

Металлургия титана

Лекция

Титан

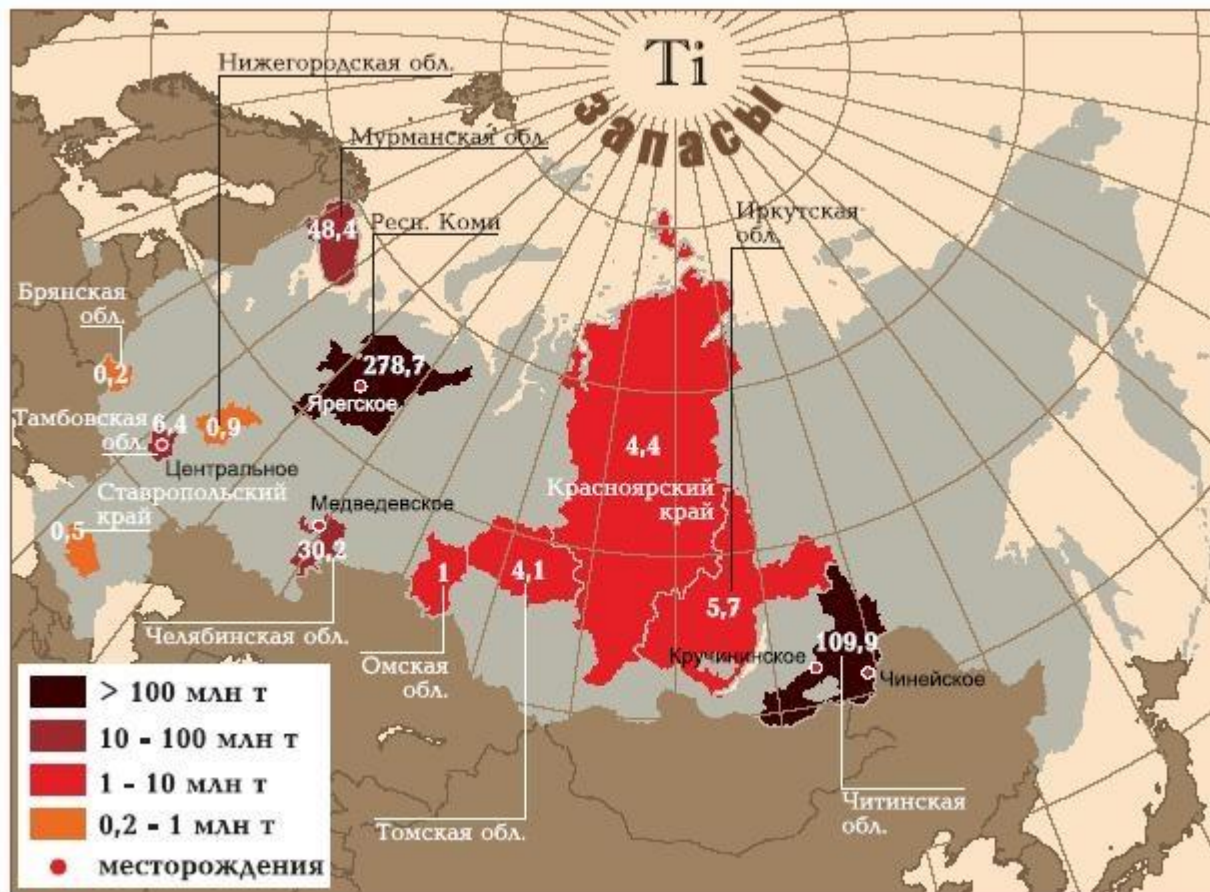
- Простое вещество титан — лёгкий металл серебристо-белого цвета.
- Титан отличается высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью.
- Теплопроводность (300 К) 21,9 Вт/(м·К)
- $T_{\text{пл}} = 1660 \text{ }^{\circ}\text{C}$ или 1933 К
- Плотностью (4,51 г/см³).



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 TiO_2 , ильменит FeTiO_3 , титаномагнетит $\text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, перовскит CaTiO_3 , титанит 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.



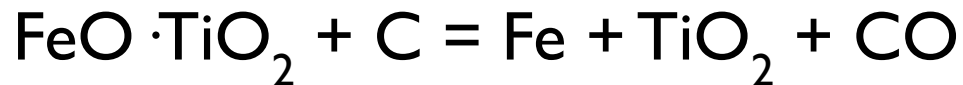


Производство

- 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% TiO_2 (титановый шлак).

2. Получение тетрахлорида титана хлорированием титановых шлаков

- Получение тетрахлорида титана 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).

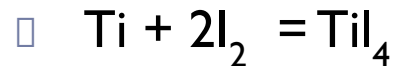
3. Металлотермическое восстановление титана из тетрахлорида

- TiCl_4 (магниевое или натриетермическое) и 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 O_2) его используют для получения лигатур и ферротитана.

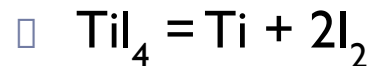


4. Рафинирование титана

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



- При температуре 100—200 °С реакция протекает в направлении образования 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 (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 BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3 и ряд других титанатов — сегнетоэлектрики.

Диоксид титана

- Оксид титана (IV) 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 °С.
 3. термообработка тетрахлорида (сжигание в токе кислорода). Процесс обычно ведётся при температуре 900—1000 °С



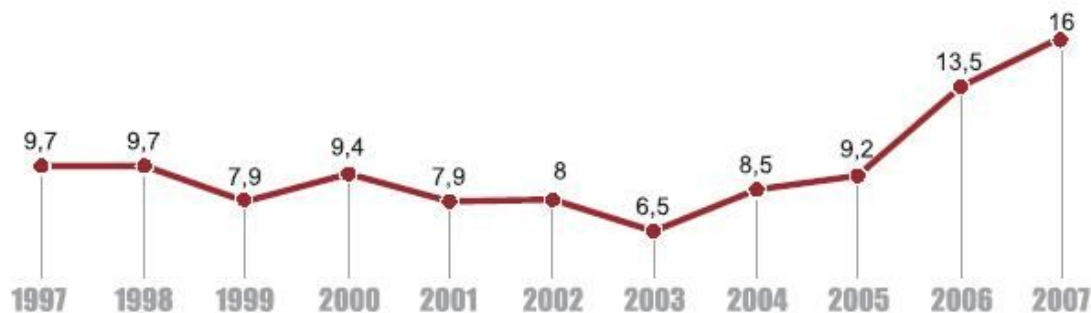
Основные применения диоксида титана:

- 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

