

"Карелин - процесс" - новый способ производства дешевых высокочистых порошков титана и его химических соединений

Показано, что переработка титаносодержащих концентратов по хлоридной технологии с восстановлением очищенного от примесей тетраоксида титана металлическим магнием или натрием приводит к выпуску дорогого металлического титана и сильному загрязнению окружающей среды химически вредными веществами. Предложена принципиально новая экологически чистая технология производства дешевых высокочистых металлических порошков титана и субмикронных керамических конструкционных порошков карбида, нитрида, оксида, бориды и силицида титана.

В ряду распространенности элементов титан занимает девятое место. Весовое содержание его в земной коре составляет 0,61% масс. Он относится к наиболее распространенным металлам, уступая в этом отношении только алюминию, железу и магнию. Известно около 70 минералов титана. Из них наибольшее промышленное значение имеют рутиловые, ильменитовые, перовскитовые и сфеновые концентраты, являющиеся собственно титановыми минералами.

Рутиловые и ильменитовые концентраты широко используют для производства пигментного диоксида титана. Его производится в мире примерно 4 миллиона тонн в год. Существующие сернокислотный и хлоридный способы переработки титаносодержащих концентратов не обеспечивают комплексного извлечения всех компонентов сырья, поэтому приводят к их сбросу в виде сульфатов или хлоридов элементов в окружающую среду. В океаны, моря, реки, озера и воздушную атмосферу ежегодно сбрасываются при производстве пигментного диоксида титана миллионы тонн химически вредных веществ. Аналогичная картина наблюдается и при производстве металлического титана. Весь металлический титан в мире получают в промышленном масштабе способом Кролла металлотермическим восстановлением высокоочищенного тетраоксида титана металлическим магнием или натрием. Титан, полученный по способу Кролла очень дорог - примерно в 6 раз дороже рядовой нержавеющей стали X18H10T. При его производстве также очень сильно происходит загрязнение окружающей среды хлором, хлористым водородом и хлоридами других химически вредных веществ.

По этим причинам высокотехнологичный металл - титан, обладая уникальными физическими, химическими и механическими свойствами, в сравнении с другими металлами, не нашел до настоящего времени широкого применения в промышленности и особенно в быту. Во всем мире потребности в металлическом титане и соответственно его производство не превышают в настоящее время всего лишь 60-70 тысяч тонн в год. Поэтому титан часто относят к группе редких металлов и называют редким металлом. Все многочисленные попытки получения металлического титана электролизом из высокоочищенного тетраоксида титана не увенчались успехом по двум причинам: низкая растворимость тетраоксида титана в расплаве эвтектики хлоридных солей и его высокая упругость паров при температуре плавления электролита. Не удалось осуществить промышленное получение электролитически чистого титана и из кислородсодержащих соединений в хлоридно-фторидной эвтектике. Ту же участь постиг электролитический способ выделения титана из комплексных солей (K_2TiF_6 и др.) в расплаве эвтектики хлоридно-фторидных солей при 750-850 °C {1}. Казалось, проблема получения электролитически чистого титана зашла в тупик, хотя сам Кролл, предлагая в 40^х прошлого века металлотермический способ, полагал, что он должен быть заменен лет через пятнадцать более прогрессивным и дешевым электролитическим способом. Однако, воз и ныне там.

И вот - новый всплеск научно-исследовательских работ по электролитическому получению дешевого титана из природных кислородсодержащих титановых концентратов {2-11}, Как результат - патентование нового FFC - процесса {12,13}, создание специальной компании British Titanium для внедрения новой технологии получения дешевого титана. Сущность FFC - процесса заключается в электролитическом выделении

на катоде металлического титана в расплаве хлористого кальция (температура плавления CaCl_2 - 772 °C) непосредственно из диоксида титана в твердой фазе, без его растворения в электролите. Компания British Titanium после испытания опытной установки планирует построить в ближайшее время более крупный экспериментальный завод. Авторы FFC - процесса считают, что освоение новой технологии приведет к революции в производстве и потреблении титана. Цена на металлический титан должна существенно упасть, по меньшей мере, на 75% в сравнении с таковой по методу Кролла. В связи с этим, рынок металлического титана должен вырасти в ближайшие 10 лет не менее, чем до 1 миллиона тонн в год. Таковы прогнозы авторов FFC - процесса.

Мы полностью согласны с авторами FFC - процесса, что дешевый металлический титан из природных концентратов можно получать в промышленном масштабе только электролитическим способом. Более того, мы полагаем, что себестоимость производства электролитически чистого титана, полученного из природных концентратов, в принципе не должна превышать себестоимость электролитического получения алюминия из бокситов. Содержание алюминия в бокситах меньше (33-51% масс. Al_2O_3), чем титана в ильменитовых и рутиловых концентратах (58-95% масс. TiO_2), а расход электроэнергии при электролизе (исходя из электрохимических эквивалентов) у алюминия выше, чем у титана.

Авторы настоящей статьи также занимаются проблемой получения дешевого высокочистого титана из природных титансодержащих концентратов [14].

Внимательно ознакомившись с патентом и исследованиями FFC - процесса, мы бы хотели высказать ряд замечаний и предложений по решению проблемы получения дешевого высокочистого титана.

По нашему мнению, повидимо, можно получать губку или порошок металлического титана электролизом непосредственно из диоксида титана без его растворения в расплаве электролита. Однако, для этих целей нужно использовать в качестве сырья пигментный диоксид титана, а он дорог. При его электролизе в расплаве хлористого кальция только одна сырьевая составляющая в калькуляции себестоимости достигает не менее:

$$A = \frac{M_{\text{TiO}_2}}{M_{\text{Ti}}} * C_{\text{TiO}_2} / g = \frac{79,9}{47,9} * 2,0 / 0,95 = 3,51 \text{ \$/кг.}$$

- A - стоимость сырьевой составляющей в себестоимости 1 кг. титана;
- M_{TiO_2} - молекулярный вес диоксида титана;
- M_{Ti} - молекулярный вес титана;
- C_{TiO_2} - стоимость 1 кг. диоксида титана в \$;
- g - прямой выход титана в % масс.

Расход вспомогательных реагентов (хлористый кальций), электроэнергии, трудозатрат, амортизационные отчисления, накладные расходы и другие необходимые расходы на выпуск приведут к значительному увеличению себестоимости товарной продукции. С учетом прибыли фирмы производителя, цена металлического титана, полученного с использованием FFC - процесса не будет значительно (в несколько раз) отличаться от цены титана, полученного по методу Кролла. При использовании в качестве исходного сырья более дешевых природных титансодержащих концентратов, без их предварительной очистки от примесей невозможно получить электролитически чистый титан или его сплавы. Для получения сплавов необходимо введение компонентов в строго заданном соотношении, а не набор имеющихся элементов в природных концентратах. Если учесть, что пигментный диоксид титана получают по экологически грязным технологиям (сернокислотный и хлоридный способы) со сбросом в окружающую среду огромных количеств химически вредных веществ в виде сульфатов, хлора, хлористого водорода и хлоридов различных элементов, то станет ясно, что использование в качестве

исходного сырья пигментного диоксида титана в процессе электролитического получения по FFC - процессу металлического титана, в целом, не приведет к исключению сброса огромного количества химически вредных веществ в окружающую среду. Переработка или регенерация указанных сбросов вызовет дальнейшее увеличение цены металлического титана и никакой революции в его использовании не произойдет.

Авторами статьи разработан другой более совершенный электролитический способ получения дешевого металлического титана из природных титаносодержащих концентратов {15}, названный нами "Карелин - процесс". Его сущность отражена на схеме (рис. 1).

Преимущества заявленного способа переработки природных титаносодержащих концентратов следующие:

- полное исключение сбросов химически вредных веществ в производственные помещения и окружающую среду;
- замкнутость технологических процессов и практическое исключение использования вводимых извне реагентов (безреагентная технология);
- комплексное извлечение всех компонентов из исходных природных концентратов;
- отсутствие взрывоопасных процессов;
- простота изготовления нестандартного оборудования;
- высокая производительность оборудования;
- высокая коррозионная стойкость оборудования, цикл работы без капитального ремонта не менее 10-15 лет;
- фторидные процессы легко поддаются автоматизации и компьютеризации;
- технология гибкая, работа оборудования может легко и быстро перенастраиваться с одного вида сырья на другой вид;
- низкая себестоимость товарной продукции;
- низкие капитальные удельные затраты на создание производства.

К настоящему времени проведены исследования "Карелин - процесса" в лабораторном масштабе, разработан проект опытной установки по отработке устройства непрерывного вывода металлических порошков титана в смеси с электролитом из опытно-промышленного электролизера.

Вся предлагаемая технология переработки оксидных титаносодержащих концентратов основана на аналогах и многолетнем промышленном опыте фторирования оксидных концентратов урана, железа и редкоземельных элементов (Nd_2O_3), мировом промышленном опыте электролитического получения алюминия из глинозема, растворенного в расплаве фторидного (криолитового) электролита, промышленном опыте электролитического получения циркония и тантала из комплексных солей K_2ZrF_6 и K_2TaF_7 в расплавах фторидно-хлоридных солей.

В настоящее время группой специалистов разработаны конструкции практически всего нестандартного оборудования, работающего не в циклическом, а в непрерывном режиме. Все это позволяет нам утверждать, что первый завод по выпуску электролитически чистых порошков титана ($\geq 99,99\%$ масс.) и высокочистых конструкционных керамических субмикронных порошков карбидов, нитридов, пигментного диоксида титана с применением "Карелин - процесса", производительностью до 1000 тонн в год (по титану) может быть создан в течение не более двух лет при капиталовложениях на уровне 30 миллионов долларов США.

Исходные титансодержащие концентраты

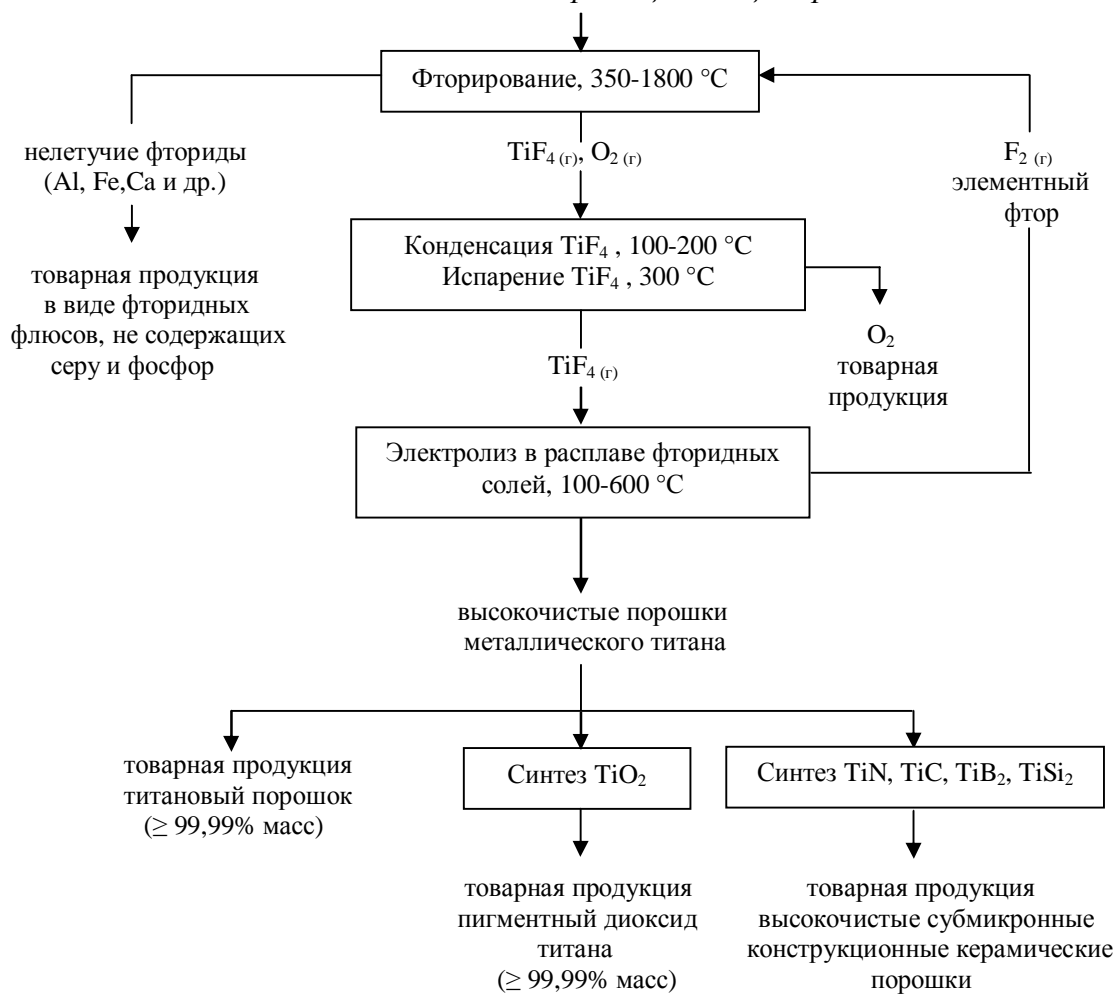


Рис.1 Принципиальная схема "Карелин - процесса"

Карелин А.И., Карелин В.А.,
Абубекеров Р.А.

Литература

1. Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. Металлургия титана. - Москва. Изд-во "Металлургия", 1968 - 283 с.;
2. Устинов В.С. и др. Порошковая металлургия титана. 2^{ое} изд. - Москва, Изд-во "Металлургия", 1981, 248 с.;
3. Fray D.J., Chen G.Z. Metal and alloy powders (UK filing date: November 2000, GB 27929.9, Inter. Pub. № W00240725);
4. Fray D.J., Fartning T.W. and Chen G.Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt (UK filing date: 5 June 1998, PCT/GB99/01781, Inter. Pub. № W009964638);
5. Chen G.Z., Fray D.J., Yan X.Y. and Glowacki B. Super-conductor materials fabrication method using electrolytic reduction and infiltration (UK filing date: October, 2001, GB0124303.9, Inter. Pub. № W003031665);
6. Chen G.Z. and Fray D.J. Voltametric Studies of the Oxygen - Titanium Binary System in Molten Calcium Chloride. // J.Electrochem. Soc., 149 (2002) E455-E467
7. Chen G.Z., Fray D.J. and Farthing T.W. Cathodic deoxygenation of the alpha - case on titanium and alloys in molten calcium chloride. // Metal Mater. Trans. B, 32B (2001)1041-1052
8. Chen G.Z. and Fray D.J. Novel cathodic processes in molten salts. // MSG, Proceeding of 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, eds. Chen Nianui, Qiao Zhiyu, Shanghai University Press, Shanghai, China, Oct. 2001, (2001)79-85. JSNB 7-81058-391-3
9. Chen G.Z. and Fray D.J. Electro - deoxidation of Metal Oxide. // Light Metals, TMS 2001, 1147;
10. Chen G.Z. and Fray D.J. Novel Direct Electrochemical Reduction of Solid Metal Oxides to Metals Using Molten Calcium Chloride as the Electrolyte. // Progress in Molten Salt Chem., vol.1, eds. Berg R.W. and Hyuler H.A., Elsevier, Paris, (2000)157;
11. Chen G.Z., Fray D.J. and Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride // Nature, 407(2000)361;
12. Сайт British Titanium: <http://www.britishtitanium.co.uk>;
13. Описание метода получения титана путем электролиза. http://www.msm.cam.ac.uk/djf/ffc_process.htm
14. В.А.Карелин, А.И. Карелин Фторидная технология переработки концентратов редких металлов: Монография, Томск: Изд-во НТЛ, 2002. - 184с.
15. В.А.Карелин, А.И. Карелин, Абубекеров Р.А. Способ очистки природных титансодержащих концентратов от примесей, способ получения электролитически чистых порошков титана, его высококачественных химических соединений и полученные на основе этих способов электролитически чистые порошки титана, керамические порошки соединений титана. Заявка на изобретение. Приоритет от