

УДК 621.762.243.82:573.6

Баранов Г.А., Крюковская В.И., Марончук И.И. к.т.н.

Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности, г.Севастополь, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ТИТАНА ИЗ ТИТАНОВОЙ ГУБКИ И ОТХОДОВ ТИТАНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Baranov G., Kryukovskaya V., Maronchuk I.

Sevastopol national university of nuclear energy and industry, Sevastopol, Ukraine

THE PRODUCTION OF TITANIUM NANOPOWDERS FROM THE TITANIUM SPONGE AND TITANIUM INDUSTRY WASTE USING METHOD OF THE BACTERIAL LEACHING

Приведен краткий обзор титанового производства в Украине. Рассмотрены основные трудности при получении низкодисперсных порошков титана. Отработаны процессы получения низкодисперсных порошков оксидов титана из титановой губки и отходов титановой промышленности, используя методы бактериального выщелачивания и механического измельчения с диспергирующей жидкостью. Исследованы элементный, фазовый состав и гранулометрические свойства полученных образцов.

Ключевые слова: титан, нанопорошок, бактериальное выщелачивание, дисперсионный раствор

Введение

С развитием новых технологий применение титана в мире за последнее десятилетие значительно расширилось. Более 50...60 % всего производимого титана используется для нужд авиакосмической промышленности, в остальном этот металл находит широкое применение в диапазоне от военной промышленности до гражданского строительства и товаров народного потребления, поэтому в настоящее время он является одним из самых востребованных металлов в мире [1]. Высокая стойкость против коррозии удачно сочетается в нем с легкостью и большой механической прочностью. Титан лишь в полтора раза тяжелее алюминия, но превосходит его по прочности в шесть раз. При этом он очень пластичен, легко поддается ковке, сварке и механической обработке, поэтому его можно считать одним из самых совершенных и универсальных материалов, которыми располагает современная промышленность.

Титан, относится к распространенным элементам (0,63 % горных пород земной коры [2]), но несмотря на это, он является одним из самых дорогих металлов на сегодняшний день. Причина высокой стоимости титана в сложной и затратной технологии производства. Поэтому на сегодняшний день научные исследования и разработки в области получения дешевого титана являются актуальными, при этом немалое внимание уделяется вторичным источникам получения титана из отходов горнодобывающей, титановой и металлургической промышленности, исследованию новых дешевых технологий обогащения титановых руд, получению мелкодисперсных и нанопорошков титана и оксидов титана из различных продуктов и отходов промышленности.

Особый интерес представляет получение наноразмерных порошков титана и исследование их свойств. Малые размеры наночастиц приводят к изменению условий их фазовых и структурных преобразований. В сплавах, например, при легировании нанопорошками изменяются все фундаментальные характеристики, включая и температуру плавления. В технологическом аспекте получения сплавов это позволяет значительно понизить их температуры спекания, т.е. сделать технологический процесс менее затратным при одновременном повышении физико-механических свойств сплавов [3]. Использование нанопорошков для получения и легирования сплавов может обеспечить оптимальное соотношение твердости и вязкости сплавов [4].

Среди основных проблем при консолидации нанопорошков можно выделить агломерацию нанопорошков, их высокую активность (перфорированность металлических порошков), наличие примесей, рост зерен, трудности при изготовлении длинномерных заготовок [5].

Нанопорошок титана после восстановления, например из двуокиси титана, может самопроизвольно воспламеняться при контакте с воздухом, поэтому его получение является достаточно сложным процессом.

В литературе приводится классификация различных методов получения нанопорошков [6], одним из самых перспективных можно выделить процесс механической активации гетерогенных смесей с помощью дисперсионных растворов, без применения измельчающих тел.

Постановка цели и задач научного исследования

Целью научной работы является разработка дешевого способа получения мелкодисперсных порошков титана.

Задачи: 1) Измельчение титановой губки и титановых обрубков методом механической активации гетерогенной смеси с использованием бактериального дисперсионного раствора 2) доочистка полученных порошков от примесей; 3) исследование их элементного, фазового и гранулометрического составов.

Анализ последних исследований

Основными рудами для получения титана являются рутил (TiO_2) и ильменит ($FeTiO_3$). Значительные залежи ильменита и рутила (до 20 % разработанных месторождений титановых руд) имеются в Украине [1], разрабатывается более 40 титановых месторождений. Добыча и обогащение титанового сырья в нашей стране осуществляется на шести предприятиях. В соответствии с данными на 2009 г. Украина занимает 11-е место по мировым запасам ильменита и 5-е место по запасам рутила, по оценке Геологической службы США «U.S. Geological Survey» [7].

Основное производство титана в Украине ориентировано на получение титановой губки из ильменитового концентрата, которая в дальнейшем поступает на металлургические заводы, выплавляющие металлический титан и изготавливающие из него прокат и штамповки, а также на предприятия порошковой металлургии. Единственный в Украине производитель титановой губки – Запорожский титано-магниевого комбинат (ЗТМК). Проектная мощность ЗТМК составляет около 20 тыс. т металлического губчатого титана в год. Около 80 % продукции предприятия, используемой преимущественно в аэрокосмической отрасли, судостроении и химической промышленности, реализуется на внешних рынках. Содержание титана в производимой им губке в зависимости от марки колеблется в пределах 97,75...99,74 % [8].

В основе технологии производства титана губчатого лежит процесс Кролля, по принципу магнийтермического восстановления с вакуумной дистилляцией.

Особый интерес представляет получение и использование нанопорошков титана. Использование нанопорошков для получения и легирования сплавов является малоисследованным, но зато известно, что оно может обеспечить оптимальное соотношение твердости и вязкости сплавов, поскольку большинство характеристик являются структурно-чувствительными, то есть могут быть управляемыми изменением дисперсности структур до нанокристаллического и аморфного состояния [4].

Малые размеры наночастиц приводят к изменению условий их фазовых и структурных преобразований. При этом изменяются все фундаментальные характеристики сплавов, включая и температуру плавления. В технологическом аспекте получения сплавов это позволяет значительно понизить их температуры спекания, то есть сделать технологический процесс менее затратным при одновременном повышении физико-механических свойств сплавов [3].

Результаты исследований

В НИЛ БТ и ЭМ проводились эксперименты с титановой губкой (рис. 1. а, б) и титановым шлаком (рис. 1. в), которые подвергались процессам механического измельчения во вращающемся дезинтеграторе с диспергирующей жидкостью.

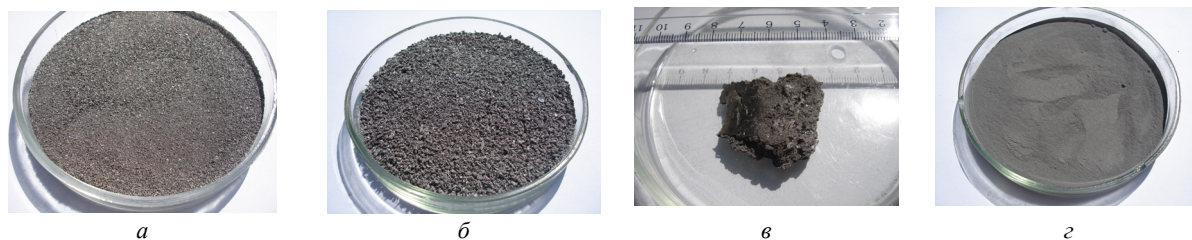
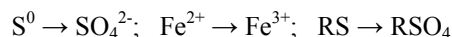


Рис. 1. Исходные материалы и продукт эксперимента: а) титановая губка, $d = 0,1-1$ мм; б) титановая губка, $d = 0,1-3$ мм; в) шлак титана, $d = 10-100$ мм; г) полученный нанопорошок соединений титана

Диспергирующая жидкость представляла из себя водный раствор трехвалентного сернокислого железа, содержащего в себе популяцию автотрофных тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* (T. ferrooxidans). Сырье для обработки и бактериальный раствор брали в соотношении 1:1 по массе.

T. ferrooxidans в данных процессах служат для поддержания высокого окислительно-восстановительного потенциала среды, регенерации кислоты, необходимой для доочистки получаемых высокодисперсных порошков. Схематические реакции, происходящие при участии железобактерий приведены ниже [9]:



Единственный источник энергии для жизнедеятельности этих бактерий – процессы окисления закисного железа, сульфидов различных металлов и элементарной серы. Эта энергия расходуется на усвоение углекислоты, выделяемой из атмосферы или из руды. Получаемый углерод идет на построение клеточной ткани бактерий. Преимущества бактериального выщелачивания перед другими методами выщелачивания:

– ускорение процесса обогащения микробиологических методов по сравнению с просто химическими методами;

– регенерация раствора выщелачивания, безотходность;

– простота оборудования и дешевизна реагентов по сравнению с общепринятыми технологиями.

Таким образом, диспергирующая жидкость способствует механической активации твердофазных реакций измельчаемого сырья, получению высокодисперсной фазы и последующей химической очистке от примесей [10].

В дезинтеграторе происходят множественные непрерывные хаотические соударения фрагментов сырья, их истирание [11]. В процессе биохимической реакции и механического перемешивания получили мелкодисперсный порошок, частично содержащий в себе нанопорошок с элементным составом основных элементов: Ti-98,14 %, Cr-0,3 %, Fe-1,5 %, Ni-0,06 %. (рис. 1, г). Данные эксперимента приведены в таблице.

Таблица

Состав основных элементов исходных и конечных продуктов

	Ti	Cr	Fe	Ni
Исходный материал, средний состав, %	95,84	0,6	3,42	0,1
Полученный нанопорошок, средний состав, %	98,14	0,3	1,5	0,06

Элементный состав исследовали рентгено-флуоресцентным методом анализа на установке Elvax light. К сожалению, данный метод не позволяет проводить исследования элементного состава материалов по наличию газовых примесей, поэтому для получения более качественной информации были проведены дополнительные исследования полученных порошков на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 в Институте прикладной физике НАН Украины, г. Сумы. Исследования показали наличие в порошке различных фаз оксидов титана и гидроксида титана. Средние размеры кристаллитов выявлены данным методом не были, в связи с отсутствием четких отдельных пиков в дифрактограмме.

Гранулометрические свойства полученного материала исследовали с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 показаны электронографии исследуемых порошков, снятые с помощью растрового электронного микроскопа при различном увеличении.

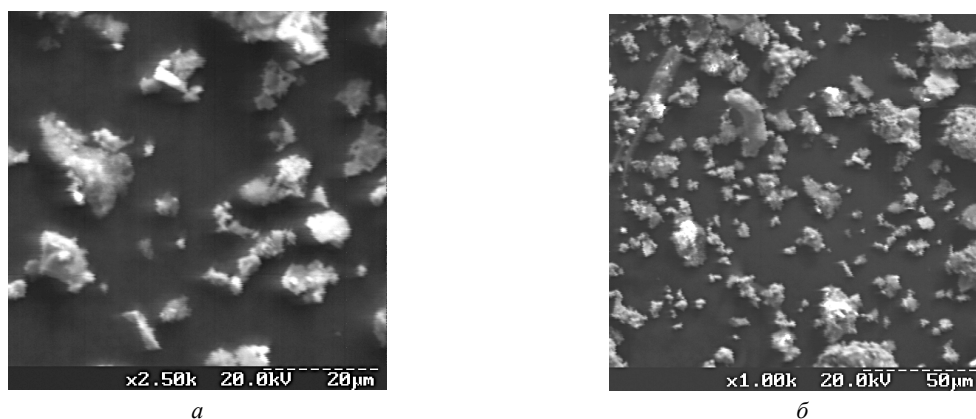


Рис. 2. Электронные микрофотографии порошка титана, снятые с помощью растрового электронного микроскопа а) – увеличение в 2500 раз; б) – увеличение в 1000 раз

На рис. 3 показаны электронные микрофотографии, сделанные с помощью просвечивающего электронного микроскопа с предварительной ультразвуковой обработкой исследуемых порошков.

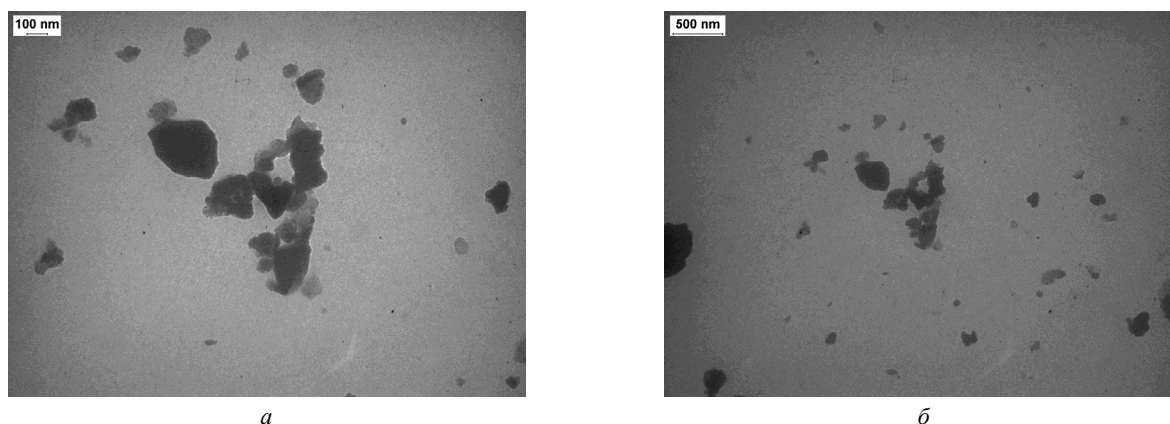


Рис. 3. Электронные микрофотографии, сделанные с помощью просвечивающего электронного микроскопа с предварительной ультразвуковой обработкой исследуемых порошков
а) – увеличение в 2500 раз; б) – увеличение в 1000 раз

Из рис. 3 видно, что средний размер полученных зерен не превышает 150-200 нм. Сопоставление размеров частиц на вышеуказанных рисунках указывает на высокую степень агломерации полученного нанопорошка.

Выводы

В результате исследований нами предложен способ получения мелкодисперсных порошков титана из титановой губки и отходов титановой промышленности путем бактериального выщелачивания.

Показано, что основными достоинствами метода бактериального выщелачивания с применением вращающегося дезинтегратора являются простота аппаратного оформления, возможность относительно быстрого размножения бактерий, регенерация раствора бактериями, увеличение скорости выщелачивания по сравнению с химическим выщелачиванием, дешевизна реагентов.

Отработана методика получения низкодисперсных порошков оксидов и гидрида титана, исследованы их элементный и гранулометрический состав. Показано, что полученный материал имеет размер зерен в пределах 100...200 нм. В дальнейшем в целях получения нанопорошков чистого титана планируется усовершенствование разработанных методик проведения экспериментов без возможности окисления получаемого материала в атмосфере азота или аргона.

В ходе дальнейших исследований будет проводиться доочистка получаемых порошков титана, исследование воздействия ультразвуком, отработка методик работы с низкодисперсными порошками титана в инертной атмосфере.

Анотація. Надано короткий огляд титанового виробництва в Україні. Розглянуто основні труднощі при отриманні низькодисперсних порошків. Відпрацьовані процеси отримання низькодисперсних порошків оксидів титану з титанової губки і відходів титанової промисловості, використовуючи методи бактеріального вилугування та механічного подрібнення з диспергувальною рідиною. Досліджені елементний, фазовий склад і гранулометричні властивості отриманих зразків низькодисперсних порошків титану.

Ключові слова: титан, нанопорошок, бактеріальне вилугування, диспергувальна рідина.

Abstract.

Purpose. The development of cheap and simple method of the low dispersed titan powders production

Design/methodology/approach. The titanium production in the Ukraine and basic difficulties of the low dispersed powders making was brief reviewed. The production processes of low dispersed titanium oxides powders preparation from the titanium sponge and titanium industry waste were worked out, using methods of the bacterial leaching and mechanical powdering with the dispersive liquid. The elemental and phase composition and also the grain-size properties of the obtained samples were researched.

Findings/resume. As a result of researches we offer the method of the low dispersed powders of titan production from the titanium sponge and titanium industry waste, using methods of the bacterial leaching and mechanical powdering with the dispersive liquid. The basic advantages of bacterial leaching method with the use of the revolving disintegrator are simplicity of instrument design,

rapid bacteria reproduction ability, solution regeneration, the bacterial leaching speed increase as compared with the chemical leaching, reagents cheapness.

Keywords: titanium, nanopowder, bacterial leaching, dispersive liquid.

Библиографический список использованной литературы

1. *Мищенко В.Г.* Титан Украины для авиастроения: тенденции и перспективы развития / В.Г. Мищенко, А.С. Багриччук // *Вестник двигателестроения* – Запорожье: ЗНТУ. – 2009. – № 1. – С. 139 - 142.
2. *Гринвуд Н.Н.* Химия элементов. – 2-е изд. / Н.Н. Гринвуд, А. Эришо. – М.: Бином, 2008. – Т. 2. – 666 с.
3. *Коваль І.В.* Вплив легуючих нанодобавок карбїду вольфраму на технологїчні особливостї процесу отримання сплавів / Коваль І.В. [та ін.] // *Вісник ТДТУ (механїка та матеріалознавство)*. – 2010. – Т. 15. – № 1. – С. 21 - 26.
4. *Ткачев А.Г.* Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
5. *Альмов М.И.* Конструкционные порошковые наноматериалы / М.И. Альмов // *Композиты и наноструктуры*. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – № 2. – 2010. С. 5 – 10.
6. *Бабич Б.Н.* Металлические порошки и порошковые материалы: справочник / Б.Н. Бабич, Е.В. Вершинина, В.А. Глебов; под ред. Ю.В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 250 с.
7. *Titanium Statistics and Information / USGS science for a changing world* [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые данные (13714 байт). – Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium>.
8. *Технология производства / Запорожский ТМК* [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые данные (27074 байт). – Режим доступа: <http://www.ztmc.zp.ua/ru/o-kombinate/tekhnologiya-proizvodstva>.
9. *Полькин С.И.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов / С.И. Полькин, Э.В. Адамов, В.В. Панин. – М.: Недра, 1982. – 286 с.
10. *Росси Дж.* Биоготехнология металлов: практ. Руководство / Дж. Росси и др.; под ред. Г.И. Каравайко. – М.: Центр междунар. проектов ГКНТ, 1989. – 375 с.
11. *Баранов Г.А.* Получение наноразмерных порошков при переработке отходов на основе вольфрамсодержащих сплавов, исследование их гранулометрического состава / Г.А. Баранов и др. // *36. наук. праць СНУЯЕтаП*. – Севастополь: СНУЯЕтаП. – 2011 – С. 158-165.

References

1. *Mischenko V.G., Bagrijchuk A.S.*, Journal of propulsion engineering of Zaporizhzhya National Technical University, 2009, no 1, pp. 139 - 142.
2. *Grinvud N.N., Erisho A.*, Himija elementov [Chemistry of elements] Moscow: Binom, 2008, 2 ed., V 2, 666 p.
3. *Koval I.V.* Journal of Mechanics and material science of TSTU, 2010, V 15, no 1, pp. 21 - 26.
4. *Tkachev A.G., Zolotuhin I.V.*, Apparatura i metodi sinteza tverdotel'nih nanostruktur [Apparatus and methods of solid-state nanostructures synthesis]. Moscow: Mechanical engineering, 2007, 316 p.
5. *Alimov M.I.*, Journal of Composites and nanostructures of Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, 2010, no 2, pp. 5 – 10.
6. *Babich B.N., Vershinina E.V., Glebov V.A.*, Metallicheskiye poroshki i poroshkovie materiali [Metallic powders and powder materials: manual]: directory, red. J.V. Levinskij. Moscow: EKOMET, 2005, 250 p.
7. *Titanium Statistics and Information / USGS science for a changing world* [electronic resource]: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium>.
8. *Production technology of Zaporozhye Titanium & Magnesium Combine* [electronic resource]: <http://www.ztmc.zp.ua/ru/o-kombinate/tekhnologiya-proizvodstva>.
9. *Pol'kin C.I., Adamov E.V., Panin V.V.*, Technologija bakterial'nogo vischelachivaniya tsvetnih i redkih metallov [The bacterial leaching technology of the colored and rare metals]. Moscow: Nedra, 1982, 286 p.
10. *Rosy J.* Biotehnologija metallov [Biototechnology of metals]: practical Guidance, red. G.I. Karavajko. Moscow: Centre for International Projects SCST, 1989, 375 p.
11. *Baranov G.A.*, Journal of scientific works of Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry, 2011, pp. 158-165.

Подана до редакції 22.12.2012