

И.Ф. Червоний, зав. кафедрой, д.т.н., профессор  
Д.А. Листопад, научн. сотрудник

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНА

*Запорожская государственная инженерная академия*

У обзорі розглянуті існуючі й нові технології виробництва титану, їхні переваги й недоліки. Показані напрямки розвитку виробництва титану з низькою собівартістю.

В обзоре рассмотрены существующие и новые технологии производства титана, их преимущества и недостатки. Показаны направления развития производства титана с низкой себестоимостью.

Современный процесс получения губчатого титана был предложен Кроллем в 1940 г. [1] и вскоре получил промышленное применение. Процесс состоит из металлотермического восстановления тетрахлорида титана ( $TiCl_4$ ) жидким магнием, очисткой получаемого губчатого титана от хлорида магния и последующим его электродуговым переплавом.  $TiCl_4$  получают карбохлорированием рутиловых концентратов или титановых шлаков. Метод Кролля вытеснил предложенный Хантером в 1910 г. метод восстановления  $TiCl_4$  натрием и применяется сейчас в мире практически на всех крупных титановых металлургических предприятиях.

Исторически сложилось так, что уже после открытия Кролля электрохимический процесс восстановления считался, в том числе и самим Кроллем, наиболее перспективным и призванным заменить собой процесс магниетермии, так как он не требовал электрохимического восстановления металла-восстановителя [2].

Другие известные технологии титана достаточно подробно описаны в литературе [3]. Поэтому в настоящей работе мы ограничились анализом принципиально новых предложений в технологии титана, сведения о которых появились в научной литературе в последние годы. К сожалению, ни одна из принципиально новых разработок пока так и не была внедрена в производство [4].

Технология производства металлического титана чрезвычайно сложна и только менее 5 % всего добываемого в мире титанового сырья используют для выплавки металла, остальное сырье применяют для производства диоксида титана ( $TiO_2$ ). Из-за большой химической активности титана при высоких температурах все технологические процессы приходится вести в инертной среде или вакууме, но даже в этих условиях титан, контактирующий со стенками аппаратуры, загрязняется ее материалом [5]. По итогам сложной многостадийной переработки титанового сырья в конечной продукции (изделиях) содержится всего 10...50 % металла, поступающего на начальную стадию переработки, что существенно увеличивает его стоимость. Трудности механической обработки и сварки титана дополнительно увеличивают стоимость изделий [6].

В ближайшее время можно ожидать прорыва в технологии титана, который позволит ощутимо снизить его себестоимость и тогда стоимость титана может стать соизмеримой со стоимостью нержавеющей стали. И если это произойдет, его отличная коррозионная стойкость вместе с низкой плотностью позволит титану захватить около 10 % рынка нержавеющей стали. Спрос в перспективе будет увеличиваться по мере снижения цен на титан.

Существует три основных направления получения титана: электрохимическое, металлотермическое и плазмохимическое.

*Электрохимическое получение титана.* Первые работы по электролитическому получению металлического титана были проведены компанией «*National Lead Industries*» и бывшим Горным бюро США в пятидесятых годах прошлого столетия. В 1956 г. в г. Боулдер-сити (штат Невада) была построена опытная установка для изучения электрохимического получения титана. Расплавленный электролит готовили из смеси  $LiCl-KCl$  приблизительно в эвтектической пропорции с добавкой дихлорида титана ( $TiCl_2$ ), который получали непосредственно в электролизере восстановлением стехиометрического количества  $TiCl_4$  титановым скрапом, либо непосредственно электрохимическим восстановлением  $TiCl_4$  на катоде. В ходе экспериментов был получен титан высокой чистоты с твердостью по Бринеллю не более 68 НВ и выходом по току 60 %. Но частые разрушения диафрагмы, которая периодически засорялась или зарастала кристаллами титана, сильно затрудняли эксплуатацию реактора. Кроме того, при зарастании титаном керамическая диафрагма становилась электропроводной и работала как биполярный электрод, что требовало ее частого извлечения из ванны.

В 1968 г. компания «*Titanium Metal Corporation*» (TIMET) заявила, что ею запатентован, спроектирован и пущен в эксплуатацию новый электролизер для получения металлов в г. Хендерсоне (штат Невада), – уникальная опытная установка, основанная на бездиафрагменном электролизере с корзиночным катодом. На такой полупромышленной установке электролитическим способом было выплавлено около 68 т губчатого титана, пока в том же году она не была остановлена из-за избыточности производственных мощностей по получению губчатого титана с использованием магниетермического процесса.

Позже, в 1971 г., появились сообщения по электрохимическому извлечению титана из оксидов титана или смесей оксидов. Оксиды титана вводили в электролит в виде  $TiO_2$ ,  $FeTiO_3$ ,  $CaTiO_3$  или  $MgTiO_3$ . Испытывали электролиты на основе  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $NaF$  и их смесей.

Наилучшие результаты были зафиксированы в ванне  $CaF_2-MgF_2$ , но чистота полученного осадка была не столь высокой, как требуется от губчатого титана обычного качества. При извлечении из диоксида титана с увеличением плотности тока или напряжения на ванне форма осажденного металла изменялась от кристаллической до губчатой. Когда вместо диоксида титана использовали  $CaTiO_3$ , осаждения имели губчатую форму. Несмотря на выход титана более 95 %, получаемый губчатый титан не соответствовал по качеству товарному металлу.

В 1973 г. компания «*Dow Chemical*» в тесном сотрудничестве с «*Howmet*» основала компанию «*D-H Titanium Company*» по производству титана высокой чистоты непрерывным электролитическим способом на заводе «*Howmet*». Для получения дихлорида титана его газообразный тетрахлорид непрерывно подавали в камеру с катодом предварительного восстановления, где на отдельном катоде внутри электролизера происходило восстановление  $TiCl_4$  до  $TiCl_2$ . Окончательное восстановление до металла осуществляли на специальном катоде осаждения. Авторы разработки заявляли, что полученная губка отличалась низким содержанием остаточного кислорода, азота, железа и хлора, имела твердость по Бринеллю 60...90 НВ. Установлено, что энергозатраты, необходимые для электрохимического получения титана (~ 17 кВт·ч/кг), примерно в два раза ниже, чем требуются для магниетермического процесса. Хотя было заявлено, что губчатый титан приемлемой

чистоты получен в опытных электролизерах с ежедневным выходом титана до 86 кг, электрохимическое получение титана по данному способу в промышленных масштабах не проводили.

В 1997-2000 гг. для получения титана был предложен процесс электрошлакового переплава. Основная идея заключалась в предотвращении образования обычного дендритного электроосадка путем получения электроосажденного металлического титана в жидком состоянии. Большая часть полученного осадка была в виде  $TiC$ , а выход по току составлял всего 1,5 %. В 1999 г. этот процесс был усовершенствован и выход по току доведен до 18 % при большем межэлектродном расстоянии.

Электрохимическое восстановление исключает использование металла-восстановителя. Возможны два варианта процесса: введение титана в электрохимическую ячейку в виде хлорида или в виде оксида. Хлоридный вариант был предметом интенсивных исследований и даже полупромышленных испытаний и, в конце концов, признан неперспективным. Он подробно описан в литературе [3], его более поздняя модификация «*Ginatta-процесс*» – в работах [2,7,8]. В начале девяностых годов прошлого столетия была построена пилотная установка на основе этого процесса. После инвестирования 40 млн. долл. установка была закрыта из-за возникших «непреодолимых инженерных проблем».

«*Boston University-Solid Oxide Membrane (SOM) Process*» – электролитическое восстановление диоксида титана до металла с использованием мембраны из твердого электролита, проводящей ионы кислорода. Данная мембрана разделяет анод и расплавленный электролит, в котором растворен диоксид титана и помещен катод. Преимущество SOM процесса – наличие мембраны, которая пространственно отделяет выделяющийся на аноде кислород и титан на катоде. Недостаток – примерно на два порядка более низкая удельная ионная проводимость твердых электролитов по сравнению с электролитами на расплавленных солях.

«*Avanti Metal*» использует технологию получения титана электролизом [9], разработанную в Массачусетском технологическом университете (MIT). Технология MIT предусматривает смешение оксидов титана с оксидами магния и кальция и последующее нагревание смеси до температуры 1700 °С. Далее через образовавшийся расплав пропускают электрический ток. В результате электролиза происходит дезоксидация титана и он в виде жидкого металла оседает на дне ванны.

«*BHP Billiton Innovation PTY LTD*» разработала новый метод получения титана и титановых сплавов, который предусматривает прессование или шликерное литье изделий любой сколь угодно сложной формы из порошка диоксида титана [9]. Далее сформованные изделия помещают в электролизер в качестве катода. При электрохимической дезоксидации титан остается в твердом виде и сохраняет изначальную форму оксидного катода (модифицированный процесс *FFC-Cambridge*). Это удобно для производства титановых имплантатов сложной формы.

«*DuPont и Materials & Electrochemical Research Corp.*» разрабатывают технологию восстановления  $TiO_2$  до порошкообразного титана, который путем нагрева и прессования можно будет переводить в детали любой формы с минимальным количеством отходов [9].

«*FFC-Cambridge-процесс*» электрохимического восстановления  $TiO_2$  – принципиально новая и наиболее известная технология прямого электрохимического восстановления диоксида титана до титана в расплавленном хлориде кальция, разработана в 1997 г. в Кембриджском университете (Великобритания) [10]. В

отличие от *QITI*-технологии, исходным материалом для получения металла является не жидкий, а твердый диоксид титана. В лабораторных опытах установлено, что реакция восстановления титана при температуре 950 °С протекает на катоде, выполненном из  $TiO_2$ . На графитовом аноде, как и в *QITI*-технологии, выделялся диоксид углерода. В качестве расплавленного солевого электролита был выбран хлорид кальция ( $CaCl_2$ ) из-за высокой растворимости и подвижности в нем ионов кислорода.

Преимущество *FFC*-технологии заключается в легкости, с которой можно производить некоторые сплавы. Например, сплавы титан-никель с памятью формы трудно получать смешением жидких металлов из-за их сильно отличающейся плотности. В *FFC*-технологии такой сплав можно легко получить смешиванием оксида титана и оксида никеля в надлежащих пропорциях и спеканием из этой смеси катода, который затем подвергают электролизу.

Авторы *FFC*-процесса отмечают, что ему пока присуще несколько недостатков, которые должны быть устранены, прежде чем он будет расширен до промышленного применения. Во-первых, достаточно низкая производительность электролиза, объясняемая медленной диффузией кислорода в слое твердого металлического титана к границе раздела катода и электролита. Требуется много времени для полного восстановления пористых гранул спеченного диоксида титана, и, соответственно, необходима большая площадь поверхности катода. Во-вторых, как и в процессе Кролля, *FFC*-процесс ведут в периодическом режиме: после загрузки и дезоксидации катодов они извлекаются из электролизера, и содержащийся в порах титановой губки  $CaCl_2$  удаляется водным выщелачиванием. В-третьих, требуется дополнительный процесс подготовки катодов из диоксида титана.

«*Materials Research Society*» предлагает новый электрохимический процесс получения титана [9] с расходующим катодом, представляющим собой твердый раствор карбида титана в диоксиде титана. Титан получают карботермическим восстановлением  $TiO_2$ . В процессе электрохимического восстановления такого катода образуется высокочистый титан (> 99,9 %). Использование данного процесса, по мнению его разработчиков, позволит приблизить себестоимость титана к себестоимости алюминия.

«*Quebec Iron & Titanium Inc.*» (*QITI*) – канадская компания, ведущий мировой производитель титановых шлаков – предложила способ непрерывного электрохимического извлечения металлического титана или титанового сплава из электропроводных соединений, содержащих оксиды титана в жидком состоянии (такие как расплав титанового шлака, ильменита, лейкоксена, перовскита, титанита, природного или синтетического рутила) [11].

Благодаря рабочей температуре, которая выше температуры плавления металлического титана (1670 °С), и разности плотностей жидкого титана ( $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$ ) и расплава титанового шлака ( $\rho = 3,51 \text{ г/см}^3$ ), электроосажденный титан на границе раздела шлака и электролита образует капельки жидкого металла, которые, как и капли железа, под действием силы тяжести опускаются на дно электролизера, образуя ванну жидкого металлического титана. Ванна жидкого металла также служит эффективным токосъемником и не препятствует диффузии кислорода на границе раздела шлака.

Гарантированно чистый  $TiO_2$  можно получить, только окислением кислородом или водяным паром предварительно очищенного  $TiCl_4$ . Именно такой  $TiO_2$ , а не обогащенный шлак, содержит минимальное количество примесей и пригоден для

выплавки металла требуемой чистоты. Использование чистого  $TiO_2$  ухудшает экономику *QITI*-процесса, делает ненужной стадию магнитного обогащения шлага и добавляет как минимум четыре технологических передела: хлорирование шлага, ректификацию  $TiCl_4$ , его окисление до  $TiO_2$  и предварительную плавку для загрузки в электролизер.

Таким образом, ни один электрохимический процесс пока не получил промышленного применения и не использует для электрохимического получения титана и его сплавов напрямую недорогие титансодержащие сырьевые материалы, такие, например, как небогатенный шлаг, содержащий диоксид титана.

*Новые металлотермические процессы.* В отличие от описанных выше электрохимических процессов, металлотермия титана характеризуется высокой удельной производительностью реактора восстановления и выделением в виде теплоты большого количества энергии, которая была запасена в металле-восстановителе (магний, натрий) при его электрохимическом восстановлении из хлорида. Используемые для восстановления относительно чистые щелочные и щелочноземельные металлы можно получить только электрохимическим разложением их солей. Поэтому и без того многостадийный процесс получения титана усложняется стадией регенерации металла-восстановителя. В результате суммарные прямые затраты электрической энергии на единицу продукции для металлотермии выше, чем для электрохимических процессов. В этом металлотермия уступает электрохимическим процессам.

Восстановление диоксида титана гидридом кальция является разновидностью кальциетермического восстановления. Гидрид кальция получают действием сухого водорода на кальций при температуре 400...600 °С. Гидрид является хрупким и легко измельчается, что позволяет получать более плотную и однородную смесь восстановителя с диоксидом титана в атмосфере сухого инертного газа. В результате восстановления получают порошок  $TiH_2$ , который меньше окисляется при отмывке  $CaO$ , чем порошок титана. Как показано в работе [3], получить качественный порошок металлического титана таким способом невозможно. Косвенно это подтверждается тем, что описанный выше способ кальциетермии, хотя и вошел в учебники, но до сих пор не реализован в промышленном масштабе.

Иная картина наблюдается при восстановлении хлоридов титана. Константа равновесия реакции металлотермии очень велика. Металлы-восстановители образуют с хлором прочные соли. Выщелачивание данных солей из полученного продукта – титановой губки или порошка – или их вакуумная отгонка позволит иметь вполне удовлетворительный по чистоте продукт. Наконец, есть еще один аргумент в пользу хлоридной металлотермии. Промежуточный продукт –  $TiCl_4$  относительно просто очищается от большинства примесей жидкофазными реакциями и дистилляционной перегонкой, поэтому любая технология получения высокочистого металлического титана или  $TiO_2$  включает на промежуточном этапе синтез и очистку  $TiCl_4$ . Кроме того, восстановление хлорида титана или его субхлоридов требует значительно меньших энергетических затрат, чем возврат восстановителя в процесс.

*Магнетермия в расплаве солей.* Один из серьезных недостатков традиционной технологии Кролля – гетерогенность реакции восстановления. Газообразный тетрахлорид титана взаимодействует с зеркалом расплавленного магния. Сильно экзотермическая реакция локализована на межфазной поверхности [3]. Выделение большого количества теплоты в сравнительно малом объеме пространства сопровождается нарушением оптимального теплового режима при большой скорости

подвода реагентов. Снижение этой скорости, практикуемое в промышленных процессах, снижает производительность реактора. Очевидный выход – перейти к гомогенным процессам восстановления. Это можно сделать переводом всех исходных реагентов либо в газовую фазу, о чем пойдет речь ниже, либо в жидкую. И в том, и в другом случае отсутствуют внутридиффузионные ограничения на макрокинетическую скорость реакции, и она, в случае идеального предварительного смешения реагентов реализуется во всем реакционном объеме, что позволяет равномернее распределить тепловую нагрузку по реактору и в целом многократно увеличить его производительность.

Магниетермическая схема получения металлического титана восстановлением расплава двойной соли  $TiCl_2 \cdot MgCl_2$ , смешиваемого с жидким магнием, была предложена в работе [12]. В отличие от процесса Кролля, где  $TiCl_4$  в виде пара подают на зеркало жидкого магния, основное преимущество предлагаемой схемы заключается в том, что все исходные реагенты находятся в жидкой фазе. Хлорид магния здесь выполняет функцию инертного разбавителя – термостата, предохраняющего зону реакции от перегрева при выделении теплоты реакции. Зарегистрированные в эксперименте скачки температуры с началом реакции не превышали 68 °С.

Основное преимущество магниетермии в солевом расплаве по сравнению с процессом Кролля – лучшая макрокинетика реакции восстановления, что проявляется в меньшем времени заполнения реактора губкой. Однако расплавленные магний и его хлорид не могут составить гомогенный раствор. Следует ожидать коагуляции в солевом расплаве металла в крупные капли из-за разности в поверхностном натяжении, что приводит к появлению межфазных границ и снижает объемную производительность реактора. Частицы титана, не объединенные в губку, можно непрерывно выводить из реактора, что также является существенным преимуществом предлагаемого способа получения титана по отношению к традиционному.

*TiRO-процесс* (магниетермия в сжиженном слое частиц) содержит два основных этапа. Первый – восстановление тетрахлорида титана в сжиженном слое твердых частиц магния с получением титана, вкрапленного в гранулы хлорида магния. Очевидно, что формирование титановой губки в этом случае исключено. Получаемым кристаллам титана можно придавать произвольную, в частности игольчатую, форму, что оптимально для получения титанового проката. На втором этапе осуществляют отделение титана от хлорида магния. Был создан лабораторный реактор производительностью 200 г/ч порошка, который проработал в общей сложности 60 ч. Следующий масштаб, который разработчики планируют воплотить в эксперименте, – 2 кг/ч [13]. Процесс очистки титана от хлорида магния находится еще в стадии разработки.

В настоящее время весь диоксид титана, производимый в Австралии, применяют для производства только пигмента. Промышленная реализация одного из нескольких проектов (*TiRO-процесс* – один из них) получения металла из тетрахлорида титана позволит полнее использовать огромный сырьевой потенциал титана Австралии.

«*Armstrong-процесс (ИТР)*» – струйная натриетермия, доведенный до пилотного масштаба «*International Titanium Powder (Armstrong) Process*» [14], в котором осуществлен непрерывный процесс восстановления газообразного тетрахлорида титана жидким натрием с последующим выщелачиванием образующегося хлорида натрия ( $NaCl$ ) из титанового порошка. Этот способ по существу является развитием

процесса Хантера с главным отличием от него в том, что реакция восстановления идет непрерывно. Жидкий натрий пропускают через цилиндрическую камеру, в которой коаксиально ее оси расположена вторая трубка. Пары тетрахлорида титана инжектируются в натрий через внутреннюю трубку – сопло. Реакция начинается сразу за соплом. Образующийся порошок выносится жидким натрием. Продукты – титан, натрий, хлорид натрия – разделяют фильтрацией, дистилляцией и отмывкой. К недостаткам ИТР-тех-нологии следует отнести использование дорогого жидкого натрия. Возврат в процесс натрия и хлора происходит через процесс электролиза хлорида натрия в расплаве и требует больших затрат электрической энергии и сложного аппаратного оформления.

*Газофазная (пламенная) натриетермия* характеризуется более высокой удельной производительностью по отношению ко всем ранее рассмотренным процессам, поскольку для нее нет внутридиффузионных ограничений на макрокинетику реакции между молекулами натрия и хлорида титана. В результате получают монодисперсный порошок титана, инкапсулированный в оболочку  $NaCl$ , которая предохраняет от образования металлических сростков с другими металлическими частицами, а также от окисления и воспламенения при комнатной температуре на воздухе. Сам процесс [15] не требует сложного аппаратного оформления и удобен для оптического контроля, поскольку протекает при атмосферном давлении, локализован вблизи среза сопла, а продукты могут быть уловлены пылевыми фильтрами.

Газофазная металлотермия успешно опробована в лабораторном масштабе. Продемонстрирована принципиальная возможность в непрерывном режиме получать нанодисперсные порошки титана и его сплавов. Главное преимущество процесса, кроме возможности получения сразу порошков и относительной простоты аппаратного оформления, большая макрокинетическая скорость реакции восстановления. Основные недостатки газофазной металлотермии: высокая стоимость металла-восстановителя, получаемого электролизом; характер взаимодействия реагентов, ограничивающий реакционный объем тонкой зоной контакта реагентов; необходимость очистки металлического порошка от высококипящих хлоридов натрия и магния.

*Механохимический синтез титановых нанопорошков* является современным методом производства широкого спектра порошков путем использования механической активации реакционных смесей для инициирования химических реакций и структурных превращений [16]. Один из возможных вариантов механохимического реактора – шаровая мельница. Обработка исходных реагентов в мельнице ускоряет кинетику химических реакций за счет как эффективного смешения реагентов, так и их измельчения до нанометровых размеров. В результате химические реакции, которые обычно требуют высоких температур, могут быть инициированы даже при комнатной температуре, при этом синтез целевого продукта длится относительно короткое время, а по окончании процесса продукт имеет заданный размер. Реакцию и измельчение проводят, как правило, в матрице инертного порошкового материала. Применительно к синтезу титана это порошок твердых хлоридов, например  $NaCl$ . Полученный нанопорошок металла затем отмывают от хлоридов с использованием подходящего растворителя. За измельчением иногда следует низкотемпературная тепловая обработка для гарантированной полноты реакции, в результате которой остается чистый наноразмерный неагломерированный порошок.

Одно из наиболее ярких практических приложений механохимии – получение ультрадисперсных порошков титана и его сплавов – продемонстрировано в университете штата Айдахо (США) [17]. В первых опытах использовали жидкий тетрахлорид титана и твердый металлический магний как восстановительный агент [18]. Полнота процесса требовала очень длительного периода обработки исходной смеси в мельнице. Позднее было обнаружено, что предварительное измельчение магния ускоряет механохимические процессы. Еще быстрее они происходят при частичной замене магния на  $CaH_2$  [19]. Исследования показали, что при совместном использовании  $CaH_2$  и магния режим механохимического синтеза титанового порошка становится более мягким и лучше контролируемым. Смесь  $CaH_2/Mg$  была успешно использована в качестве восстановительного агента для синтеза легких титановых материалов, таких как титан-алюминиевые сплавы, совместным восстановлением хлоридов этих металлов.

*Солевой процесс*, в котором для осуществления натриетермии в качестве инертной балластной среды использовали солевой расплав, оказывается более производительным [20]. Балластирование солью исходной реакционной смеси ( $TiCl_4 + Na$ ) позволяет лучше контролировать реакцию восстановления. В процессе перемешивания в расплаве реагенты гомогенизируются. В отличие от газофазного процесса, в расплаве укрупнению частиц титана ничто не препятствует, если они не покидают реакционную зону. Интенсивное перемешивание задерживает выпадение малых частиц из реакционной зоны. Из нее выводятся только крупные частицы.

«*Toho Titanium*» использовала металлический магний для восстановления тетрахлорида титана в солевом расплаве хлорида магния [9]. На основании опытов в пилотном масштабе (50 кг/ч) разработчики сделали вывод о том, что стоимость титана может быть снижена на 30 %. Основное его преимущество над процессом Кролля – интенсификация реакции восстановления. Для лабораторного реактора восстановление завершается всего за 30 мин. Остальные характеристики близки к процессу Кролля. В отсутствие перемешивания титан выпадает в виде губки, которая неравномерно заполняет реактор по сечению и высоте.

«*Al-Ti-процесс*» [21] отличается от всех выше перечисленных тем, что использует в качестве исходного сырья не чистые соединения титана, а ильменит ( $FeTiO_3$ ). Он спекается с  $Na_2SiF_6$  с образованием  $Na_2TiF_6$ , который восстанавливается алюминием в цинковой ванне. Затем цинк выпаривается под вакуумом. Остается титановая губка, загрязненная кремнием и кислородом. Аллюмино- и карботермия оксида титана не позволяет получить чистый продукт, поскольку титан загрязняется оксидом алюминия или карбидом титана.

*Плазмохимический процесс* использует высокотемпературную равновесную электродуговую плазму для нагрева водорода, который способен связывать хлор, образовавшийся в результате термической диссоциации тетрахлорида титана, в соляную кислоту [22, 23]. Быстрая закалка (охлаждение) газовой смеси позволяет подавить обратные процессы рекомбинации и получить ультрадисперсный порошок гидроксида титана, пригодный для порошковой металлургии. Основное преимущество процесса – чистота получаемого продукта, поскольку отсутствуют загрязняющие продукт компоненты: электролит, металл-восстановитель, соли. Основные недостатки – низкий выход и большие затраты электрической энергии.

*Использование плазмотрона при электролизе титанового шлака* выводит электродуговую печь и твердый анод из технологической схемы электролиза расплавленных титановых шлаков *QITI*-процесса [24]. Плазмотрон выполняет

функцию анода, который через ионизированный оксид углерода контактирует с расплавленным шлаком, взаимодействует с ионами кислорода в металлургическом шлаке с образованием диоксида углерода. Титан восстанавливается на катоде, функцию которого выполняет нижняя часть электролизера в виде твердых дендритов, которые, достигнув определенного размера, диспергируются в шлаке. По мере расходования диоксид титана вводят в шлак для поддержания его требуемой концентрации. При использовании инертного газа вместо оксида углерода на поверхности шлака выделяется кислород. Заметно улучшить этот процесс удалось в Массачусетском технологическом институте, увеличив его температуру до 1700 °С. Недостатком этого процесса, по сравнению с *QITI*-технологией, является использование оксидного электролита с переменным составом вместо высокотоксичного, но стабильного фторидного электролита. В результате полученный титан был загрязнен магнием и кальцием.

*Закалочные плазменные процессы* основываются на диссоциативном разложении тетрахлорида титана до атомов и радикалов с последующей закалкой продуктов разложения их быстрым охлаждением. При температуре 5000 К и выше более 99 % титана и хлора находятся в атомарном состоянии. Быстрое охлаждение (закалка) до комнатной температуры может подавить обратные реакции окисления титана хлором. Наиболее перспективно получать порошок металлического титана или его гидрида в высокотемпературной смеси аргона, водорода и паров  $TiCl_4$  [25]. Удалось добиться максимального выхода титана 42 % (отношение массы полученного порошка к массе титана, вводимого в реактор в составе  $TiCl_4$ ). Смесь паров тетрахлорида титана и транспортирующего газа подавали под срез сопла, что предохраняло электроды плазмотрона от контакта с хлорсодержащим газом. Полученный порошок был пирофорен, и его можно было извлекать из приемника только в атмосфере аргона.

*Rapid Plasma Quench Production (RPQP) Process.* В компании «*Idaho Titanium Technologies Inc.*» (ИТТ) был разработан и доведен до пилотного масштаба (20 кг/ч) полный технологический цикл синтеза титанового порошка от  $TiCl_4$  до товарного продукта [26]. Использовали два масштаба мощности струйного дугового разряда: 125...400 и 700...1000 кВт. Цель проекта заключалась в устранении негативных характеристик плазмозакалочного процесса при малых мощностях разряда.

Для любых закалочных плазменных технологий, как и для *RPQP*-процесса, сильная температурная неоднородность по сечению реактора оказывает влияние на выход продукта и на затраты энергии. Чем выше температурный градиент, тем выше потери тепловой энергии и затраты электрической энергии на единицу продукции. При увеличении мощности электрического разряда и более равномерном заполнении им сечения реактора снижаются тепловые потери. В пилотном варианте *RPQP*-процесса энергозатраты составляли 700 кВт·ч на 12...15 кг титана (50 кВт·ч/кг титана), в том числе 500 кВт·ч – тепловые потери на стенки реактора. Предполагается, что для реактора производительностью 150...200 кг/ч энергозатраты будут менее 20 кВт·ч/кг.

Закалочная плазменная технология восстановления титана из его хлоридов, обладает универсальностью для получения широкого спектра титановой продукции от низших хлоридов титана [22] до гидридных порошков титана, чистого титана и его сплавов при смешении паров тетрахлорида титана и паров хлоридов других металлов. Технологию характеризуют высокая производительность, что позволяет на порядок

снизить капитальные затраты и полностью ее автоматизировать, и умеренные (для производства титана) прямые затраты электрической энергии.

В целом, использование плазмы для металлотермии представляется неперспективным, поскольку, в отличие от водорода, восстановительный потенциал щелочных и щелочноземельных металлов высок при относительно низких температурах, вплоть до комнатных. Результаты опытов по механохимии это подтверждают. Перевод процесса металлотермии в газовую фазу для повышения производительности может осуществляться испарением металла-восстановителя его кондуктивным нагревом газами без прямых затрат дорогостоящей электрической энергии. Наряду с электродуговыми плазмоденераторами для диссоциативного восстановления тетрахлорида титана, имеются предложения и по использованию ВЧ-плазмотронов [27]. При реализации процесса непосредственно в зоне разряда металл может быть получен в виде порошка или губки.

*Субхлоридная технология титана.* В ходе исследовательских работ в области металлургии титана в Институте химии и химической технологии СО РАН теоретически и экспериментально установлено, что летучие субхлориды алюминия могут выполнять функции восстановителя  $TiCl_4$  до металла [28, 29, 4]. Преимущество  $AlCl_x$  ( $x < 3$ ) в том, что эта соль алюминия существует в газофазном состоянии при температуре ниже точки кипения традиционных металлов-восстановителей (натрий, магний, кальций, алюминий), а ведь именно газофазный вариант металлотермии характеризуется максимальными удельной производительностью и простотой в организации процесса.

Температура возгонки образующегося попутно с титаном хлорида алюминия (180 °С) намного ниже температуры процесса субхлоридного восстановления (750... 800 °С) [21]. Восстановительный потенциал субхлоридов алюминия, как и самого алюминия, для хлоридов титана ниже, чем для щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому реакция восстановления  $TiCl_4$  реализуется в ограниченном температурном диапазоне. Для этого смешение двух компонентов газовой смеси – окислителя ( $TiCl_4$ ) и восстановителя ( $AlCl_x$ ) следует проводить при температуре выше диапазона восстановления, когда тетрахлорид титана восстанавливается  $AlCl_x$  только до его трихлорида, остающегося в газовой фазе. Затем температуру снижают до оптимальной для осуществления восстановительных реакций с максимальным выходом металла. Реакция восстановления в таких условиях идет равномерно во всем объеме, а не на контактной поверхности двух газовых потоков, как в газофазной натриетермии. Это существенно увеличивает объемную производительность реактора и упрощает отвод тепла из зоны реакции.

Алюминий поступает в процессе восстановления  $TiCl_4$  по так называемому малому технологическому циклу: на восстановление он поступает в виде  $AlCl_x$ , забирая от титана хлор, превращается в хлорид, далее поступает на восстановление в водородной плазме, где снова превращается в субхлорид. На восстановление 1 моля титана требуется 4/3 моля металлического алюминия. Это соответствует расходу 0,75 кг алюминия на 1 кг титана. Расходы на металл-восстановитель, которые в магниетермии составляют 1,9 долл./кг титана, в субхлоридной алюминотермии могут быть снижены в четыре раза для электролизного восстановления  $AlCl_x$  или более – для плазменно-водородного. В последнем случае титановое производство не будет

сопряжено с электролизной регенерацией восстановителя, что также выгодно отличает субхлоридную металлургию титана от процесса Кролля.

*Заключение.* В настоящее время ведут разработку и апробирование более десятка различных новых методов получения титана, которые рассматриваются в этой статье. Можно ожидать в ближайшие несколько лет на практике реализацию одного- двух из данных методов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kroll W. J.* The production of ductile titanium / W. J. Kroll // Trans. Am. Electrochem. Soc. – 1940. – V. 78. – P. 35-47.
2. *Ginatta M. V.* Why produce titanium by FW / M. V. Ginatta // JOM. – 2000. – V. 52. – N 5. – P. 18-20.
3. *Зеликман А. Н.* Металлургия тугоплавких редких металлов / А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
4. *Парфенов О. Г.* Проблемы современной металлургии титана / О. Г. Парфенов, Г. Л. Пашков / Под ред. А. Д. Михнева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 279 с.
5. Примесные элементы в поверхностных слоях блока губчатого титана / *И. Ф. Червоний*, А. Н. Масленников, Л. В. Сорокина, В. И. Иващенко // Междунар. конф. «Ti-2008 в СНГ», 18-21 мая 2008 г., Санкт-Петербург: сб. тр. – Киев: НАН Украины, Ин-т металлофизики, 2008. – С. 183-186.
6. Summary of Emerging Low Cost Titanium Technologies. For US Dept. of Energy / Oak Ridge National laboratory. – ENK Technologies, January 2004. <http://engine-materials.ornl.gov/Kraft-Titanium-2.pdf>.
7. Patent US № 4670121 Plant for the Electrolytic Production of Reactive Metals Molten Salts Baths / *M. V. Ginatta* (2 June 1987).
8. Patent US № 5015342 Method and Cell for the Electrolytic Production of a Polyvalent Metals / *M. V. Ginatta et all* (14 May 1991).
9. Обзор агентства Research and Markets «The Titanium Age Supply Constraints and New Markets» <http://www.researchandmarkets.com/reports/c38400>.
10. *Chen G. Z.* Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride / G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing // Nature. – 2000. – V. 407. – P. 361-364.
11. Patent WO 03/046258 A2. A method for electrowinning of titanium metal or alloy from titanium oxide containing compound in the liquid state. 05.06.2003, Quebec Iron & Titanium Inc., Canada.
12. *Fuwa Akio.* Producing titanium by reducing  $TiCl_2$ - $MgCl_2$  mixed salt with magnesium in the molten state / Fuwa Akio, Takaya Satoru // Ibid. – 2005. – V. 57. – N 10. – P. 56-60.
13. *Doblin C.* The development of a new process to produce titanium / C. Doblin, G. Wellwood // Chemeca 2007, 23-26 September 2007, Melbourne: Victoria. Australia, 2007.
14. The Thermo mechanical Processing of Titanium and Ti-6Al-4V Thin Gage Sheet and Plate / *D. K. Rivard*, C. A. Blue, D. C. Harper [et all.] // JOM. – 2005. – V. 57. – N 11. – P. 58-61.
15. *Dufalix D. P.* Nanoscale unagglomerated nonoxide particles from a sodium coflow flame / D. P. Dufalix, R. L. Axelbaum // Combustion and Flame. – 1995. – V. 100. – P. 350-358.
16. *McCormick P. G.* The fundamentals of mechanochemical processing / P. G. McCormick, F. H. Frees // Journal of Metals. – 1998. – V. 50. – P. 61-65.
17. *Pirzada M. D.* Mechanochemical Processing of Nanocrystalline Ti-6Al-4V Alloy / M. D. Pirzada, S. N. Patankar, F. Froes // Metallurgical and materials transactions. – 2004. – V. 35a. – P. 1899-1903.
18. *McCormick P. G.* / Physical Chemistry of Powder Metals Production and Processing / P. G. McCormick, V. N. Wharton, G. B. Schaffer. – Ed. W.M. Small. TMS. 1989. – P. 19.

19. Processing of Lightweight Metallic Materials / E. G. Baburaj, K. T. Hubert, C. Powell [et all.] // Eds. C. M. Ward-Close, F. H. Frocs, S. S. Cho, D. J. Chellman. – IMS. Warrendalc, PA. 1997. – P. 279.
20. Gerdemann S. J. Continuous production of titanium powder / S. J. Gerdemann // Final report from the Titanium Industry Workshop. Washington, D.C.: AS ME, 1997. – P. 257-263.
21. Patent EP 2177636 A method of producing titanium powder 14.12.2005. Perule (Proprietary) Limited 2001 Johannesburg (ZA).
22. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель. – М.: Наука, 1975. – 304 с.
23. Цветков Ю. В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю. В. Цветков, С. А. Панфилов. – М.: Наука, 1980. – 360 с.
24. Larson H. R. The Plasma-Enabled Recovery of Titanium by the Electrolysis of Titanate Slags / H. R. Larson, T. W. Eagar // JOM. – 1998. – V. 50. – N 9. – P. 56-57.
25. Карпухин В. В. К вопросу восстановления титана из его тетрахлорида в низкотемпературной плазме / В. В. Карпухин, Э. Л. Королев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1968. – № 6. – С. 66-72.
26. Cordes R. A. Titanium Metal Powder Production by The Plasma Quench Process / R. A. Cordes, A. Donaldson. – Final Report, 2000, Idaho Titanium Technologies, Inc., Idaho Falls, ID.
27. А. с. № 1134744 (СССР). Способ получения металлического титана / Н. Н. Долгополов, Г. И. Бабат, Ю. Л. Бурьян и др. 1958.
28. Парфенов О. Г. Субхлоридная алюминотермическая экстракция титана из его хлоридов / О. Г. Парфенов, Г. Л. Пашков, Р. А. Закиров // Химическая технология. – 2007. – № 8. – С. 361-365.
29. Парфенов О. Г. Термодинамика и макрокинетика субхлоридной металлургии титана / О. Г. Парфенов, Г. Л. Пашков, Р. А. Закиров // Международная конференция по химической технологии. – М.: МГХТУ, 2007. – Т. 4. – С. 256-259.

Стаття надійшла до редакції 18.06.2010 р.  
Рецензент, проф. Д.В. Прутцков