

УДК 536. 79/546. 823 171

Н.И. Воробьев, канд.техн.наук,  
Д.И. Медведев, Н.В. Галицкий,  
канд.хим.наук, Ю.М. Дмитриев,  
канд.техн.наук, Л.Г. Терехова

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НИТРИДА ТИТАНА

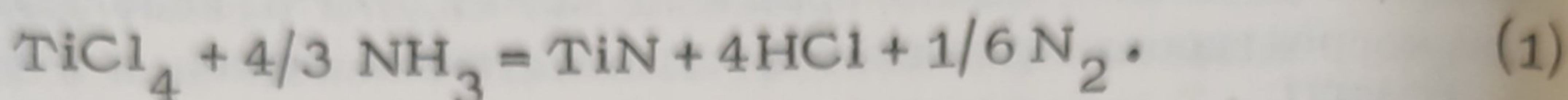
Одним из перспективных методов получения высокодисперсного нитрида титана, позволяющих получать соединения сте-

8 Зак. 5012

105



хиометрического состава, является осаждение  $TiN$  из газовой фазы [1,2] посредством высокотемпературного аммонолиза четыреххлористого титана по реакции



Однако влияние технологических параметров фактически не было обосновано и изучено. Поэтому специально поставленными опытами исследовано влияние технологических параметров на выход, состав и свойства нитрида титана. В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия получения нитрида титана стехиометрического состава с остаточным содержанием хлор-иона от 0,5 до 3,5% и размером частиц 0,03–0,5 мк.

Разработанная технология была испытана на укрупненно-лабораторной установке в Институте титана и рекомендована для проведения полупромышленных испытаний.

В связи с вышеизложенным при выдаче задания на проектирование опытно-промышленной установки по получению тонкодисперсного  $TiN$  взаимодействием паров  $TiCl_4$  с аммиаком производительностью 10 кг/ч по конечному продукту необходимо было рассчитать баланс тепла и определить потребность процесса в тепловой энергии.

Необходимые для расчетов данные взяты из [3,4].

Согласно сведениям [1,5], взаимодействие  $TiCl_4$  с азотсодержащей смесью или аммиаком с образованием нитрида титана протекает в интервале температур 1200–1500К. Реакция (1) является эндотермичной, а тепловой эффект ее зависит от температуры и составляет при 298К (-27348) кал/моль, при 1000К - (-29350), а при 1300К (-29750) кал/моль. Эти данные показывают, что указанный процесс протекает с потреблением тепла и без его дополнительного введения в зону реакции провести процесс невозможно. Недостающее тепло подводится в зону реакции за счет внешнего обогрева реактора. Принимаем, что тепловой к.п.д. реактора составляет 50%; тогда мощность печного трансформатора (N) при производительности установки 10 кг/ч нитрида титана можно рассчитать по формуле

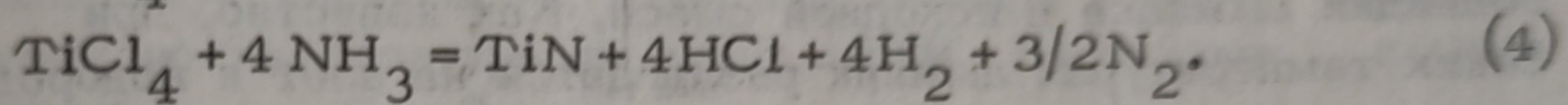
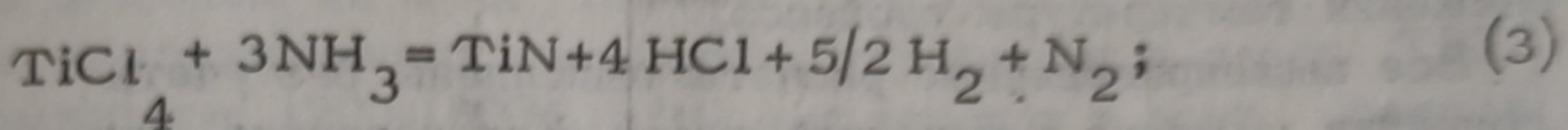
$$N = \frac{q}{860 \cdot 0,5} \cdot 158, \quad (2)$$

где  $\frac{q}{860}$  - расход энергии на нагрев реактора, кВт (в расчете на 1 моль  $TiCl_4$ ; 0,5 - тепловой к.п.д. установки; 158 - количество молей  $TiCl_4$ , необходимых для получения



кг/ч  $TiN$ ;  $q$  - разность между  $Q_2 - Q_1$ ,  $Q_1$  - теплосодержание исходных продуктов реакции,  $Q_2$  - сумма теплового эффекта реакции и теплосодержания конечных продуктов.

Для более полного использования четыреххлористого титана при проведении процесса аммонолиза необходим избыток аммиака. По результатам выполненных исследований максимальный выход нитрида титана достигается при молярном соотношении  $NH_3 : TiCl_4$ , равном 3:4. Поэтому расчеты вели как на стехиометрическое отношение  $NH_3 : TiCl_4 = 4:3$ , так и на оптимальное соотношение реагирующих компонентов. Протекающие реакции можно записать в виде (1) и:



Результаты расчетов по уравнению (2) в зависимости от температуры предварительного нагрева реагентов и молярного соотношения  $TiCl_4 ; NH_3$  приведены на рис. 1.

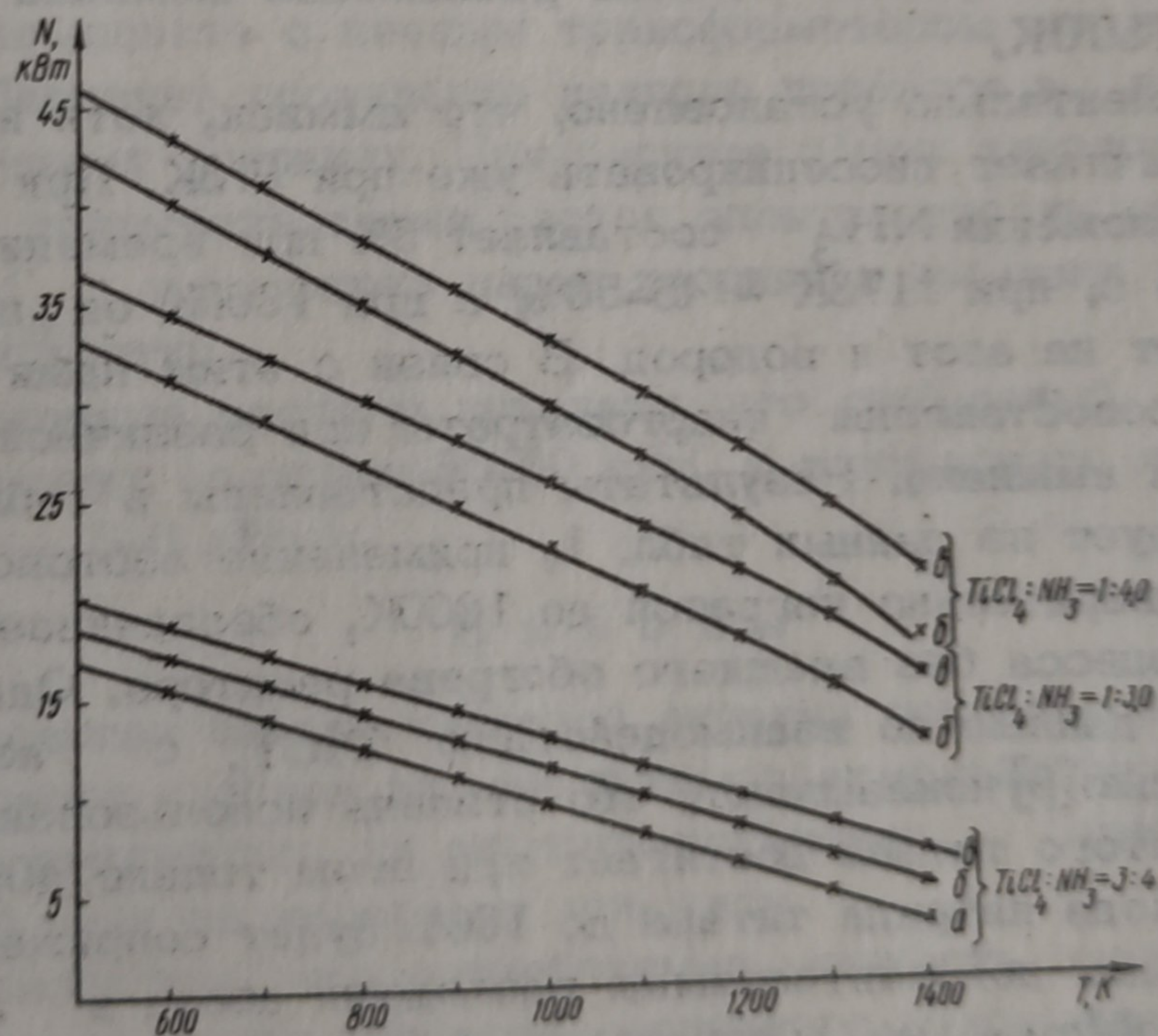


Рис. 1. Зависимость подводимой к реактору мощности от температуры предварительного нагрева исходных компонентов: а - 1100К, б - 1200, в - 1300К.

Данные рисунка показывают, что во всех случаях при увеличении избытка аммиака осуществление процесса аммонолиза при температурах 1100-1300К требует увеличения мощности, подводимой к реактору. При увеличении температуры подогрева



Табл. 1. Зависимость подводимой к реактору мощности от температуры предварительного нагрева исходных компонентов и диссоциации аммиака

Нагрев $\text{NH}_3$ и $\text{TiCl}_4$ , К	Степень разложения $\text{NH}_3$ , %	Подводимая мощность к реактору (в кВт) при температурах		
		1100К	1200К	1300К
1100	-	7,7	9,4	11,2
1200	-	6,0	7,8	9,5
1300	-	4,4	5,9	7,9
1200	50,0	2,1	3,85	5,4
1300	100,0	-3,18	-1,87	-0,185

Примечание. Соотношение  $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3 = 3:4$

исходных компонентов перед поступлением в реакционную зону подводимая мощность уменьшается. Она уменьшается и при снижении температуры процесса.

Все вышеприведенные расчеты выполнены без учета диссоциации аммиака в исходной смеси. Как известно, при высоких температурах аммиак разлагается на азот и водород. В связи с этим при увеличении температуры предварительного нагрева в реактор наряду с аммиаком будет поступать и азотоводородная смесь. Поэтому нами на лабораторной установке было проведено изучение степени разложения аммиака в интервале 773 - 1300К.

Экспериментально установлено, что аммиак, хотя и незначительно, начинает диссоциировать уже при 973К. При 1073 К степень разложения  $\text{NH}_3$  составляет 5% при времени контактирования 5 с, при 1173К - 45-50%, а при 1300К он полностью диссоциирует на азот и водород. В связи с этим нами рассчитаны и сопоставлены энергозатраты при различной степени диссоциации аммиака. Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, применение азотоводородной смеси, предварительно нагретой до 1300К, обеспечивает проведение процесса без внешнего обогрева реактора. Однако литературные данные по взаимодействию  $\text{TiCl}_4$  с азотоводородной смесью [6] показывают, что степень использования четыреххлористого титана достигает при этом только 40%, а увеличение выхода нитрида титана до 100% будет сопряжено со значительными дополнительными расходами азота и водорода (отношение  $\text{N/Ti} > 100$ ,  $\text{H/Cl} > 6$ ), что приведет к существенному росту энергозатрат.

Специально проведенными исследованиями было установлено, что оптимальными соотношениями  $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3$ , позволяющими довести выход  $\text{TiN}$  до 100% при температуре процесса 1200-1300К, являются  $\text{TiCl}_4:\text{NH}_3 = 1-3-4$  при температуре подогрева аммиака не выше 1000К. Поэтому нами выполнен расчет мощности, подводимой к реактору при проведении процесса



Табл. 2. Расчет реальной мощности, подводимой к реактору при проведении процесса аммонолиза  $TiCl_4$ , кВт

Температура нагрева исходных компонентов, К		1200К			1300К		
		молярное соотношение $TiCl_4 : NH_3$					
$NH_3$	$TiCl_4$	1: $\frac{4}{3}$	1:3,0	1:4,0	1: $\frac{4}{3}$	1:3,0	1:4,0
900	1200	8,8	21,8	29,8	11,5	25,0	33,0
1000	1200	8,15	20,4	27,8	10,9	23,4	31,0
900	1300	8,8	20,9	28,8	10,8	24,0	32,0
1000	1300	8,2	19,5	26,8	10,0	22,5	30,0

аммонолиза в интервале температур 1200–1300К и избытке аммиака 3–4 моля на моль  $TiCl_4$ . При этом исходили из имеющихся конструкционных материалов, устойчивых в парах  $TiCl_4$  до температур 1200–1300К, а аммиак вводили в зону реакции нагретым до температуры не выше 1000К. Расчетные данные представлены в табл. 2.

Данные таблицы показывают, что установка по получению тонкодисперсного нитрида титана взаимодействием паров  $TiCl_4$  с аммиаком производительностью 10 кг/ч по конечному продукту в комплекте с печным трансформатором мощностью 25–33 кВт обеспечит проведение данного процесса в необходимых температурных условиях. При расчете общих энергозатрат необходимо учитывать также расход электроэнергии на испарение  $TiCl_4$  и подогрев паров хлорида и аммиака до необходимых температур.

Выполненные расчеты показали, что суммарный расход электроэнергии составит 50–60 кВт, а в пересчете на 1 кг  $TiN$  — 5–6 кВт/ч.

### В ы в о д ы

1. Рассчитан баланс тепловой энергии при получении тонкодисперсного нитрида титана путем взаимодействия паров  $TiCl_4$  с аммиаком на опытной установке производительностью 10 кг/ч по конечному продукту.

2. Установлено, что потребляемая мощность зависит от температуры ведения процесса, молярного отношения исходных компонентов и температуры их предварительного подогрева.

3. Показано, что подводимая к реактору мощность при проведении процесса аммонолиза составляет 25–33 кВт, а суммарный расход электроэнергии с учетом других видов энергозатрат при получении 10 кг/ч  $TiN$  — 50–60 кВт. Удельный расход электроэнергии на 1 кг нитрида титана — соответственно 5–6 кВт/ч.



## Л и т е р а т у р а

1. Hughes W., Harris B. The process of high-dispersion titanium nitride production on the basis of  $TiCl_4$ . - Brit. Pat. 1957, N 787516.
2. Брегер А.Х. Рентгенографическое исследование нитрида титана. - ЖФХ, 1939, 13, №10, с. 1484.
3. Уикс К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., 1965.
4. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
5. Корягин В.С. и др. Исследование процесса получения нитрида титана из тетрахлорида. - Мат-лы II симпозиума по плазмохимии. Рига, 1975, №1, с. 189.
6. Троицкий В.Н., Гребцов Б.М., Гуров С.В. Восстановление хлорида титана в потоке азотной плазмы СВЧ - разряда. - Мат-лы II симпозиума по плазмохимии. Рига, 1975, №1, с. 230.