

Металлургия и обогащение полезных ископаемых  
(кафедра)

Металлургия легких металлов  
(дисциплина)

**Лекционное занятие**  
**Производство титановых шлаков**

Молдабаева Гульнара Жаксылыковна  
(ФИО преподавателя)

[g.moldabaeva@bk.ru](mailto:g.moldabaeva@bk.ru)  
(электронная почта преподавателя )

## План занятия

- Производство химических соединений титана
- Выплавка титанового шлака из ильменита
- Производство четыреххлористого титана
- Способы производства титана Рафинирование титана
- Производство компактного титана

Из титановых концентратов непосредственно получают три вида продуктов: тетрахлорид титана, диоксид титана и ферротитан. Ферротитан выплавляют из ильменитовых концентратов алюминотермическим способом. Сплавы содержат 25–30 % Ti; 5–8 % Al; 3–4 % Si, остальное – железо. Тетрахлорид титана – основное исходное соединение для производства металлического титана. Для этой цели получают хлорид высокой чистоты, представляющий собой бесцветную (или слегка окрашенную в желтый цвет) жидкость. Диоксид титана выпускают различной степени чистоты: пигментный, содержащий 94–98,5 % TiO<sub>2</sub>; повышенной чистоты (не ниже 99,5 %) – для производства твердых сплавов и металлического титана; для приготовления лигатур с никелем, медью, алюминием – с содержанием TiO<sub>2</sub> не ниже 99 %; для обмазки сварочных электродов – с содержанием не ниже 97,5 % TiO<sub>2</sub>.

## Структура потребления диоксида титана

### Структура мирового потребления $TiO_2$ [6]

Вид продукции	Доля $TiO_2$ в общем объеме его потребления, %
Краски	57
Пластик	21
Бумага	14
Керамика, катализаторы, пр.	8

Основное количество выпускаемого диоксида титана из ильменитового концентрата (или титановых шлаков) получают сернокислотным способом, из тетрахлорида титана – способом сжигания.

Сернокислотный способ включает следующие стадии.

1. Разложение ильменита концентрированной серной кислотой.  
Взаимодействие сопровождается образованием сульфатов титана, железа и других металлов по реакции:  $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2(n - 1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .
2. Водное растворение образующихся продуктов.
3. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного железной стружкой:  $\text{Fe} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{FeSO}_4$ .
4. Кристаллизация железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  на основе уменьшения его растворимости при охлаждении растворов до  $-10^\circ\text{C}$ .
5. Очистка раствора от выпавших кристаллов фильтрацией или отстаиванием.
  - Выделение метатитановой кислоты гидролитическим разложением сульфата титанила:  $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Для проведения гидролиза в раствор добавляют отдельно приготовленные зародыши в форме коллоидного раствора гидрата оксида титана, который получают путем неполной нейтрализации раствора сульфата титана раствором NaOH (100 г/л) до pH = 3. Содержание TiO<sub>2</sub> в растворе-зародыше составляет 50 г/л. Зародыши добавляют в количестве 1 % от содержания TiO<sub>2</sub>, раствор перемешивают, нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре 2–4 ч. В осадок выпадает 95–96 % TiO<sub>2</sub>. Полученные осадки метатитановой кислоты фильтруют и промывают на барабанных или листовых вакуумных фильтрах.

7. Прокаливание осадка метатитановой кислоты. При этом удаляются примесь SO<sub>3</sub> и вода и образуется кристаллический диоксид титана. Вода удаляется при 200–300°C, а SO<sub>3</sub> – при 500–950°C. На практике прокаливание ведут при температуре 1000–1100°C. Получается грубодисперсный диоксид титана со структурой рутила.

К преимуществам сернокислотного способа относятся только хорошая изученность, а также использование наиболее дешевого и доступного реагента – серной кислоты. Дополнительно она предусматривает попутный выпуск железокислотных пигментов с утилизацией выделяющегося при этом  $SO_2$  для получения дефицитного метабисульфата натрия.

### Способ «сжигания».

Производство диоксида титана из тетрахлорида титана методом сжигания основано на реакции:  $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$  Эта реакция при 900–1000°C протекает с достаточной скоростью. Получаемый хлор возвращают на хлорирование титанового сырья.

Известно несколько вариантов проведения процесса сжигания. Рассмотрим два из них.

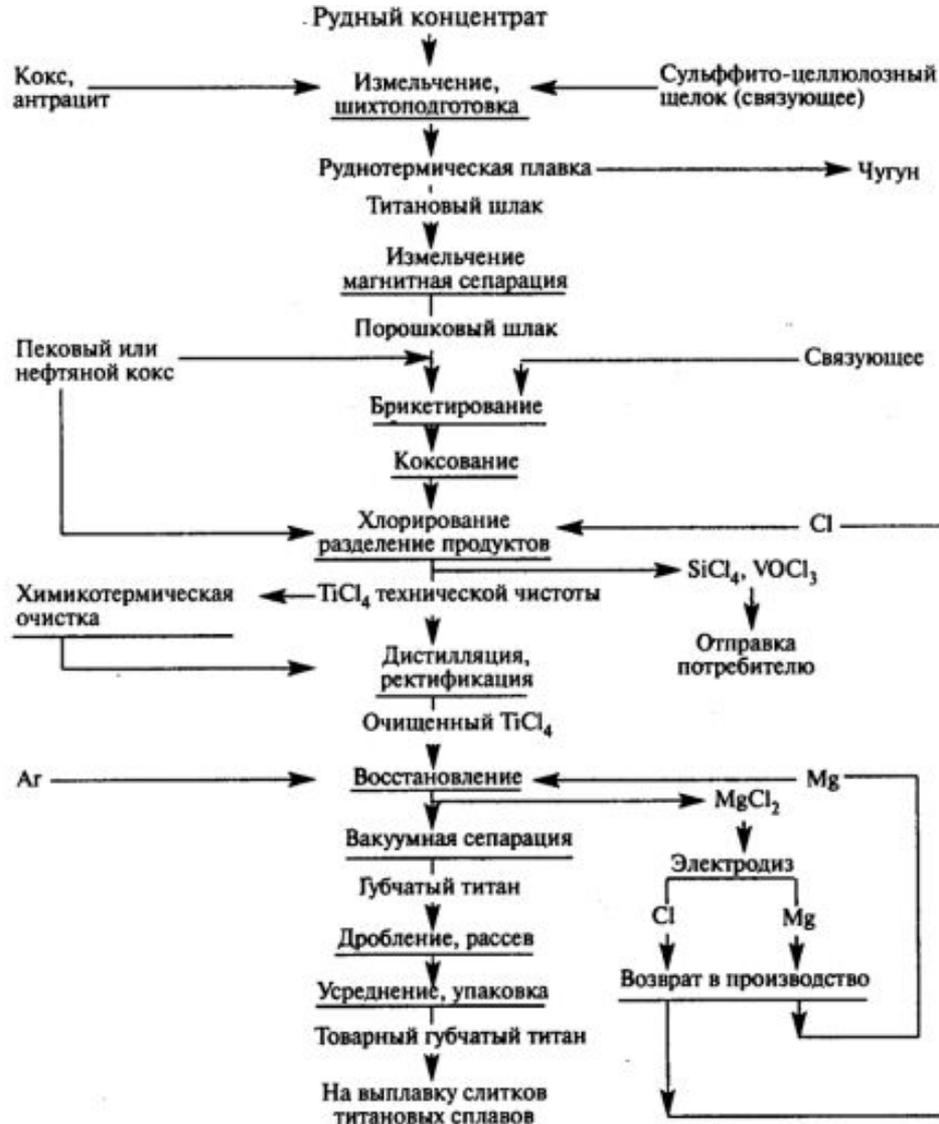
1. Реакцию проводят в камере, в которой установлена форсунка, куда поступают кислород и пары тетрахлорида титана, предварительно нагретые до 1000–1100°C. На выходе из форсунки пары  $TiCl_4$  реагируют с кислородом с образованием желто–зеленого пламени. Поток газа уносит частицы диоксида титана в пылевую камеру и рукавные фильтры. Отходящие газы, содержащие 80–85 % хлора, пригодны для использования в производстве  $TiCl_4$ . Основное затруднение при использовании способа состоит в необходимости предварительного нагрева реагирующих компонентов.

2. Применение плазмы в качестве источника тепла – наиболее перспективный метод. Целесообразно использовать высокочастотную плазменную горелку с факелом кислородной плазмы. В факел, имеющий температуру 6000–10000°С, вводят пары тетрахлорида титана, которые при столь высокой температуре быстро реагируют с кислородом с образованием тонкодисперсного диоксида титана рутильной модификации.

Основные преимущества способа сжигания:

- 1) технологическая схема проще, капитальные затраты в 1,5 раза ниже;
- 2) схема замкнута (хлор утилизируется);
- 3) диоксид титана более высокой чистоты, а качество получаемого из него пигмента выше, чем получаемого сернокислотным способом.

## Общая схема магнетермического получения титана



## ВЫПЛАВКА ТИТАНОВОГО ШЛАКА ИЗ ИЛЬМЕНИТА

Высокое содержание железа (40–48 %  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) затрудняет получение хлорида титана из ильменита. При прямом хлорировании концентрата на образование хлорида железа затрачивается много хлора, регенерация которого из хлорного железа затруднительна.

Для отделения железа проводят восстановительную плавку ильменита с получением чугуна и титанового шлака (80–87 %  $\text{TiO}_2$ ). Разделение титана и железа в этом процессе основано на большом различии сродства к кислороду у железа и титана.

Восстановительную плавку проводят в трехэлектродных круглых электропечах мощностью 3,5–20 МВт, по устройству сходных с применяемым и для плавки никеля, электротермии цинка или сталеплавильными

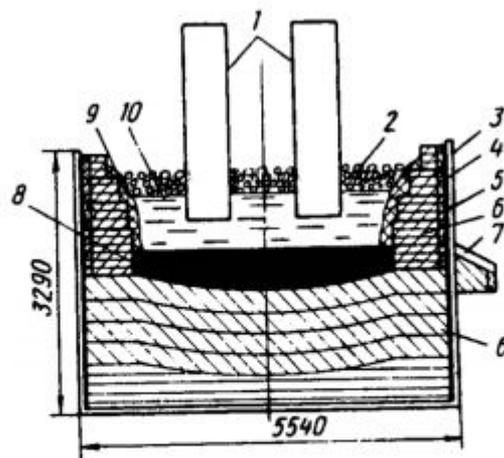


Рис. 1.9. Схема электродуговой печи для выплавки титановых шлаков:  
1 – электроды (третий электрод не показан); 2 – шихта; 3 – стальной кожух; 4 – асбест;  
5 – магнезитовая крупка; 6 – магнезитовый огнеупорный кирпич; 7 – летка; 8 – чугун;  
9 – гарниссаж; 10 – шлак

Температура передела 1650–1750°С. Среда должна быть умеренновосстановительной, угольная футеровка непригодна. Подину выкладывают притертым магнезитовым кирпичом, стены защищают гарниссажем из тугоплавкого шлака, накопленным по особому режиму. Чугун выпускают через летку, поднятую над подом на 400 мм, а шлак – через шлаковую летку, иногда вместе с чугуном. Внутренние размеры плавильного пространства печи: диаметр 4,55 м, глубина ванны 2,175 м. Охлаждаемый свод печи съемный. Герметизация печи осуществляется с помощью песочного затвора между основанием свода и кожухом печи. Через отверстия в своде в ванну вводят закрепленные в электродержателях три графитированных электрода (диаметром 0,5 м), связанные с системой их перепуска. Перепуск электродов приводится в действие по мере их выгорания при отключенной печи на высоту примерно 100–150 мм.

Плавку ведут с закрытым колошником, т. е. с дугами, закрытыми шихтой (электроды глубоко погружены в шихту). Шихту (концентрат в смеси с коксом) из бункеров по труботечкам загружают возле электродов и между ними. Плавку ведут на порошковой или брикетированной шихте. Применяют также комбинированную шихту из смеси брикетов и порошковой шихты.

Шихту готовят из концентрата (–3 мм) и антрацита или газового угля (–0,5 мм), в которых золы не должно быть больше соответственно 10 % и 4 %. После перемешивания со связующим – сульфит-целлюлозным щелоком в обогреваемом смесителе шихту брикетируют на валковых прессах. Брикеты теплопроводнее порошка и снижают вынос пыли, но изготовление их обходится дорого, поэтому иногда они составляют только часть загрузки, дополняемую порошком или окатышами.

Задача плавки – получить богатый титановый шлак и чугуны, переход железа в который ограничивают: FeO единственное вещество, позволяющее получить умеренно вязкий шлак, при недостатке его потребовался бы излишний перегрев. Чтобы избежать разбавления шлака и лишних расходов, флюсы применяют редко. В отличие от цветной и черной металлургии здесь над чугуном получается сплав титанатов, а не силикатов. Титанаты железа более легкоплавки, чем окислы титана, особенно ильменит ( $1400^{\circ}\text{C}$ ) и  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  ( $1395^{\circ}\text{C}$ ), они в основном и снижают вязкость шлака.

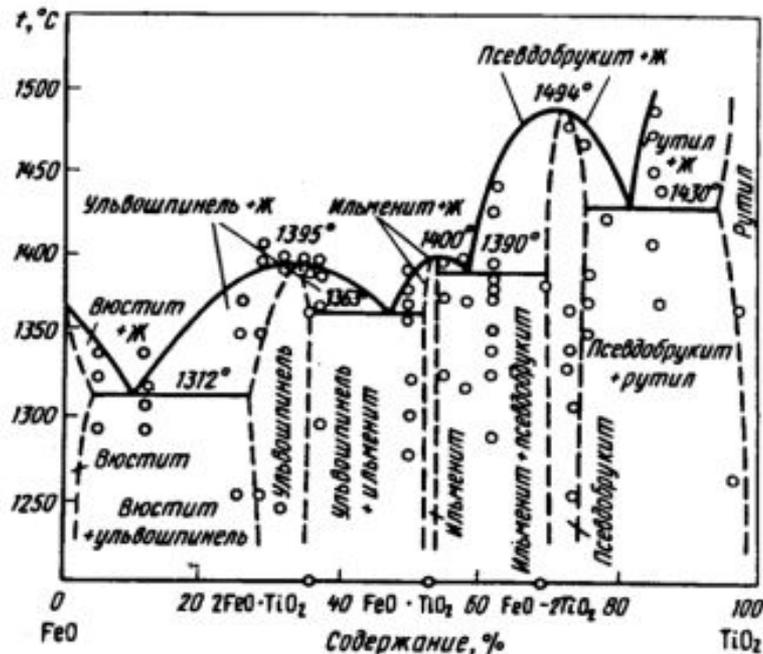


Рис. 1.10. Диаграмма состояния системы FeO–TiO<sub>2</sub>

Распределение железа и титана между чугуном и шлаком – функция разности сродства этих металлов к кислороду и зависит от парциального давления окиси углерода в порах шихты, определяемого расходом восстановителя и температурой.

В действительности равновесие не достигается из-за быстрого восстановления железа, накопления чугуна в начале передела и недостатка времени для последующего выравнивания состава фаз.

Плавку ведут периодически или непрерывно, в первом случае в шлаках удается оставить всего 5 % окиси железа, а во втором – 8–15 %; непрерывный передел производительнее и полнее автоматизирован.

Для увеличения проплава и снижения расхода энергии шихту предварительно подогревают в трубчатых печах, сжигая мазут или газ. При этом на 1 т шлака суммарно затрачивают 1750 кВт·ч (против 1900 кВт·ч/т при обычных условиях). При восстановлении ильменита в различных температурных интервалах протекают следующие реакции:

- $\text{FeOTiO}_2 + \text{C} = \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}$       примерно до 1240°C;
- $\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{CO}$                       примерно до 1240°C;
- $2 \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{C} = 3 \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}$  при 1270–1400°C;  $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2 \text{TiO} + \text{CO}$ . при 1400–1600°C;

Характерной особенностью получаемых титановых шлаков является то, что они рассыпаются в процессе охлаждения на воздухе, это объясняется окислением низших оксидов с образованием рутила. Данное обстоятельство облегчает переработку титановых шлаков.

Извлечение элементов в продукты плавки и материальный баланс плавки по углероду

Показатели плавки по углероду

Элемент	Переход %, в продукты плавки				
	шлак	металлический полупродукт	магнитную фракцию	пыль	Газ (+ невязка)
Ti	94,45	0,03	2,9	2,6	0,02
Fe	7,20	81,3	7,0	2,1	2,40
Si	52,60	6,8	0,6	0,5*	39,50
Mn	64,50	1,75	3,9	–	29,85
Cr	73,00	16,7	0,2	–	10,10
* Оценка.					

Материальный баланс плавки по углероду

Приход			Расход		
Статья прихода	т	%	Статья расхода	т	%
Брикеты	50,2	43,2	Восстановление	78,81	68,00
Порошковая шихта	20,8	18,0	Науглероживание	5,38	4,55
Антрацит на доводку шлака	25,2	21,8	Угар, потери, невязка, баланса	30,07	26,02
Электроды	19,7	17,0	Пылеунос	1,64	1,43
Всего	115,9	100,0	Всего	115,9	100

В шлак вместе с титаном переходят Si, Mn, Cr, в чугун – Si и Cr, в газовую фазу до 1/3 – Si и Mn. До 70 % углерода участвует в восстановлении, 5 % – в науглероживании титана, 26 % – потери с угаром, пылеунос. Первую плавку ильменита на шлак и чугун произвели в 1929 г на Урале под руководством С. С. Штейнберга. Тогда был получен шлак с содержанием 78–82 %  $TiO_2$ .

