

# Металлургия титана

Лекция

# Титан

---

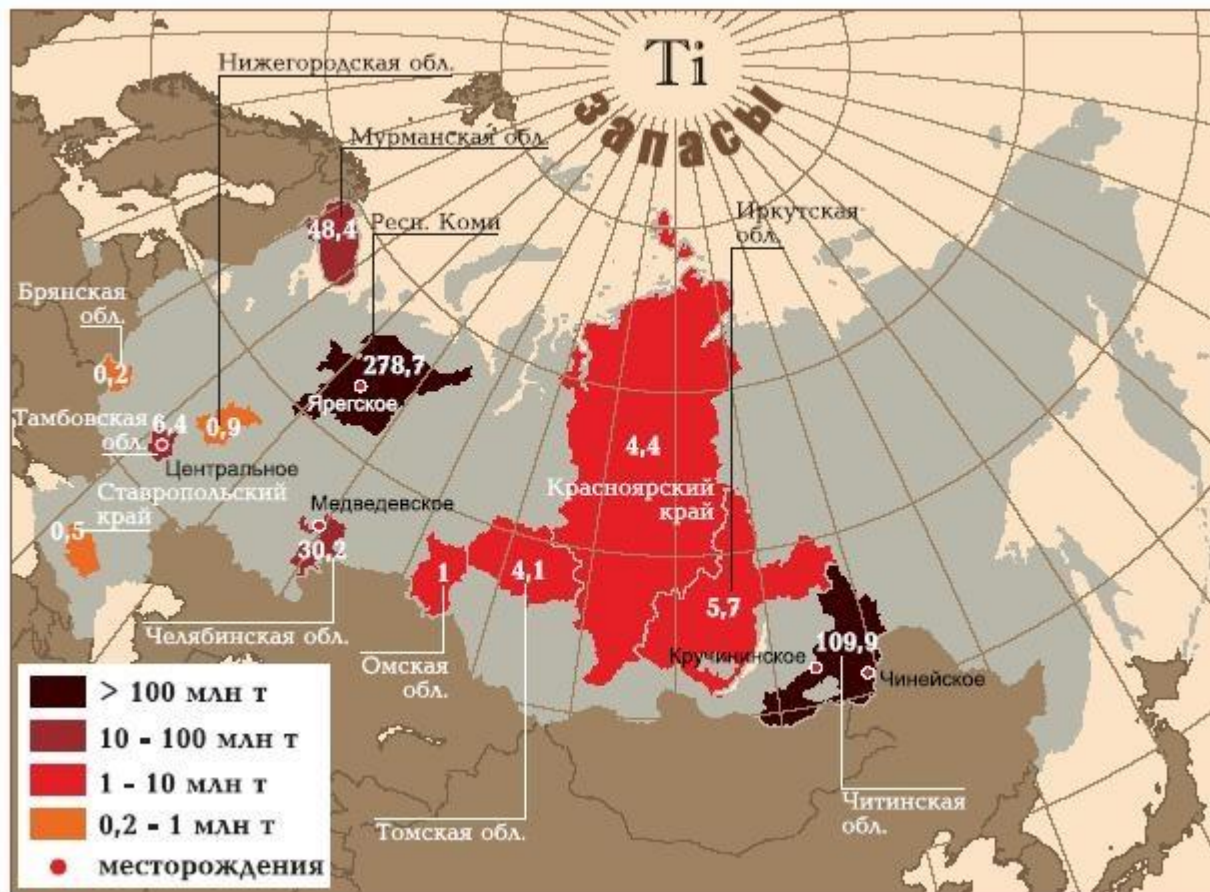
- Простое вещество титан — лёгкий металл серебристо-белого цвета.
- Титан отличается высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью.
- Теплопроводность (300 К) 21,9 Вт/(м·К)
- $T_{\text{пл}} = 1660 \text{ }^\circ\text{C}$  или 1933 К
- Плотностью (4,51 г/см<sup>3</sup>).



# Руда

- Титан находится на 10-м месте по распространённости в природе. Содержание в земной коре 0,57 % по массе.
- В земной коре титан почти всегда четырёхвалентен и присутствует только в кислородных соединениях. В свободном виде не встречается.
- Важнейшие титановые руды: рутил  $\text{TiO}_2$ , ильменит  $\text{FeTiO}_3$ , титаномагнетит  $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ , перовскит  $\text{CaTiO}_3$ , титанит  $\text{CaTiOSiO}_5$ .
- Различают коренные руды титана — ильменит-титаномагнетитовые и россыпные — рутил-ильменит-цирконовые. Содержание титана изменяется от 10 до 60 %. Эти руды легко обогащаются.
- Россия обладает вторыми в мире, после Китая, запасами титана. Месторождения Урал, Приднепровье.





# Производство

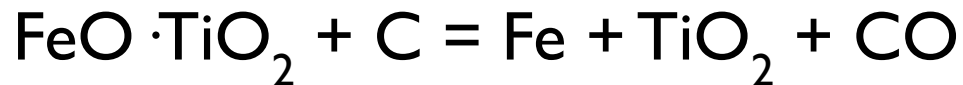
---

- Схема переработки руд зависит от состава. В случае ильменитовых руд присутствуют следующие этапы переработки:
  1. Получение титанового шлака восстановительной плавкой
  2. Получение тетрахлорида титана хлорированием титановых шлаков
  3. Металлотермическое восстановление титана из тетрахлорида
  4. Рафинирование титана

# 1. Получение титанового шлака восстановительной плавкой

---

- На этом этапе происходит выделение железа из концентрата.
- Основной реакцией является:



- Из восстановленного и науглероживающегося железа образуется чугуны, а оксид титана переходит в шлак, который содержит 82—90%  $\text{TiO}_2$  (титановый шлак).

## 2. Получение тетрахлорида титана хлорированием титановых шлаков

---

- Получение тетрахлорида титана  $\text{TiCl}_4$  осуществляют воздействием газообразного хлора на оксид титана при температурах 700—900 °С, при этом протекает реакция:
  - $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} = \text{TiCl}_4\uparrow + 2\text{CO}$ , температура процесса 700-1000 °С.
- Исходным титаносодержащим сырьем при этом является титановый шлак. Хлоратор – шахтная или шахтная электрическая печь. При хлорировании примеси титанового шлака также переходят в газовую фазу и затем конденсируются вместе с тетрахлоридом титана.

## 2. Получение тетрахлорида титана хлорированием титановых шлаков

---

- Очистку проводят тетрахлорида комбинированной конденсациях в конденсаторах:
  - 1 конденсатор: вход 500-600 °С, выход 300-350 °С, конденсируется  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MnCl_4$ ,  $FeCl_2$ .
  - 2 конденсатор: вход 120-180 °С, конденсируется  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ .
  - 3 конденсатор оросительный: здесь проводится охлаждение газа жидким распыленным  $TiCl_4$ .
- В результате образуется пульпа, она стекает в бак, затем в сгуститель. Из него верхний слив (тетрахлорид титана) направляется на дальнейшую переработку, а нижний слив – (осадок твердых хлоридов в тетрахлориде титана) – направляют в испаритель (шахтная электропечь). Там происходит отгонка тетрахлорида титана от примесей.  $TiCl_4$  содержит 1% примесей, их выделяют дистиляционными методами (ректификацией – многократной дистиляцией).



### 3. Металлотермическое восстановление титана из тетрахлорида

---

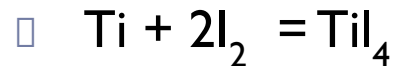
- $\text{TiCl}_4$  (магниевое или натриетермическое) и  $\text{TiO}_2$  (алюмотермическое или кальциетермическое восстановление). Восстановление первого соединения предпочтительнее, т.к. Mg и Na не растворимы в титане.
- При восстановлении алюминием или кальцием в титане остается много примесей (в основном  $\text{O}_2$ ) его используют для получения лигатур и ферротитана.



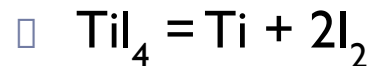
## 4. Рафинирование титана

---

- Для получения титана высокой чистоты применяют так называемый *йодидный способ*, при котором используется реакция:



- При температуре 100—200 °С реакция протекает в направлении образования  $\text{TiI}_4$ , а при температуре 1300—1400 °С — в обратном направлении:



- Получаемый металл содержит 99,9—99,99 % Ti.
- В настоящее время применяют для очистки титана так же электролиз хлоридов титана в электролите, состоящем из NaCl, KCl или смесей хлоридов с невысокой температурой плавления.

# Получение титановых слитков

---

- Для получения ковкого титана в виде слитков губку переплавляют в вакуумной дуговой печи. Расходуемый (плавящийся) электрод получают прессованием губки и титановых отходов. Жидкий титан затвердевает в печи в водоохлаждаемом кристаллизаторе.



# Применение

---

- Химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы, трубопроводная арматура)
- Военной промышленности (бронежилеты, броня в авиации, корпуса подводных лодок)
- Промышленные процессы (опреснительных установках, процессах целлюлозы и бумаги)
- Автомобильная промышленность
- Сельскохозяйственной промышленности
- Пищевая промышленность
- Медицинская промышленность (протезы, ортопротезы, стоматологические и хирургические инструменты, зубные имплантаты и т.д.)
- Является важнейшим конструкционным материалом в авиа-, ракето-, кораблестроении.

# СПЛАВЫ

---

- Титан является легирующей добавкой в некоторых марках стали.
- *Нитинол* (никель-титан) — сплав, обладающий памятью формы, применяемый в медицине и технике.
- *Алюминиды титана* являются очень стойкими к окислению и жаропрочными, что в свою очередь определило их использование в авиации и автомобилестроении в качестве конструкционных материалов.
- В виде соединений:
  - Белый диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) используется в красках (например, титановые белила), а также при производстве бумаги и пластика. Пищевая добавка E171.
  - Титанорганические соединения применяются в качестве катализатора и отвердителя в химической и лакокрасочной промышленности.
  - Неорганические соединения титана применяются в химической электронной, стекловолоконной промышленности в качестве добавки или покрытий.
  - Диборид титана — важный компонент сверхтвёрдых материалов для обработки металлов.
  - Нитрид титана применяется для покрытия инструментов.
  - Титанат бария  $\text{BaTiO}_3$ , титанат свинца  $\text{PbTiO}_3$  и ряд других титанатов — сегнетоэлектрики.

# Диоксид титана

---

- Оксид титана (IV)  $\text{TiO}_2$  — амфотерный оксид четырёхвалентного титана.
- Является основным продуктом титановой индустрии (на производство чистого титана идёт лишь около 5 % титановой руды).
- В чистом виде в природе встречается в виде минералов рутила, анатаза и брукита, причём основную часть составляет рутил.
- Известен как диоксид титана, двуокись титана, титановые белила, пищевой краситель E171



# Диоксид титана

---

- Существуют три основных метода получения диоксида титана из его тетрахлорида:
1. гидролиз водных растворов тетрахлорида титана (с последующей термообработкой осадка)
  2. парофазный гидролиз тетрахлорида титана (основан на взаимодействии паров тетрахлорида титана с парами воды) при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  3. термообработка тетрахлорида (сжигание в токе кислорода). Процесс обычно ведётся при температуре  $900\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$



# Основные применения диоксида титана:

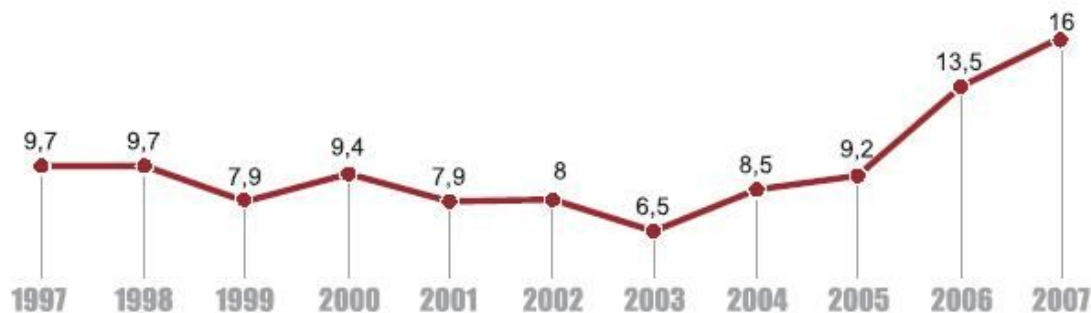
- Производство лакокрасочных материалов, в частности, титановых белил — 57 % от всего потребления
- Производство пластмасс — 21 %
- Производство ламинированной бумаги — 14 %





# Рынок и цены

- В 2005 компания Titanium Corporation опубликовала следующую оценку потребления титана в мире:
  - 60 % — краска;
  - 20 % — пластик;
  - 13 % — бумага;
  - 7 % — машиностроение.
- 15-25 \$ за килограмм, в зависимости от чистоты.



Среднегодовые цены на губчатый титан производителей США в 1997-2007 гг., дол./кг

