

МЕТАЛУРГІЯ ВТОРИННОГО ТИТАНУ

1 ЗБИРАННЯ ВТОРИННОЇ ТИТАНОВОЇ СИРОВИНИ ТА ВИМОГИ ДО НЕЇ

Відходи титану та його сплавів утворюються на всіх стадіях виробництва металу або сплавів та їх обробки для отримання товарних виробів, а саме від отримання титану губчастого до виготовлення виробів, а також під час використання виробів з титану (амортизаційного брухту)

Правила збирання брухту та промислових відходів титанових сплавів є комплексом організаційно-технічних заходів, що забезпечують належну якість металу, отриманого під час використання вторинної титанової сировини.

Низькоякісний титан губчастий марки ТГ-Тв утворюється на титано-магнієвих підприємствах, для яких він є товарною продукцією. Тому збирання, зберігання і транспортування здійснюють так само, як для основної продукції, за виключенням визначення якості, умов пакування і транспортування.

Згідно з ГОСТ 237780-70 від кожних 700 кго партії титану губчастого ТГ-Тв відбирають одну пробу (брикет) масою 1,5-3,0 кг.

Об'єднану пробу, що складається з усіх відібраних точкових проб, піддають дробленню і скороченню для отримання

сертифікаційної проби масою 0,3 кг. Таку пробу пресують у брикет, від якого відбирають стружку для хімічного аналізу.

Губчастий титан марки ТГ-Тв використовується в основному в чорній металургії для розкислення та легування сталі. При введенні губчастого титану в рідку сталь спостерігається його підвищене угарання через малу щільність та розвинену поверхню губки. Тому губчастий титан ТГ-Тв, що направляється на підприємства чорної металургії, пресують у брикети діаметром 115-170 мм і висотою від 20 мм до 180 мм. Щільність брикетів має бути не менше 2000 кг/м³. Пакують і перевозять низькоякісний губчастий титан у закритій металічній або, за узгодженням зі споживачем, іншій тарі. Відсів, що утворюється під час транспортування брикетів, не повинні становити більше 1 % маси партії.

2 КЛАСИФІКАЦІЯ ВТОРИННОЇ ТИТАНОВОЇ СИРОВИНИ

2.1 Джерела утворення вторинної титанової сировини

Відходи титану та його сплавів утворюються на всіх стадіях виробництва металу або сплавів та їх обробки для отримання товарних виробів, а саме від отримання титану губчастого до виготовлення виробів, а також під час використання виробів з титану (амортизаційного брухту).

Загальні ресурси металевих відходів титану та його сплавів складаються з відходів, що утворюються під час виробництва губчастого титану, злитків, напівфабрикатів і виробів, і навіть амортизаційного брухту (табл.1).

Таблиця 1 – Кількість відходів титану на 1 кг титанової продукції на різних стадіях виробництва

Джерело утворення відходів	Кількість відходів, кг		
	що утворюються	що регенеруються	що втрачаються
Отримання товарної титанової губки	0,08	0,04	0,04
Переробка губки на напівфабрикати	0,83	0,31	0,52
Виготовлення виробів із напівфабрикатів	0,55	0,10	0,45
Разом	1,46	0,45	1,01

2.2 Відходи губчастого титану

Під *відходами губчастого титану* розуміють низькоякісний губчастий титан з підвищеним вмістом домішок (кисню, азоту, кремнію, хлору, вуглецю, заліза) і, як наслідок, з підвищеною твердістю. Він маркується як ТГ-Тв, тобто титан губчастий твердий (що має твердість за Брінеллем вище 150 одиниць).

Його утворення зумовлене технологією виробництва губчастого титану, результатом якої є неоднорідний за якістю блок губки.

Відновлення тетрахлориду титану магнієм проводять в апараті періодичної дії, що є ретортом, в яку спочатку заливається

розплавлений магній, а потім поступово подається рідкий тетрахлорид титану. На початку процесу губчастий титан, що утворюється, опускається на дно реактора, поглинаючи при цьому більшу частину домішок, що містяться в магнії. Насичення домішками титанової губки в подальшому відбувається також в результаті взаємодії зі стінками реактора і поглинання верхньою частиною блоку, що сформувався, активних газів, що натікають. В результаті донна частина блоку (нижня плівка) забруднена оксидами магнію, титану, кремнію. На бічній поверхні розташовані осередкові включення переважно у вигляді залізистих плівок. У верхній частині блоку («капелюші») і гарнісажі – підвищений вміст кисню, азоту, хлору.

2.3 Кускові відходи

На всіх цих стадіях і на ділянці «напівфабрикат – готовий виріб» неминуче утворюються відходи, які для титану представлені кусковими відходами, листовим обрізом і стружкою.

Кускові відходи утворюються в різних видах виробництва: ковальсько-штамповому, сортопрокатному, пресовому, механотермічному. До них відносяться кінці та некроти прутків, блюмсів, смуг, профілів, облій, шлюб штампувань та пресувань, обсічка, видра та ін. Більшість амортизаційного брухту також відноситься до категорії шматкових відходів. Природно, що для кускових відходів характерна різноманітність їх форм, типорозмірів та якості.

Технологічні операції, супутні переділу зливка на напівфабрикати, виконуються, як правило, при нагріванні металу в атмосфері повітря до 700...1200 °С. При таких температурах титан інтенсивно взаємодіє з киснем (починаючи з 600 °С), а також азотом повітря (з 900 °С), внаслідок чого поверхневі шари напівфабрикатів, а отже, і відходів, що утворюються при їх виробництві, насичуються киснем. Найбільш окислені відходи ковальського виробництва: на їх поверхні спостерігається значний шар окалини, а глибина розташованого під ним альфованого шару в залежності від режиму нагрівання заготовок під кування і штампування коливається в різних сплавах від 0,2 до 2,0 мм. Для кускових відходів характерним є сприятливе співвідношення маси до площі поверхні. Через це загальний вміст кисню в них нижче, ніж в інших видах відходів.

2.4 Листовий обріз

Листовий обріз. Ці відходи утворюються в листопрокатному та трубному виробництвах, а також у процесі розкрою листів, плит та труб при виготовленні деталей, вузлів та конструкцій. Частина амортизаційного брухту також відноситься до категорії листового обрізу. Для цих відходів характерна різноманітність товщин (від 0,05 до 150 мм), форм (мови, крайка, вирізка, висікання, листова выштамповка та ін.) та ступеня газонасиченості поверхневого шару. На відходах листопростого виробництва мало окалини і глибина газонасиченого шару не перевищує 0,1...0,2 мм. Однак поверхня

листів, особливо тонких, велика в порівнянні з масою, тому приріст концентрації кисню в листових відходах може бути значним.

2.5 Стружка

Стружка є найбільш окисленим видом відходів. Вона утворюється при механічній обробці (обточування, стружці, різанні, фрезеруванні, свердлінні) злитків, напівфабрикатів, заготовок та виробів. Стружка, в порівнянні з вихідним металом, збагачена залізом, алюмінієм, кремнієм, вуглецем. Підвищений вміст перших трьох елементів у стружці – результат її забруднення при збиранні та зберіганні. Вуглець потрапляє в стружку у разі застосування охолоджувальної різець емульсії, а також при забрудненні стружки оливами, мастилом, вологою.

2.6 Відходи фасонно-ливарного виробництва

Типовими титановими *відходами*, що утворюються у *фасонно-ливарному виробництві* є центральні стояки, литники та прибутки. Їхня кількість у загальному балансі ливарних відходів цеху (або ділянки) становить близько 75-80 %. Частина відходів (3-5 %) утворюється за рахунок браку виливків з геометрії та ливарних дефектів. До ливарних відходів відносяться також залишки металу в приймально-напрямних лотках і сплески в плавильних печах, а також гарнісаж тиглів, що вийшли з ладу (їх сумарна кількість становить близько 13...15 %).

3 ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ РАФІНУВАННЯ НЕКОНДИЦІЙНИХ ТИТАНОВИХ ВІДХОДІВ

З розвитком промислового виробництва титану виникла потреба переробки його відходів. В даний час одним з перспективних методів переробки відходів титану є метод електролітичного рафінування в розплавлених середовищах. Застосування методу електролітичного рафінування дозволяє отримувати високочисті титанові порошки заданого гранулометричного складу, а також сплави в порошкоподібному стані, що леговані різними хімічними елементами. Порошки титану та його сплавів потрібні для ряду галузей промисловості, а також можуть бути використані для економічного виробництва різноманітних заготовок і виробів методами порошкової металургії.

Розвиток порошкової металургії титану ґрунтується на використанні різних технологій і, в першу чергу на переробці відходів. Під час виробництва титану та його сплавів, виробів з них в сукупності утворюється відходів більше 70 % від вихідної титанової губки. Близько 50 % від кількості всіх відходів титану і його сплавів, що утворюються, є некондиційними відходами. Ці відходи не можна підшихтувати в плавку через великий вміст в них кисню, азоту та інших домішок, а також із-за неконтрольованого вмісту легуючих елементів (алюмінію, мангану, ванадію, стануму та ін.). Такі відходи або значну частину з них вигідно переробляти в порошок електролітичним рафінуванням.

Процес електролітичного рафінування титану полягає в анодному розчиненні чорного металу, забрудненого домішками, і виділенні чистого металу на катоді.

На титановому аноді, в першу чергу, відбувається реакція:



з найбільш електронегативним потенціалом ($\varphi^0 = -1,821 \text{ В}$) щодо хлорного електроду порівняння. При анодній щільності струму $i_a \leq 0,1 \text{ А/см}^2$ практично утворюються йони Ti^{2+} . У міру збільшення поляризації відбувається реакція



і з більш електропозитивним потенціалом ($\varphi^0 = -1,682 \text{ В}$).

У міру підвищення анодної щільності струму зменшується частка від загальної кількості електрики, що витрачається на утворення йонів Ti^{2+} , і зростає частка, що витрачається на утворення йонів Ti^{3+} . При анодній щільності струму в межах $0,4 \dots 0,5 \text{ А/см}^2$ йони Ti^{2+} і Ti^{3+} переходять в розплав в рівних частках.

На катоді спочатку відбувається найбільш електропозитивна реакція:



а потім у міру збільшення поляризації:



Практика електролітичного рафінування показує, що титан від заліза, силіцію, кисню, водню і азоту очищається задовільно. Легуючі метали разом з титаном переходять з анода в електроліт, не зважаючи на порівняно велику відмінність потенціалів титану від їх потенціалів (табл. 2), а їх йони більшою або меншою мірою розряджаються на катоді разом з йонами титану.

Таблиця 2 – Значення стандартних потенціалів металів щодо хлорсрібного електрода в розплавах NaCl–KCl при температурі 850 °C

Метал	Mn	Zr	Ti	Al	V	Cr	Fe	Mo
Стандартний потенціал, В	-1,41	-1,36	-1,35	-1,24	-1,08	-0,97	-0,88	-0,65

З даних табл.2 виходить, що, під час електролітичного рафінування титанових сплавів манган і цирконій, що мають більш негативний потенціал, ніж титан, переходитимуть в розплав в першу чергу або одночасно з титаном. Алюміній, ванадій і хром з позитивнішим потенціалом, ніж у титану, в основному накопичуються в анодному матеріалі та лише за певних умов (низькі анодні щільності струму) можуть частково переходити в розплав. Молібден і інші електропозитивні метали (станум, мідь і залізо) можуть бути повністю збережені в анодних залишках.

Поведінка металів на аноді частково визначається тим, що тверді розчини, маючи певний потенціал, при розчиненні утворюють йони обох компонентів сплаву. Вони, накопичуючись в розплаві, сумісно розряджаються, оскільки на катоді спостерігається деполяризація з утворенням твердих розчинів або інтерметалідів.

Частина електропозитивних металів-домішок залишається на аноді у вигляді порошку. З часом утворюється щільний шар шламу, що перешкоджає потраплянню розплаву до основного металу та стає анодом. При більш електропозитивній поляризації утворюються йони більш електропозитивних домішок, що розряджаються на катоді.

При рафінуванні відходів титанової губки зазвичай застосовують електроліти: NaCl-KCl (еквімолярна суміш), відпрацьований електроліт магнієвого виробництва, легкоплавкий електроліт NaCl-KCl-MgCl_2 (40 % MgCl_2). Перші два електроліти використовують для отримання крупнокристалевого і порошкоподібного титану, останній – для отримання дрібних порошків. Нижчі хлориди в електроліт додають у вигляді плаву з хлоридами натрію і калію. Приготування плаву відбувається в спеціальному реакторі пропусканням пари TiCl_4 через суміш твердих або рідких хлоридів і несортної титанової губки.

Електролізером є герметизований апарат, в якому в атмосфері аргону процес ведуть із застосуванням насипного анода і катода із сталі. Отриманий катодний титан складається з добре огранованих гексагональних або голчастих кристалів розмірами до 15...20 мм.

На гранулометричний склад катодного металу істотно впливає температура процесу: підвищення температури сприяє зростанню крупних кристалів титану, утворенню міцних зростків кристалів. При зниженні температури до 700 °C розміри кристалів зменшуються, при 600 °C отримують виключно порошкоподібний титан. Температура процесу істотно впливає також на вміст електроліту в катодному осаді, який коливається від 10 до 30 % за температури 850 °C та від

30 до 50 % за температури 750 °С. При отриманні порошків вміст електроліту в катодному осаді складає 60...80 %. Чим більший розмір мають кристали титану, тим менша кількість електроліту міститься в осаді. У свою чергу, розміри кристалів отриманого металу залежать також від концентрації нижчих хлоридів титану, катодної і анодної щільності струму, тривалості одиничного процесу електролізу.

Таким чином, катодні осади, що отримані при електролітичному рафінуванні відходів титану, містять разом з кристалевим титаном, захоплений з ним електроліт. Останній є розплавом галоїдних солей лужних і лужноземельних металів з незначною кількістю нижчих хлоридів титану.

Відокремлювати кристалевий титан можна двома способами: методом дистиляції при високій температурі і методом вилуговування слабким розчином соляної кислоти. Метод вакуумної дистиляції є продуктивнішим, але його застосування зв'язано з використанням дорогої апаратури, великою витратою енергії, трудностю регенерації складових електроліту.

Метод вилуговування простіший в апаратурному оформленні, економічніший і в даний час відпрацьований в дослідно-промисловому виробництві.

Гідрометалургійна обробка складається з наступних ділянок: дроблення катодного осаду, вилуговування, подрібнення, гідрокласифікація, мокре розсівання, знежирення, сушіння та затарювання металевого титанового порошку.

Дроблення катодного осаду титану здійснюється в дві стадії на щічних дробарках до розмірів кусків 20 мм і 5 мм відповідно.

Роздрібнений катодний осад подається на вилуговування, яке здійснюють в дві стадії в агітаторах періодичної дії з рамною мішалкою. У зв'язку з тим, що в катодному осаді містяться нижчі хлориди титану, які гідролізуються у водних розчинах, осад вилуговують в слабких розчинах кислот.

На першій стадії катодний осад вилуговується в 1 %-ом розчині соляної кислоти при співвідношенні Т:Р = 1:5 протягом 30 хвилин. Катодний осад завантажують порціями при працюючій мішалці і включеній витяжній вентиляції, оскільки вилуговування супроводжується виділенням водню:



Після вилуговування відпрацьований солянокислий розчин без відстоювання піддають декантації за допомогою сифона. Розчин із захопленим тонкодисперсним порошком надходить для фільтрування на нутч-фільтр.

Друга стадія вилуговування здійснюється в 0,5 %-ом розчині соляної кислоти за таким самим режимом.

Після вилуговування порошок три рази промивають в агітаторі. Тривалість кожного відмивання 10 хвилин при співвідношенні Т:Р = 1:5. Промитий порошок подрібнюють в стержньовому млині. Катодний метал подрібнюють при співвідношенні мас метал:стержні:вода = 1:1:1. Подрібнений порошок завантажують в гідравлічний конічний класифікатор періодичної дії. Для перемішування пульпи конус обладнаний мішалкою. У конусі дрібний порошок (фракція –0,08 мм) вимивається висхідним потоком

води, злив надходить на нутч-фільтр. Порошок після відокремлення тонкодисперсної частини подають на сита для мокрого розсівання. Кожну отриману фракцію зневоднюють на центрифугі, сушать у вакуумних шафах і затарюють окремо