

МЕТАЛУРГІЯ ТИТАНУ

1. Магнієрмічний спосіб виробництва губчастого титану.
2. Переплавлення титанової губки.
3. Отримання титану високої чистоти.

МАГНІЄРМІЧНИЙ СПОСІБ ВИРОБНИЦТВА ГУБЧАСТОГО ТИТАНУ

Сировина для виробництва титану та її переробка

Серед відомих мінералів титану основне промислове значення мають два мінерали:

- рутил – природний діоксид титану TiO_2 ,
- ільменіт – FeTiO_3 ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), який входить до складу титанових залізних руд.

До перспективних руд належить також сфен $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ і перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$.

Титанові руди умовно поділяють на два типи: ільменіт-титан-магнетитові та розсипні – рутил-ільменіт-цирконові. Вміст діоксиду титану в рудах залежно від їх типу змінюється в досить широких межах – від 10 % до 60 %.

Сировиною для отримання титану є титано-магнетитові руди, з яких виділяють ільменітовий концентрат, що містить 40-45% TiO_2 , близько 30 % FeO , 20 % Fe_2O_3 і 5-7 % пустої породи. Назву цей концентрат одержав за наявності у ньому мінералу ільменіту $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$. Важливим джерелом ільменіту є титаномagnetит FeTiO_2 .

Руди, що містять 6-35 % титану перед металургійною переробкою збагачують гравітаційним способом або магнітною чи електростатичною сепарацією.

В Україні титанові руди розвідані в межах Українського кристалічного

щита. Іршанське родовище (Житомирська область), на базі якого працює Іршанський комбінат із збагачення ільменіту, є одним з наймогутніших. Значний інтерес становить родовище титанових руд у Дніпропетровській області (у басейні р. Самоткан), де запаси їх практично необмежені.

Руди, що містять 6-35 % титану перед металургійною переробкою збагачують гравітаційним способом або магнітною чи електростатичною сепарацією. Відомо декілька способів отримання титану з руд.

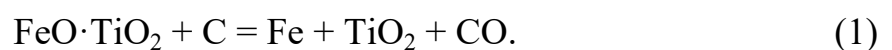
Основним матеріалом для виробництва титану є ільменітова руда. Основним промисловим способом виробництва титану губчастого є магнієтермічний спосіб, технологічна схема якого наведена на рис. 1.

Титанові руди піддають збагаченню, в результаті якого одержують концентрати з підвищеним вмістом TiO_2 . При переробці ільменітових руд кількість TiO_2 в концентратах досягає 60 %.

Приблизний склад ільменітового концентрату такий: 50,8 % TiO_2 , 36,40 % FeO , 7,86 % Fe_2O_3 , 1,18 % Al_2O_3 , 0,05 % Cr_2O_3 , 1,86 % SiO_2 , 0,69 % MgO , 0,68 % MnO , 0,18 % CaO .

Концентрат, отриманий після збагачення руди електромагнітним або гравітаційним способом, у суміші з деревним вугіллям, антрацитом піддають відновному плавленню в електродуговій печі (РТП) для видалення оксидів заліза. Для цього суміш концентрату з коксом плавлять і витримують в печі при температурі 1650-1700 °С.

У результаті зіткнення з вуглецевомісткими матеріалами оксиди заліза і титана відновлюються за реакцією:



При цьому залізо відновлюється, науглецьовується і утворює побічний продукт – чавун, який збирається на дні ванни печі, відділяючись від решти маси шлаку, внаслідок відмінності їх питомої ваги, а оксид титану TiO_2 переходить у шлак. Чавун і титановий шлак розливають окремо у виливниці.

Основним продуктом цього процесу є титановий шлак, який містить 80-90 % TiO_2 , 2-5 % FeO і домішки – SiO_2 , Al_2O_3 , CaO та ін. Побічний продукт

цього процесу – чавун – використовують у металургійному виробництві.

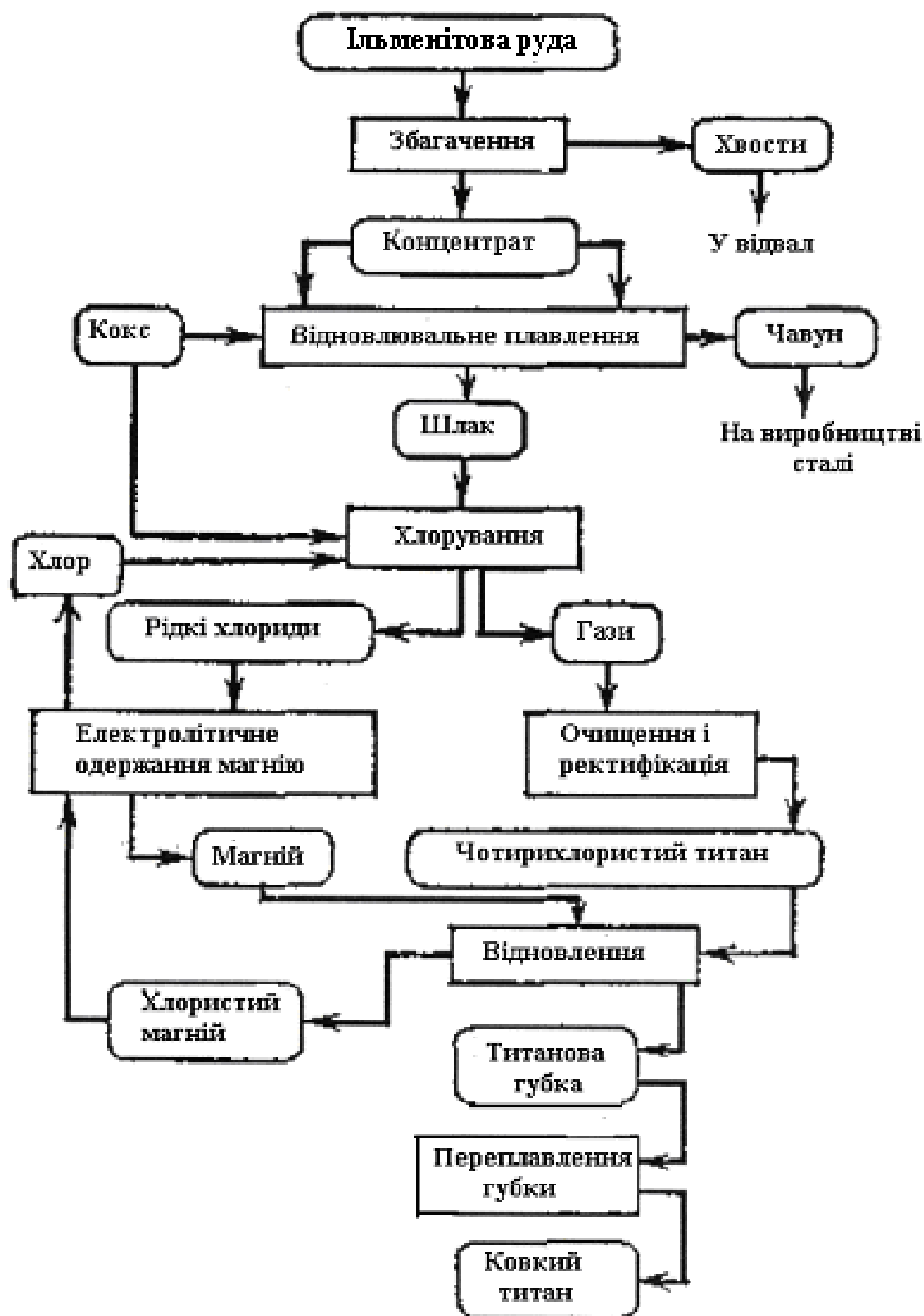
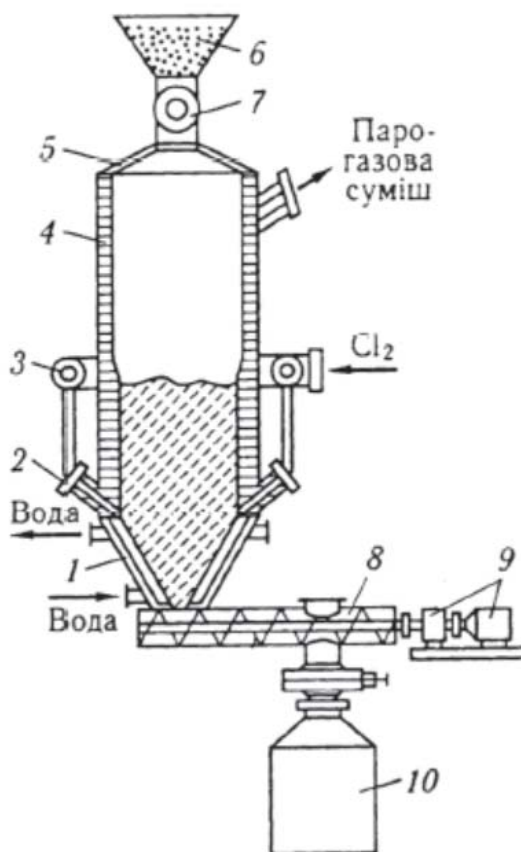


Рисунок 1 – Технологічна схема магнієтермічного способу виробництва титану

Виробництво тетрахлориду титану

Для виробництва тетрахлориду титану проводять хлорування подрібнених титанових шлаків або рутилових концентратів за температури 700-900 °С за наявності вуглецю.

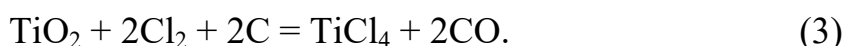
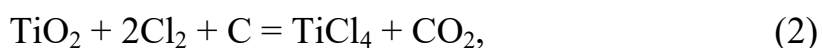


- 1 – водоохолоджувальний конус;
- 2 – фурма для подавання хлору;
- 3 – колектор для анодного газу;
- 4 – корпус;
- 5 – водоохолоджуване склепіння;
- 6 – бункер для шихти;
- 7 – живильник дозатор;
- 8 – шнек для вивантаження брикетів із хлоратора;
- 9 – електропривід шнеку;
- 10 – ємність для збирання відпрацьованих брикетів

Рисунок 2 – Схема шахтного хлоратора

Отриманий у РТП титановий шлак брикетують з коксом і піддають хлоруванню у герметизованих шахтних хлораторах безперервної дії (рис. 2). Після прожарювання при температурі 800 °С у піч подають пористі брикети титанового шлаку, а через фурми всередину печі – хлор. Шихта рухається зверху вниз, процес відбувається завдяки теплоті екзотермічних реакцій, що забезпечують робочу температуру близько 950-1000 °С.

За наявності вугілля титан з діоксиду переходить у тетрахлорид титану:



Тетрахлорид титану плавиться при температурі 23 °С і кипить при температурі +136 °С. Тому в умовах печі він інтенсивно випаровується і, захоплюючи за собою летючі хлориди домішок (SiCl_4 , MgCl_2 , FeCl_3 та ін.), прямує в конденсаційну установку. Наявність в установці ряду секцій з різним перепадом температур дозволяє розділити хлориди завдяки відмінності температур кипіння і таким чином виділити чотирихлористий титан, який далі піддають очищенню методом ректифікації у спеціальних установках.

Малолеткі хлориди магнію, кальцію та інших металів утворюють рідину, з якої електролізом одержують магній і хлор.

Металотермічне відновлення титану

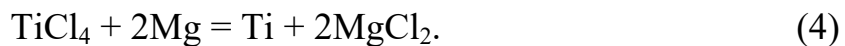
Найважливішу технологічну операцію - отримання металевого титану – здійснюють такими методами: розкладанням тетрахлориду титану натрієм або магнієм; відновленням двоокису і тетрахлориду титану кальцієм; електролізом хлористих і фтористих сполук титану.

У даний час металевий титан досить часто одержують відновленням чотирихлористого титану магнієм.

Тетрахлорид титану TiCl_4 відновлюють у сталевих ретортах діаметром до 1,5 і заввишки до 3 м. Реторта встановлюється в електропіч опору, з неї

відкачується повітря і замість нього подається аргон. Потім піч нагрівають до 750-800 °С і в реторту заливають рідкий тетрахлорид титану і магній.

Титан відновлюється за реакцією:



Після інтенсивного розвитку реакції вимикають нагрів і підтримують температуру в межах 750-850 °С, регулюючи швидкість подачі тетрахлориду титану. Тверді частинки відновленого титану спікаються в пористу масу - губку, що відкладається на стінках реторти. Рідкий хлористий магній періодично випускають через патрубок у днищі реторти, оскільки його об'єм в 10 разів перевищує об'єм одержуваної титанової губки. За один раз зливають 100-200 кг хлористого магнію, який направляють в електролізний цех для отримання металевого магнію.

Після введення розрахункової кількості TiCl_4 і загасання реакції включають обігрів і витримують реторту ще протягом 1 години при температурі 900°С для завершення відновлення.

Весь процес відновлення, у заводських умовах займає 30-35 годин. Потім реторту витягують з печі краном і охолоджують на окремому стенді декілька годин до температури 20-40 °С.

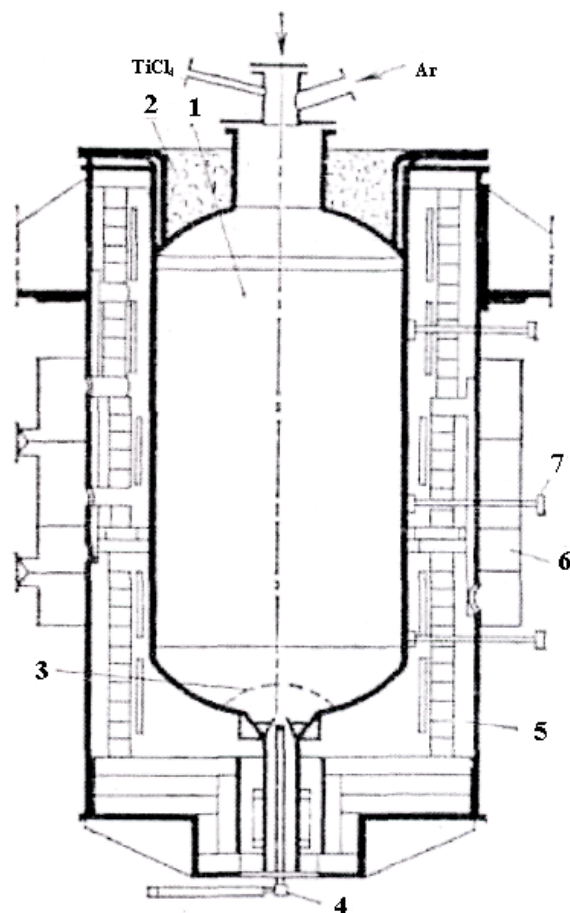
Для розділення продуктів реакції, що складаються з титанової губки (50-70 %), залишку хлористого магнію (15-20 %), що заповнює пори губки, і надлишку магнію (30-35 %), користуються різницею тиску їх пари при температурі 900 °С у вакуумі.

У цих умовах тиск пари титану дуже малий; тиск пари хлориду магнію - близько 1 кПа, металевого магнію – близько 10 кПа. Кришку реторти знімають і укріплюють замість неї охолоджуваний водою конденсатор.

Дистиляцію магнію і хлориду магнію проводять при температурі 900 °С і залишковому тиску близько 0,1 Па протягом декількох десятків годин. Потім реторту знову повільно охолоджують, відкривають і пневматичними зубилами вибивають з неї титанову губку, оскільки вона часто щільно приварюється до стінок реторти. Відокремлений дистиляцією магній знову використовують як

відновник титану.

Титанову губку дроблять і ретельно сортують. Найчистішу губку спрямовують на переплавлення; низькосортну, що містить включення, хлоридів, брикетують і використовують як розкиснювач сталі у чорній металургії. Для отримання з титану і його сплавів відповідальних виробів дуже важливі його хороша пластичність і зварюваність, а також термостійкість. Тому вміст домішок в титановій губці не повинно перевищувати 0,012 % Cl_2 , 0,1 % O_2 і 0,04 % N_2 .



- 1 – реактор; 2 - кришка з теплоізоляцією;
- 3 – патрубок для заливання магнію;
- 4 – труба для введення тетрахлориду титану;
- 5 – електрод опору;
- 6 – колектори для подачі охолодженого повітря;
- 7 – замочний пристрій для зливання хлориду магнію

Рисунок 3 – Електрод і реактор для відновлення тетрахлориду титану

ПЕРЕПЛАВЛЕННЯ ТИТАНОВОЇ ГУБКИ

Для отримання компактних злитків титанову губку переплавляють у вакуумній дуговій печі (ВДП), щоб уникнути забруднення титану газами повітря. Матеріал тигля також може забруднити титан, тому плавлення ведуть у мідному кристалізаторі, стінки якого охолоджуються водою. Твердіючи близько холодних стінок, титан не сплавляється з міддю.

Злиток титану, поміщений на піддон кристалізатора, служить одним полюсом дуга постійного струму; електрод, що витрачається, з пресованої губки титану служить звичайно іншим полюсом, який опускають в кристалізатор зверху. Титановий електрод плавиться і тому називається тим, що витрачається. Стабілізацію дуги в печі і перемішування рідкого металу здійснюють за допомогою соленоїда, що оточує плавильний простір кристалізатора.

Схема вакуумної дугової печі (ВДП) для плавлення з електродами, що витрачаються, показана на рис. 4.

Вона має пристрій для вертикального переміщення електрода, а іноді і опускання дна піддону мідного кристалізатора. Перед початком плавлення електрод, що витрачається, ретельно сушать і з плавильного простору печі відкачують повітря до залишкового тиску, що дорівнює ~ 7 Па. Опускаючи електрод, запалюють дугу і розтягують її полем соленоїда, проводячи плавлення при щільності струму $7-10 \text{ А/см}^2$ (при діаметрі зливка 300-500 мм). Повільно опускаючи електрод, що витрачається, одержують злилок титану більшої перетину, який приварюють до утримувача електрода іншої печі, і повторюють переплавлення.

Як при першому, так і при другому плавленні з електродом, що витрачається, довжину дуга витримують 20-35 мм, напругу 30 В. Для отримання сплавів титану з алюмінієм, марганцем, ванадієм, хромом та іншими металами легуючі добавки домішують до губки, що надходять на виготовлення електроду для першої плавки. При другому плавленні вони остаточно і досить

Для отримання чистішого металу потрібне додаткове рафінування.

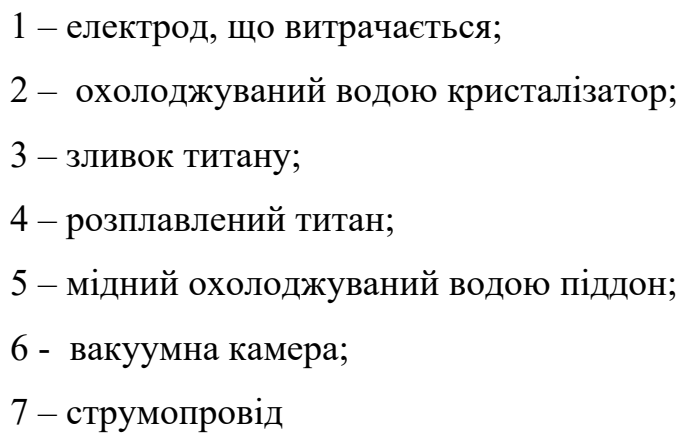


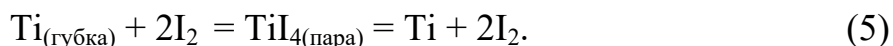
Рисунок 4 – Схема вакуумно-дугової печі з електродом, що витрачається

Титан з меншим вмістом домішок одержують методом йодидного очищення, що базується на термічній дисоціації чотирийодистого титану TiI_4 на поверхні титанового дроту, нагрітого пропусканням електричного струму до $1300-1400^{\circ}C$. Титан, що виділяється при цьому, осідає на дроті, поступово перетворюючи її в пруток. Цей спосіб очищення дуже ефективний, але має малу продуктивність. Тому йодидний титан відрізняється високою вартістю.

ОТРИМАННЯ ТИТАНУ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

Титанові злитки, отримані переплавленням титанової губки, містять 99,8 % Ti . Проте потрібен і чистіший метал, що містить близько 99,9-99,99 % титану.

Чистий титан отримують у невеликих кількостях переробкою губки йодидним способом очищення (рафінування), що ґрунтується на оборотності реакції утворення і термічної дисоціації газоподібного йодиду титану:

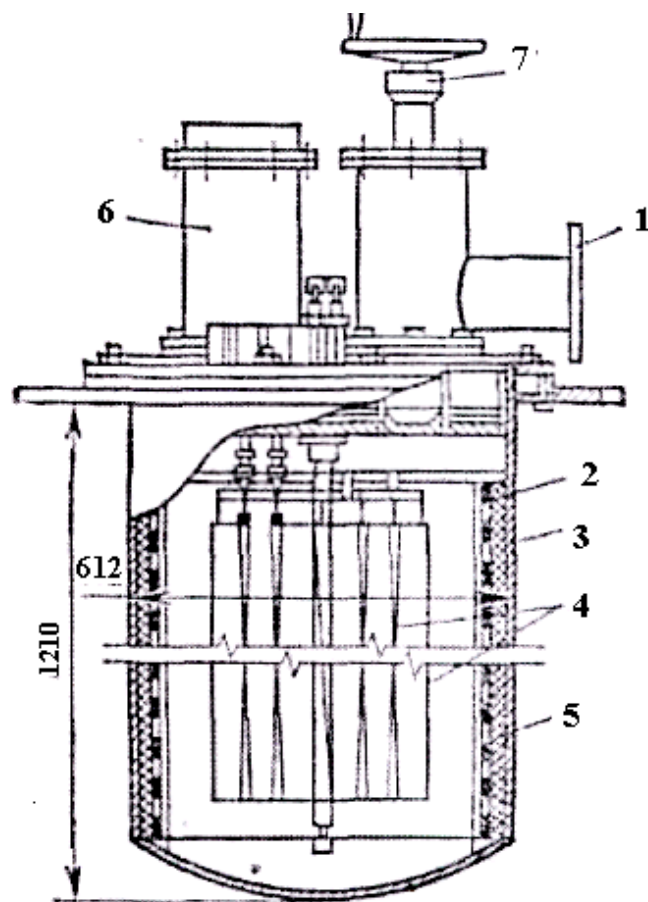


При температурі $100-200^{\circ}C$ реакція проходить вправо, а при температурі $1300-1400^{\circ}C$ – вліво.

Губку завантажують в кільцевий простір між стінкою реторти і молибденовою сіткою (рис. 5). На молибденових утримувачах зигзагоподібно закріплюють дріт з чистого титану діаметром 3-4 мм і завдовжки близько 10 м.

Після герметизації кришки і відкачування повітря до залишкового тиску $0,1-0,001$ Па реторту поміщають в термостат з температурою $100-200^{\circ}C$ і всередині її особливим пристроєм розбивають ампулу з йодом. Пари йоду, заповнюючи весь простір реторти, реагують з титановою губкою, утворюючи пари йодного титану. Титановий дріт нагрівають до $1300-1400^{\circ}C$, пропускаючи через нього струм. На розжареному дроті ці пари розкладаються, утворюючи кристали чистого титану, і вивільняють йод, який знову реагує з холоднішою

титановою губкою.



- 1 – фланець для приєднання до вакуумної системи;
- 2 – молибденова сітка;
- 3 – стінка реактора;
- 4 – багатопетльовий нагрівач з чистого титану;
- 5 – титанова губка;
- 6 – випарник для йоду;
- 7 – вентиль вакуумного насоса

Рисунок 5 – Схема установки отримання титану високої чистоти