

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Andrea Brabenec

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Andrea Brabenec

Recikliranje titana i legura na bazi titana

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Doc.dr.sc. Ljerka Slokar

Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada:

- 1.Izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - predsjednik
- 2.Doc.dr.sc. Ljerka Slokar , Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
- 3.Doc.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - član
- 4.Doc.dr.sc. Ivan Brnardić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - zamjenski član

Sisak,srpanj 2015.

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Ljerki Slokar na vođenju i pomoći oko pisanja rada, svojim roditeljima i Josipu na podršci za vrijeme studiranja.  
Hvala Vam.

## SADRŽAJ

Popis slika .....	2
Popis tablica.....	2
Sažetak .....	3
Abstract.....	4
1. UVOD .....	5
2. POSTUPCI DOBIVANJA TITANA .....	6
2.1. Tehnički titan.....	7
2.2. Legure titana.....	7
3. SVOJSTVA TITANA .....	9
4. PRIMJENA TITANSKIH MATERIJALA .....	10
5. RECIKLIRANJE TITANA I LEGURA NA BAZI TITANA .....	11
5.1. Recikliranje titana iz Ti-otpada procesima ekstrakcije .....	12
5.2. Recikliranje titana i legura na bazi titana u plazma pećima .....	17
5.3. IME proces .....	19
6. OSVRT NA EKONOMSKU ISPLATIVOST RECIKLIRANJA TITANA I LEGURA NA BAZI TITANA.....	20
7. ZAKLJUČAK .....	22
8. LITERATURA.....	23
Životopis .....	25

**Popis slika:**

Slika 1. Kristal titana dobiven van Arkel-de Boer (tzv. jodidnim) postupkom.....	6
Slika 2. Prikaz altropskih modifikacija titana.....	7
Slika 3. Različite vrste Ti-otpada.....	11
Slika 4. Kemijska ravnoteža u „Ti-otpad + Cl <sub>2</sub> + C“ reakcijskom sustavu .....	14
Slika 5. Utjecaj temperature reakcije na pretvorbu „Ti-otpada + C“ .....	15
Slika 6. Utjecaj trajanja reakcije na pretvorbu „Ti-otpada + C“ .....	16
Slika 7. Pretvorba pojedinih komponenti Ti-otpada .....	16
Slika 8. Pretvorba TiO <sub>2</sub> u odnosu na trajanje reakcije .....	17
Slika 9. Prototip postrojenja za taljenje plazmom metala i legura.....	18
Slika 10. Dijagram toka IME procesa.....	19
Slika 11. Raspodjela troškova za proizvodnju jednog inča titanske ploče.....	20

**Popis tablica:**

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titana .....	9
Tablica 2. Sastav početnih reaktanata .....	13
Tablica 3. Kemijski sastav titanskog otpada, mas.% .....	19

## SAŽETAK

Recikliranje metala i njihova industrijska upotreba postupno zauzimaju važno mjesto u svijetu kako zbog očuvanja prirodnih resursa i sve potrebnije zaštite okoliša, tako i zbog smanjenja troškova proizvodnje metala. Materijali na bazi titana imaju određene karakteristike koje ih čine promjenjivim u različitim granama industrije, a zbog neograničenog vijeka trajanja postaju izvrstan resurs za recikliranje. Krollovim procesom, glavnim postupkom dobivanja titana, stvara se kloridni otpad ( $MgCl_2$ ) koji se po nastanku uklanja recikliranjem, pri čemu se dobiveni metalni magnezij i plinoviti klor primjenjuju u daljnjoj industrijskoj proizvodnji titana. Recikliranje titana i njegovih legura ima pozitivan učinak na okoliš, a za njegovo recikliranje je potrebno i manje energije. Karakteristični reciklažni procesi za proizvodnju titana i njegovih legura su ekstrakcija te recikliranje u plazma pećima.

**Ključne riječi:** titan, legure na bazi titana, recikliranje

## RECYCLING OF TITANIUM AND TITANIUM - BASED ALLOYS

### ABSTRACT

Recycling of metals and their industrial use gradually occupy the important place in the world due to preservation of natural resources and necessary environmental protection insurance, as well as due to reduction metal production expenses. Titanium-based materials have certain characteristics which enable their application in different branches of industry. Due to their unlimited lifetime (end of life - EoL) titanium materials became an excellent resource for recycling. By Kroll's process, as the main method for the titanium production, chloride waste ( $MgCl_2$ ) is produced. During recycling process, extraction of metallic magnesium and gaseous chlorine occurred and used in further industrial production of titanium. The recycling of titanium- based materials has a positive effect on the environment, and its recycling used less energy. Characteristic recycling processes for the production of titanium and its alloys are extraction and recycling in plasma furnaces.

**Keywords:** titanium, titanium-based alloys, recycling

## 1. UVOD

Industrijska upotreba metala dobivenih recikliranjem postaje sve važnija, ne samo zbog očuvanja prirodnih resursa i zaštite okoliša, već i zbog smanjenja troškova i eventualnog skraćivanja opskrbnog lanca. Među svim materijalima koje društvo danas koristi, metali imaju najveći potencijal za neograničeno recikliranje. Od recikliranja metala se očekuje i da smanje eksploataciju minerala kao i njihovo procesiranje, štetno za ekosustave. U budućnosti će se, pored osnovnog primarnog metala iz mineralne rude, sve više koristiti i metali dobiveni recikliranjem [1].

Posljednjih desetljeća materijali na bazi titana, zahvaljujući izvanrednim svojstvima, nalaze široku primjenu u različitim granama industrije, uključujući i biomedicinsko inženjerstvo. Svojstva elementarnog titana, kao što su: mala gustoća, dobra otpornost na koroziju sve do 500 °C, visoka temperatura taljenja, stabilnost, dobra mehanička svojstva u temperaturnim intervalima od 200 °C do 600 °C, čvrstoća slična čeliku, a veća od čistog aluminija. Legure titana odlikuju se visokom otpornošću na koroziju i malom gustoćom, postojane su na visokim temperaturama te imaju visoke vrijednosti mehaničkih svojstava (npr. granica razvlačenja i preko 2000 MPa). Također, zbog malog koeficijenta toplinskog širenja mogu se primijeniti za komponente koje su izložene temperaturnim promjenama [2].

Upotreba titana i njegovih legura posljednjih desetljeća sve više raste i širi se na različita područja. Primjenu nalaze u zrakoplovstvu, medicini, arhitekturi, kemijskoj industriji, naftnim platformama i bušotinama, svemirskoj industriji te drugim područjima. Titan je izvanredan metal, no proizvodnja njegovih legura iziskuje dosta sredstava. Upotrebom titanskih materijala čovjek je unaprijedio kvalitetu svojih proizvoda i osigurao put modernom tehnološkom razvoju [1].

Proizvodnja titana je počela mnogo kasnije nego je taj metal otkriven (krajem 18. stoljeća). Prvi mineral titana je otkrio W. Gregor 1791. godine u Engleskoj, a četiri godine kasnije M. H. Klaproth ga je pronašao u Mađarskoj. Zbog njegove velike reaktivnosti s kisikom, postojale su teškoće pri dobivanju čistog metala. Jedan od procesa izdvajanja je Krollov proces ekstrakcije. Sam postupak je vrlo skup, jer ekstrakcija titana zahtijeva šesnaest puta veću energiju po jednoj toni nego čelik, a samo dva puta veću energiju od aluminija [3].

Titan se nalazi u vulkanskim stijenama, njihovim sedimentima, dok je prosječni maseni udio titana u litosferi 0,57 %. Najviše titana nalazi se u rutilu ( $\text{TiO}_2$ ) i ilmenitu ( $\text{FeTiO}_3$ ), a prisutan je u pijesku vulkanskog porijekla. Raširen je u rudama koje sadrže željezo, a osobito u tzv. titanskom željezu, ilmenitu, tehnički najvažnijem mineralu titana. Osim u ilmenitu titan u prirodi postoji kao titanit ( $[\text{CaTi}(\text{SiO})_4]\text{O}$ ), perovskit ( $[\text{CaTiO}_3]$ ) i kao titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) u tri različita kristalna oblika (rutil, brukit i antas). Glavna ruda (ilmenit) kopa se iz golemih naslaga sedimentnih i magnetskih stijena u Kanadi, Ukrajini, Zapadnoj Australiji i Norveškoj. Ilmenit i rutil čine oko 24% Zemljine kore što titan čini devetim elementom po redu po zastupljenosti elemenata na planetu. Zalihe titana iznose preko 600 milijuna tona. Svjetska proizvodnja godišnje iznosi oko 99 000 tona metalnog titana i 4,3 milijuna tona titanovog dioksida. Titanov dioksid i titanati su najstabilniji od svih komponenti tla i vrlo su otporni na ispiranje [3].

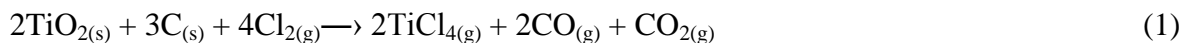
Titan i njegove legure imaju gotovo neograničen vijek trajanja što ih čini izvrsnim resursom za recikliranje. U pojedinim zemljama, poput Australije, titanski materijali se recikliranjem pretvaraju u vrijedan obnovljivi izvor, jer je recikliranje titana i legura na bazi titana i ekološki i financijski korisno [4].

U ovom radu, pored pobližeg opisivanja titana i legura na bazi titana, prikazati će se postupci njihovog recikliranja, s osvrtom na ekonomsku isplativost istih.



## 2. POSTUPCI DOBIVANJA TITANA

Danas se za dobivanje čistog titana koristi titanov (IV) klorid, ( $\text{TiCl}_4$ ) koji se reducira do metala zagrijavanjem s metalnim magnezijem pri visokoj temperaturi ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Kao sirovina upotrebljava se rutil ili ilmenit koji se zagrijava s ugljikom do  $900\text{ }^\circ\text{C}$  u struji klora, pri čemu nastaje titanov (IV) klorid [5]:



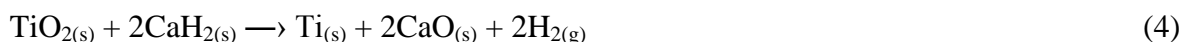
Plinoviti se  $\text{TiCl}_4$  odvaja od smjese CO i  $\text{CO}_2$  hlađenjem i ukapljivanjem. Po potrebi se pročišćava frakcijskom destilacijom. Pročišćeni se  $\text{TiCl}_4$  pri temperaturi  $800\text{ }^\circ\text{C}$  u atmosferi argona reducira rastaljenim magnezijem u elementarni titan [5]:



Ohladna smjesa izvadi se iz reaktora, a magnezij i magnezijev (II) klorid odvoje od titana otapanjem u razrijeđenim kiselinama ili destilacijom u vakuumu. Redukcija  $\text{TiCl}_4$  provodi se pomoću rastaljenog natrija [5]:



Također je moguće dobiti metal u obliku praha zagrijavanjem titanovog dioksida s kalcijevim hidridom:



Čisti titan može se dobiti i termičkim raspadom para titanovog (IV) jodida:



U tu svrhu primjenjuje se van Arkel – de Boer postupak. Smjesa titanova praha i joda se zagrijava na  $500\text{ }^\circ\text{C}$  u vakuumiranoj posudi sličnoj volframovoj žarulji, pri čemu nastaje titanov (IV) jodid koji hlapi i raspada se na tankoj volframovoj žici u obliku štapa. Ovim procesom dobiveni titan u obliku tzv. kristalne šipke prikazan je na slici 1. Oslobođeni jod s titanovim prahom nadalje ponovno stvara titanov (IV) jodid [6].



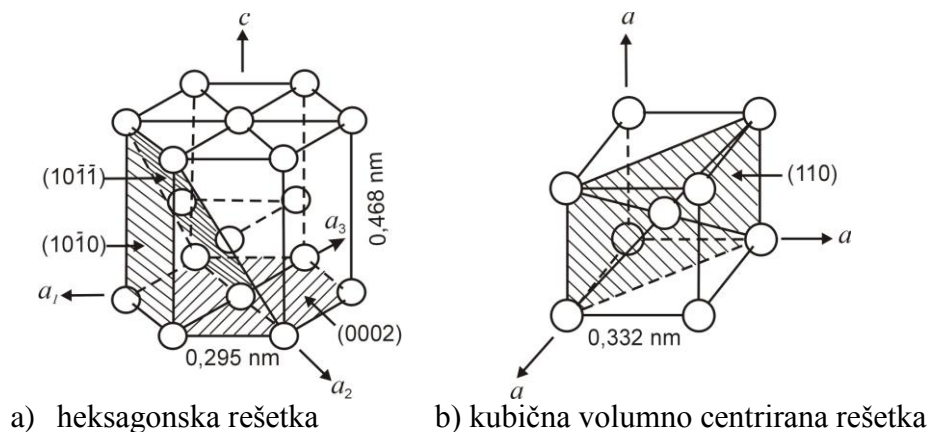
Slika 1. Kristal titana dobiven van Arkel-de Boer (tzv. jodidnim) postupkom [7,8]

Zbog velike žilavosti, materijali na bazi titana teško se obrađuju, a posebno su teško obradive legure titana  $\beta$  tipa. Naime, kod velikih brzina rezanja javlja se opasnost od zapaljenja strugotine, dok se zavarivanje mora strogo kontrolirati da bi se izbjeglo vezanje kisika, vodika i dušika, koji mogu dovesti do stvaranja nepoželjnih krhkih faza. Stoga zavareni dio mora ostati pod zaštitom sve do potpunog hlađenja. Kvaliteta zavara kontrolira se mjerenjem tvrdoće, jer svako povećanje udjela kisika ili dušika uzrokuje njen porast [5].

Iz svega navedenog jasno je da metalurgija titana iziskuje velike troškove, stoga je recikliranje titanskih materijala od velike ekonomske važnosti.

## 2.1. Tehnički titan

Titan je polimorfan metal koji se javlja u dvije alotropske modifikacije:  $\alpha$  (alfa) i  $\beta$  (beta) titan.  $\alpha$  -titan na sobnoj temperaturi ima gusto sleganu heksagonsku rešetku, koja na temperaturi višoj od 882 °C prelazi u kubičnu volumno centriranu rešetku  $\beta$ -titana koju zadržava do temperature taljenja, slika 2 [3].



Slika 2. Prikaz alotropskih modifikacija titana [3]

Kada je tehnički čist, sadrži između 98,9 % i 99,5 % titana, a ostatak su nečistoće poput kisika, dušika, željeza itd. Budući da ima vrlo visok afinitet prema kisiku i dušiku, uslijed apsorpcije čak i malih količina tih elemenata može doći do značajne lomljivosti titana. Pri plastičnoj deformaciji ili toplinskoj obradi potrebno je voditi računa da temperatura žarenja ne prijeđe 950 °C, jer iznad te temperature titan djeluje kao upijajući papir navedenih elemenata. Materijal se može zaštititi namjernim oksidiranjem površine koja ne smije prijeći dopuštenu mjeru. Pri toplinskoj obradi sitnijih dijelova metala koristi se vakuum ili atmosfera nekog inertnog plina, npr. argona [9].

## 2.2. Legure titana

Sa svrhom poboljšanja svojstava, titan se miješa, tj. legira s drugim metalima u manjoj količini. Najčešće su to: paladij (Pd), vandij (V), aluminij (Al), kositar (Sn), nikal (Ni), molibden (Mo) i željezo (Fe), koji titan čine još otpornijim na koroziju i stabilnijim na visoke temperature, te lakšim za obradu i kovanje. Visoka temperatura taljenja uvjetuje značajnu otpornost na pojavu puzanja u legurama titana. Odličnu otpornost na koroziju zadržavaju u različitim agresivnim medijima zahvaljujući vrlo stabilnoj oksidnoj prevlaci (tzv. oksidni film), koja se formira na površini legure. Ako se ovaj oksidni film ošteti, iznova se može obnoviti [10].

Legure titana karakterizira reverzibilna transformacija kristalne strukture iz  $\alpha$  u  $\beta$  fazu. Alotropna transformacija čistog titana javlja se kod 882 °C, pri čemu dolazi do prijelaza nisko-temperaturne gusto složene heksagonske strukture  $\alpha$  titana u visoko-temperaturnu volumno centriranu kubičnu strukturu  $\beta$  titana, koja ostaje stabilna do temperature taljenja (1672°C). Ove dvije kristalne strukture čine osnovu za podjelu legura titana, koje mogu biti:  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  i  $\beta$  tipa. Ovisno o tome povisuju li ili snizuju temperaturu  $\alpha \leftrightarrow \beta$  transformacije (882 °C), legirni elementi se klasificiraju na one koji stabiliziraju  $\alpha$  fazu i na one koji stabiliziraju  $\beta$  fazu. Dakle, legure titana dijele se prema mikrostrukтури koja je stabilna pri sobnoj temperaturi [3,10,11].

Skupini stabilizatora  $\alpha$  faze pripadaju: aluminij, galij, bor i germanij kao supstitucijski, te kisik, dušik i ugljik kao intersticijski elementi. Oni povisuju temperaturu  $\alpha \leftrightarrow \beta$  transformacije s povećanjem njihove koncentracije. Aluminij je jedan od najznačajnijih legirnih elemenata titana, jer je on jedini metal koji, osim što povisuje temperaturu  $\alpha/\beta$  prijelaza, ima i dobru topljivost u  $\alpha$  i  $\beta$  fazi. Elementi koji stabiliziraju  $\beta$  fazu mogu biti izomorfni s titanom, tj. mogu s njim stvarati neprekinute čvrste otopine (Nb, V, Mo, Ta) ili mogu omogućavati nastanak eutektoidne reakcije (Cr, Co, Fe, Si, Ni, Cu, Mn). Dovoljne količine niobija, vanadija i molibdena mogu stabilizirati  $\beta$  fazu titana čak na sobnoj temperaturi [3].

Najvažnije karakteristike  $\alpha$ -legura su: zavarljivost, žilavost, čvrstoća i stabilnost pri povišenim temperaturama. One sadrže aluminij, kositar i cirkonij i preferiraju se za upotrebu na višim temperaturama (od 375 do 550 °C). Manje su osjetljive na djelovanje kisika, ugljika i dušika koji uzrokuju krhkost. Otpornost na koroziju i oksidaciju jednaka im je kao i  $\beta$ - i ( $\alpha+\beta$ )- legurama. Najviše upotrebljavana  $\alpha$ -legura je Ti-5Al-2,5Sn koja primjenu nalazi u kovanom i lijevanom stanju, uglavnom za dijelove zrakoplova i svemirskih letjelica [10].

Glavna prednost  $\beta$ -legura je sposobnost hladnog oblikovanja deformiranjem. Za razliku od onih  $\alpha$ -tipa,  $\beta$ -legure mogu postići visoku čvrstoću toplinskom obradom, osobito u hladnom očvrstnutom stanju. Imaju veliku duktilnost, visoki omjer čvrstoće i gustoće na sobnoj temperaturi, te se mogu lako zavarivati. Gustoća  $\beta$ -legura povećava se dodatkom kroma i vanadija, odnosno teških metala velike gustoće, te ove legure postaju stabilnije na sobnoj temperaturi [10].

Dvofazne ( $\alpha+\beta$ )-legure čine glavninu proizvodnje legura na bazi titana. Njihova se mikrostruktura može mijenjati toplinskom obradom tako da se postignu željena odnosno zahtijevana svojstva. Najvažnija ( $\alpha+\beta$ )-legura je Ti-6Al-4V koja se koristi u istoj količini kao i svi ostali titanski materijali [10].

### 3. SVOJSTVA TITANA

Titan je kemijski element simbola Ti, atomskog broja 22, atomske mase 47,867 i relativne gustoće  $4\,506\text{ kg/m}^3$ . Pripada skupini prijelaznih metala za koje je karakteristično više valentnih stanja, tako da ima različite valencije koje se javljaju u dvo-, tro- i tetra-valentnom stanju. U literaturi se spominju oblici od više tetravalentnog stanja ali nikad nisu dokazani. U prirodnoj izotopnoj smjesi titan ima pet stabilnih izotopa, a poznati su i nestabilni radioaktivni izotopi [12].

Titan je dobar vodič topline i elektriciteta. Ima vodljivost daleko manju od bakra, čvrst je kao čelik, a gustoća mu je upola manja nego čelika, dok mu je čvrstoća dva puta veća od čvrstoće čistog aluminija. U hladnom je stanju krhak i može se pretvoriti u prah, a zagrijavanjem do užarenosti postaje kovak i lako se izvlači u žicu. Upotrebljava se u konstrukcijske svrhe, jer posjeduje svojstva nehrđajućeg čelika, veliku mehaničku čvrstoću, dobru žilavost i odličnu korozivnu postojanost. Titan je srebrnastobijeli metal, nemagnetskih svojstava i vrlo važan tehnički materijal [12].

U nezagrijanom stanju titan ne reagira s anorganskim kiselinama i vrućim lužinama, ali se pri povišenoj temperaturi otapa u koncentriranoj fluoridnoj, klorovodičnoj, sumpornoj i fosfornoj kiselini. Korozivno djelovanje sumporne kiseline najjače je pri njezinom udjelu 80 %. Pri povišenoj temperaturi titan će reagirati s četiri organske kiseline: mravljom, oksalnom, trikloroocetnom i trifluoroocetnom kiselinom. Čisti titan nije topljiv u vodi, ali je topljiv u koncentriranim kiselinama [12,13].

Titan je zbog svojih mehaničkih i kemijskih svojstava često nazivan „metalom budućnosti“. U odnosu na ostale uobičajene inženjerske materijale je skup metal. Vrlo je otporan u sredinama u kojima može stvoriti pasivni film, a za to su dovoljna i slaba oksidacijska sredstva. Nestabilan je u sredinama koje otapaju zaštitni oksidacijski sloj. Koncentrirana klorovodična i sumporna kiselina dovode do stvaranja točkaste korozije na površini titana (tzv. pitting) [14].

Titan ima visoku temperaturu taljenja  $1670\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a to je oko  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  iznad točke tališta čelika. Metalni titan podnosi sve ekstremne uvjete zahvaljujući sloju titanova oksida koji se trenutno stvori na površini metala. Ima nizak koeficijent linearnog širenja. Debljina sloja u početnoj fazi je 1 do 2 nm, ali nakon četiri godine može porasti i do 25 nm. Fizička i mehanička svojstva titana prikazana su u tablici 1 [14].

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titana [14]

Svojstvo	Jedinica	Vrijednost
Gustoća	$\text{kg/m}^3$	4500
Talište	$^{\circ}\text{C}$	1670
Modul elastičnosti	$\text{N/mm}^2$	110000
Toplinska rastezljivost	$10^{-6}/\text{K}$	9
Vlačna čvrstoća	$\text{N/mm}^2$	250...700
Istezljivost	%	>10

Titan je jedan od metala koji su najmanje štetni za okoliš. Ima izvanrednu otpornost na koroziju u različitim agresivnim uvjetima. Time se eliminira ili smanjuje zagađenje tla, vode ili zraka uslijed korozije procesnog postrojenja, kao i gubitak metala i energije potrebnih za zamjenu/popravak istih. Zbog male mase titana smanjuje se potrošnja goriva u brodovima, letjelicama, automobilima. Biokompatibilnost titana i legura na bazi titana osigurava sigurnu primjenu kao implantata u ljudskom tijelu, te neškodljivost za floru i faunu [15].

#### 4. PRIMJENA TITANSKIH MATERIJALA

Titanski materijali se danas rabe u izradi primarnih konstrukcijskih elemenata zahvaljujući iznimnim svojstvima koja posjeduju. Najveću primjenu imaju u zrakoplovnoj industriji za izradu lopatica kompresora i dijelove mlaznih motora, glavina, kućišta i drugih visokopterećenih dijelova. Na primjer, kod modela Boeing 777, ovi su materijali zastupljeni s oko 10 % mase ukupne zrakoplovne konstrukcije. Prvi avion u cijelosti načinjen od legura na bazi titana bio je Blackbird. Pored toga, legure na bazi titana primjenjuju se za izradu projektila i satelita u svemirskoj industriji. Zbog korozijske otpornosti u morskoj vodi, sve se više primjenjuju u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice. Osim navedenog, titanski materijali se koriste i u drugim industrijama gdje dolaze do izražaja njihova otpornost na koroziju i visoke temperature, a to su tekstilna i kemijska, te industrija proizvodnje papira [3].

Odlična mehanička svojstva, uz dobru korozijsku postojanost, i biološka inertnost odnosno biokompatibilnost titana i njegovih legura u odnosu na živi organizam, omogućila su im primjenu kao biomaterijala za implantate u medicini i stomatologiji. Biokompatibilni metalni materijali su materijali koji se primjenjuju u kontaktu sa stanicama, tkivima ili tjelesnim tekućinama ljudskog organizma bez štetnih posljedica kao nadogradnja ili zamjena strukturnih dijelova ljudskog organizma. Zbog odgovarajućih mehaničkih karakteristika i izvrsne elektroprovodnosti, biokompatibilni materijali primjenjuju se za izradu medicinskih implantata poput umjetnih zglobova, umjetnog srca, spojnice, fiksiranih pločica, žica, stentova, pacemaker elektroda, te dentalnih nadomjestaka i drugih potrebitih pomagala. U te svrhe najčešće se rabe legure na bazi titana. Pored prednosti kao što su: visoke vrijednosti čvrstoće, otpornosti na koroziju, netoksičnost, izdržljivost, te žilavost, ovi materijali imaju i neke nedostatke, poput visokih vrijednosti modula elastičnosti u odnosu na one za ljudske kosti, velika specifična težina materijala i nepropusnost rentgenskih zraka. Prije implantiranja u ljudsko tijelo, titanski dijelovi se stavljaju u luk plazme visoke temperature da bi se uklonio površinski sloj atoma i oksidacijom metala istaložio novi sloj koji predstavlja mjesto vezivanja tkiva [6].

Titanski materijali primjenjuju se za izradu zubnih nadomjestaka, posebno krunica i mostova, za nakit, okvire za naočale, satove i druge estetske dodatke. Zbog male mase i velike čvrstoće, svoju upotrebu pronalaze i u sportskoj opremi, osobito u alpinističkoj i speleološkoj. Titan se nalazi u raznim predmetima, poput nakita, mobilnih i elektroničkih uređaja, okvirima bicikala i kočnicama, papučicama kvačila, palicama za golf, teniskim reketima itd. Stoga vlasnici prije odbacivanja mogu takve dijelove ponuditi tvrtkama koje se bave recikliranjem. I sam proces proizvodnje proizvoda od titanskih materijala stvara značajnu količinu otpadnog materijala, poznat kao „novi otpad“, dok je reciklirani titan iz korištenih komponenata, kao što su izmjenjivači topline, poznat kao „stari otpad“ [4].

Mnogo rašireniju primjenu titan ima u obliku titanovog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) koji se upotrebljava kao najkvalitetniji bijeli pigment. Primjenjuje se u proizvodnji boja, plastike, papira, vlakana, keramike, lakova, laminata, prehrambenih i tiskarskih boja. Također primjenu nalazi u kozmetičkoj industriji, npr. kreme koje sadrže titanov dioksid koriste se za zaštitu kože od štetnog ultraljubičastog zračenja.

Biološka uloga titana nije u potpunosti poznata. Međutim, u ljudskom tijelu ga ima u maloj količini, a smatra se da ga čovjek u organizam dnevno unosi oko 0,80 mg, od čega se veći dio ne apsorbira. Budući da titan nije toksičan metal, ljudsko ga tijelo može podnijeti u velikim količinama. Ukupno ga u ljudskom tijelu ima oko 700 mg. U biljkama ga ima od 2 ppm, a u koprivi i preslici čak do 80 ppm [16].

## 5. RECIKLIRANJE TITANA I LEGURA NA BAZI TITANA

Recikliranje metala igra važnu ulogu, pružajući ekološke prednosti u smislu uštede energije, smanjenja količine otpada i smanjenja emisija koje proizlaze iz uštede energije. To je posebno važno kod metala s višom zahtijevanom bruto energijom (engl. Gross Energy Requirement, GER) i potencijalom globalnog zagrijavanja (engl. Global Warming Potential, GWP). Nedavna istraživanja su pokazala da, među najčešće korištenim metalima, proizvodnja titana primarnim (Krollovim) postupkom pokazuje najviše vrijednosti: GER = 361 MJ/kg i GWP = 35.7 kg CO<sub>2</sub> eq/kg [1].

Očito je da primarna metalurgija titana, odnosno njegovo dobivanje Krollovim procesom, uključuje probleme vezane za onečišćenje okoliša uslijed stvaranja kloridnog otpada (MgCl<sub>2</sub>). Da bi se ovaj problem riješio, a onečišćenje okoliša spriječilo, ovaj spoj se odmah po nastanku reciklira u reciklažnoj ćeliji u kojoj se metalni magnezij izdvaja a plinoviti klor skuplja, te se ponovo koriste u industrijskog proizvodnji titana [1].

Unatoč već spomenutim problemima, moguće je primijeniti reciklirani „novi otpad“ α-legura titana u industrijskoj proizvodnji primjerice lijevanih komponenata ispušnih sustava [1].

Više od polovine sirovine za proizvodnju ingota dolazi od recikliranog titana. Otpad koji se koristi u industriji recikliranja je titanski otpad koji nastaje tijekom taljenja, kovanja, lijevanja i izrade titanskih komponenata (slika 3). Pored toga, titanski otpad potječe i iz proizvodnje čelika i neželjeznih legura. Potrošnja u industriji čelika u velikoj mjeri je povezana s proizvodnjom nehrđajućeg čelika, odnosno dezoksidacijom, kontrolom veličine zrna, te količine ugljika i dušika. Pri proizvodnji čelika titan se uvodi u obliku ferotitana, jer kao takav ima nižu temperaturu taljenja i veću gustoću od otpada. U industriji obojenih metala, odnosno neželjeznih legura, recikliranje titana uključuje titanski otpad koji se primarno koristi za proizvodnju matične Al-Ti legure za industriju aluminijska. [4,17].



a) Ti-ingot      b) rezanje i oblikovanje ingota      c) nerekiclabilna strugotina

Slika 3. Različite vrste Ti-otpada [18]

Recikliranje titana ima pozitivan učinak na okoliš, jer smanjuje potrebu za eksploatacijom osnovnih materijala. Na taj način pridonosi očuvanju životinjskih staništa i zaštiti integriteta zemlje. Za recikliranje titana i njegovih legura potrebno je manje energije nego za pronalaženje sirovina i proizvodnju komponenti iz njih, čime se štedi novac i manje zagađuje okoliš [4].

Činjenice o proizvodnji i recikliranju titana:

1. U gotovom proizvodu završi svega 30% proizvedene titanove spužve (spužva = prvi ciklus proizvodnje titana, engl. titanium sponge – porozni metalni produkt kemijske reakcije titanovog (IV) klorida u metal).

2. U nekim slučajevima, obzirom na kompleksnost proizvoda koji se proizvodi, do 90% ulaznog materijala se odbacuje i dostupno je za recikliranje.
3. Titanov dioksid se koristi u drugim procesima recikliranja – prevođenje neoporabljive plastike i ostalih organskih spojeva u inertne komponente.
4. Najznačajniji nusproizvod dobiven tijekom proizvodnje titana je magnezijev klorid koji se odmah reciklira.
5. Više od polovine sirovine za proizvodnju ingota dolazi od recikliranog titana [4].

Titan je jedan od najvažnijih prijateljskih metala okoliša, koji ima izvanrednu otpornost na koroziju, to značajno umanjuje onečišćenje tla, voda ili zagađenje zraka od korozije nakon ugašenih ili napuštenih postrojenja. Reciklirani titan nema toliku ekonomsku vrijednost kao bakar ali je vrijedniji od nehrđajućeg čelika i drugih željeznih metala [4].

### 5.1. Recikliranje titana iz Ti-otpada procesima ekstrakcije

Jedan od najekonomičnijih procesa recikliranja titanskih materijala, koji se ujedno i najviše koristi je ekstrakcija titana iz titanskog otpada pri niskim temperaturama.

Simulacijom termodinamičke ravnoteže reakcijskog sustava, pokazano je da je ekstrakcija titana iz Ti-otpada izvediva pri niskim temperaturama od čak 200 °C, dok se kloriranje odvija pri 300 – 350 °C. Do 80% titana se može reciklirati u 15 min pri temperaturi od 350 °C. Pritom se ostale komponente ekstrahiraju u relativno niskim količinama, te je moguća selektivna ekstrakcija titana. U komercijalnom procesu kloriranja, titan se ekstrahira iz Ti-koncentrata pri visokim temperaturama (800 – 1500 °C), a primarna sirovina za taj proces je rutil visoke čistoće. Kloriranje pri visokim temperaturama rezultira viskom potrošnjom energije, brzom korozijom opreme, cijevi i kontrolnog sustava, te nakupljanjem tekućih nusprodukata u kruti talog. Rutil visoke čistoće je vrlo skup, a njegova prirodna nalazišta su već dosta iscrpljena, te zbog toga ovaj proces ekstrakcije titana iz Ti-otpada kao primarne sirovine vrlo obećavajući [19].

U industriji bojila ekstrakcija titana se sve više provodi procesom kloriranja. Proces kloriranja se sastoji uglavnom od reakcije prirodnog ili sintetičkog rutila sa klorom kako bi se formirao titanov (IV) klorid pri visokim temperaturama, uz ugljik kao reducens. Nakon toga se  $TiCl_4$  pročišćava te pretvara izravno u  $TiO_2$  pigment, uz oslobađanje elementarnog plinovitog klora uslijed zagrijavanja para u smjesi sa kisikom ili zrakom pri visokim temperaturama, indirektno ili direktno na plamenu [19].

Proces kloriranja, ako ga usporedimo sa procesom sumporiranja, rezultira malom količinom otpada te daje bolju kvalitetu pigmenta titana. Međutim ima sljedeće nedostatke:

1. Brza korozija opreme korištene u procesu, cijevi i kontrolnog sustava zbog klora ili klorida pri visokim temperaturama.
2. Visoka potrošnja energije pri radu s reaktorom na visokim temperaturama te pri zagrijavanju i hlađenju reaktanata i produkata.
3. Kloridi manjih konstituenata, kao  $MgCl_2$  (točka tališta 714 °C), i  $CaCl_2$  (točka tališta 782 °C) i  $MnCl_2$  su u tekućem stanju pri visokim temperaturama, te uzrokuju nakupljanje taloga i završetak procesa.
4. Visoki utrošak sirovina; zaliha prirodnog rutila je limitirana, a sintetički rutil visoke čistoće je skup [19].

Mnogi znanstvenici su istraživali proces kloriranja rutila. Međutim donesen je zajednički zaključak da bi brzina reakcije bila preniska kada bi temperatura kloriranja bila ispod 800 °C. Prema tome, temperature preporučene u istraživačkim radovima su bile u rasponu od 800 – 1500 °C. Yang i Halavacek su proučavali kinetiku i mehanizme karbokloriranja različitih metalnih oksida te su dobili zanimljive rezultate. Oni su i pioniri istraživanja procesa kloriranja pri niskim temperaturama u svrhu ekstrakcije titana iz rutila. Više milijuna tona titanovog otpada nastaje svake godine pri zastarjelom procesu sumporiranja. Taj otpad sadrži 50% TiO<sub>2</sub> te je ekstrakcija titana iz otpada od velike važnosti. Cilj je razviti nove ekonomičnije procese recikliranja titana iz titanovog otpada pri niskim temperaturama [3].

Pri recikliranju titana ekstrakcijom iz Ti-otpada reaktanti u reakcijskom sustavu su Ti-otpad, Cl<sub>2</sub> i ugljik. Maseni omjer Ti-otpada/C je 3/1 [12].

Ti-otpad je gusta otopina čvrstih čestica veličine ispod 200 mesha. Glavninu otpada prema ICP – AES (induktivno spregnutoj plazma atomskoj emisijskoj spektroskopiji) čine TiO<sub>2</sub> (49,0%, SiO<sub>2</sub> (33,76%) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,39%) te oksidi drugih metala [20].

Izračun kemijske ravnoteže sustava reakcije Ti-otpad/C/Cl<sub>2</sub> bazira se na minimizaciji slobodne energije prema NASA CEA programu [12].

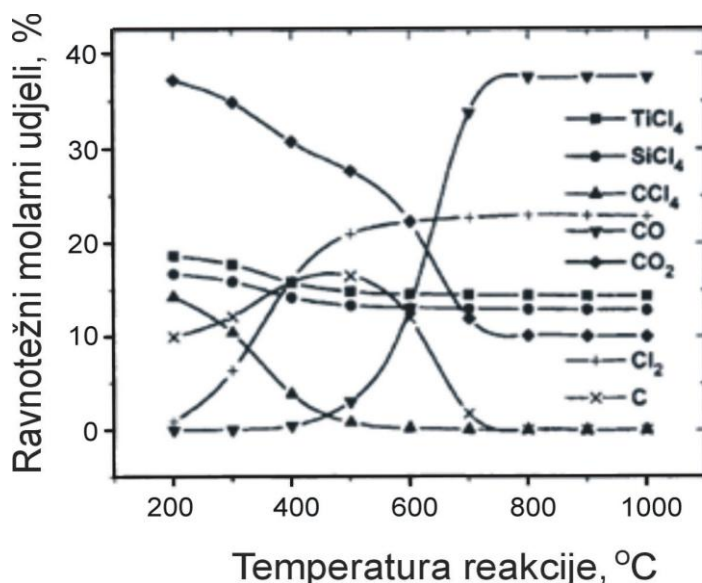
U reakciji se postavljaju sljedeći uvjeti: P<sub>total</sub>=102,1 kPa i T = 200 – 1000 °C. Prilikom izračuna u obzir se uzimaju komponente s udjelom titana iznad 1% u Ti-otpadu. Početni reaktanti imaju sljedeći sastav:

Tablica 2. Sastav početnih reaktanata [20]

Konstituent	Masa, g
Cl <sub>2</sub>	250
C	25
SiO <sub>2</sub>	33,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,32
TiO <sub>2</sub>	50

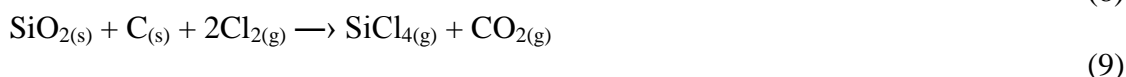
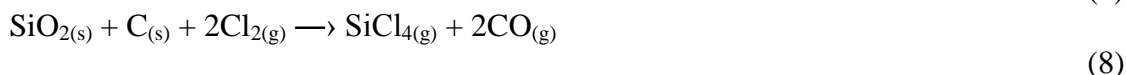
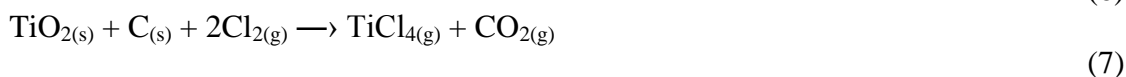
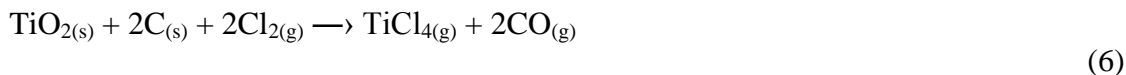
Ovakav početni unos reaktanata simulira eksperimente kloriranja u kojima je maseni omjer Ti-otpada/C = 3:1 te dostatna količina Cl<sub>2</sub> prelazi kroz kruti talog. Rezultati predstavljeni na slici 4, prikazuju ravnotežne molarne udjele pri različitim temperaturama iz termodinamičke simulacije reakcijskog sustava [20].





Slika 4. Kemijska ravnoteža u „Ti-otpad + Cl<sub>2</sub> + C“ reakcijskom sustavu [21]

Prema podacima iz slike 4 može se zaključiti da se pretvorba dvije glavne komponente TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> može postići pri svim navedenim temperaturama. Glavni ravnotežni produkti su TiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, CO i CO<sub>2</sub>. Nastajanje CCl<sub>4</sub> započinje pri temperaturi nižoj od 600 °C te ima visoku koncentraciju pri temperaturama ispod 400 °C. Ugljični monoksid, CO, je jedini prisutan ugljikov oksid pri temperaturi višoj od 750 °C. Međutim, CO<sub>2</sub> postaje dominantan pri temperaturama ispod 400 °C. S termodinamičkog stajališta, glavne reakcije koje se odvijaju u reakcijskom sustavu su sljedeće:



Reakcije (7) i (9) su dominantne pri temperaturama nižim od 400 °C [21].

Prikazani rezultati pokazuju da je ekstrakcija titana pri niskim temperaturama termodinamički izvediva. Međutim, problem koji se pojavljuje je nadilaženje difuzijske barijere s ciljem povećanja brzine reakcije Ti/C/Cl<sub>2</sub> pri niskim temperaturama [22].

Karbokloriranje TiO<sub>2</sub> klorom i ugljikom je plin-krutina-krutina reakcija. U ovom reakcijskom sustavu, dodirna površina tih triju reaktanata, pogotovo krutina-krutina (TiO<sub>2</sub>-C) je ključna za odvijanje reakcije. Istraživanje utjecaja TiO<sub>2</sub> kontakta na reaktivnost pokazalo je da je brzina reakcije najveća pri TiO<sub>2</sub>-C kontaktu te da se smanjuje njihovim razdvajanjem [22]. Kako bi se pojačao učinak krutina-krutina kontakta koristi se jednostavna tehnologija (miješanje i mljevenje). Gusta smjesa Ti-otpada ispire se s vodom, kako bi se uklonili ostaci kiseline, zatim se dodaje ugljik u prahu u omjeru Ti-otpad (suha osnova):C = 3:1. Čestice Ti-otpada i C se miješaju u mokrom stanju u mlinu sa lopaticama. Kao sredstvo za namakanje koristi se voda, mase jednake mase Ti-otpada i C u smjesi, a za mljevenje se koriste zrnca silicijevog nitrida [23].

U procesu peletiranja (ozrnjavanja) dobro izmiješana smjesa silicijevog nitrid se suši na 100 °C kako bi se uklonila voda. Zatim se smjesa peletizira u diskove promjera 29 mm i

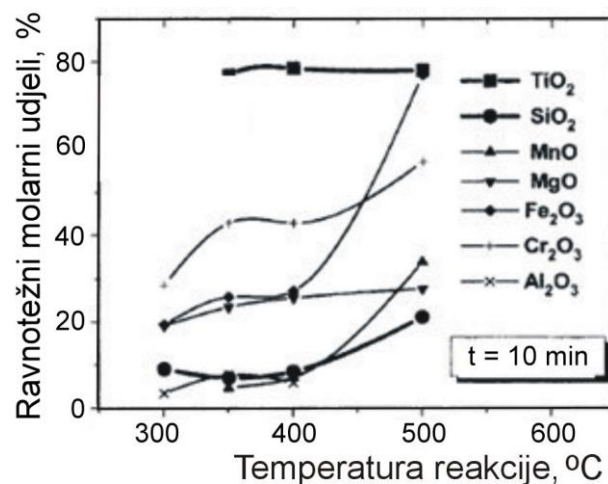
debljine 5 mm. Peleti se prešaju silom od 10 kN. Nakon toga se drobe i prosijavaju kako bi dobili granule od 0,25 – 0,42 mm. Te granule se koriste u svim eksperimentima fluidizacije i kloriranja. Granule peletizirane smjese Ti-otpada/C pripadaju B grupi Geldetove klasifikacije fluidizacije praha. Fluidizacija granula se provodi u transparentnoj kvarcnoj cijevi, a kao plin za fluidizaciju koristi se suhi zrak [23].

Za reakciju karbo-kloriranja kao reaktor koristi se kvarcna cijev postavljena okomito unutar Lindbergove cijevne peći te je opremljena regulatorom temperature. Dva porozna keramička diska fiksirana unutar cijevi predstavljaju rasprašivač plina (klor i argon). Na vanjskoj stijenci reaktora se postavlja termokupola kako bi se izbjegla neposredna oštećenja zbog kontakta sa korozivnim tvarima. Izlazni plin se neutralizira u dvofaznim uređajima za pročišćavanje plina 5% natrijevim hidroksidom te pušta u atmosferu [24].

Kao minimalna brzina fluidizacije za reakcije kloriranja, s ciljem minimiziranja trenja među granulama i česticama, izabire se površinska brzina plina. Za pročišćavanje taloga uvodi se argon, a nakon toga započinje proces zagrijavanja. Kada se dostigne željena temperatura, dotok argona se prekida, te se u reaktor uvodi klor. Nakon određenog vremena reakcije, klor se opet zamjenjuje argonom kako bi se pročistio sustav. Da bi u potpunosti uklonili hlapljive klorove spojeve, sustav se zagrijava još 5 min. Nakon toga, struja se isključuje te se peć otvara radi bržeg hlađenja. Nakon što se ohladi na sobnu temperaturu, uzorak se vadi iz peći, te važe [24].

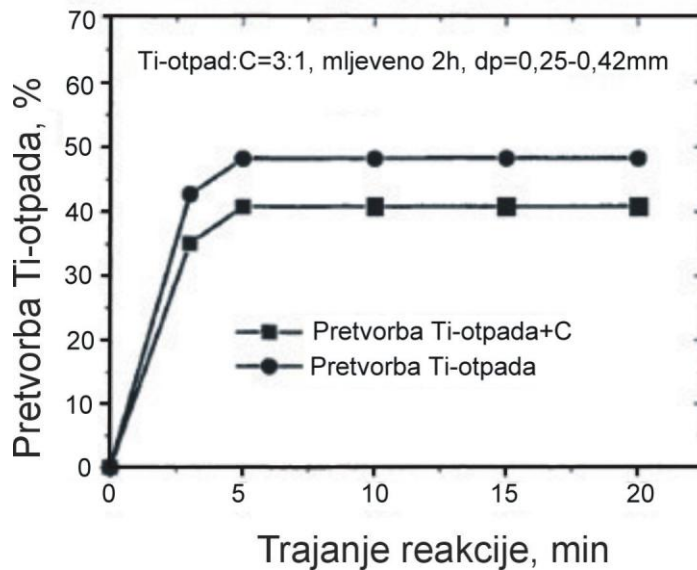
Eksperimentalno je određeno da je za optimalno miješanje Ti-otpada i ugljika dovoljno 2 sata. Naime, pokazalo se da se pretvorba Ti-otpada ne povećava ako se miješanje provodi više od 2 sata [24].

Za određivanje utjecaja temperature na pretvorbu Ti-otpada, reakcije kloriranja su provedene na različitim temperaturama (slika 5). Vidljivo je da je reaktivnost relativno visoka čak i pri niskim temperaturama od 300 °C. Pretvorba Ti-otpada + C te Ti-otpada se povećava s porastom temperature reakcije [24].



Slika 5. Utjecaj temperature reakcije na pretvorbu „Ti-otpada + C“ [24]

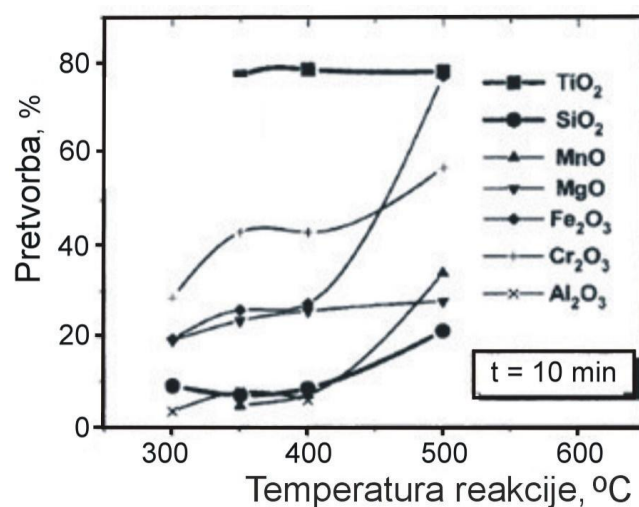
Pretvorba „Ti-otpada + C“ i pripadajuće pretvorbe Ti-otpada pri različitim vremenima trajanja reakcije su prikazane na slici 6. Rezultati pokazuju da se maksimalna pretvorba Ti-otpada postiže nakon 5 min kloriranja [24].



Slika 6. Utjecaj trajanja reakcije na pretvorbu „Ti-otpada + C“ [24]

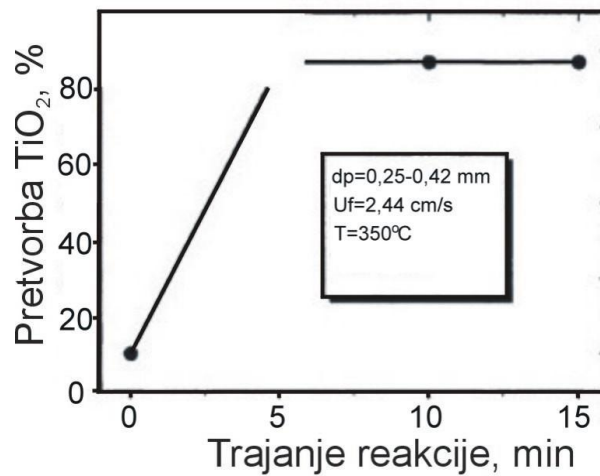
Kako bi se dobio sastav samog uzorka, nakon kloriranja uzorci se tretiraju i analiziraju. Priprema kloriranih uzoraka uključuje spaljivanje ostatka ugljika, uklanjanje ostataka nehlapljivih klorovih spojeva ispiranjem/pranjem vodom, te sušenjem. Pri svakom koraku se bilježi gubitak mase, te se računa pretvorba pojedinih komponenti [24].

Pretvorba dvaju glavnih komponenti i nekih manje zastupljenih u Ti-otpadu nakon kloriranja 10 min pri temperaturama od 300 – 500 °C prikazana je na slici 7. Vidljivo je da se pretvorba  $TiO_2$  povećava proporcionalno s porastom temperature sa 300 °C na 350 °C. Daljnje povećanje temperature ne povećava stopu pretvorbe  $TiO_2$ . Pretvorba  $SiO_2$  je ispod 10% pri temperaturama od 300 – 400 °C. Međutim, na temperaturama iznad 400 °C se značajno povećava. Manje zastupljene komponente također imaju nisku stopu pretvorbe ispod 400 °C. Vidljivo je da kloriranje pri temperaturama od 300 – 400 °C selektivno ekstrahira Ti iz Ti-otpada što smanjuje opterećenje u daljnjem postupku izdvajanja. Reakcije pri višim temperaturama povećavaju stopu globalne pretvorbe, ali ne i pretvorbu  $TiO_2$  [25].



Slika 7. Pretvorba pojedinih komponenti Ti-otpada [25]

Ovisnost pretvorbe  $\text{TiO}_2$  o trajanju reakcije pri  $350\text{ }^\circ\text{C}$  prikazuje slika 8. Vidljivo je da se pretvorba  $\text{TiO}_2$  ne povećava nakon 5 min reakcije, što je slično već spomenutim rezultatima o reakcijskom vremenu [25].



Slika 8. Pretvorba  $\text{TiO}_2$  u odnosu na trajanje reakcije [25]

## 5.2. Recikliranje titana i legura na bazi titana u plazma pećima

Shema prototipa postolja za taljenje reaktivnih metala i legura prikazana je na slici 9. Pomoću ovog postolja eksperimentalno je istraživana proces recikliranja titanske legure Ti-6Al-4V. Analizom kemijskog sastava i sastava plinova u leguri (prije i nakon ponovnog taljenja), pokazano je da je primjena prototipskog postolja vrlo učinkovit način recikliranja legura na bazi titana. Primjena mlaza plazme koji nastaje od inertnog plina kao izvora toplote unutar komora za taljenje, omogućuje stvaranje atmosfere s niskim parcijalnim tlakom kisika, dušika i vodika [26].

Prototip postolja za taljenje metala i legura plazmom u uvjetima niskog tlaka, sastoji se od nekih osnovnih elemenata kao što su:

- radna komora sa sustavom hlađenja vodom,
- direktan mlaz istosmjerne struje plazme sa „šupljom katodom“ prilagođen za rad pri niskom tlaku i sustavom opskrbe i hlađenja,
- ugradnja sustava vakuuma i hlađenja za ispušne plinove sa opremom za mjerenje tlaka i toka plinova,
- oprema za mjerenje temperature rastaljenog metala,
- vodom hlađeni bakreni kalup [31].

Shematski dijagram opskrbnog sustava je prikazan na slici 9. Postolje prima energiju iz sklopke niske voltaže s osiguračem. Na nju je spojena ispravljačka jedinica s dugotrajnim kapacitetom provođenja struje. Automatska baterija kondenzatora je spojena na zavojnicu visoke voltaže transformatora radi kompenzacije prividne snage. Ispravljačka jedinica je opremljena sa automatskim sustavom paljenja. Luk je postavljen u „šupljoj katodi“. Jednom kada transforni luk pokrene taljenje metala, luk se automatski isključuje. Za mjerenje temperature taljenog metala kroz kontrolni prozor komore uvodi se pirometar [32].

Općenito, proces taljenja titana i legura na bazi titana je vrlo kompliciran jer:

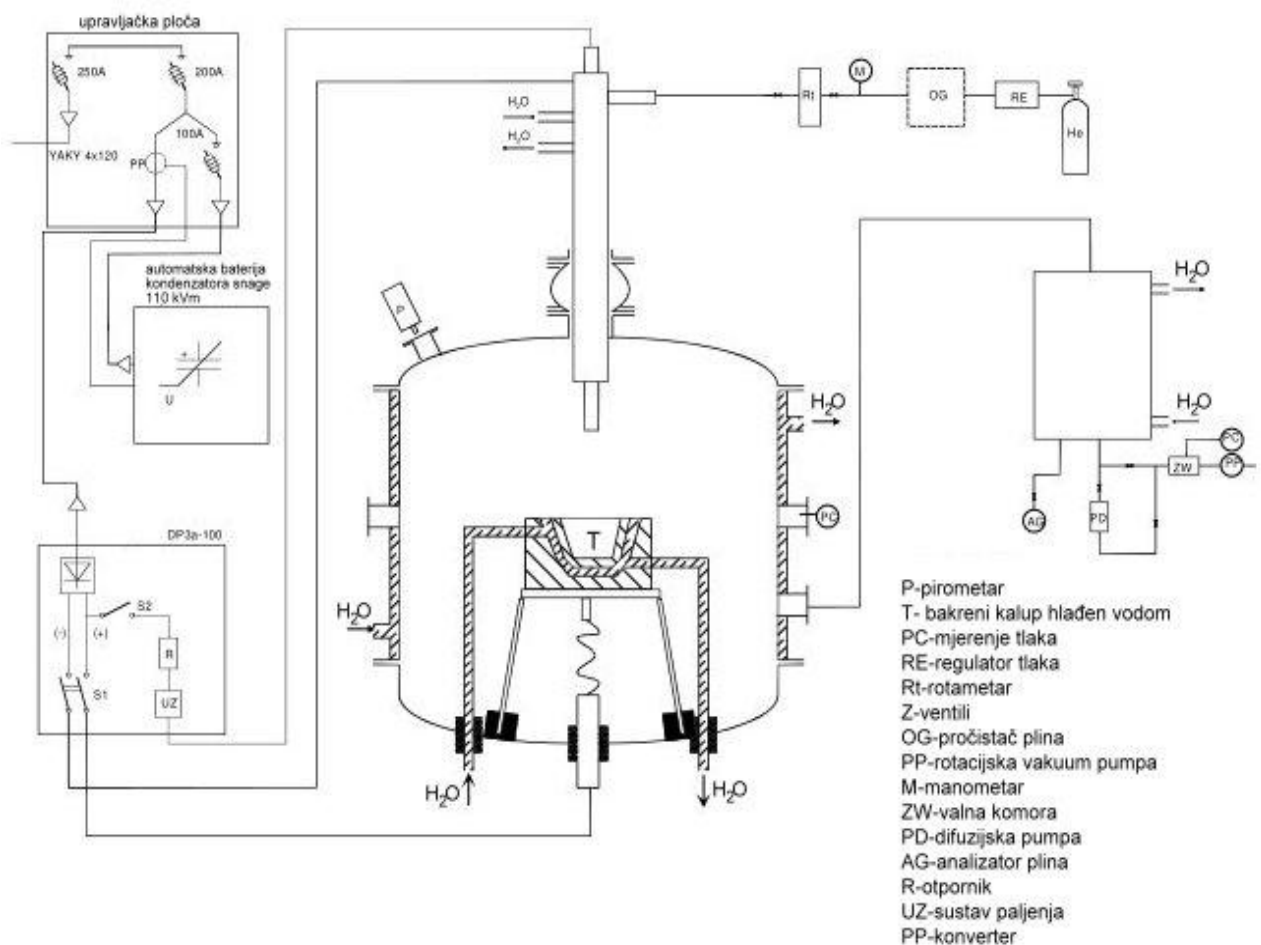
- rastaljeni titan reagira sa gotovo svim vatrostalnim materijalima koji služe kao obloge peći
- pri visokim temperaturama titan reagira s kisikom i dušikom iz atmosfere same peći [27].

U skladu s ovim činjenicama, peć za taljenje titana mora zadovoljavati određene kriterije:

- proces taljenja se mora provoditi u vakuumu ili inertnoj atmosferi
- kalup koji se koristi u procesu taljenja ne smije reagirati s rastaljenim titanom
- oprema za taljenje bi trebala moći postići temperaturu oko 1900 °C [28].

Analizom se dolazi do zaključka da bi plazma-peć bila pogodna iz dva glavna razloga:

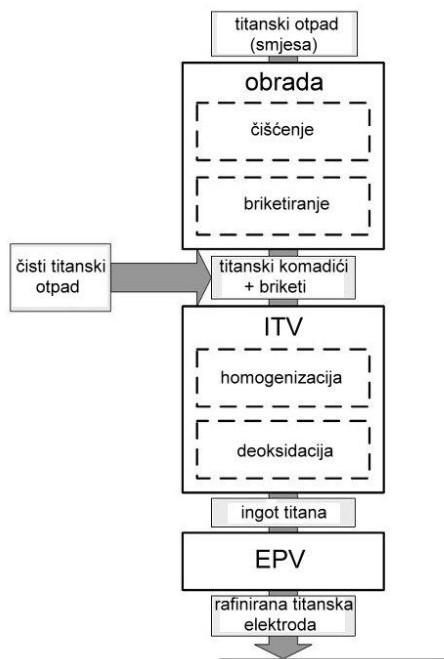
- primjena inertnog plina visoke čistoće (He) za stvaranje mlaza plazme, te niski tlak u komori za taljenje, stvaraju uvjete slične vakuumskoj peći
- plazma-peć ima mali omjer utrošene snage u odnosu na masu metala koji se tali (23/30 kN/kg) [29].



Slika 9. Prototip postrojenja za taljenje plazmom metala i legura [30]

### 5.3. IME proces

Jedan od procesa recikliranja titana i legura na bazi titana je tzv. IME proces koji je razvijen na Institutu za procesnu metalurgiju i recikliranje metala Sveučilišta u Aachenu. Ovaj proces se sastoji od tri glavna koraka (slika 10): obrada otpada, indukcijско taljenje u vakuumu (ITV) i elektrolučno pretaljivanje u vakuumu (EPV), a koristi se otpad iz različitih izvora.



Slika 10. Dijagram toka IME procesa [33]

Prvi korak, obrada otpada, obuhvaća smanjenje količine nečistoća koje dolaze uz otpad i zbijanje (kompaktiranje) otpadaka kako bi se osigurao dovoljan unos energije tijekom indukcijскоg taljenja u vakuumu. Najčešće legure na bazi titana koje se danas koriste, pa prema tome i nalaze u najvećoj količini u otpadu su Ti-6Al-4V i Ti-6Al-2Mo-4Zr-2Sn-Si (tablica 3) [33].

Tablica 3. Kemijski sastav titanskog otpada, mas.% [33]

	V	Fe	Mo	Nb, ppm	Sn	Si, ppm	Zr	Al	C	O	Ti
Ti-6-4	0,09	0,11	1,81	982	1,92	104	3,84	5,72	0,20	0,20	ostatak
Ti-6-2-4-2	3,80	0,24	0,24	294	0,001	73	0,012	5,89	4,16	0,58	ostatak

Fleksibilnost u pogledu kontrole atmosfere i odlične homogenizacije zbog induktivnog miješanja čini ITV vrijednim procesom u sintezi legura visoke čistoće. Elektrolučnim pretaljivanjem u vakuumu mogu se ukloniti elementi s visokim parcijalnim tlakom zahvaljujući niskom tlaku procesa. Pred toga, lokalno pregrijavanje iz električnog luka potiče isparavanje hlapljivih elemenata iz otpada. Dakle, IME proces recikliranja nudi visoku fleksibilnost u pogledu sirovinskog materijala, čime se omogućuje zamjena titan-spužve i čistog otpada jeftinijom otpadnom smjesom niže čistoće [3].



## 6. OSVRT NA EKONOMSKU ISPLATIVOST RECIKLIRANJA TITANA I LEGURA NA BAZI TITANA

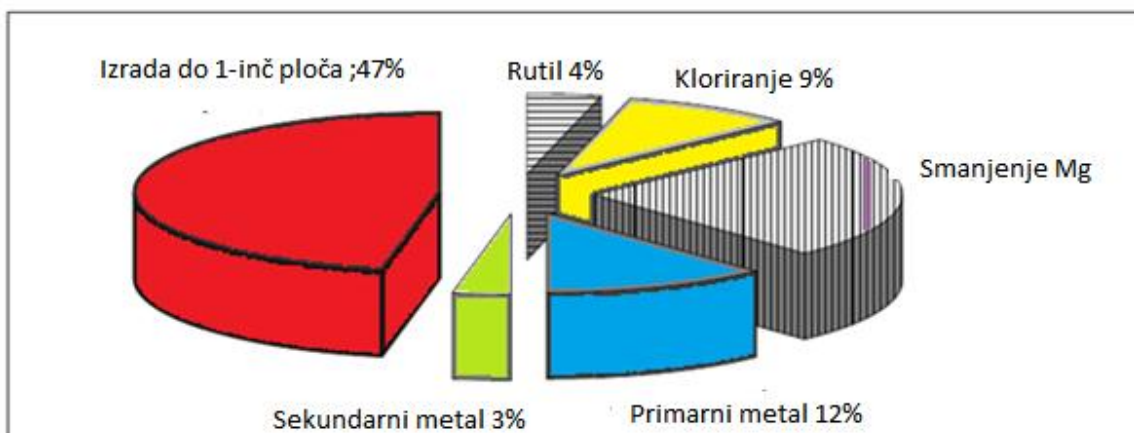
Visoka cijena titana, a time i legura na bazi titana, proizlazi iz složenog procesa izdvajanja samog metala iz rude, npr. rutila ( $\text{TiO}_2$ ). Naime, titan se ne može ekstrahirati postupcima redukcije rude ugljikom kao jeftinim redukcijskim sredstvom. Problem je u tome što titan na visokim temperaturama reagira s ugljikom i stvara karbid  $\text{TiC}$ , a njegova prisutnost čini metal vrlo krhkim. To znači da se moraju koristiti alternativna redukcijska sredstva, poput natrija ili magnezija. Međutim, ekstrakcija ovih reducenaša iz njihovih ruda je također vrlo skup proces [34].

Budući da se titan metal proizvodi reakcijom titanovog (IV) klorida, a ne oksida, s natrijem ili magnezijem, to znači da se prvo oksid treba prevesti u klorid. To pak podrazumijeva trošak klora, kao i troškove energije koju je potrebno utrošiti za pretvorbu [34].

Zbog kisika ili dušika, koji su u titanu prisutni u tragovima, metal postaje krhak. Stoga se redukcija mora provoditi u inertnoj atmosferi plina (npr. argona), a ne zraka, što predstavlja dodatni financijski trošak, k tome, u oba stupnja reakcije potrebne su visoke temperature. [34]

Titan i legure titana pokazuju širok raspon zanimljivih svojstva, što im daje prednost za aplikacije u kojima je potrebna niska gustoća, visoka otpornost na koroziju i biokompatibilnost [33].

Međutim visoka cijena titana, koja proizlazi iz procesa njegove proizvodnje, predstavlja prepreku širokoj upotrebi ovog metala kao i njegovih legura. Naime, proizvodnja titana se može podijeliti u tri koraka. Prvi je proizvodnja titana u obliku spužve, drugi je ponovno taljenje u zaštitnoj atmosferi s ciljem uklanjanja nečistoća te legiranja do traženog sastava i treći, daljnja obrada do poluproizvoda te gotovih dijelova. Slika 11. prikazuje raspodjelu troškova potrebnih za proizvodnju jednog inča titanske ploče (2,54 cm) te ilustrira utjecaj Krollovog procesa i konačne proizvodnje do poluproizvoda u ukupnim troškovima proizvodnje. Treba naglasiti da se značajno smanjenje troškova može postići recikliranjem. Motivacija i poticaj za recikliranje titana i legura na bazi titana leži i u izbjegavanju potrošnje relativno velike količine energije potrebne za prevođenje mineralne sirovine u čisti metal. U 2006. godini proizvodnja Ti-ingota iznosila je ukupno 145 000 tona, od kojih je 35 000 tona otpada reciklirano kao sirovinski materijal. On ima prednost u odnosu na otpadne strugotine, tj. jeftiniji je, zbog toga što strugotina može biti vrlo kontaminirana tvrdim metalima iz reznih alata ili različitim elementima iz legura [32].



Slika 11. Raspodjela troškova za proizvodnju jednog inča titanske ploče [32]

Recikliranje metala ima važnu ulogu u proizvodnim aktivnostima – pruža ekološke prednosti u vidu uštede energije, smanjenja emisija stakleničkih plinova i smanjenja volumena otpada.

U svim proizvodnim aktivnostima, cilj je što više smanjiti troškove i što više skratiti lanac opskrbe recikliranim metalima.

U slučaju titana, recikliranje je vrlo važno jer postojeći ekstrakcijski metalurški procesi proizvodnje titana iz minerala (dobivanje titanove spužve) zahtijevaju velike količine rada, energije i kapitala. Uz to, dobivenu spužvu je naknadno potrebno drobiti i ponovno topiti dok se ne uklone inkluzije i postigne zahtijevana razina uniformnosti.

Projektom vezanim uz materijale „Life for life“, razvile su se i testirale inovativne tehnologije direktno recikliranjem titanovog otpada (oko 1500 kg/god).

Proces podrazumijeva niže temperature i nisku toplinsku vodljivost, što znači duži životni vijek alata za rezanje i veće brzine obrade – veća energetska učinkovitost.

Uporabom tekućeg dušika umjesto maziva/rashladnog ulja, proizvodi se visoko kvalitetni titan kategorije 5, izbjegava se onečišćenje strugotina uljima te je konačni proizvod zaštićen od oksidacije [35].

### **Dakle, na ovaj način pored ekoloških, postižu se i ekonomske prednosti:**

1. Eliminacija uporabe maziva/rashladnih ulja ili njihove emulzije (trenutno se, koristi 2000 kg/god).
2. Produženje vijeka trajanja alata za rezanje i do 40% u slučaju tokarenja i do 260 % u slučaju glodanja, što podrazumijeva manje otpada i manju kontaminaciju titanovog otpada.
3. Potpuno recikliranje titanovih strugotina, koje više nisu onečišćene organskim mazivima/rashladnim uljima, u količini 1500 kg/god bez pripreme prije sinteriranja
4. Smanjeni utrošak energije za 40-60% u usporedbi s utroškom energije pri pretaljivanju u vakumskoj indukcijskoj peći.
5. Eliminacija potrebe čišćenja titanovih strugotina (bez uporabe sapuna, detergenata, kiselina) ili dijelova strojeva, a tekući dušik ispari u zrak pri čemu ne dolazi do onečišćenja.
6. Razvoj lakših i inovativnih komponenti visokih performansi; proizvodnja dijelova uz troškove manje od onih prilikom proizvodnje obradom šipki ili lijevanjem.
7. Eliminacija troška zbrinjavanja titanovih strugotina onečišćenim mazivima/rashladnim uljima [4].



## 7. ZAKLJUČAK

Titan i legure na bazi titana smatraju se relativno novim inženjerskim materijalima, te se sve više istražuju u čitavom svijetu. Svoju komercijalnu primjenu mogu zahvaliti nizu odličnih svojstava kao što su: visoka čvrstoća, dobra žilavost, niska gustoća (mala masa) te odlična korozivna postojanost pri niskim i povišenim temperaturama. Titanski se materijali uglavnom koriste u zrakoplovnoj industriji i proizvodnji različitih projektila gdje predstavljaju tehnički superiorniji i isplativiji konstrukcijski materijal od čelika i legura na bazi nikla, gdje zahvaljujući svojim povoljnim svojstvima uspješno doprinose reduciranju mase zrakoplovne konstrukcije. Zbog izrazite otpornosti na koroziju uslijed stvaranja zaštitnog oksidnog sloja, titanski materijali sve se više koriste i u brodogradnji. Međutim, zbog velikog afiniteta prema spajanju s kisikom, vodikom, dušikom i ugljikom, titanski materijali ne smiju se izlagati temperaturama višim od 950°C te se toplinska obrada mora provoditi u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi nekog inertnog plina.

Legure na bazi titana su vrlo čvrste, imaju malu gustoću, otporne su na koroziju i kompatibilne su s novim kompozitnim materijalima. Nedostatak im je visoka cijena, koja je deset do dvadeset puta viša u odnosu na ostale njima slične materijale. Stoga je poželjno provesti recikliranje materijala s ciljem dobivanja titana kako bi se proizveli što jeftiniji a kvalitetni titanski materijali.

Jedan od mogućih postupaka recikliranja je onaj u plazma pećima. Taljenje plazmom korisna je tehnologija za recikliranje legura na bazi titana iz nekoliko razloga: postiže se vrlo visok omjer mase ingota u odnosu na masu punjenja, postiže se mala promjena u kemijskom sastavu nakon procesa recikliranja, stvaraju se uvjeti vrlo slični okolišu vakuumske peći, nastaju uvjeti za povoljno otplinjavanje taljenih legura, smanjuje se udio vodika i dušika u leguri nakon procesa recikliranja.

Visoka fleksibilnost u pogledu sirovinskog materijala, odnosno mogućnost zamjene titan – spužve i čistog otpada, jeftinijom otpadnom smjesom, smještaju IME proces u sam vrh procesa recikliranja titana i legura na bazi titana u pogledu ekonomičnosti.

Budući napredak u proizvodnji titana ide u smjeru poboljšanja proizvodnje ingota, razvoja legura na bazi titana, smanjenja troškova proizvodnje, te primjeni u novim granama industrije. Trenutno postoji potreba za većim ingotima od ovih koji se proizvode u raspoloživim pećima. Stoga su u tijeku istraživanja na razvoju većih peći koje mogu zadovoljiti te potrebe. Također se provode istraživanja vezana za pronalazak novih sastava legura na bazi titana (npr. kompoziti), što dovodi do stvaranja novih vrsta otpada. U smislu pronalaska metoda dobivanja čistog titana uz smanjenje troškova proizvodnje, recikliranje ima vrlo važnu ulogu.

Pored ekonomskog aspekta, važna je i zaštita okoliša koju treba promovirati ponovnom upotrebom ili recikliranjem otpadnih materijala. U mnogim slučajevima, reciklirani materijali moraju biti konkurentni jeftinim proizvodima. Kada se zahvaljujući dobrim svojstvima otpad može upotrijebiti u specifičnim aplikacijama s visokom dodanom vrijednošću, ovi se produkti mogu uspješno natjecati s proizvodima dobivenim iz primarnih materijala, te mogu smanjiti troškove odlaganja otpada.

## 8. LITERATURA

1. Vilches L.F., Fernández-Pereira C., Olivares del Valle J., Vale J.: Recycling potential of coal fly ash and titanium waste as new fireproof products, *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 155–161
2. <http://www.titaniumexposed.com/titanium-recycling.html> (15.04.2015)
3. Lutjering G., Williams J.: *Titanium (Engineering Materials and Processes)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
4. <http://www.ebay.com/gds/How-to-Recycle-Titanium-/10000000178371435/g.html>, July 29, 2014
5. Stupnišek-Lisac E.: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007
6. Gojić M.: *Površinska obrada materijala*, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
7. Images of Elements, [www.images-of-elements.com/titanium](http://www.images-of-elements.com/titanium) (15.04.2015)
8. [http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium#/media/File:Titan-crystal\\_bar.JPG](http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium#/media/File:Titan-crystal_bar.JPG)
9. *Filetin i ostali: Svojstva i primjene materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2009.
10. Cvijović-Alagić I., Rakin M.: Integritet biomedicinskih implantata od legura titana (prvi dio), *Integritet i vek konstrukcije*, Beograd, Vol. 8, br.1, 2008.
11. *Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials*, ASM Handbook, Vol.2, ASM International, 2002.
12. Emsley J. : *Vodič kroz elemente*, Izvori, Zagreb, 2005.
13. *Tehnička enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1997.
14. Filipović I., Lipanović S.: *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995
15. Slokar. Lj, Matković T., Matković P.: Alloy Design and Property Evaluation of new Ti-Cr-Nb Alloys, *Materials & Design*, 33 (2012) 26-30
16. Tomić M.: *Kristalne strukture*, seminar iz Mehanike materijala, Tehnički fakultet, Rijeka, 2011.
17. <http://www.themetalcasting.com/titanium-scrap.html> (20.04.2015)
18. Crudu M., Deselnicu V., Deselnicu D.C., Albu L.: Valorization of titanium metal wastes as tanning agent used in leather industry, *Waste Management* 34 (2014) 1806-1814.
19. Szweycer M., Lybacki W., Modrzyński A.: Ocena krajowych możliwości konstrukcji i wykonania pieca do odlewania tytanu, *Mat. Konferencji „Tytan i jego stopy - Zastosowanie w technice”- zbiór referatów*. Czestochwa 1993.
20. Gambogi J.: *Titanium*, USGS Minerals Year Book, p.1, 1998.
21. NASA Reference Publication, Vol. 1211, 1996
22. Yang F., Havlacek V.: Carbochlorination Kinetics of Titanium Dioxide with Carbon and Carbon Monoxide as Reductant, *Met. Mater. Trans.*, 29B, 1297, 1998.
23. Yang F., Havlacek V.: Carbochlorination of Tantalum and Niobium Oxides. Thermodynamic Simulation and Kinetic Modeling, *AIChE J.* 45, 581, 1999.
24. Yang F., Havlacek V.: Effective Extraction of Titanium from Rutil by a Low Temperature Chloride Process, *AIChE J.* 46, 355, 1999.
25. Yang F. *Chemical Engineering Aspects of Carbochlorination Reaction*, PhD Thesis, Dept. of Chemical Engineering Suny at Buffalo, 1999.
26. Szweycer M., Modrzyński A., Lybacki W., Jackowski J.: Fizyczne i chemiczne warunki topienia tytanu i jego stopów., *Mat. Symp. „Przetwórstwo tytanu i jego stopów“*, Wyd. PP, Poznań, 1991, p. 13-20.
27. Szweycer M., Lybacki W., Modrzyński A.: Ocena krajowych możliwości konstrukcji i wykonania pieca do odlewania tytanu, *Mat. Konferencji „Tytan i jego stopy - Zastosowanie w technice”- zbiór referatów*. Czestochwa 1993.

28. Modrzyński A., Niewiedzial R.: Wstępna ocena przydatności plazmotronu łukowego prądu stałego do topienia tytanu i jego stopów., Mat. IV Ogólnopolskiego sympozjum „Tytan i jego stopy”, Rzeszów /Łańcut 1995, p. 5-12.
29. Niewiedzial R.: Plazmotrony łukowe z wydrążoną katodą Cz.I. Ogólna charakterystyka. Przegląd Elektrotechniczny, Rok LXXII, 1996, nr1, p.7-10
30. Modrzyński A., Namyślak R., Niewiedzial R.: Metalurgiczny plazmotron łukowy do topienia metali i stopów reaktywnych., Z. Naukowe Pol. Opolskiej, 1999, z.58, pp. 93-100.
31. Modrzyński A., Niewiedzial R., Namyślak R.: Application of arc plasmatron for melting metals at decreased pressure, Proceedings of IX Int. Conf. “Switching arc phenomena”.-Pub. by Łódź Technical University, 2001, p.248-250.
32. Modrzyński A., Grześkowiak K., Namyślak R.: Prototype stand for plasma melting of metals., Proceedings of 7th Int. Conf., “TECHNOLOGY 2001”.-Bratislava: Slovak TU, 2001, v.II, p.532-534.
33. <http://www.benefits-of-recycling.com/recyclingmetals/> (10.06.2015)
34. <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/extraction/titanium.html> (10.06.2015)
35. LIFE for life's material – Titanium life in titanium hands: advanced use and reuse, LIFE13 ENV/IT/000593 (2005)

## ŽIVOTOPIS

### OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Andrea Brabenec

Datum i mjesto rođenja: 13. rujna 1990., Sisak

Adresa: Staro Pračno 100A, 44000 Sisak

Telefon: 044/720-019, 095/860-95-09

E-mail: andrea.brabenec@gmail.com

### OBRAZOVANJE:

1997.-2005. – Osnovna škola „Braća Ribar“ Sisak

2005.-2009. – Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar

2013.-2015. - Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

### VJEŠTINE:

Rad na računalu

Strani jezik: Engleski

Vozački ispit – B kategorija