int\limits_{M_T} \frac{a}{S_c} \mathrm{d}\, M_T\,.$$

В поле сил тяжести $a = g = \mathrm{const}$ и $\mathrm{d}M_e = \rho_e \mathrm{d}V_T = \rho_e(1 - \varepsilon)\mathrm{d}V = \rho_e(1 - \varepsilon)S_c\mathrm{d}z$, где $\rho_e = \rho_T - \rho$ – эффективная плотность твердых частиц (ρ_T и ρ – плотность соответственно частиц и ожижающего газа); V_T, V – объем соответственно собственно частиц и псевдоожиженного слоя; $\mathrm{d}z$ – элементарный участок высоты слоя.

Подставляя значения a и $\mathrm{d}M_e$ в формулу (1), получаем

$$\Delta P = g\rho_e \int\limits_0^H (1-\varepsilon)\,\mathrm{d}\,z\,.$$

Если принять, что пористость слоя ε по высоте не меняется, то найдем

$$\Delta P = \gamma_e(1 - \varepsilon)H,$$

где $\gamma_e = \gamma_T - \gamma$ – эффективный удельный вес частиц (γ_T и γ – удельный вес соответственно твердых частиц и ожижающего газа).

При псевдоожижении газами $\gamma_T >> \gamma$ и $\gamma_e \approx \gamma_T$. Тогда $\Delta P_n = \gamma_T(1 - \varepsilon)H$. Очевидно, что это выражение будет справедливо и для слоя в начальный момент псевдоожижения

$$\Delta P_n = \gamma_T(1 - \varepsilon_0)H_0,$$

где ε_0, H_0 – соответственно пористость и высота неподвижного слоя.

Таким образом, зная насыпной вес порошка и высоту неподвижного слоя, можно рассчитать перепад давления в псевдоожиженном слое.

В цилиндрических аппаратах с неизменным сечением по высоте (с S =

$= S_c$ + const и $a = g$ = const)

$$\Delta P_n = \frac{2}{S_c} \int_{M_e} \mathrm{d}\, M_e = \frac{gM_e}{S_c} = \frac{G_e}{S_c},$$

где $G_e = G_T - C_{lg}$ – эффективный вес твердого материала в слое, равный разности весов твердых частиц G_T и ожижающего агента C_{lg} в объеме этих частиц.

Из последнего выражения видно, что ΔP_n не зависит от скорости псевдоожижающего газа, так как не только S_c = const, но и G_e = const.

Следовательно, в случае псевдоожижения в поле сил тяжести в аппаратах с постоянным сечением по высоте величины H и ε возрастают с увеличением скорости псевдоожижения, но произведение $H(1 - \varepsilon)$ остается неизменным.

В случае псевдоожижения в конусном аппарате площадь сечения верхнего слоя S_h является функцией высоты расширяющегося слоя H, зависящей, в свою очередь, от скорости ожижающего газа: $S_h = S_2(H)$ или $H = \varphi(S_h)$.

При этом

$$V = HS_z[S_0, S_h, \varphi(S_h)] = HS(S_0, S_h)$$

или

$$G_e = \gamma_e(1-\varepsilon)HS(S_0, S_h) = \Delta P_n S(S_0, S_h),$$

откуда $\Delta P = \dfrac{G_e}{S(S_0, S_h)}$.

Таким образом, для создания псевдоожиженного слоя твердого зернистого материала в вертикальном цилиндрическом или конусном аппарате необходимо, чтобы напор восходящего потока газа был равен или превышал эффективный вес слоя зернистого материала, деленный на площадь сечения этого слоя (S_0, S_h).

С ростом скорости газа в аппаратах с сечением, возрастающим снизу вверх, величина ΔP_n уменьшается, а в аппаратах, сужающихся кверху, – возрастает. Таким образом, с точки зрения экономии энергии на псевдоожижение порошка более рационально применять аппараты с сечением, возрастающим снизу вверх.

Исходя из требуемых производительности аппарата и пористости псевдоожиженного слоя, зная насыпной вес исходных и конечных продуктов реакции (см. таблицу), можно рассчитать геометрические параметры аппарата и необходимый напор псевдоожижающего газа.

Приведенные выше рассуждения и расчеты относятся к процессам псевдоожижения слоя зернистого материала продуванием газом с внешним энергетическим источником псевдоожижения. В рассматриваемом нами аппарате с побудителем псевдоожижения, расположенным непосредственно в рабочей зоне, процессы псевдоожижения существенно осложняются наличием нис-

ходящих и восходящих потоков газа и центробежных сил в результате интенсивного закручивания газа в аппарате. При этом псевдоожижающий газ сильно завихряется, увлекая за собой частицы твердого материала. За счет вращения создается значительный перепад давления и плотности газа в центре и у стенки реактора.

На твердую частицу в процессе псевдоожижения действуют одновременно гравитационные, центробежные и силы динамического взаимодействия с завихряющимся газом. Соотношение этих сил и определяет состояние псевдоожиженного слоя – его пористость, однородность и др.

Приведенные выше общие закономерности псевдоожижения зернистого слоя в вертикальном цилиндрическом или конусном аппарате сохраняются и для аппарата с вихревым псевдоожиженным слоем. При этом может значительно колебаться концентрация твердого материала в слое как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. Существенно изменяются факторы, влияющие на пористость псевдоожиженного слоя при сохраняющемся количестве твердого материала в реакторе. Так, в частности, пористость слоя можно в широких пределах регулировать, управляя напором восходящих потоков газа. При этом чем выше напор, тем интенсивнее псевдоожиженный слой «сжимается», а его пористость снижается. Учитывая тот факт, что движение газодисперсной смеси осуществляется в замкнутом объеме, унос твердых частиц за пределы реакционной камеры исключается, что весьма важно для обеспечения полного и глубокого превращения реагирующих веществ.

Исследование взаимодействия металлических порошков титана, циркония и ванадия с азотом в вихревом псевдоожиженном слое

Для исследования условий псевдоожижения зернистых материалов при комнатной температуре и синтеза нитридов в вихревом псевдоожиженном слое при температурах до 1200°C изготовлены установки – соответственно «холодная» (из прозрачного органического стекла) и «горячая» (из никеля). При этом рабочие камеры выполняли цилиндрической и конической формы.

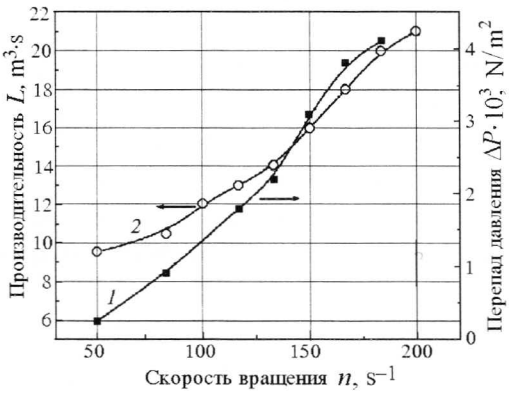
На «холодной» установке нами изучена зависимость от скорости вращения турбины важнейших параметров работы аппарата: скоростного напора, перепада давления в различных точках реактора, пористости и структуры псевдоожиженного слоя, предельно допустимых загрузок порошков в реактор. Полученные экспериментальные данные использованы для расчета высокотемпературного аппарата с экстраполяцией параметров в область высоких температур. С учетом динамического взаимодействия псевдоожижающего газа с твердыми частицами в зависимости от вязкости газа, которая, в свою очередь, существенно зависит от температуры.

С повышением температуры снижается плотность газа и, как следствие, уменьшается перепад давления в реакторе в радиальном направлении, что

может оказать существенное влияние на состояние псевдоожиженного слоя. Кроме того, при повышении температуры от комнатной до 1000°C вязкость азота, аргона и ксенона возрастает в несколько раз [20]. С учетом данного факта можно предположить, что скорость витания частиц порошка в этих средах при повышении температуры будет снижаться и для псевдоожижения понадобится меньший динамический напор турбины.

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые зависимости перепада давления в вертикальном цилиндрическом аппарате и производительность турбины от скорости ее вращения. Следует отметить, что этот важнейший параметр работы аппарата с псевдоожиженным слоем в реальных условиях зависит от многих факторов: количества лопаток, формы, размеров и состояния поверхности турбины и др. В специальной литературе достаточно хорошо изучена взаимосвязь между производительностью, скоростным напором и окружной скоростью турбины [17]. Задаваясь этими параметрами, можно оценить необходимые режимы работы турбины, мощность потребляемой энергии. Однако с учетом того, что имеется большое количество факторов, влияющих на характеристики аппарата, лишь испытания в реальных условиях могут дать ответ на поставленные вопросы.

Из рис. 3 можно видеть, что с повышением температуры от 20 до 1200°C перепад давления в радиальном направлении в вертикальном цилиндрическом аппарате падает в несколько раз, что примерно соответствует снижению плотности газа. Поэтому для обеспечения эффективной и быстрой пневмозагрузки исходных порошков на «горячей» установке к реактору нами был подсоединен вентилятор, создающий необходимый перепад давления между загрузочным устройством и реактором.



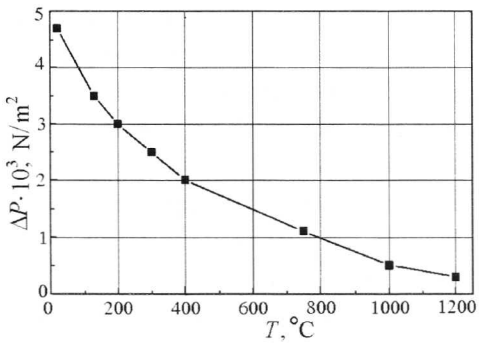


Рис. 2. Зависимость перепада давления (*1*) и производительности турбомашины (*2*) от скорости вращения турбины в вертикальном цилиндрическом (диаметр 150 mm) реакторе. Псевдоожижающий газ – азот (20°C). Точки замера: центр реактора–боковая стенка

Рис. 3. Зависимость перепада давления азота в вертикальном цилиндрическом (диаметр 150 mm) реакторе от температуры. Скорость вращения турбины 200 s^{-1}. Точки замера: центр реактора–боковая стенка

Методами химического, рентгеновского, дисперсного и микроскопического анализов мы исследовали зависимость степени насыщения металлических порошков азотом от времени пребывания в вихревом псевдоожиженном слое. В качестве исходных использовались промышленные металлические порошки (электролитические титан и ванадий, цирконий магнийтермический), которые содержали не менее 99.5% основного вещества. Порошки титана и ванадия рассеивали по фракциям, циркония – использовали в состоянии поставок. Каждую фракцию порошка индивидуально подвергали азотированию в псевдоожиженном слое. Аппарат вакуумировали, заполняли чистым азотом с содержанием основного вещества не менее 99.99%. В продуктах химического взаимодействия определяли содержание азота и металла, контролировали фракционный и фазовый составы получаемых нитридов.

В предварительных опытах мы варьировали различную пористость псевдоожиженного слоя, загружая реактор различным количеством металлического порошка, и определяли состояние продуктов реакции. Порошки титана и ванадия фракции 63 μm и более при пористости псевдоожиженного слоя 65–90% и при температуре 1200°C не агрегируются, дисперсный состав получаемых нитридов практически такой же, как у исходных порошков. При загрузке в реактор металлических порошков титана и ванадия крупностью менее 63 μm, а также металлического порошка циркония в состоянии поставки (крупность частиц 3–30 μm) при пористости псевдоожиженного слоя 65–80% и при той же температуре продукты химического взаимодействия агрегируются в гранулы размером 1–3 mm.

Особенно сильно этот эффект проявляется при азотировании металлических порошков титана и циркония. При пневмозагрузке этих порошков в зону реактора с температурой 1200°C через смотровой глазок можно было наблюдать яркие вспышки длительностью 1–2 s, которые на короткое время повышали температуру в реакторе на 20–30°C. Это указывает на то, что даже сильное завихрение потоков газодисперсной смеси в реакторе и значительные скорости обтекания частиц металлического порошка газом не обеспечивают достаточного отвода тепла в момент погружения частицы в зону нагрева с температурой, превышающей начало интенсивного взаимодействия с азотом.

В дальнейших опытах с целью исключения влияния агрегирования на процесс химического взаимодействия металлических порошков с азотом реакционную камеру заполняли исходным металлическим порошком до пористости 90%, при которой не наблюдалось образование агрегатов во всех режимах псевдоожижения. Результаты экспериментов приведены на рис. 4 и в таблице. Во всех случаях, как и следовало ожидать, скорость химического взаимодействия в системе металл–азот сильно зависит от дисперсности исходных порошков. Для порошков титана и ванадия с дисперсностью более 63 μm характер взаимодействия с азотом мало отличается от

такового при азотировании в «спокойном» слое (рис. 4,*а*, кривые *1*, *2*): продукты азотирования со средним содержанием азота менее 50% от предельного неоднородны по составу. На поверхности частицы образуется корка нитрида, в то время как ядро частицы представляет собой чистый металл или твердый раствор азота в металле. С увеличением времени реакции содержание азота по сечению частицы выравнивается. При увеличении дисперсности исходных металлических порошков доля поглощения ими азота в первые 5 min резко возрастает. При азотировании титана (рис. 4,*а*, кривые *3*, *4*) и ванадия (рис. 4,*б*, кривая *5*) эта величина составляет 62–75% от предельного содержания, при азотировании циркония (рис. 4,*а*, кривая *5*) – 86%. Рентгеновский анализ полученных нитридов показал, что они однофазны.

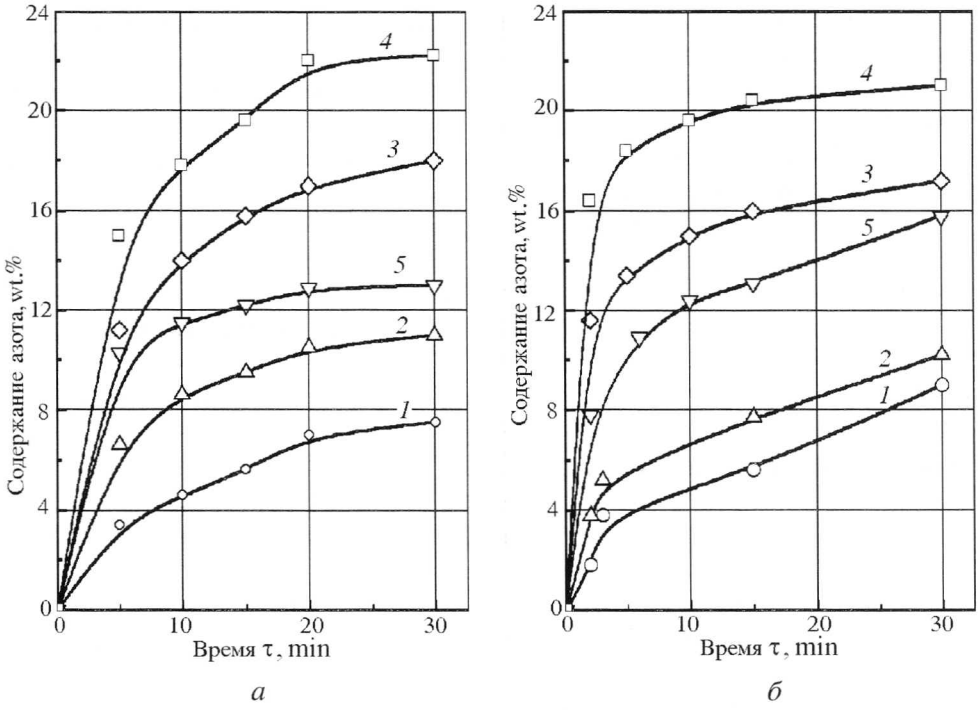


Рис. 4. Влияние длительности процесса анизотропии при 1200°C в вихревом псевдоожиженном слое и дисперсности исходных порошков на содержание азота в продуктах азотирования: *а* – электролитического титана (*1–4*) и магнийтермического циркония (*5*); *б* – электролитического ванадия. Дисперсность исходных порошков: *1* – (–0.25 + 0.18); *2* – (–0.18 + 0.125); *3,а* – (–0.063 + 0.004), *3,б* – (–0.125 + 0.100); *4,а* – (+0.04), *4,б* – (–0.100 + 0.063); *5* – (+0.04)

Чем тоньше исходные металлические порошки, тем быстрее и полнее происходит их насыщение азотом. Порошки дисперсностью менее 40 μm достигают предельного содержания азота в течение 25–30 min, сохраняя при этом подвижность, сыпучесть и исходную дисперсность.

Таким образом, синтез нитридов титана, циркония и ванадия в вихревом псевдоожиженном слое при использовании исходных тонких (менее 40 μm)

металлических порошков позволяет не только интенсифицировать сам процесс, но и получать порошки, пригодные для производства изделий без дополнительного измельчения, что исключает загрязнение их примесями и экономит затраты на энергоресурсы.

1. *Г.В. Самсонов*, Нитриды, Наукова думка, Киев (1969).
2. *Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук*, Получение и методы анализа нитридов, Наукова думка, Киев (1983).
3. *Г.В. Самсонов, В.С. Полищук*, ЖПХ **46**, № 3, 481 (1973).
4. *Н.И. Гельперин, В.Г. Айнштейн, В.Б. Кваша*, Основы техники псевдоожижения, Химия, Москва (1967).
5. *В.А. Гленов, Н.В. Михайлов*, Виброкипящий слой, Наука, Москва (1972).
6. *В.С. Альтшулер, Г.П. Сеченов*, Процессы в кипящем слое под давлением, Изд-во АН СССР, Москва (1963).
7. *Н.М. Богуславский, Т.Х. Мелик-Ахназаров*, Псевдоожижение в химической технологии, ГОНТИ, (1960).
8. *И.Ф. Дэвисон, Д. Харрисон*, Псевдоожижение твердых частиц, Химия, Москва (1965).
9. *С.С. Забродский*, Гидродинамика и теплообмен в псевдоожиженном слое, Госэнергоиздат, Москва (1963).
10. *М. Лева*, Псевдоожижение, Гостоптехиздат, Москва (1961).
11. *D.S. Koons, S.E. Lauer*, Ind. Eng. Chem. **53**, 970 (1961).
12. *Р.Б. Розенбаум, О.М. Тодес*, ДАН СССР **115**, 504 (1957).
13. *Н.И. Гельперин, В.Г Айнштейн, И.Д. Гойсман*, Журнал ВХД им. Менделеева **9**, 748 (1964).
14. *В.Д. Горшко, Р.Б Розенбаум, О.М. Тодес*, Изв. вузов. Нефть и газ № 1, 129 (1958).
15. *Я. Цибровский, А. Селецкий*, ЖПХ **31**, 518 (1958).
16. *E.S. Pettyiohn, E.B. Christiansen*, Chem. Eng. Progr. **44**, 157 (1948).
17. *И.И. Жумехов*, Насосы, вентиляторы, компрессоры, Углетехиздат, Москва (1958).
18. *П. Ребу*, Кипящий слой, ЦНИИцветмет, Москва (1959).
19. *Б. Энн*, Проектирование и эксплуатация центробежных и осевых вентиляторов, Машиностроение, Москва (1959).
20. *Краткий* справочник химика, Химия, Москва (1964).

V.S. Polishchuk

HIGH-TEMPERATURE SATURATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM AND VANADIUM WITH NITROGEN IN EDDY QUASI-LIQUEFIED LAYER

Conditions for quasi-liquefied layer origination in solid particles–gas system have been considered. An apparatus has been designed for high-temperature mass transfer processes in eddy quasi-liquefied layer with quasi-liquefaction promoter. Conditions for saturation of metallic titanium, zirconium and vanadium powders in eddy quasi-liquefied layer have been investigated. Efficiency of using the quasi-liquefied layer to synthesize the above nitrides from finely dispersed (less than 63 μm) powders is shown.

Fig. 1. Diagrammatic showing of apparatus for high-temperature mass transfer processes: *1* – reactor, *2* – turbine, *3* – charging device, *4* – cyclone separator, *5* – motor, *6*, *7* – loading and unloading branch pipes

Fig. 2. Dependence of pressure differential (*1*) and turbo-machine capacity (*2*) on the speed of turbine rotation in vertical cylindrical (150 mm in diameter) reactor. Quasi-liquefying gas – nitrogen (20°C). Measuring points: reactor centre–side wall

Fig. 3. Dependence of nitrogen pressure differential in vertical cylindrical (150 mm in diameter) reactor on temperature. Speed of turbine rotation 200 s^{-1}. Measuring points: reactor centre–side wall

Fig. 4. Dependence of nitriding duration at 1200°C in eddy quasi-liquefied layer and of the initial powder dispersivity on nitrogen content in products of nitriding: *a* – electrolytic titanium (*1–4*) and magnesium thermal zirconium (*5*); *б* – electrolytic vanadium. Dispersivity of initial powders: *1* – (–0.25 + 0.18); *2* – (–0.18 + 0.125); *3,а* – (–0.063 + + 0.004), *3,б* – (–0.125 + 0.100); *4,а* – (+0.04), *4,б* – (–0.100 + 0.063); *5* – (+0.04)