

Технические науки

УДК 546.161.541.127/.127.4

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Сорокина Е.В., Карелин В.А.

Томский политехнический университет, Томск, Россия,
E-mail: sorokina_katya92@mail.ru, v.a.karelin@mail.ru

Проведен краткий обзор промышленных технологий получения титановых порошков. Показаны недостатки существующих промышленных хлоридных технологий производства титана. Обоснована необходимость разработки принципиально новой фторидной технологии получения титановых порошков из низкотемпературных фторидных расплавов. Приведена методика приготовления фторидных расплавов с использованием процесса гидрофторирования фторидов лития и натрия безводным фтороводородом, выделяющимся при разложении гидрофторида калия. Описаны процессы, протекающие при электролитическом получении титановых порошков из фторидных расплавов с использованием в качестве расходного реагента тетрафторида титана. Поскольку потенциал выделения титана значительно меньше аналогичных значений потенциалов фторидных солей фторидной эвтектики процесс выделения титана протекает с высокой эффективностью. Описаны схема лабораторной установки для проведения процесса электролиза и последовательность операций получения катодного осадка. Исследована зависимость влияния катодной плотности тока на выход титана по току и выбраны оптимальные условия проведения электролиза. Представлены основные элементы электролитической установки, внешний вид катода с образовавшимся осадком и отделенный от катода осадок. Приведены экспериментальные результаты по электролитическому получению титана и показано, что выход по току составляет не менее 93 %. Представлен химический анализ порошка титана, полученного по предлагаемой технологии, и показано, что содержание примесей в нем не превышает 0,1 % мас. Порошки, полученные по фторидной технологии, содержат гораздо меньшее количество примесей, чем титановая губка, полученная по промышленной хлоридной технологии.

Ключевые слова: фторидный расплав, процесс электролиза, фтор, диоксид и тетрафторид титана, фториды примесей, электролизер, процессы на катоде и аноде

The short review of industrial technologies of processing titanium concentrates is spent. Lacks of existing industrial production technologies of the titan are shown. Necessity of working out essentially new fluoride technologies of processing titanium concentrates is proved. The reactions proceeding at fluorination of a rutile concentrate by element fluorine are described, and thermodynamic research of fluorination process with use of the computer program "ASTRA" is executed. It is shown that from the thermodynamic point of view fluorination process has no restrictions. Dependence of change of mass concentration titanium fluoride in products of reaction from process temperature fluorination is investigated and the choice of optimum surplus of element fluorine is proved. The equilibrium structure of products of fluorination process a rutile concentrate is defined at the chosen surplus of fluorine. The basic stages of fluorination process are described and its kinetic features are studied. Factors influencing speed of fluorination process are defined. Temperature influence at kinetics fluorination process is investigated and optimum conditions are chosen. Mathematical processing of results of the executed kinetic researches on the equations is spent: Gistling, "reduced" sphere and Jander. It is shown that for the description fluorination kinetics it is necessary to use the Jander equation. It is established that process is limited by diffusive factors – a supply of a fluorinating reagent to a surface of a firm material. The size of energy of activation of fluorination process is defined. Conditions of carrying out of process in the industrial equipment are discussed.

Титан, обладающий рядом ценных свойств: высокой прочностью (отнесенной к плотности металла), отличной химической стойкостью по отношению ко многим агрессивным средам и повышенной жаро-

прочностью, в настоящее время занял лидирующие позиции по использованию в различных областях современной науки и техники.

За последние 60 лет предложено множество новых технологий, направленных на уменьшение стоимости титана произведенного Kroll-процессом [1]. Тем не менее, предложенные технологии не увенчались успехом, и исследования по ним были прекращены в период экономического кризиса. В настоящее время, рост спроса на титан и высокая стоимость его получения привели к необходимости заменить устаревший Kroll-процесс более эффективными технологиями.

За последние 10 лет для получения титановых порошков предложен целый ряд технологий:

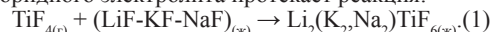
- PRP процесс (Великобритания) [2],
- FFC-процесс (Кембриджский процесс) [3];
- MER-процесс (Materials Electrochemical Research Corporation) [4]. Эти процессы основаны исключительно на использовании в качестве исходного сырья TiO_2 . В описанных способах не приводится сведений о чистоте диоксида титана и методах его получения.

Все описанные способы обладают рядом недостатков, главные из которых:

- необходимость выщелачивания порошка титана из исходного брикета,
- трудности при переводе кальция в пары и контроль содержания паров кальция,
- резкое уменьшение выхода по току в конце процесса,
- загрязнение электролита углеродом за счет растворения связующего при разложении катода,
- необходимость замены анодов из-за их разложения при электролизе с выделением газовой смеси CO/CO_2 .

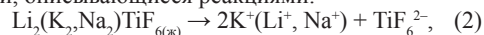
Нами проведены исследования по получению высокочистого металлического порошка титана электролитическим разложением тетрафторида титана или гексафторотитаната калия (K_2TiF_6) в расплаве низкотемпературной эвтектики фторидных солей щелочных металлов [5]. Для этих целей исследованы тройные эвтектические смеси фторидных солей LiF-KF-NaF и рекомендована для практического использования эвтектика состава 0,5M LiF – 0,39M KF – 0,11M NaF, имеющая температуру плавления 472 °C и наибольшую электропроводность по сравнению с эвтектиками на основе хлоридных солей [6].

При поглощении тетрафторида титана расплавом фторидного электролита протекает реакция:

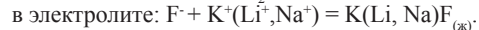
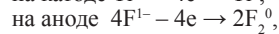


Степень насыщения фторидного расплава тетрафторидом титана составляет 3-3,5 %.

После проведения процесса насыщения во фторидном электролите протекают процессы диссоциации, описываемые реакциями:



При проведении экспериментальных исследований по осуществлению процесса электролитического на катоде происходит образование металлического порошка титана, а на аноде – элементарного фтора по реакциям:



Исследования проводили на опытной электролитической установке, схема которой приведена на рис. 1.

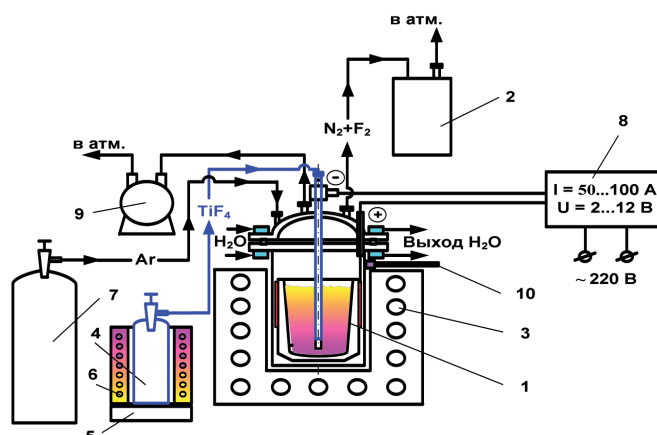


Рис. 1 – Схема установки электролитического получения металлического порошка титана: 1 – электролизер; 2 – абсорбер с поглотителем (ХП-И) для поглощения выделяющегося F_2 ; 3 – электрическая печь; 4 – емкость с TiF_4 ; 5 – весы ПМ-10; 6 – электронагреватель с TiF_4 ; 7 – баллон с инертным газом (Ar); 8 – выпариватель; 9 – вакуумный насос; 10 – термоманометр

Тетрафторид титана, находящийся в емкости 4, нагревают в электропечи 6 до 300 °С. При этом TiF_4 переходит из твердого состояния в газообразное, т.е. происходит его сублимация. Расход TiF_4 при насыщении эвтектики фторидных солей регулируют с помощью вентиля тонкой регулировки, установленного на корпусе баллона. Измеряя массу баллона с помощью весов ПВ-10 с погрешностью взвешивания ± 5 г регулируют количество подаваемого в расплав тетрафторида титана.

Общий вид установки электролиза и отдельные узлы представлены на рис. 2.

Исходные фторидные соли имеют очень высокие температуры плавления: $t_{\text{пл}} \text{LiF} = 870^\circ \text{C}$, $t_{\text{пл}} \text{KF} = 857^\circ \text{C}$,

$t_{\text{пл}} \text{NaF} = 992^\circ \text{C}$, поэтому для получения фторидной эвтектики используют гидрофторид калия ($\text{KF} \cdot \text{HF}$, $t_{\text{пл}} \text{KF} \cdot \text{HF} = 239^\circ \text{C}$) в смеси с фторидами лития и натрия. При нагревании такой смеси происходит разложение $\text{KF} \cdot \text{HF}$ с образованием $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ и $\text{NaF} \cdot \text{HF}$, имеющих $t_{\text{пл}}$, не превышающие 300°C . Такая смесь сначала переходит в расплавленное состояние, а затем, при увеличении температуры до 472°C , происходит разложение гидрофторидов всех щелочных металлов с образованием фторидной эвтектики состава LiF-KF-NaF . Выделяющийся безводный HF улавливается на поглотителе ХП-И.

Эвтектику фторидных солей приготавливают исходя из их соотношения:

$$\begin{array}{rcccl} 0,5 \text{ M LiF} - & 0,39 \text{ M KF}_{\text{бзб}} - & 0,11 \text{ M NaF} & & \\ 12,97 \text{ г} & \swarrow & 22,659 \text{ г KF} & \searrow & 4,62 \text{ г} \\ & 30,459 \text{ г KF} \cdot \text{HF} & \Sigma = & 48,05 \text{ г} & \end{array}$$

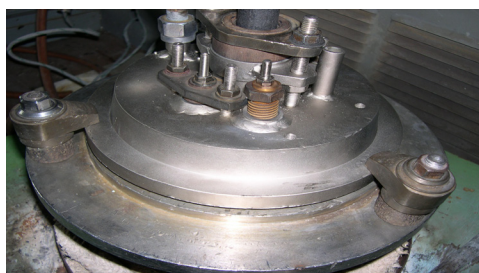
$$\left(\frac{12,97}{48,05}\right) \cdot 100 = 26,99 \% \text{ mac.} - \left(\frac{30,459}{48,05}\right) \cdot 100 = 63,39 \% \text{ mac.} - \left(\frac{4,62}{48,05}\right) \cdot 100 = 9,62 \% \text{ mac.}$$



a)



6)



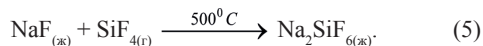
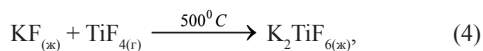
6)



2)

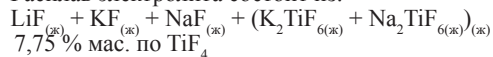
Рис. 2 – Опытная электролитическая установка электролитического разложения тетрафторида титана а) общий вид установки; б) герметичный электролизер; в) никелированная крышка электролизера; г) графитовый тигель – анод с анодными токопроводами (внизу), металлический катод (вверху) и реторта электролизера (слева)

Полученную фторидную эвтектику насыщают тетрафторидом титана до концентрации 7,75 % или 3 % в пересчете на Ti. При насыщении фторидного расплава при 500 °С образуются комплексные соли:



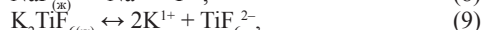
Фторотитанаты лития не образуются, т.к. они при 500 °С неустойки.

Расплав электролита состоит из:



7,75 % мас. по TiF_4

В расплаве электролита протекают процессы диссоциации:



Для насыщения полученной фторидной эвтектики тетрафторидом титана через центральный штуцер крышки муфеля (рис. 1) вставляют металлический патрубок рабочего газа (TiF_4) до упора в днище графитового тигля. Затем металлический патрубок рабочего газа поднимают вверх на 3 см и в этом положении на нем делают метку относительно фланца крышки. Уплотняют сальники патрубка и крышки. Патрубок рабочего газа герметично соединяют металлической трубкой с абсорбером 2 и емкостью 4. Абсорбер-плотитель заполняют мраморной крошкой или химволокном ХПИ. Включают охлаждение крышки муфеля водой, затем включают электрообогрев печи 3, увеличивают температуру в металлическом муфеле, контролируя температуру по показаниям термопары 10 постепенно увеличивая ее 500 °С. При температуре муфеля 450-500 °С насыщают расплав эвтектики

тетрафторидом титана. Для этого в предварительно нагретой до 300 °С емкости 4 открывают вентиль тонкой регулировки и регулируют подачу TiF_4 в расплав по убыли массы емкости 4.

После насыщения расплава тетрафторидом титана вентиль тонкой регулировки закрывают. Заменяют металлический патрубок на стержень-катод, предварительно ослабив сальниковое уплотнение.

Электролизер имеет следующие технические характеристики:

– производительность до 50 г/час по тетрафториду титана;

– объем муфеля 1,35 дм³;

– сила постоянного тока до 100 А;

– напряжение питания рабочих электродов 2...12 В;

– температура электролита 500...550 °С;

– рабочая поверхность анода 0,0587 м²;

– рабочая поверхность катода 0,0118 м²;

– плотность тока: анодная 0,085...0,13 А/см²;

катодная 0,42...0,63 А/см².

Для проведения процесса электролиза на графитовые катод (стержень) и анод (тигель) подают постоянный ток, величину которого варьируют в пределах 50...100 А, а напряжение – в пределах 2...12 В. В ходе процесса электролиза на графитовом катоде происходит образование осадка (порошка титана в расплаве фторидных солей), а на аноде – элементарного фтора, который выводят из электролизера и поглощают в абсорбере – 2 на химическом поглотителе известковым ХПИ-И (смесь 96 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 4 % NaOH).

После окончания процесса электролиза катод с выделившимся осадком, состоящим из порошка титана в расплаве фторидных солей, поднимают над расплавом электролита, электролизер охлаждают и перед его разгерметизацией продувают инертным газом (аргоном) из баллона – 7.

Внешний вид катода с образовавшимся осадком показан на рис. 3.



а)



б)

Рис. 3 – Внешний вид катода после электролиза и снятого с него катодного осадка: а) металлический катод с полученным на нем порошком титана в смеси с электролитом; б) снятый с катода порошкообразный титан в смеси с электролитом

Образовавшийся осадок измельчают механическим способом и отмывают от фторидных солей безводным HF раствором –20 °С. При этом фториды Li, K и Na хорошо растворяются в HF. Их растворимость при –20 °С составляет соответственно 9,3; 9,1 и 19,2 % мас. Титановый порошок в этих условиях остается в твердом состоянии.

Окончательную отмывку проводят в ацетоне и этиловом спирте.

На рис. 4 показано влияние катодной плотности тока (I_k) на выход титана по току (η_t , %) в катодный продукт. Видно, что при плотности тока выше 0,4 А/см² выход титана по силе тока превышает 90 % и при увеличении плотности тока практически не меняется.

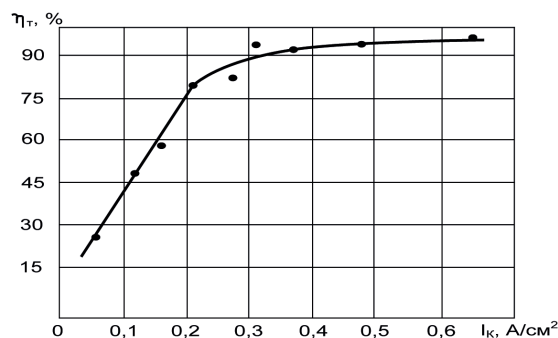


Рис. 4 – Влияние катодной плотности тока (I_k) на выход титана по току (η_t , %)

Содержание титана в катодном продукте при электролизе TiF_4 во фторидном солевом расплаве составило 35-40 % мас. Оптимальные выходы Ti по току составили $\eta_t \sim 90-95$ %.

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты по электролизу титана во фторидном электролите LiF-KF-NaF-TiF_4 .

Табл. 1

Экспериментальные результаты по электролизу титана во фторидном электролите

№ п/п	Масса исходного электролита, г	Переработано, г		Получено Ti, г	η_t , %
		TiF_4	Ti с TiF_4		
1	1250	100	38,7	38,1	98,5
2	1875	150	58,1	56,2	96,7
3	1250	100	38,7	38,1	98,5
4	1875	150	58,1	66,2	96,7
5	1625	130	50,3	47,0	93,4
6	1250	100	38,7	38,1	98,5

Условия электролиза:
состав электролита, % мас.: $\text{LiF}(29,98)\text{-KF}(52,17)\text{-NaF}(10,66)\text{-TiF}_4(7,19)$;
параметры: $I_a = 0,09 \dots 0,13 \text{ A/cm}^2$, $t = 500 \dots 550^\circ \text{C}$, $\tau = 6 \text{ ч}$.

В табл. 2 представлены результаты анализа порошка титана, полученного в результате электролиза TiF_4 в эвтектике фторидных солей (LiF-KF-NaF).

Табл. 2

Химический состав электролитического титанового порошка

Элемент	Содержание, % мас.
Ti	основа
Ni	0,17
Cu	$6 \cdot 10^{-2}$
Mg	$3 \cdot 10^{-2}$
Fe	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Nb	$1,2 \cdot 10^{-2}$
W	$< 1 \cdot 10^{-2}$
Zn	$9 \cdot 10^{-3}$
Cr	$3 \cdot 10^{-3}$
Mo	$2 \cdot 10^{-3}$
Co	$1 \cdot 10^{-3}$
Sn	$1 \cdot 10^{-3}$
Mn	$< 1 \cdot 10^{-4}$
Ca, Si	$< 5 \cdot 10^{-3}$
Al, Mg, Pb, Zr	$1 \cdot 10^{-3}$

При проведении исследований установлено, что процессы наплавки фторидной эвтектики, ее насыщение тетрафторидом титана, электролитическое восстановление протекают стабильно в строгом соответствии с регламентными (заранее установленными) нормами. В связи с попаданием влаги из воздуха из-за его подсоса через сальниковые уплотнения электродов, а также в результате перегрева стенок и крышки реторты электролизера для обеспечения температурного режима расплава электролита наблюдалось образование и попадание в электролит продуктов коррозии и загрязнения ими электролитического порошка титана. Для исключения образования такого загрязнения крышку и все детали электролизера из нержавеющей стали, находящиеся над расплавом электролита, вынуждены были покрыть тонкой пленкой электролитического никеля.

При проведении исследований установлено, что осадок порошка титана с электролитом при охлаждении катода до комнатной температуры очень прочно скрепляется с его основой.

Так, при использовании катода из графита, снять осадок с его поверхности практически невозможно. С других испытанных катодных материалов осадок снимался только при охлаждении катода в жидком

азоте. При этом вместе с катодным осадком с катода удалялась видимая на глаз пленка толщиной 1-2 мм из материала катода. При измельчении осадка и его отмывке происходило механическое загрязнение электролитического порошка кремния металлическими примесями. Такое загрязнение порошка кремния металлическими примесями удалось исключить при использовании катода из титана.

Таким образом, при проведении процесса электролитического получения титанового порошка:

- установлено, что при растворении TiF_4 во фторидной эвтектике солей щелочных металлов LiF-KF-NaF образуется комплексная соль – $\text{Li}_2(\text{K}_{22}\text{Na}_2)\text{TiF}_{6(\text{ж})}$ хорошо растворяющаяся во фторидном расплаве;

- при электролизе $\text{Li}_2(\text{K}_{22}\text{Na}_2)\text{TiF}_{6(\text{ж})}$ на титановом катоде образуется порошок титана, находящийся в смеси с фторидной эвтектикой;

- при оптимальных условиях проведения электролиза тетрафторида титана во фторидном солевом расплаве выход титана по веществу в катодный продукт достигает 93,4-98,5 % мас., что намного выше, чем при магнетермическом восстановлении тетрахлорида титана при проведении Kroll-процесса;

- содержание примесей в порошке титана после отмывки от фторидной эвтектики не превышает 0,1

%, что гораздо меньше, чем в титановом порошке марки ТГ-Тв и др.

Список литературы

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Учебник для ВУЗов Коровин С.С., Зимица Г.В., Резник А.М. и др. / Под ред. С.С. Коровина. – М, МИСИС, 1996.
2. www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp/japanese/for_students/parts/pdf/060312_TMS_SanAntonio_Presen_Zheng.pdf
3. www.unsw.edu.au/fapi/datastream/unsworks:7204/SOURCE02

4. www.francoiscardarelli.ca/PDF_Files/Article_Cardarelli_MER_Process.pdf

5. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов: Монография / Отв. Ред. В.А. Матюха. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 184 с.

6. Карелин В.А., Петракова О.Г., Ковалев С.В. Фторидная технология переработки молибденовых концентратов // Сб. докл. от-расл. науч.-техн. конф. "Технология и автоматизация атомной энергетики". – Северск, 2003. – С. 29-32.

Секция «Информационные технологии в науке, образовании и производстве», научный руководитель – Исламова Г.Г., канд. социол. наук, доцент

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ ПРИ АВТОМАТИЗАЦИИ КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ПРОИЗВОДСТВА

Хаймович И.Н., Фролов М.А.

Самарский государственный аэрокосмический
университет, Самара Россия

Повышение эффективности функционирования и развития производственных систем машиностроения является в настоящее время одной из основных проблем, стоящих перед предприятиями машиностроительного комплекса России. В настоящее время наиболее остро стоит проблема технико-экономической и конструкторско-технологической подготовки производства, а остальные проблемы, такие как: обособленное формирование рациональной номенклатуры выпускаемых изделий, обеспечение качества продукции, соответствующего международным стандартам, являются вытекающими.

Рассматривая промышленные предприятия как организационно-техническую систему (ОТС), а в

частности конструкторско-технологическую подготовку производства (КТТП), важнейшей задачей для обеспечения реинжинеринга является устранение противоречий между сотрудниками, особое внимание следует уделить проектно-конструкторским и производственно-технологическим подразделениям, чьи противоречия возникают в момент достижения цели относительно одного подразделения. Таким образом, видно, что для эффективной работы предприятия необходима согласованность в действиях специалистов разных подразделений, которая должна быть заключена в рамки области компромисса, в которой действия всех участников будут достаточными для достижения ОТС цели, поставленной заказчиком потребителем, эту согласованность можно достигнуть используя стимулирование со стороны руководителей технологического и производственного подразделений (РТП и РПП соотв.).

Ниже представлена диаграмма согласования, модель которого была построена с помощью Wpwin 4.0.

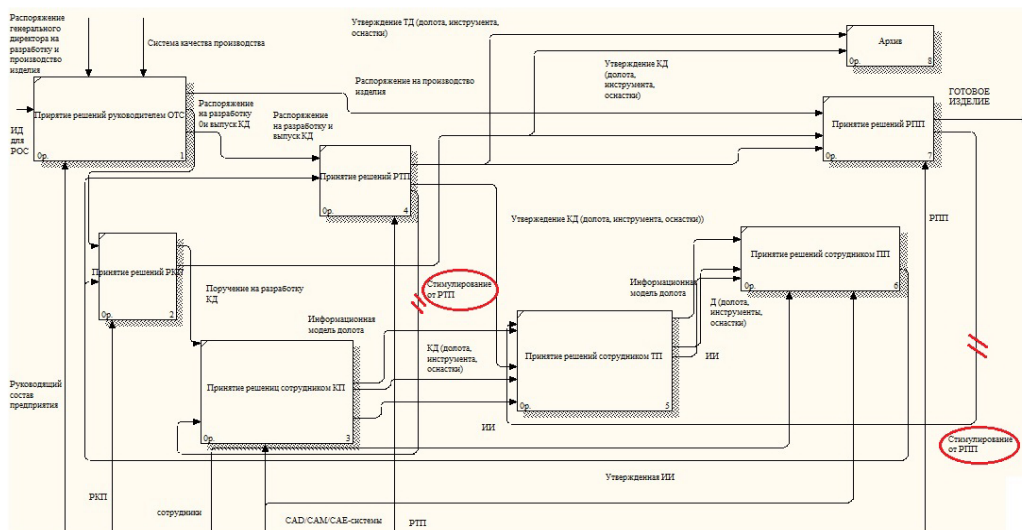


Рисунок 1 – Диаграмма IDEF0 (блок согласования интересов в ОТС при КТТП)

Из данной диаграммы видно, что все её элементы имеют специфическое предназначение. И возникает необходимость разработки математической модели механизмов принятия решений для формирования области компромисса, с целью устранения противоречий между проектно-конструкторскими и производственно-технологическими подразделениями. В момент взаимодействия разных подразделений начинаются разногласия между конструкторами и технологами: срабатывает противоречие в интересах.

Конструкторы пытаются добиться такой надежности, в конструкции изделия, чтобы она могла обеспечить поставленные заказчиком. Технологи же в свою очередь, стараются добиться такого уровня трудоёмкости изготовления, чтобы каждый новый технологический процесс, связанный с новым изделием, привести к типовому процессу. И чем ближе новый технологический процесс к типовому, тем меньше необходимо времени на его освоение, а значит и большее количество деталей необходимого качества предприятие может изготовить.