

В. С. УСТИНОВ
В. А. ДРОЗДЕНКО
Ю. Г. ОЛЕСОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНА

Ti

TiCl₄



FeO ·
TiO₂



TiCl₄
TiCN

УДК 669.295 : 541.135

Электролитическое получение титана. Устинов В. С., Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г. М., «Металлургия», 1978. 176 с.

Дан анализ исследований в области получения титана электролизом расплавов. Рассмотрены основные типы электролитов, процессы на электродах, технологические режимы электролиза, конструкции электролизеров. На примере организации производства электролитических порошков титана показана высокая эффективность использования метода электролиза. Рассмотрено влияние режимов гидрометаллургии и вакуумной сепарации на гранулометрический и химический состав электролитического титана, отмечена возможность резкого снижения трудоемкости и расхода энергии за счет использования процессов предварительного обогащения катодного осадка по металлу. Приведены данные о некоторых физико-химических свойствах электролитического титана в сравнении с титаном, полученным другими методами.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников, занятых в производстве титана. Может быть полезна для студентов старших курсов соответствующих специальностей. Ил. 50. Табл. 36. Список лит.: 171 назв.

© Издательство «Металлургия», 1978

У 31007—043 / 62—78
040(01)—78

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
	Предисловие 5
ГЛАВА I	Электролиты для получения и рафинирования титана 7
	1. Основные типы солей и смесей, используемых в качестве основы электролитов 7
	2. Влияние растворенного титана на свойства расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов 11
	3. Получение титансодержащих солевых расплавов и подготовка электролита 17
ГЛАВА II	Электродные процессы 31
	1. Анодные процессы при электролизе с растворимым анодом 31
	2. Электролиз с нерастворимым анодом 40
	3. Процессы на катоде 47
ГЛАВА III	Электролиз соединений титана 54
	1. Основные типы исходного сырья 54
	2. Электролиз окислов титана 57
	3. Электролиз хлоридных соединений титана 59
	4. Электролиз с растворимым анодом из твердых электропроводных соединений титана 66
ГЛАВА IV	Технология электролитического рафинирования отходов титана и его сплавов 71
	1. Отходы титана и его сплавов 71
	2. Применение процесса гидрирования для подготовки отходов сплавов титана к электролитическому рафинированию 74
	3. Технологические режимы электролитического рафинирования при получении крупнокристаллического металла 78
	4. Получение порошкового титана 92
ГЛАВА V	Гидрометаллургическая переработка катодных осадков 99
	1. Поведение хлоридных и фторидных соединений титана в водных растворах 99
	2. Выбор состава растворов для выщелачивания 103
	3. Технологические режимы выщелачивания катодных осадков 108
	4. Классификация и сушка катодного металла 112
ГЛАВА VI	Дополнительная обработка электролитического титана 116
	1. Высокотемпературная вакуумная сепарация катодных осадков 116

	Стр.
	2.
	120
ГЛАВА VII	Аппаратура для получения электролитического титана
	126
	1.
	129
	2.
	140
	3.
	147
	4.
	149
ГЛАВА VIII	Применение электролитического титана
	154
	1.
	154
	2.
	155
	3.
	161
	Список литературы
	169

Значительное увеличение в десятой пятилетке объема производства цветных металлов, предусмотренное в принятых XXV съездом КПСС Основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы, решается прежде всего за счет широкого внедрения передовой техники и технологии, вскрытия имеющихся резервов, роста производительности труда путем реконструкции как отдельных переделов и цехов, так и целых предприятий. Это в полной мере относится и к титано-магниевым комбинатам.

Необходимость значительного (в 1,4 раза) роста производства титана в десятой пятилетке определена уникальным комплексом свойств этого металла как конструкционного материала: высокой коррозионной стойкостью (в ряде случаев выше стойкости нержавеющей стали) при низкой плотности и высокой прочности.

За последние десять лет объем применения титана в химической промышленности, химическом и нефтяном машиностроении, цветной металлургии возрос более чем в 20 раз [1]. Потребление титана возрастает и в других отраслях хозяйства: пищевой и винодельческой промышленности, черной металлургии, целлюлозно-бумажной промышленности. По результатам ориентировочных прогнозов к концу XX в. потребность в титане вырастет в 10 раз [2].

Существующая относительно высокая стоимость изделий из титана объясняется как низким коэффициентом использования металла (КИМ) на переделе переработки губчатого титана (вакуумно-дуговая плавка, прокатка слитков, механическая обработка), так и высокой стоимостью самого губчатого титана. Последнее объясняется присущими методу металлотермии недостатками: периодичностью процесса, сравнительно малой единичной мощностью аппарата, значительным расходом дорогого восстановителя (металлического магния), трудностями в деле механизации и автоматизации периодических процессов восстановления и дистилляции и т. д.

На примере организации производства промышленно важных металлов — алюминия, магния и др., а также рафинирования черновой меди и никеля в книге показана целесообразность использования в цветной метал-

лургии метода электролитического получения чистых металлов. Результаты исследований по некоторым направлениям рассмотрены в работах [3—6]. Данные опытно-промышленного опробования технологии рафинирования отходов титана и получение электролитических порошков титана приведены в работе [7]. С использованием послепных весьма убедительно показаны преимущества внедрения электролитического титана в машиностроение, где за счет применения методов порошковой металлургии при получении конструкционных изделий КИМ возрастает с 15—25 до 70—85% экономическим эффектом 5—8 тыс. руб. на 1 т используемого электролитического титана [8].

В предлагаемой работе авторы рассматривают данные имеющихся исследований в области получения и рафинирования титана электролизом расплавов, переработки катодных осадков, аппаратурного оформления процессов и экономической эффективности получения и применения электролитического титана с учетом опыта, накопленного при разработке технологии производства порошков титана и их переработки. Естественно, что исходя из общей направленности данной работы в ней не рассматриваются подробно результаты исследований в области физической химии и термодинамики титаносодержащих расплавов. Технологические и конструктивные разработки также рассматривались с позиций возможной их реализации. При этом следует отметить, что, несмотря на указанное во многих работах возможное снижение себестоимости титана при получении его электролизом взамен металлотермии, в настоящее время не следует, очевидно, противопоставлять эти методы. На ближайшие 10—15 лет металлотермия сохранит свою роль основного метода производства титана, и электролиз на этом этапе правильнее всего рассматривать как дополнительный метод получения титана, позволяющий снизить стоимость ряда сложных изделий из него, удовлетворить потребность в титане тех отраслей новой техники, где применение компактного или губчатого металла исключено или затруднено, и снизить потребность в металлах-восстановителях.

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СОЛЕЙ И СМЕСЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В имеющихся работах по электролитическому получению титана в качестве компонентов солевой основы электролита упомянуты хлориды, фториды, бромиды и иодиды лития, калия, натрия, магния, бария, кальция, а также редкоземельных элементов.

Состав электролита на основе смесей галоидов щелочных или щелочноземельных металлов, хлоридов и иодидов титана предложен в патенте¹. Примерный состав электролита: 70% NaI; 13% (NaCl+KCl); 17% (TiI₂+TiCl_n). Бромидно-хлоридный электролит предложен в патенте². Общие требования к составу: содержание ВаВг₂ должно быть в молярном соотношении больше, чем 2/3 от содержания NaBr; содержание ВаВг₂+NaBr—более 90%, остальное бромиды титана (2/3 TiBr₂+1/3 TiBr₃). Для проведения процесса электролиза при низких температурах (менее 500°С) рекомендован электролит на основе хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов с добавками 5—20% хлоридов титана или фтортитаната калия³. В качестве примера приведен следующий состав: 37—40% NaCl, 17—25% ВаCl₂ и 30—40% RCl₃, где R — редкоземельный металл.

Основная масса упомянутых выше составов электролитов отличается высокой стоимостью и дефицитностью входящих в них компонентов (бромиды, иодиды). Чисто фторидные электролиты также довольно дороги. Кроме того, в них ниже стойкость конструкционных материалов, обычно используемых при создании электролизера, затруднена отмывка катодного металла от солей электролита, так как фториды титана трудно растворимы в

¹ Пат. (Япония), № 6452, 1958.

² Пат. (Япония), № 17953, 1961.

³ Пат. (Япония), № 3954, 1957.

воде и слабых растворах кислот при обычных температурах. Наряду с этим присутствие в электролите ионов фтора повышает растворимость двуокиси и тетрахлорида титана (см. гл. IV). В связи с этим при электролизе соединений титана нашли применение хлоридно-фторидные электролиты. В большинстве же случаев используют чисто хлоридные электролиты на основе систем KNaMg/Cl или KNaLi/Cl с добавлением хлоридов титана. Известны также составы электролитов на основе NaCaBa/Cl и некоторые другие.

Важной характеристикой солевых смесей является температура их плавления (затвердевания). Обычно рабочая температура процесса электролиза не превышает температуру плавления электролита более чем на 50—100°С. Наиболее распространенные солевые системы KCl—NaCl (эквимольная смесь) и KCl—NaCl—MgCl_2 (отработанный электролит магниевого производства) позволяют вести электролиз при минимальных температурах 680—700°С и 700—750°С соответственно [7]. Для работы при более низких температурах в солевые смеси добавляют хлористый литий или хлористый магний. Эвтектические составы на основе указанных систем позволяют применять рабочие температуры 450—550°С. Диаграммы плавкости солевых систем обобщены в справочной литературе [9, 10]. Некоторые из этих диаграмм приведены на рис. 1—4 (цифры на диаграммах — температура, °С).

Для экономики процесса электролиза важную роль играют физико-химические свойства электролита (электропроводность, вязкость и др.). Переход от хлористого натрия к хлористому магнию, например, приводит к понижению эквивалентной электропроводности расплава (при температуре плавления) более чем в 4 раза. Физико-химические свойства расплавленных солей и их смесей, обычно используемых в электролизе расплавов, приведены в работах [11—13].

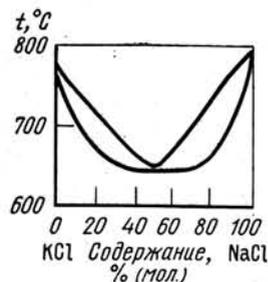


РИС. 1. Система NaCl—KCl

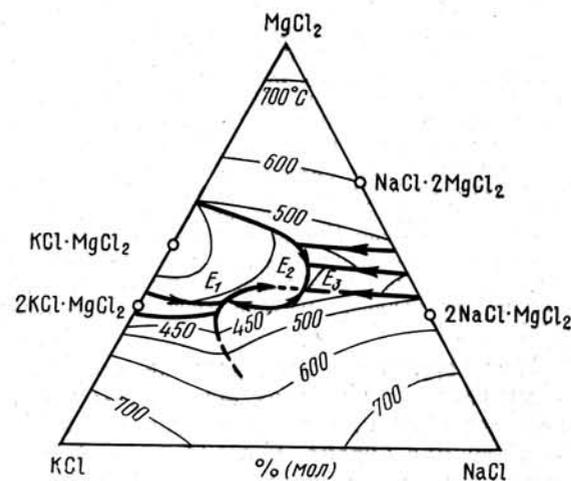


РИС. 2. Система NaCl—KCl—MgCl_2

Некоторые результаты исследований свойств смесей хлоридов калия, натрия, лития, магния, которые могут быть использованы в качестве основы электролита, описаны в работах [14—17]. Здесь указывается, что добавки к магниевому электролиту хлоридов калия, натрия или кальция при постоянном или уменьшающемся содержании хлористого магния позволяют регулировать плотность и электропроводность электролита; рекомендуется электролит состава 15% MgCl_2 , 55% NaCl и 30% CaCl_2 . Электролит, содержащий 10—20% MgCl_2 (остальные LiCl—KCl при соотношении, большем единицы), имеет более высокую электропроводность, чем обычный магниевый электролит (температура плавления рекомендуемых составов 420—570°С).

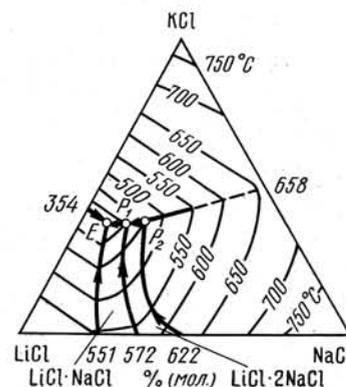


РИС. 3. Система NaCl—KCl—LiCl

Указанные выше исследования, как и большинство других работ по изучению свойств хлоридных систем KNaLiMg/Cl , относятся к электролизу магния, и при выборе оптимального состава авторы учитывали необходимость получения электролита с заданной плотностью расплава при температуре процесса. Для электролитического получения титана плотность электролита имеет меньшее значение. В то же время важную роль играет наличие в электролите влаги и дисперсных твердых примесей, растворимость в электролите щелочных металлов и другие факторы.

Суммарная растворимость натрия и калия в расплаве эквимольной смеси хлоридов этих металлов возрастает с 0,56 до 3,7% (мол.) при увеличении температуры с 690 до 900°С [18, 19]. Теплота растворения натрия и калия равны соответственно 20,5 ккал/г-атом и 26,2 ккал/г-атом (при концентрации щелочных металлов 0,1%).

При подготовке электролитов, содержащих MgCl_2 , в промышленных условиях используют хлористый магний, образующийся при магниетермическом восстановлении тетрахлорида титана, и отработанный расплав магниевоего производства карналлитовой схемы питания [7]. Указанные соли в процессе транспортировки могут увлажняться. В отработанном магниевом электролите,

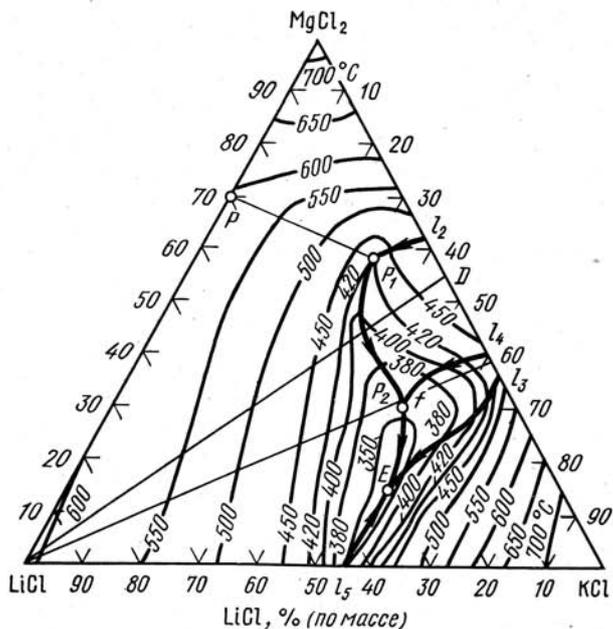


РИС. 4. Концентрационный треугольник системы $\text{MgCl}_2\text{—LiCl—KCl}$ с изотермами [15]

кроме того, могут содержаться окись магния, металлический магний и дисперсные твердые частицы окислов (продукты разрушения футеровки электролизера). Наличие влаги и включения окислов приводят к ухудшению качества катодного металла. Кроме того, влага является деполаризатором коррозии железа в расплавах хлоридов [20].

Очистку хлоридных расплавов ведут отстаиванием, хлорированием, фильтрацией [21]. Переплавка смесей солей, содержащих MgCl_2 , приводит к укрупнению частиц окиси магния. Режимы хлорирования и отстаивания карналлита приведены в работе [22].

Свойства хлоридов титана, используемых при подготовке электролитов, приведены ниже [23]:

Свойства	TiCl_3	TiCl_2
Молекулярная масса	154,271	118,814
Плотность при 25°С, г/см ³	2,65	3,13
Цвет	Фиолетовый, коричневый	Черный
Состояние при 25°С	Твердое вещество	Твердое вещество
Температура плавления, °С	900	1025
Температура кипения, °С	850	1500
Упругость паров, мм рт. ст.	$\lg P = 9420 \cdot T^{-1} - 2,52 T + 19,68 +$	$\lg P = -8500 \times$
Теплоемкость, кал/(моль·°С)	$\times T^{-1} + 9,30$ $C_p = 19,58 + 1,02 T \times 10^{-2} = (298 - 723 \text{ K})$	$C_p = 16,34 + 0,328 T \cdot 10^{-2} (298 - 1273 \text{ K})$
Энтальпия (твердое состояние) ΔH_{298} , ккал/моль	-172,2	-123,7
Энтальпия (газообразное состояние) ΔH_{298} , ккал/моль	-128,7	-69,4
Энтропия (твердое состояние) S_{298} , кал/(°С·моль)	32,2	29,0
Энтропия (газообразное состояние) S_{298} , кал/(°С·моль)	73,8	65,9
Энергия Гиббса ΔG°_{298} , ккал/моль	-155,0	-109,8

2. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННОГО ТИТАНА НА СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Диаграммы состояния некоторых систем типа MeCl—TiCl_n приведены на рис. 5—7. Цифры у кривых — температура, °С. В работе [24] показано наличие в системе

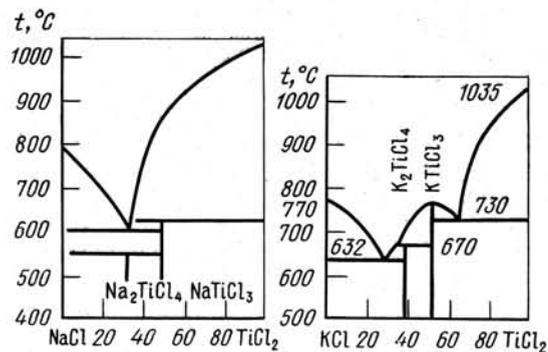


РИС. 5. Диаграмма состояния систем NaCl—TiCl₂ и KCl—TiCl₂ [26]

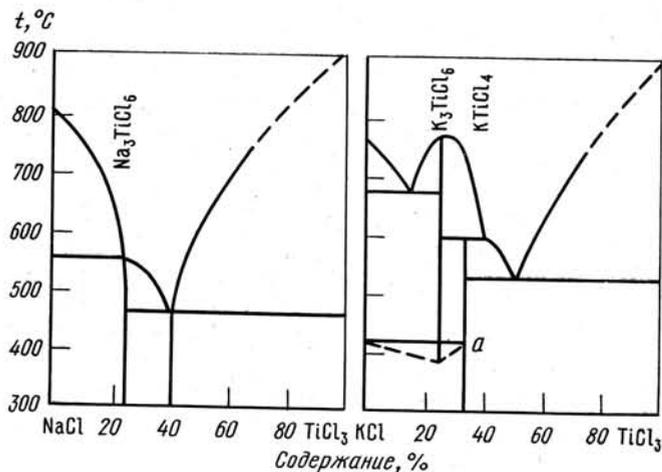


РИС. 6. Диаграммы состояния систем NaCl—TiCl₃ и KCl—TiCl₃ [28]

NaCl—TiCl₂ эвтектики [50% (по массе) TiCl₂] с температурой плавления 605°С и двух соединений: NaCl·TiCl₂ (образуется по перитектической реакции при 628°С) и 2 NaCl·TiCl₂ (разлагается при 528°С). В расплаве образуются комплексные анионы (TiCl₄)²⁻, (TiCl₄)⁻ и TiCl₆³⁻. В работе [23] показано, что система NaCl—TiCl₂ неустойчива и фактически представляет собой систему NaCl—TiCl₂—TiCl₃. В ней обнаружено, что при молярном соотношении хлоридов натрия и титана,

равном двум, в системе имеется соединение Na₂TiCl₄; при соотношении, равном единице, — NaTiCl₃. В состав этих соединений возможно входит TiCl₃.

В системе KCl—TiCl₂ установлено наличие соединения K₃TiCl₆ [25]. Эрлих и Кюнл [26] указывают на наличие соединений K₂TiCl₄ и KTiCl₃ (см. рис. 5). Системы с трехвалентным титаном приведены на рис. 6 и 7.

Систему NaCl—TiCl₃, KCl—TiCl₃ и часть диаграммы NaCl—KCl—TiCl₃ исследовал М. В. Каменецкий [27]. Обнаружено в системе KCl—TiCl₃ конгруэнтно плавящееся соединение K₃TiCl₆; эвтектики: при 85,2% (мол.) KCl (температура плавления 676°С) и при 66,4% (мол.) KCl (температура плавления 595°С). Наименьшую температуру плавления (около 590°С) имеет следующий состав: 40% NaCl, 48% KCl, 12% TiCl₃. Высказано предположение о существовании соединения Na₃TiCl₆ с раз-

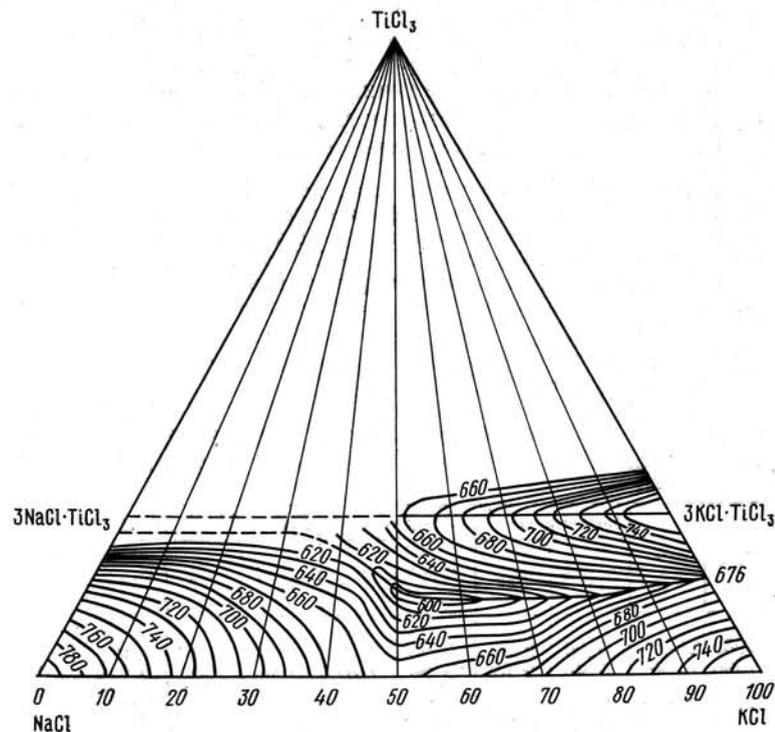


РИС. 7. Диаграммы состояния тройной системы хлоридов натрия, калия и титана [27]

бивкой системы на две элементарные: тройную $\text{Na}_3\text{TiCl}_3\text{—TiCl}_3\text{—K}_3\text{TiCl}_6$ и тройную взаимную $3\text{NaCl} + \text{K}_3\text{TiCl}_6 \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{TiCl}_6 + 3\text{KCl}$.

Следует указать, что в этом случае имеются различные мнения по вопросу о существовании отдельных типов соединений в указанных системах. Так, не совпадают мнения авторов работ [28] и [29] о наличии в системе NaCl—TiCl_3 соединения NaTiCl_4 , подтвержденного впоследствии В. Г. Гопиенко. Вероятной причиной таких расхождений является, как уже указывалось, наличие в расплаве фактически и TiCl_2 и TiCl_3 . Кроме того, в реальных условиях в расплаве всегда присутствует металлический титан (анодный материал, катодный осадок и продукты диспропорционирования).

При исследовании системы $\text{NaCl—KCl—TiCl}_2\text{—TiCl}_3\text{—Ti}$ показано, что в эквимольном соотношении хлоридов калия и натрия содержание TiCl_2 при температуре 700°C равно 87—91% от общего содержания хлоридов титана [30, 31]. В системе $\text{NaCl—SrCl}_2\text{—TiCl}_2\text{—TiCl}_3\text{—Ti}$ эта величина равна 81—84% [32]. При изменении молярного соотношения NaCl/SrCl_2 с 4 до 0,25 меняется и относительное содержание TiCl_2 .

Изучение термодинамики реакций, протекающих в титансодержащих хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, проведено М. В. Смирновым и сотрудниками [4]. Для смеси KCl—NaCl константа равновесия (K^*) реакции $\text{Ti} + 2\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Ti}^{2+}$ и соотношение ионов титана разных валентностей приведены в табл. 1. Температурная зависимость выражена следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg K^* = \lg \frac{[\text{Ti}^{2+}]^3}{[\text{Ti}^{3+}]^2} = \lg \frac{x_{\text{Ti}^{2+}}^3}{(1 - x_{\text{Ti}^{2+}})^2} [\text{Ti}] = -5,038 + \frac{6774}{T}$$

ТАБЛИЦА 1. УСЛОВНАЯ КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ, ДОЛЯ ИОНОВ Ti^{2+} И СРЕДНЯЯ ВАЛЕНТНОСТЬ ТИТАНА В РАСПЛАВЕ NaCl—KCl [4]

T, K	K*	[Ti]=3,20·10 ⁻³		[Ti]=9,75·10 ⁻³		[Ti]=1,93·10 ⁻²		[Ti]=6,66·10 ⁻²	
		x _{Ti²⁺}	n _{ср}						
1000	54,45	0,99	2,02	0,98	2,02	0,98	2,02	0,95	2,05
1050	25,88	0,98	2,02	0,98	2,02	0,98	2,02	0,95	2,05
1100	13,18	0,98	2,02	0,97	2,03	0,97	2,03	0,92	2,08
1150	0,852	0,97	2,03	0,96	2,04	0,96	2,04	0,91	2,09
1200	0,607	0,97	2,03	0,95	2,05	0,94	2,06	0,89	2,11
1250	0,381	0,96	2,04	0,94	2,06	0,92	2,08	0,87	2,13

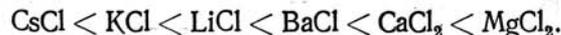
Величина константы равновесия зависит от природы катионов солей-растворителей. В общем виде зависимость константы от радиуса катиона (r) соли-растворителя и температуры расплава имеет следующий вид [4]:

$$\lg K = -5,081 + \frac{1,452}{r_{R^{2+}}} + \frac{8438 - 1694/r_{R^{2+}}}{T}$$

В работах М. В. Смирнова приведены значения констант равновесия, средней валентности титана и доли ионов Ti^{2+} в расплаве для индивидуальных хлоридов лития, калия, цезия, магния, кальция, бария. Рассмотрена также зависимость равновесия реакций $\text{Ti} + 3\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons 4\text{Ti}^{3+}$ и $\text{Ti} + \text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{2+}$ от типа соли и температуры процесса для хлоридов калия, цезия и смеси NaCl—KCl (см. табл. 1).

В опытно-промышленных условиях показана возможность использования в качестве основы электролита отработанного расплава магниевое производство, а также смеси NaCl—MgCl_2 [7]. Изучение термодинамики реакций, протекающих в указанных расплавах, в зависимости от температуры и количества добавок хлористого магния проведено в работах [33, 34].

В расплавах хлоридов магния, кальция и бария условные стандартные потенциалы титана более электроположительны по сравнению с расплавами хлоридов щелочных металлов. В интервале температур 1200—1400 К сдвиг потенциала возрастает в следующем порядке [4]:



Использование хлористого магния как компонента основы электролита (совместного с хлоридами натрия и калия) приведет к изменению условий равновесия в электролите.

Методом политерм изучили равновесие титана с его ионами низших степеней окисления в расплаве отработанного электролита магниевое производство следующего среднего состава (по массе): 78% KCl , 14% NaCl , 6% MgCl_2 , 2% CaCl_2 и в двух смесях с добавками 10 и 20% (по массе) хлорида магния и в расплаве NaCl—MgCl_2 . Исходный электролит был взят непосредственно из цеха электролиза магния. Равновесные электродные потенциалы измерены по отношению к хлорному электроду сравнения в интервале температур 650—850°C и концентраций металла 0,34—5,4% (по массе) в атмосфере аргона.

Смеси NaCl—MgCl₂ приготавливали сплавлением соответствующих количеств хлористого натрия с 20, 30 и 40% (по массе) безводного хлорида магния при непрерывном продувании хлором. Растворенный хлор удаляли в вакууме, а плав в атмосфере аргона быстро охлаждали, чтобы избежать ликвации (интервал температур 665—914°С, концентраций 0,34—3,56%).

С использованием метода электродвижущих сил рассчитаны (непосредственно из экспериментальных значений э. д. с.) величины условного стандартного электродного потенциала $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^*$ по отношению к хлорному электроду сравнения (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. УРАВНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^*$ В ИССЛЕДОВАННЫХ РАСПЛАВАХ

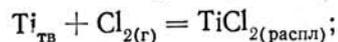
Среда	<i>T</i> , К	$E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^* \pm 0,01$
Отработанный электролит	973—1073	$-2,44 + 5,4 \cdot 10^{-4} T$
Отработанный электролит с добавкой 10% MgCl ₂	923—1073	$-2,41 + 5,4 \cdot 10^{-4} T$
Отработанный электролит с добавкой 20% MgCl ₂	923—1073	$-2,32 + 5,2 \cdot 10^{-4} T$
Хлорид натрия с добавкой 20% MgCl ₂	1073—1173	$-2,40 + 5,7 \cdot 10^{-4} T$
NaCl + 30% MgCl ₂	973—1123	$-2,36 + 5,7 \cdot 10^{-4} T$
NaCl + 40% MgCl ₂	973—1123	$-2,34 + 6,0 \cdot 10^{-4} T$

Ниже с целью сопоставления приведены значения $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^*$ для некоторых электролитов, в том числе для расплава хлорида калия и эквимолярной смеси KCl—NaCl при двух температурах, В:

	973 К	1073 К
Хлорид калия	—	—1,96
Эквимолярная смесь хлоридов калия и натрия	—1,97	—1,91
Отработанный электролит магниевого производства	—1,91	—1,86
Отработанный электролит с добавкой 10% (по массе) хлорида магния	—1,88	—1,83
Отработанный электролит с добавкой 20% (по массе) хлорида магния	—1,81	—1,76

Температурные зависимости $E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^*$ позволяют считать изменение энергии Гиббса для реализации образования из элементов дихлорида титана не в чистом

жидком состоянии, а в виде разбавленных растворов в указанных расплавах, где коэффициент активности ионов титана Ti^{2+} приближается к своей минимальной величине ($f_{\text{Ti}^{2+}}^*$) и становится практически (в пределах точности измерений) постоянным:



$$\Delta G_{\text{TiCl}_{2(\text{распл})}}^* = 46124 E_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^* \text{ кал/моль.}$$

Для изученных солевых систем получены следующие выражения:

$$\Delta G^* = -112\,500 + 24,9T \text{ кал/моль (отработанный электролит магниевого производства);}$$

$$\Delta G^* = -111\,200 + 24,9T \text{ кал/моль [отработанный электролит с добавкой 10% (по массе) MgCl}_2\text{];}$$

$$\Delta G^* = -107\,000 + 24,0T \text{ кал/моль [отработанный электролит с добавкой 20% (по массе) MgCl}_2\text{].}$$

Первые члены этих равенств дают энтальпию, а коэффициенты перед температурой — энтропию реакции образования дихлорида титана в указанных электролитах.

Полученные значения теплот образования позволяют установить зависимость их от обратной величины эффективного радиуса катиона среды (для хлорида калия и расплавов на основе отработанного электролита):

$$\Delta H_{\text{образ}}^* = -208,0 + \frac{117,4}{r_{\text{эф}}} \pm 1,2 \text{ ккал/моль.}$$

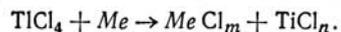
Ввод галоидных соединений титана в состав солевых расплавов приводит к заметной интенсификации поглощения электролитом влаги воздуха. Протекающие при этом процессы взаимодействия галоидных соединений титана с водой практически необратимы и ведут к загрязнению электролита [23, 35].

3. ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ И ПОДГОТОВКА ЭЛЕКТРОЛИТА

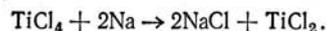
Для подготовки электролита в качестве источника титана используют хлориды титана или фтортитанаты щелочных металлов. Из различных видов хлоридов титана промышленным продуктом является только четыреххлористый титан. Содержание примесей в очищенном TiCl_4

очень низкое, что обеспечивает высокое качество титана при последующем магнетермическом восстановлении и, очевидно, не требует какой-либо дополнительной очистки перед его использованием для получения низших хлоридов титана или в качестве исходного титансодержащего сырья при электролизе.

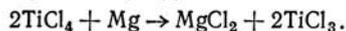
Индивидуальные хлориды двух- и трехвалентного титана можно получить восстановлением $TiCl_4$ водородом, натрием, магнием, цинком, металлическим титаном и рядом других металлов по реакции:



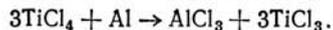
Например, уже при комнатной температуре $TiCl_4$ реагирует с натрием:



При температуре 400°С и выше протекает реакция:



Реакция с порошкообразным алюминием начинается при 130°С:



Начало реакции восстановления $TiCl_4$ водородом находится в интервале температур 400—500°С, однако технологически приемлемые температуры лежат в интервале 700—1000°С. Большинство известных работ в области производства низших хлоридов титана относится к получению $TiCl_4$, что связано с широким использованием этого продукта в качестве катализатора в химической промышленности.¹ Этот продукт довольно дорог и обычно содержит хлориды металлов восстановителей (алюминия, сурьмы), углеводородов и другие примеси. Высокая гигроскопичность низших хлоридов титана и необратимый характер процессов взаимодействия с водой и кислородом затрудняют операции по их производству, хранению и использованию.

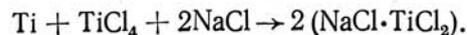
Для электролиза практически более целесообразным является использование низших хлоридов титана в виде солевой лигатуры типа $MeCl_m - TiCl_n$. Соединения такого типа можно получать кристаллизацией из растворов, барботированием через расплав хлоридов газовой смеси четыреххлористого титана и водорода (при температурах 600—800°С)².

Ввиду значительно меньшей стоимости отходов титана и его сплавов по сравнению со стоимостью металлов-восстановителей (натрия, магния и т.п.) внимание ис-

¹ Этлис В. С., Кириллов А. И., Баранова О. П. Авт. свид. № 115998. — «Бюл. изобр.», 1958, № 11, с. 86.

² Морозов И. С., Топтыгин Г. М., Липатова Н. П. и др. Авт. свид. № 143022. — «Бюл. изобр. и тов. знаков», 1965, № 14, с. 28.

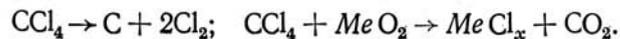
следователей привлек метод титантермического восстановления $TiCl_4$ в присутствии солевой фазы. Л. В. Бирюковой и соавторами предложена¹ схема переработки отходов титана, предусматривающая получение из отходов низших хлоридов титана в среде хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов по реакции:



Реакция начинается при температуре 600°С, т.е. ниже температуры плавления хлоридов натрия или калия. Образующиеся продукты плавятся, стекают с поверхности отходов, увеличивая тем самым скорость взаимодействия титана с $TiCl_4$. Полученный расплав предложено нагревать до 750—800°С, выдерживать 2—3 ч в контакте с непрореагировавшим титаном и сливать через фильтр для отделения от твердых остатков.

Исходя из относительно высокой стоимости $TiCl_6$ В. Г. Гопиенко предложил вместо него использовать хлор². Хлорирование проводится при стехиометрическом соотношении $Ti:NaCl:Cl_2=1:3:1,5$ и температуре 300—600°С. Подача хлора начинается при температуре шихты 300—400°С, дальнейший разогрев идет за счет тепла реакции. По этой технологии получены расплавы $NaCl - TiCl_3$ с содержанием 37% $TiCl_3$. Развитием этого предложения является технология получения низших хлоридов, в которой используют $TiCl_4$ с растворенным в нем хлором.

Добавки хлора к $TiCl_4$ (от 5 до 20%) позволяют интенсифицировать процесс и снизить энергозатраты³. Вместо хлора в $TiCl_4$ можно вводить четыреххлористый углерод⁴. При его разложении выделяется хлор, реагирующий с окислами титана и активирующий процесс хлорирования:



¹ Бирюкова Л. В., Сандлер Р. А., Сергеев В. В. Авт. свид. № 188674. — «Изобр. пром. обр. и тов. знаки», 1966, № 22, с. 43.

² Гопиенко В. Г. Авт. свид. № 139658. — «Бюл. изобр.», 1961, № 14, с. 35.

³ Гопиенко В. Г., Гопиенко В. Г., Христюк Г. П. Авт. свид. № 235752. — «Открытия, изобр. пром. обр. и тов. знаки», 1969, № 5, с. 17.

⁴ Гопиенко В. Г., Гопиенко В. Г. Авт. свид. № 203252. — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», № 20, 1967, с. 27.

По мнению авторов указанного предложения, хлорирование смесью CCl_4 и TiCl_4 наиболее целесообразно при переработке окисленных отходов титана. Добавка 1% CCl_4 увеличивает скорость хлорирования окисленной стружки титана примерно в 3 раза с одновременным снижением температуры процесса.

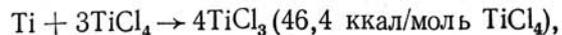
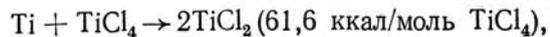
Технология получения солевого расплава, содержащего низшие хлориды титана и используемого для приготовления электролита, подробно изучена в работе [23]. Результаты этих исследований позволили оценить влияние условий проведения процесса на качество получаемого расплава, степень извлечения титана и другие показатели, а также установить вероятность протекания реакций в системе $\text{Ti}-\text{NaCl}-\text{TiCl}_4$.

Значительное влияние на скорость протекания реакции оказывают температура процесса, вакуумирование реактора перед подачей TiCl_4 , крупность порошка титана и состояние исходной соли и шихты. Процесс начинается уже при 300°C (средняя скорость 13 г TiCl_4 за 1 ч на 1 см^2 горизонтального сечения реактора). Резко увеличивает скорость процесса предварительное вакуумирование реактора (благодаря удалению из шихты сорбированных газов и воды). Реакция ускоряется также при замене хлорида натрия смесью хлоридов натрия и калия и затем хлоридом калия.

Повышение температуры процесса до $750-800^\circ\text{C}$ замедляет скорость реакции из-за уменьшения прочности комплексной связи между хлоридами натрия и титана и перехода процесса в диффузионную стадию. Оптимальным соотношением компонентов шихты является $\text{NaCl} : \text{Ti} = 2 : 5$. Снижение размеров частиц титана с 3 до 1 мм увеличивает скорость процесса примерно в два раза.

Технология и аппаратура для получения титаносодержащих солевых расплавов успешно испытана в опытно-промышленных условиях [7]. Шихту, содержащую 20% металлического титана (губчатый титан ТГ-Тв или некондиционный электролитический титан крупностью менее 1 мм) и 80% эквивалентной смеси хлоридов калия и натрия, загружают в реактор диаметром 800 мм. Последний герметизируют и нагревают до $300-500^\circ\text{C}$ (остаточное давление около 1 мм рт. ст.). В вакуумированный реактор подается TiCl_4 со скоростью 100—150 кг/ч в зависимости от давления внутри аппарата. Процесс прекращается при достижении давления 0,05—0,10 ат.

Если в реакторе наступает разрежение, TiCl_4 подается вновь. Из-за высокой экзотермичности протекающих реакций:



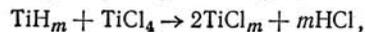
температура в реакторе повышается на $200-300^\circ\text{C}$ даже при отключенной электропечи. Высокая скорость, низкая температура начала реакции и фактическая автотермичность процесса после начала реакции делают на практике ненужным использование добавок Cl и CCl_4 к TiCl_4 .

Получаемый солевой расплав содержит обычно 18,5—20,0% Ti (растворимого) при отношении $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$ не более 0,2. После отстаивания расплав перегревают до $800-850^\circ\text{C}$ и перекачивают аргоном в электролизер. В использовании промежуточных миксеров, как показал опыт полупромышленных исследований, особой необходимости нет. Расход солевой лигатуры, содержащей низшие хлориды титана и используемой на подпитку электролизных ванн и корректировку состава электролита, невелик, поэтому возможно хранение ее в твердом виде, охлажденной до температуры окружающей среды, в герметичном реакторе в атмосфере аргона. Показана принципиальная возможность загрузки лигатуры в электролизер в твердом виде, например через бункера для подгрузки анодного материала. Заметного ухудшения качества катодного металла не происходит при условии, что продробленная лигатура сразу же загружается в электролизер или хранится в герметичной таре под аргоном.

Отходы сплавов титана (в виде дробленой стружки), содержащие большое количество кислорода, легирующие элементы и посторонние включения, могут служить восстановителем при производстве низших хлоридов титана. Однако, по мнению авторов работы [36], хлорирование стружки в присутствии твердой солевой фазы проходит неэффективно, дополнительные трудности возникают из-за зависания стружки в бункере-питателе, плохой работы течек и герметичных затворов системы загрузки стружки. Стружка и соли из-за большой разницы в гранулометрических составах расслаиваются в бункере и затем в реакторе; проникновение TiCl_4 в слой стружки затруднено, в связи с чем реакция ее хлорирования замедляется. Эти и ряд других недостатков обусловили создание технологии хлорирования стружки титановых сплавов в объеме солевого расплава с применением принудительного перемешивания шихты и расплава [36]. Хлорирование ведется в реакторе, снабженном ложным дном, для отделения получающегося расплава от стружки. В заполненный

аргоном аппарат заливают 2,2—2,5 т солей, например отработанного электролита магниевое производства. Стружку в расплав загружают непрерывно или порциями, $TiCl_4$ подается непрерывно со скоростью 300—600 кг/ч. В конце процесса расплав перемешивается механической пропеллерной мешалкой в течение 30—60 мин. Продукты реакции извлекают из реактора при помощи вакуум-ковша или передавливанием аргоном.

Переработка кусковых отходов сплавов титана в низшие хлориды без предварительного измельчения (до размера 1—20 мм) по описанной технологии невозможна. Для измельчения, как и при электролитическом рафинировании, наиболее целесообразно использовать процесс гидрирования. Результаты исследования показали, что кусковые отходы сплавов титана Ti—Al—Mn, Ti—Al—V и некоторых других после гидрирования, измельчения до крупности 0,5—3 мм и дегидрирования реагируют с $TiCl_4$ намного активнее механически измельченной до этой же крупности стружки сплавов. Представляет интерес использование для получения низших хлоридов непосредственно насыщенного водородом и измельченного материала. При разложении гидроксида титана во время хлорирования выделяется активный атомарный водород, являющийся также восстановителем $TiCl_4$. Суммарная реакция процесса:

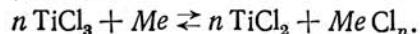


где $TiCl_m$ — смесь $TiCl_2$ и $TiCl_3$;

TiH_m — продукт гидрирования сплавов.

Хлорированию подвергали также сравнимые по гранулометрическому составу продукты частичного и полного дегидрирования (содержание водорода 0,50 и 0,02%). Лучшие показатели достигнуты при использовании продуктов гидрирования, содержащих не менее 0,50% водорода.

При получении низших хлоридов титана с использованием вместо губчатого титана отходов сплавов степень измельчения титана снижается; одновременно с титаном в расплав начинают переходить легирующие металлы. По данным работы [36], термодинамически наиболее вероятен переход в расплав циркония, марганца, алюминия, ванадия (табл. 3). Степень извлечения этих элементов при хлорировании сплавов находится на уровне 45—70%, т.е. сравнима со степенью извлечения титана. В расплаве возможно протекание вторичных реакций типа:



Вероятность перехода в расплав хрома, олова, молибдена значительно ниже, хотя хлориды этих металлов частично также обнаруживаются в смеси солей. Легирующие элементы хлорируются меньше, если процесс проходит с получением хлорида двухвалентного титана при использовании в качестве основы расплава отработанного электролита магниевое производства.

ТАБЛИЦА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕРОЯТНОСТЬ И ФАКТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ РАСПЛАВЫ [36]

Элемент	Фактическая максимальная степень извлечения (%) элементов в расплавах		ΔG 1000°K, ккал/моль (хлора)		
	хлорида натрия	отработанного электролита магниевое производства	$xTiCl_3 + 2Me \rightleftharpoons xTiCl_2 + MeCl_x$	$xTiCl_3 + 2Me \rightleftharpoons xTiCl_2 + MeCl_x$	$xTiCl_3 + Me \rightleftharpoons xTiCl_2 + MeCl_x$
Zr	50	40	-30,5	-33,0	-29,5
Ti	70	70	-15,4	-12,8	-13,7
Mn	60	60	-12,5	-14,0	-10,8
Al	45	45	-8,0	-9,1	-6,3
V	35	35	-6,7	-8,4	-14,0
Cr	15	10	0,0	+14,0	+2,0
Sn	8	6	+12,6	+10,9	+14,3
Mo	2	2	+37,2	+35,5	+38,9

Возможен также переход в расплав кислорода, содержащегося в отходах титана, применяемых при хлорировании $TiCl_4$. Изучение поведения кислородсодержащих примесей проведено при разработке технологии термического рафинирования титана [36] с использованием стабильного изотопа кислорода ^{18}O . Температура расплава заметно влияет на скорость перехода кислорода в расплав при выдержке последнего в контакте с непрохлорированными остатками титана. Если при 800°С изотопное соотношение в рафинированном титане, полученном восстановлением анализируемого титансодержащего расплава, не превышает 0,5 (величину, близкую к природной, что свидетельствует об отсутствии перехода кислорода в расплав), то при повышении температуры до 850°С изотопное соотношение достигает 2,5—6,7. Одновременно резко возрастают общее содержание кислорода в термически рафинированном титане (до 0,7—1,25%) и твердость металла (табл. 4). При температуре расплава 850°С значительный переход кислорода в расплав наблюдается уже при степени хлорирования отходов порядка 50—60%. Снижение температуры процесса до 800°С позволяет повысить степень извлечения титана до 90—95%.

Кроме как с расплавом низших хлоридов титана, существуют и другие пути попадания в электролит окис-

Т А Б Л И Ц А 4. ЗАВИСИМОСТЬ КОЛИЧЕСТВА КИСЛОРОДА, ПЕРЕШЕДШЕГО В РАСПЛАВ ИЗ НЕПРОХЛОРИРОВАННОГО ОСТАТКА, ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА [36]

Условия процесса			Содержание кислорода в рафинированном металле			Твердость, НВ
Содержание изотопа ^{18}O в TiCl_4 , %	Температура выдержки расплава, °C	Степень извлечения титана из отходов, %	$(^{16}\text{O}+^{18}\text{O})$, %	$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$	^{18}O , %	
Нет	800	78	0,66	0,51	0,0033	—
0,006	800	51	0,41	0,41	0,0016	139
0,012	800	53	0,39	0,43	0,0016	—
0,016	800	49	0,39	0,33	0,0013	160
Нет	850	59	0,31	0,31	0,0011	164
0,012	850	57	0,26	0,26	0,0011	218
0,022	850	50	0,71	2,50	0,0140	241
0,022	850	62	1,25	6,70	0,0840	255

ных соединений металлов. К ним относятся разрушение футеровки, гидролиз хлоридов, фторидов титана и легирующих элементов, использование недостаточно чистых исходных солей и т.п. Влияние на гранулометрический и химический состав катодного металла вероятных окисных примесей в электролите (TiO_2 , MgO , CaO , SiO_2 и Al_2O_3) исследовано Н. И. Ануфриевой [37]. К электролиту $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{TiCl}_4$, используемому при рафинировании титана, добавляли один из названных выше окислов. Процесс электролиза вели при температуре 850°C , содержание растворимого титана в электролите составляло 3%. Полученный катодный металл рассевали, на фракции +3, -3+1, -1+0,25 и -0,25 мм и анализировали на содержание примесей.

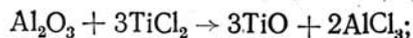
Добавка к электролиту 0,05—0,10% TiO_2 примерно на 20% снижает выход фракций +1 мм с одновременным ростом выхода фракций -1,0+0,25 и -0,25 мм. При дальнейшем увеличении содержания TiO_2 в электролите (до 0,30%) крупность катодного металла не меняется, но в нем появляется большое количество комкообразной губки (до 30%).

Добавка CaO несколько измельчает катодный металл, но изменение ее содержания в интервале 0,05—0,40% практически не влияет на гранулометрический состав катодного металла. Автор объясняет этот факт об-

разованием нерастворимого в данном электролите перовскита ($\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$), оседающего на дно ванны и не участвующего в процессе электролиза.

Ввод в электролит 0,05—0,30% MgO не привел к увеличению выхода дисперсных фракций и изменению структуры катодного металла. Наибольшее влияние на гранулометрический состав оказывает SiO_2 . Присутствие ее в расплаве в количестве 0,05—0,30% уменьшает выход фракции +1 мм более чем в 1,5 раза. Одновременно отмечено изменение формы частиц катодного металла: переход от сростков кристаллов призматической формы к комкообразной губке. Аналогичные результаты получены при введении в электролит Al_2O_3 . В целом увеличение содержания окислов в электролите приводит к росту содержания примесей в катодном металле.

Высокая степень перехода окислов алюминия в катодный металл объясняется не только механическим переносом окислов на катод, но и образованием в электролите AlCl_3 в результате взаимодействия окислов с низшими хлоридами титана:



При разработке технологии электролитического получения титана использовали очистку электролита металлическим титаном с одновременным уменьшением средней валентности титана. Для связывания окислов металлов в нерастворимые в электролите титанаты вводили в расплав двуокись титана¹. В работе [36] предложена технология очистки титаносодержащих расплавов от алюминия, ванадия и других примесей цементаций их металлическим титаном.

Одновременно с титаном в расплав можно вводить металлический магний при общем содержании титана и магния не менее 1% от массы расплава. Предложенная технология позволяет практически полностью очистить расплавы от хрома, алюминия, ванадия и частично от циркония. Очистка титаносодержащих хлоридных расплавов от марганца этим способом не достигнута [36—38].

¹ Пат. (США), № 28453416, 1958; № 2834727, 1958; № 2858258, 1958.

При исходном содержании хрома в хлоридном расплаве около 0,3% 2-ч перемешивание последнего при 700°С с титановой стружкой (1% от массы расплава) с последующим отделением стружки фильтрацией позволило снизить содержание хрома до 0,015%. При тех же условиях цементации содержание алюминия в расплаве снизилось с 0,3 до 0,02%. Степень и скорость очистки снижаются с повышением содержания растворенного титана в расплаве и температуры расплава. Ниже показана интенсивность цементации алюминия из титаносодержащего хлоридного расплава в зависимости от температуры процесса (концентрация растворимого титана 20%):

Продолжительность цементации, мин	0					15	60	120	240
	Остаточное содержание алюминия в расплаве, %, при T, °С:								
650	0,300	0,050	0,059	0,037	0,050				
730	0,300	0,77	0,074	0,064	0,065				
800	0,300	0,280	0,150	0,070	—				

При 650°С алюминий может быть извлечен из расплава практически полностью. Степень и скорость очистки зависят также от состава солевой основы расплава: в расплавах на основе хлоридов калия более эффективна очистка от ванадия, а в расплавах на основе хлорида натрия — от алюминия. Технология очистки расплавов цементацией примесей на губчатом титане опробована в опытно-промышленном масштабе [36, 38].

В табл. 5 приведены данные о снижении содержания алюминия при очистке в аппарате с механическим перемешиванием расплава, полученные при разработке технологии термического рафинирования титана.

Достигнутое в опыте 3 снижение содержания алюминия в расплаве и соответственно в полученном после восстановления низших хлоридов низколегированном титане сопровождалось снижением твердости металла, что объясняется, вероятно, очисткой расплава и от кислорода. Одновременно значительно повысилось относительное содержание двухвалентного титана в расплаве.

Для повышения степени очистки и извлечения титана применяли в качестве цементатора одновременно отходы сплавов титана и губчатый титан, получаемый непосредственно в расплаве вводом металлического нат-

Т А Б Л И Ц А 5. ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ ОТ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ТРЕХ ОПЫТОВ [36]

Расплав	Содержание, %						Ti ²⁺ /Ti ⁿ⁺		
	Ti ⁿ⁺			Al					
Исходный	21,0	21,1	21,3	0,25	0,21	0,33	76,2	72,2	77,5
При перемешивании с Ti _{мет} в течение, ч:									
1	21,0	21,3	22,5	0,23	0,25	0,16	78,2	76,1	72,9
2	21,2	20,9	23,0	0,20	0,17	0,09	77,8	79,5	80,9
3	20,8	21,4	22,6	0,18	0,15	0,06	77,0	80,5	84,1

Примечание. Tiⁿ⁺ — общее содержание в расплаве растворимого титана (Ti²⁺+Ti³⁺). Приведенная твердость (НВ) в первом, втором и третьем опытах составила 111,106 и 99 единиц соответственно.

рия. Высокая активность поверхности губки обеспечивает большую степень очистки, что позволяет повысить допустимую величину извлечения титана до 80% (против 70—75% при использовании в качестве цементатора отходов сплавов). В этом случае даже при хлорировании смесей сплавов металл, полученный восстановлением очищенных расплавов, содержал всего лишь 0,14—0,75% Al; 0,03—0,29% Mn; 0,055—0,14% V; 0,08—0,025% Cr и 0,09—0,48% Zr; твердость по Бринеллю составила 105—127 единиц, приведенная твердость 84—116 единиц [36, 38]. Таким образом, способ очистки цементацией позволяет получать титаносодержащие расплавы сравнительно чистые по примесям легирующих элементов и кислорода, переработка которых даже непосредственным металлотермическим восстановлением обеспечивает достаточную чистоту низколегированного титана.

При снижении содержания в расплаве растворенного титана эффект очистки возрастает. Поэтому в случае использования низших хлоридов в качестве исходного сырья для электролитического получения титана возможно проводить дополнительную очистку при разбавлении расплава до необходимого уровня концентрации (5% и менее растворенного титана). За счет этого достигается дальнейшее уменьшение содержания легирующих (в среднем на 50—90%).

Составляющие основу электролита соли калия, натрия, магния и кальция взаимодействуют с влагой воздуха и после переплава могут содержать как адсорбированную влагу, так и продукты гидролиза. Для электрохимических исследований соли обычно готовят по схеме вакуумная сушка — прокатка — переплав — хлорирование. В производственных условиях такая сложная многоступенчатая схема не всегда оправдана из-за высокой трудоемкости и энергоемкости. Есть сведения, что при подготовке электролитов для рафинирования легких металлов (смеси солей $KCl-NaCl-MgCl_2$ с добавками фторидов кальция или магния) для обезвоживания достаточно соли перед их расплавлением просушить при $100-220^\circ C$ ¹.

Однако опыт работы с хлористым магнием показывает, что сушка при температурах до $500-550^\circ C$ не позволяет полностью освободиться от влаги. При более высоких температурах $MgCl_2$ гидролизует с образованием MgO , что недопустимо по условиям электролиза. Наиболее надежный путь удаления влаги — это хлорирование при высоких температурах. В опытно-промышленных исследованиях технологии рафинирования отходов титана и получения электролитических порошков для приготовления электролита использовали $MgCl_2$, образующийся при восстановлении $TiCl_4$ магнием. Слитый из аппарата восстановления $MgCl_2$ имеет достаточно высокую степень чистоты по примесям (в том числе и по MgO) и не нуждается практически в дополнительной очистке.

Увлажненные KCl и $NaCl$ при расплавлении могут разлагаться, хотя скорость этой реакции крайне незначительна. По данным работы [39], при нагревании $NaCl$ на воздухе до температуры $800^\circ C$ процесс его разложения протекает в кинетической области, а после расплавления лимитируется скоростью диффузии кислорода.

Опытно-промышленные исследования по электролитическому рафинированию титана [7] свидетельствуют о том, что для технологических целей достаточна сушка хлоридов калия и натрия на воздухе непосредственно в реторте аппарата плавления. В лабораторных условиях хорошие результаты по качеству рафинированного титана получены при загрузке солей в твердом виде непосредственно в реторту электролизера с последующим переплавом в присутствии анодного материала. Вероятно, что анодный материал (губчатый титан ТГ-Тв или стружка сплавов) цементирует из расплава примеси с достаточной степенью его очистки.

Заливая хлоридный титансодержащий электролит в электролизер или наплавляя его непосредственно в электролизере, можно очистить этот электролит не только за счет взаимодействия с анодным материалом, но и электрохимическим осаждением примесных группировок. В. Галлет предложил² проводить электрохимичес-

¹ Пат. (Бельгия), № 648315, 1964.

² Пат. (США), № 2834727, 1958.

кую очистку хлоридного электролита (содержание расплавленного титана $1-8\%$) с применением чистого титанового анода и инертного катода с небольшой поверхностью, что позволяет создать высокие катодные плотности тока. После длительного электролиза с использованием промышленных сплавов титана ($Ti-6Al-4V$) из-за накопления в электролите примесей катодный металл получили очень дисперсным. Для очистки в расплав вводили анод из чистого титана и стальной катод. Силу тока на ячейке задавали такой, чтобы достигнуть очень высоких плотностей тока на катоде (порядка $2,7 A/cm^2$). Проведя электролиз в течение 1 ч, содержание примесей уменьшилось: ванадия с $0,83$ до $0,075\%$, алюминия с $1,9\%$ до нуля. При продолжении процесса рафинирования сплава $Ti-6Al-4V$ получен крупнокристаллический высокочистый титан. Одновременно показано, что применение метода электрохимической очистки электролитов с использованием вспомогательных электродов и высоких катодных плотностей тока позволяет снизить содержание железа, хрома, алюминия, ванадия с $1-6$ до сотых долей процента.

В существующих конструкциях рафинировочных электролизеров практически невозможно организовать процесс с вводом дополнительных электродов. Вероятно, более перспективным является проведение электрохимической очистки в отдельном аппарате — миксере-плавильнике. Успешно опробована также электрохимическая очистка с использованием в качестве чистого титанового анода осажденного на катоде металла.

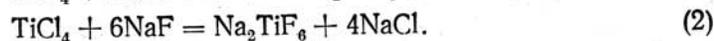
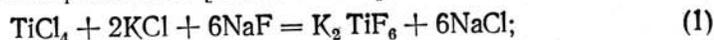
Если в качестве основы электролиза используется отработанный электролит магниевого производства карналлитовой схемы питания, то необходимо очищать его от основных примесей: окиси магния ($0,3-0,8\%$), металлического магния ($0,2-1,0\%$) и фтористых соединений ($0,15-0,25\%$ в пересчете на фтор-ион). Указанные примеси снижают качество катодного металла и показатели процесса электролиза.

Авторы работы [40] исследовали технологию очистки отработанного электролита от указанных примесей. Барботирование через расплав $TiCl_4$ снижает содержания металлического магния до $0,03-0,05\%$. Для уменьшения содержания MgO рекомендованы оптимальные режимы выборки отработанного электролита из магниевого электролизера: откачку производить не ранее чем

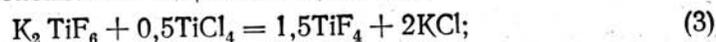
через 4 ч после заливки сырья в ванну; за 2—3 сут до этого прекратить подгрузку фтористого кальция.

Титансодержащие фторидно-хлоридные электролиты готовят растворением в расплаве галогенидов щелочных металлов фтортитанатов или барботированием через хлоридно-фторидный расплав $TiCl_4$. Процесс приготовления электролита упрощается, если в расплав вводить спек, образующийся при кремнефторидном получении фтортитанатов. Авторы одной из работ¹ растворяли в хлоридах продукт спекания двуокиси титана и кремнефторида натрия. Образовавшийся осадок двуокиси кремния отфильтровывали.

Более технологичным способом получения электролитов, содержащих фтортитанаты калия или натрия, является барботирование через хлоридно-фторидные расплавы $TiCl_4$. При этом протекают следующие основные реакции, приведенные в работе А. А. Казайна и Т. В. Афанасьева [41, с. 42—48]:



При пропуске $TiCl_4$ в количестве, превышающем стехиометрическое для указанных реакций, возможно прохождение вторичных процессов:



Термолинамическая оценка показала, что до температуры 727°С наиболее вероятна реакция 1. После полного расходования фтористого натрия увеличивается вероятность разрушения фтортитаната (реакция 3). В табл. 6 приведены результаты исследований по получению фтортитанатов в расплавах $NaCl-KCl-NaF$.

Расплав поглощал $TiCl_4$ в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению $NaF:TiCl_4 = 1,322$, что согласуется с предложенными схемами реакций. Увеличение количества пропущенного $TiCl_4$ ведет к снижению концентрации фтора в расплаве при сохранении содержания титана. Окисление фтортитанатов кислородом воздуха

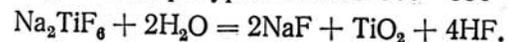


¹ Чернов Ю. В., Делимарский Ю. К., Ковзун И. Г. Авт. свид. № 203649 — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, № 21, с. 32.

ТАБЛИЦА 6. РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ОПЫТОВ ПО СИНТЕЗУ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СИСТЕМЫ $NaCl-KCl-K_2TiF_6$ [41, с. 42—48]

Исходный состав расплава, %	Пропущено $TiCl_4$, см ³	Состав полученного расплава, %				конечный структурный состав
		по данным химического анализа		по расчету		
		F	Ti	F	Ti	
35,6 NaCl; 58,7 KCl; 5,7 KF	265	1,3	0,97	2,4	1,96	4,9 K_2TiF_6 ; 42 NaCl; 53 KCl
30 NaCl; 60,1 KCl; 9,9 NaF	220	4,2	1,70	4,1	1,73	8,5 K_2TiF_6 ; 40 NaCl; 51 KCl
17 NaCl; 65 KCl; 18 NaF	776	3,9	2,9	6,5	5,4	15 K_2TiF_6 ; 37 NaCl; 48 KCl
5,9 NaCl; 68,4 KCl; 25,7 NaF	1040	5,3	3,94	8,4	7,0	19,9 K_2TiF_6 ; 35 NaCl; 45 KCl

протекает очень медленно даже при высоких температурах (более 1000°С). Но если в этих солях присутствует влага, то происходит пиролиз с образованием TiO_2 уже при температурах выше 500—550°С:



Поэтому на практике содержание влаги в солях, поступающих на электролиз, не должно превышать 0,01%.

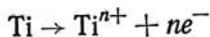
ГЛАВА II ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

1. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

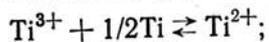
Классификация основных типов электродов и анализ электродных процессов в расплавленных солях при электролитическом получении титана проведены в работах [4, 5]. К настоящему вре-

мени наиболее подробно изучены электродные процессы для случая рафинирования металлического титана (губчатый титан ТГ-Тв, отходы технического титана и его сплавов). В качестве растворимых анодов в электрохимии титана использовали титан металлический, отходы технического титана и его сплавов, растворимые электропроводные соединения титана (карбиды, нитриды, оксикарбонитриды, продукты металлотермического восстановления окисных соединений титана и др., см. гл. III).

При анодном растворении металлического титана средняя валентность (n) переходящих в электролит ионов титана



определяется как условиями проведения процесса (температура, плотность тока, состав электролита), так и физическим состоянием, и химическим составом растворимого анода. Предпочтительнее, если титан переходит в расплав исключительно в двухвалентной форме (Ti^{2+}). Однако на практике средняя валентность титана может изменяться в интервале от 2,01 до 3,0, причем доля ионов двухвалентного титана (x) определяется константой равновесия (K) реакции [4]:



$$K = \frac{a_{\text{Ti}^{2+}}^{3/2}}{a_{\text{Ti}^{3+}}} = \frac{f_{\text{Ti}^{2+}}^{3/2}}{f_{\text{Ti}^{3+}}} \cdot \frac{x^{3/2}}{1-x} [\text{Ti}]^{1/2},$$

где f — коэффициенты активности соответствующих ионов;

$(\text{Ti}) = (\text{Ti}^{2+}) + (\text{Ti}^{3+})$ — мольно-долевое содержание ионов титана в электролите.

Исследованиями равновесия ионов титана в хлоридных расплавах показано, что средняя валентность равна 2,01—2,32 [4]. Доля ионов Ti^{2+} изменяется от 87 до 99%. При анодном растворении титана в титаносодержащих расплавах NaCl-KCl выход по току был равным 0,870—0,888 г/А·ч; средняя валентность 2,01—2,11. Эти показатели относительно мало изменяются с увеличением концентрации титана в электролите.

При электролитическом рафинировании технического титана и его сплавов потенциал анода сдвигается в бо-

лее электроположительную сторону из-за наличия в титане примесных и легирующих элементов (кислород, азот, углерод, алюминий и др.); образования шламовой корки и других факторов. Соответственно снижается доля ионов титана низшей валентности, возрастает средняя валентность титана в электролите.

В работе [42] исследована анодная поляризация при электролитическом рафинировании технического титана и его сплавов. Значительная поляризация титанового анода в электролите, содержащем 2,4—3,4% растворенного титана, наступает только при плотностях тока на аноде выше 0,5 А/см². Снижая концентрацию титана (до 0,3%), авторы отметили поляризацию при $D_a = 0,04$ —0,60 А/см² (рис. 8). В работе сделан вывод о возможности увеличения допустимой анодной плотности тока до 0,8 А/см² за счет повышения концентрации титана в электролите до 5,5%. Указанные исследования проведены при температуре процесса 850°С. Изменение ее (до 700°С и ниже) связано с резким падением скорости самодиффузии титана и диффузии входящих в титан примесных элементов и вызывает значительную анодную поляризацию даже при низких анодных плотностях тока. При 700°С и концентрации титана в электролите 2,5%

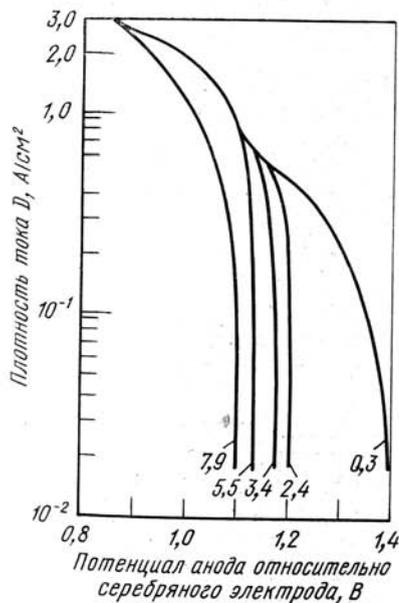


РИС. 8. Поляризация анода в электролите $\text{NaCl-KCl-TiCl}_2\text{-TiCl}_3$ при 850°С [42]. Цифры у кривых — содержание титана, %

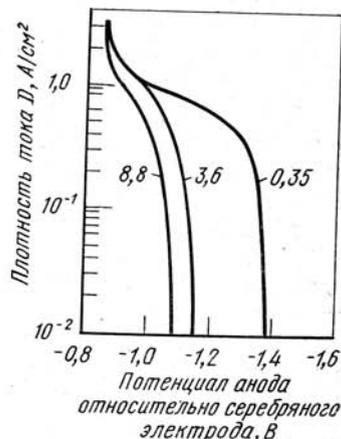


РИС. 9. Поляризация анода при рафинировании сплава ОТ4 [42]. Цифры у кривых — содержание титана, %

этот уровень анодной плотности тока составляет 0,3—0,4 А/см², а при температуре 500°С — менее 0,2 А/см².

Технологические исследования показали, что допустимые анодные плотности тока (с целью обеспечения оптимальных выходов по току, производительности ячейки, предотвращения перехода в расплав примесей и железа из стальных узлов) необходимо поддерживать на более низком уровне, чем тот, который следует из поляризационных характеристик. Так, при получении порошкового металла целесообразно работать при $D_a = 0,2$ А/см²; при рафинировании губчатого титана ТГ-Тв оптимальная величина анодной плотности тока не более 0,4 А/см² (см. гл. IV).

Поляризация анодов из сплавов типа Ti—Al—Mn (OT4 и смесь OT4 и BT1) исследована в работе [42]. Характер поляризационных кривых (рис. 9) аналогичен случаю анодного растворения титана (см. рис. 8), но при несколько большей величине анодной поляризации из-за растворения алюминия и марганца. Преобладание в расплаве доли ионов двухвалентного титана сохраняется до $D_a = 0,25$ А/см². Переход в расплав алюминия начинается при $D_a = 0,1$ А/см²; максимальная скорость растворения — при $D_a = 0,4 \div 0,6$ А/см². Поляризуемость анода в случае длительного анодного растворения растет с увеличением анодной плотности тока. Авторы объясняют рост поляризации анода при $D_a = 0,3 \div 1,0$ А/см² неравноммерным переходом из анода титана и легирующих элементов — накоплением алюминия (до 10%) в поверхностных слоях анодного материала.

Результаты изучения электрохимических свойств титана, алюминия и титаналюминиевых сплавов в хлоридных расплавах, проведенного авторами работы [43], показали, что оба металла имеют близкие значения потенциала анодного растворения при всех исследованных плотностях тока. Растворение сплава Ti—Al происходит при более положительном потенциале, что, по мнению авторов, связано с образованием интерметаллида. За счет этого в процессе электролитического рафинирования сплавов происходит связывание алюминия, содержащегося в анодном материале, и замедление его перехода в катодный осадок.

Резкое понижение содержания алюминия в катодном металле наблюдается при ведении процесса рафинирования в электролите на основе хлористого кальция [43]. Указанное явление объясняется низкой растворимостью в нем хлорида алюминия. Вводя в электролит добавки хлористого натрия, образующего с NaCl комплексное соединение NaAlCl₄, можно повышать растворимость хлорида алюминия в электролите и тем самым регулировать содержание алюминия в катодном металле.

По мнению авторов работ [44, 45], решающую роль при электролитическом рафинировании сплавов играет

специальная подготовка анодного металла, обеспечивающая заданный химический состав и микроструктуру сплава. Находящиеся в титановых сплавах примесные и легирующие элементы могут входить в состав твердых растворов или присутствовать в виде отдельных фаз, интерметаллидов, химических соединений типа фаз внедрения.

Исходя из общей зависимости потенциала анодного растворения компонента сплава [45]

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^+}{a} - \frac{\Delta G}{nF},$$

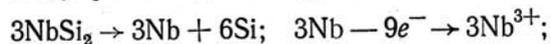
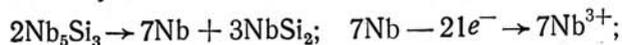
где φ^0 — равновесный потенциал чистого компонента; a^+ — активность компонента в расплаве или растворе; a — активность компонента в сплаве или соединении, используемом в качестве растворимого анода; ΔG — изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании наименее стойкого в условиях электролиза соединения или при переходе от одного соединения к другому, авторы указанных выше работ исследовали некоторые направления в подготовке анодного материала, исходя из представления о ходе анодного растворения сплавов и соединений титана как о сложном ступенчатом процессе, включающем наряду с растворением титана разложение или образование менее стойких соединений, растворение продуктов разложения в титане с изменением активности компонентов сплава.

В работе [45] показано, что, несмотря на высокую степень очистки титана от железа дополнительным вводом углерода в эту систему с образованием карбидов титана, можно обеспечить сближение потенциалов титана и железа и как следствие этого их совместное растворение из анода.

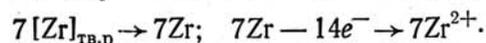
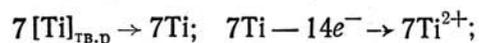
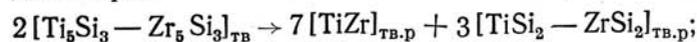
Для обеспечения высокого эффекта рафинирования путем ввода в сплав дополнительных элементов необходимо учитывать изменение потенциала растворения всех компонентов сплава. Например, при рафинировании систем Nb—Ti и Nb—Zr—Ti введение в сплав углерода или азота мало изменяет соотношения металлов, растворяющихся из анода. Карбиды и нитриды этих металлов образуют непрерывные ряды твердых растворов, поэтому потенциалы растворения Ti, Nb и Zr из этих соединений сближаются.

Потенциалы анодного растворения этих металлов из силицидов имеют тот же порядок, но при вводе кремния в сплав Ti—Zr—Nb, где образуется двухфазная система Nb₅Si₃+ [Ti₅Si₃—Zr₅Si₃]_{тв.р} со следующей схемой анодного процесса для каждой из фаз [45]:

для первой



для второй



Различие в структуре материала растворимых анодов (ниобий растворяется из силицида, цирконий и титан из твердых растворов) обеспечивает преимущественное растворение одного из металлов. Авторами рассматриваемой работы получен на катоде свободный от циркония и кремния ниобий при выработке его до 80% из анодного материала состава: 58,75% Nb; 8,1% Ti; 3,5% Zr, остальное кремний; титана в катодном металле содержалось всего лишь 0,75%.

В работе [44] изучено гидрирование анодного материала из отходов сплава ВТ5 (5,2% Al, остальное титан). После гидрирования этого сплава образуется многофазная система: TiH₂—Al или TiH₂—Ti₃Al; при дегидрировании полной обратной гомогенизации сплава не происходит. Электролитическое рафинирование этого материала приводит при определенной степени выработки к образованию в аноде титаналюминиевых интерметаллидов. В сплаве, обработанном гидрированием — дегидрированием, связи титана с алюминием полностью не восстанавливаются. Процесс накопления алюминия в шламе и самом аноде длится до гораздо больших степеней его выработки (до 80—85%) с накоплением алюминия в анодных остатках до 20—22%.

Уменьшение по мере выработки анодного материала крупности кристаллов катодного металла с соответствующим изменением удельной поверхности частиц металла ведет к увеличению количества газовых примесей, поглощаемых титаном при извлечении осадков из электро-

ТАБЛИЦА 7. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ СТРУЖКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ИЗОТОП ¹⁸O [36]

Порядковый номер единичного процесса	Сила тока, А	Напряжение, В	Структура катодного металла*	Твердость, НВ	Содержание кислорода в катодном металле, % (по массе)	Содержание изотопа ¹⁸ O в общем количестве кислорода, % (по массе)
1	8	0,65	М, Д	110	0,03	0,19
2	18	1,5	К, Д	85	0,03	0,21
3	10	0,8	К, Д	80	—	—
4	6	0,5	К, Д	75	—	—
5	19	1,6	Кр, Д	94	0,04	0,21
6	17	1,55	К, Г	201	0,54	1,14
7	8	0,75	К, Г+ М, Г	286	1,5—2,8	1,30

* М — мелкая; К — крупная; Г — губчатая; Кр — кристаллиты; Д — дендриты.

лизера и их дальнейшей переработке. В то же время увеличивается вероятность загрязнения катодного металла дисперсными частицами анодного шлама.

С использованием изотопа кислорода ¹⁸O показано, что при содержании в исходном анодном материале 0,4% (по массе) кислорода возможен его переход в катодный металл. Для исследований брали стружку сплава титана, насыщенную кислородом (изотоп ¹⁸O). В табл. 7 приведены показатели процесса рафинирования стружки и качества катодного металла (электролит NaCl—TiCl_n; температура процесса 850°С; сила тока на ячейке 8—18 А). Повышенную твердость металла в осадке первого процесса автор работы [36] относит к очистному характеру первого электролиза — происходило удаление из электролита кислорода, внесенного вместе с влагой воздуха в исходные соли и с анодным материалом. По мере выработки, уменьшения и зашламливания анодной поверхности возрастает анодная поляризация, облегчается переход в электролит примесей как из анодного материала, так и из материала самого электролизера (в рассматриваемой работе использовали стальную анодную корзину). К концу процесса резко возросло содержание в катодном металле железа, алюминия, марганца и ванадия. Резкий (более чем на порядок) рост содержания кислорода в катодном металле сопровождается при глубокой выработке анодного материала

заметным (в 5—6 раз) увеличением относительного содержания изотопа ^{18}O .

А. В. Сучков указывает [5] на малую вероятность образования иона титанила TiO^{2+} при анодном растворении титана и считает практически невозможным переход кислорода в катодный металл при содержании его в анодном материале менее 1%. Тем не менее, как это видно из результатов работы [46], кислород анодного материала в значительной мере переходит в катодный осадок. Основной возможный путь перехода — механический перенос дисперсных частиц анодных остатков (шлама), что хорошо согласуется с одновременным повышением в осадке содержания примесей легирующих металлов. При глубокой выработке анодного сплава возможен, вероятно, переход в электролит кислорода в виде ионных соединений с некоторыми легирующими металлами. При извлечении титана из анодного материала до 75—90% абсолютное содержание кислорода (только за счет изменения соотношения металл — кислород) увеличивается в анодном материале в 3—5 раз.

Анализ возможных источников попадания примеси кислорода в катодный металл при рафинировании титана показывает, что, несмотря на вероятность перехода кислорода анодного материала, основным источником является кислород, содержащийся в виде примесей в инертной газовой среде электролизера, а также в электролите. Опыт эксплуатации опытно-промышленного рафинировочного электролизера конструкции ВАМИ (см. гл. VII) показывает, что эта конструкция не является абсолютно герметичной — содержание кислорода в аргоне составляет 0,5—1,5%. Наличие в конструкции этого электролизера большого количества фланцевых соединений и сальниковых уплотнений не позволяет обеспечить его герметичность, равную герметичности лабораторных аппаратов. При температурах электролиза (700—850°С) титан активно взаимодействует с кислородом, и катодный металл в этом случае играет роль геттера в катодной башне.

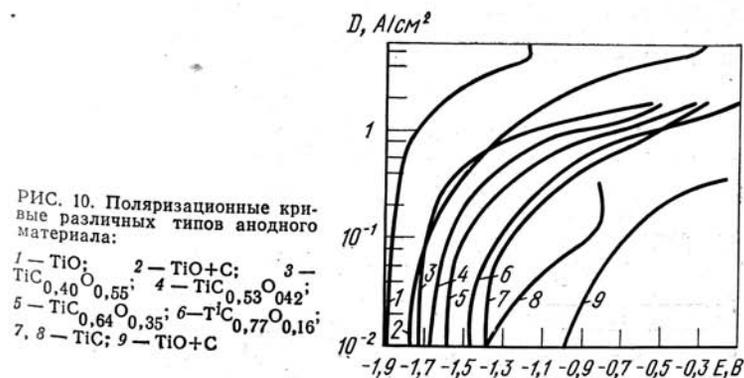
Использование в качестве растворимого анода соединений титана мало изменяет принципиальный ход процесса на катоде (при условии, что газообразные продукты анодного процесса полностью удаляются). Анодный же процесс усложняется и значительно зависит от состава и физико-химических свойств анодного материала.

Изучение анодных процессов при электролизе карбидных и нитридных анодов показывает, что они ведут себя как сильно загрязненные металлические электроды: нитрид титана растворяется с выделением азота; карбид титана (при достижении насыщения по углероду) растворяется с выделением свободного углерода. При электролизе низших окислов титана анодный материал обогащается по кислороду и покрывается слоем высших окислов титана (вплоть до TiO_2).

Представляет интерес использование в качестве растворимого анода оксикаридов и оксикарбонитридов титана. Изменение соотношения углерода и кислорода в оксикаридах титана оказывает заметное влияние на величину стационарного потенциала. Потенциал оксикаридных анодов значительно отрицательнее, чем потенциал анода из карбида титана (рис. 10), что свидетельствует о переходе в расплав ионов титана с меньшей валентностью.

Заметное влияние на ход анодного процесса оказывает процесс шламообразования — накопление на поверхности анодного материала остатков анодного растворения сплава: высоколегированных частиц, титана, соединений типа TiC , TiN , TiO и других, имеющих значительно более положительный потенциал растворения, чем титан. Анодный шлам экранирует поверхность титана, резко повышает вязкость электролита в прианодной зоне, замедляет процесс отвода растворенного титана за счет диффузионного и конвективного механизмов. В результате происходит снижение доли двухвалентных ионов титана, повышение средней валентности титана в электролите, ухудшение степени очистки титана от примесных и легирующих компонентов.

Влияние процесса шламообразования на механизм и показатели анодного процесса весьма подробно рассмотрены в работе [5]. Некоторые технологические решения, позволяющие уменьшить влияние шламообразования на показатели процесса рафинирования, приведены в гл. IV. В ряде патентов имеются предложения по рыхлению,

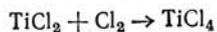
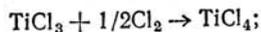


встряхиванию, виброобработке анодного материала, что в конечном итоге позволяет частично освобождать анодный материал от шламовой корки. Наиболее простым по исполнению решением представляется проведение анодного процесса при переменном температурном режиме: периодический (раз в 1—3 сут) подъем температуры процесса на 150—300°С выше рабочей температуры электролиза.

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

Изучение анодного процесса при электролизе $TiCl_4$ в хлоридных расплавах проведено авторами работы [47]. В исследованиях применяли хлорный электрод сравнения и U-образную кварцевую электрохимическую ячейку. Использовали анодные плотности тока в интервалах 0,03—0,15 и 0,5—0,8 А/см². Согласно приведенным в работе [47] данным при концентрации четырехвалентного титана в электролите, равной теоретически необходимой, графитовый анод в течение 0,05—3 мин насыщается хлором, после чего разность потенциалов становится равной нулю или ничтожно малой (рис. 11), что свидетельствует об отсутствии на аноде вторичных реакций.

При попадании в анолит низших хлоридов титана могут протекать следующие реакции:



с выделением на аноде $TiCl_4$. Потенциал анода в этом случае может сдвигаться на 0,5 В и более (по отношению к хлорному электроду). Авторам работы [47] удалось предотвратить протекание вторичных реакций путем разделения межэлектродного пространства с использованием капсулированного катода. Анодный выход по току составил при этом 97—98%, содержание титана в католите 0,4%; в анолите

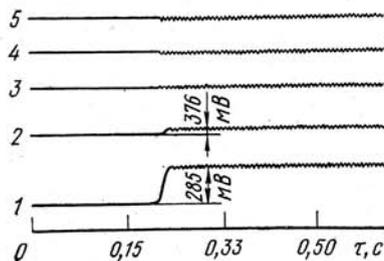


РИС. 11. Разность потенциалов между анодом и хлорным электродом в момент выключения электрического тока:

1 — 5 с; 2 — 70 с; 3 — 5 мин; 4 — 40 мин; 5 — 100 мин

титан отсутствовал. Анодный газ содержал 100% Cl. Если электролизную ячейку не капсулировать, анодный выход по току снижается, величина его уменьшается при возрастании количества подаваемого в расплав $TiCl_4$.

В работе [47] исследовано влияние количества подаваемого $TiCl_4$ (теоретически необходимый расход равен 1,77 г $TiCl_4$ на 1 А·ч) на анодный выход по току ($D_a=0,12$ А/см², температура 700°С):

Отношение расхода $TiCl_4$ к теоретически необходимому, %	235	166	138	46	13
Анодный выход по току, %	84	88	91	94	93

Отсутствие снижения анодного выхода по току при подаче $TiCl_4$ в количестве, меньшем теоретически необходимого, авторы [47] объясняют протеканием электролиза NaCl. Добиться повышения выхода по току можно за счет увеличения анодной плотности тока (до 0,8 А/см²) и температуры процесса (рис. 12 и 13). Повышение температуры процесса до 800°С приводит к увеличению выхода по току во всем исследованном интервале анодных плотностей тока (0,06—0,8 А/см²). В этой же работе указывается на возможность возникновения анодного эффекта при потенциале анода 2—3 В. Когда наступает анодный эффект, потенциал анода возрастает в 9—10 раз.

Добавка к электролиту фтористых солей может приводить при больших содержаниях аниона фтора к выделению на аноде вместе хлора и фтора с образованием фторуглеродов: $C + 4F^- \rightleftharpoons CF_4 + 4e^-$. Хотя потенциал выделения фтора положительнее потенциала выделения хлора, автор работы [48] объясняет возможность выде-

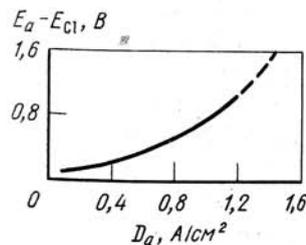


РИС. 12. Влияние плотности тока на потенциал поляризованного анода (по сравнению с хлорным анодом) при электролизе $TiCl_4$ в электролите с 50% NaCl, 30% $CaCl_2$ и 20% BaCl [47]

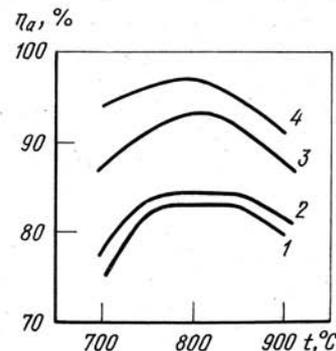
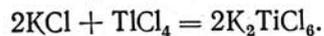
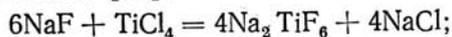


РИС. 13. Зависимость анодного выхода по току от температуры при плотности тока 0,06 (1); 0,09 (2); 0,5 (3) и 0,8 А/см² (4) [47]

ления на аноде фтора одновременно с хлором за счет образования связей фтора с углеродом с деполяризацией анода. Подобный механизм предложен, например, для случая электролиза фторцирконатных расплавов [49]. В расплавах хлоридов натрия и калия с добавкой фторидов натрия или калия возможно образование как фтортитанатов, так и (при избытке хлористого калия) хлортитанатов [50]:



Изучение газообразных продуктов, выделяющихся при электролизе фторидно-хлоридных титансодержащих расплавов, проведено авторами работы [50] в сопоставлении с данными поляризационных исследований.

Анализ анодных газов, очищенных от хлора при помощи раствора иодистого калия, методами инфракрасной спектроскопии показал наличие в них фторуглеродов CCl_2F_2 , CClF_3 и CF_4 . При наличии в электролите влаги и окисных соединений в анодном газе находили CO_2 , CO и O_2 . Поэтому для исследований проводили очистные электролизы расплава.

Результаты определения зависимостей анодной поляризации, критической анодной плотности тока и состава анодных газов от температуры процесса, плотности тока и состава расплава приведены на рис. 14—17. Избыток фтористого натрия в расплаве (мольное отношение $\text{F}:\text{Ti} > 6$) ведет к снижению критической плотности тока на аноде, особенно при $\text{F}:\text{Ti} = 6,0 \div 6,7$. В интервале концентраций K_2TiF_6 в расплаве от 15 до 35% критическая плотность тока изменяется мало.

При отношении $\text{F}:\text{Ti} < 6$ (в расплаве присутствует K_2TiCl_6) отмечен рост критических плотностей тока (см. рис. 14 и 15). Уже при $\text{F}:\text{Ti} < 5,7$ анодный эффект не наступал. На основании этих данных авторы работы [50] делают вывод, что основной причиной анодного эффекта является наличие в расплаве не связанного во фтортитанатный комплекс фтор-иона. Потенциал анода при недостатке в расплаве фтор-иона ($\text{F}:\text{Ti} = 6,0$) быстро достигает 0,90—0,93 В (по отношению к серебряному электроду сравнения) и остается постоянным при росте плотности тока; в составе анодного газа преобладает

хлор (см. рис. 16 и 17). Рост содержания фтор-иона ведет к уменьшению количества хлора в анодном газе при одновременном увеличении содержания фреонов. Образование фторхлоруглеродов обеспечивает заметную деполяризацию анода и сдвиг потенциала в электроотрицательную сторону. Увеличению выхода фреонов и снижению поляризации способствует повышение температуры расплава (рис. 18). Как указывают авторы работы [50], кажущееся противоречие данных рис. 14—18 с данными об увеличении критической плотности с ростом температуры объясняется снижением вязкости расплава и улучшением смачиваемости графита при повышении температуры расплава. Установлено, что при наличии в расплаве трех типов анионов (TiF_6^{2-} ; F^- и Cl^-) разряд хлора на аноде идет в первую очередь при $\text{F}:\text{Ti} \leq 6,0$. Частично происходит разряд ионов фтора, а также непрочного аниона TiCl_6^{2-} (при $D_a = 4 \text{ А/см}^2$ содержание хлора в анодном газе достигает почти 100%).

Влияние условий процесса на выход по току и структуру осадка при электролизе хлоридных расплавов с нерастворимым анодом изучали при помощи электролизера с разделенным кварцевой диафрагмой межэлектродным пространством. Анодом служил графит, катод выполнен из нержавеющей стали. Температура процес-

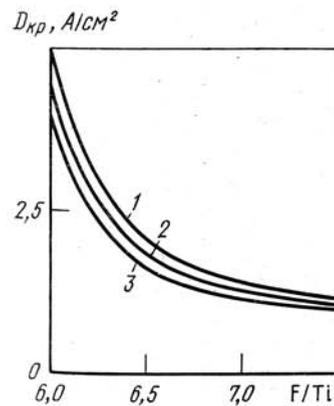


РИС. 14. Зависимость критической анодной плотности тока от состава расплава при 700°С [50]:

1 — 15% K_2TiF_6 ; 2 — 25% K_2TiF_6 ; 3 — 35% K_2TiF_6

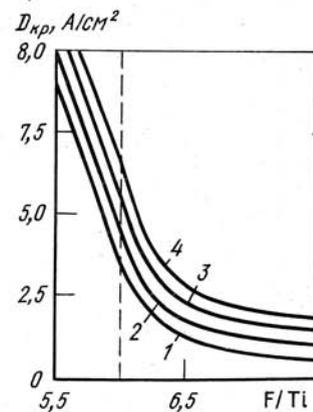


РИС. 15. Зависимость критической анодной плотности тока от отношения F/Ti и температуры [50]:

1 — 650°С; 2 — 700°С; 3 — 750°С; 4 — 800°С

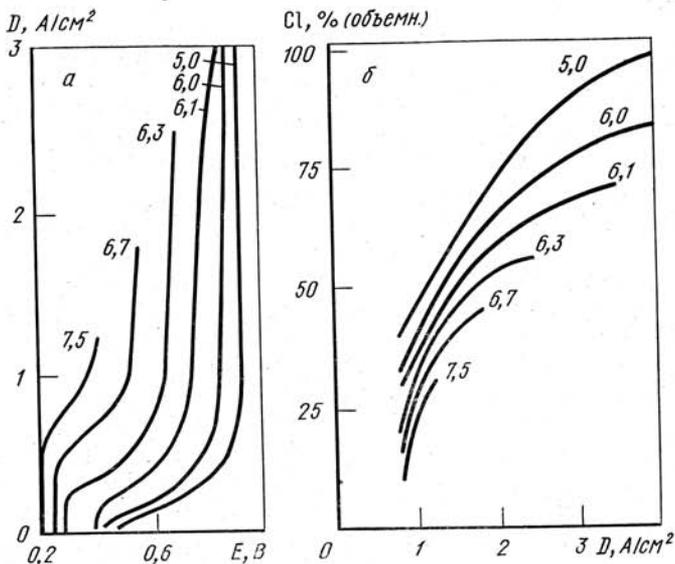


РИС. 16. Кривые анодной поляризации (а) и зависимость состава анодных газов от плотности тока (б); температура расплава 700°С, E — потенциал относительно серебряного электрода сравнения. Цифры у кривых — отношения F/Ti

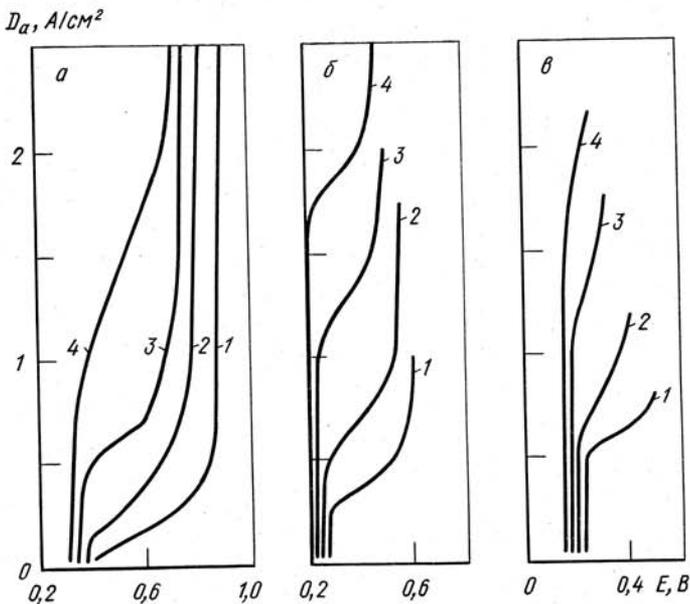


РИС. 17. Кривые анодной поляризации (1 — 650°С; 2 — 700°С; 3 — 750°С; 4 — 800°С) при отношении F/Ti , равном 6,1 (а), 6,7 (б) и 7,5 (в) [50]

ТАБЛИЦА 8. ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ПО ТОКУ И СТРУКТУРЫ ОСАДКА ОТ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ $NaCl-KCl-TiCl_n$ С НЕРАСТВОРИМЫМ ГРАФИТОВЫМ АНОДОМ [52]

Температура электролита, °С	Концентрация титана в электролите в пересчете на $TiCl_2$, %	Соотношение		Катодная плотность тока, A/cm^2	Выход по току в расчете на Ti^{2+} , %	Структура осадка
		по массе	молярное			
720—735	1,05	2,80	3,64	1,50	6,67	Г
765—820	4,93	0,58	0,75	2,88	56,80	Г+Д
810—840	5,06	4,38	5,69	2,88	62,50	Г
770—800	9,01	2,5	3,25	0,97	34,00	Г
770—800	10,40	2,26	2,94	0,66	29,20	М
715—725	16,30	0,81	1,05	3,0	41,00	М
800—820	17,90	2,62	3,40	3,0	46,60	М+Д
820	18,20	3,75	4,87	0,5	22,30	Д
820	34,5	0,87	1,13	3,15	27,30	М
810	35,80	1,27	1,65	1,0	27,0	Д
800	38,60	1,11	1,44	1,0	6,0	М+Д

Примечание. Г — губка черная; Д — дендриты; М — дисперсный осадок.

са 720—840°С, электролит $NaCl-KCl-TiCl_n$. Во всей серии этих опытов размер кристаллов катодного металла был меньшим, чем при электролизе с растворимым анодом, что автор объясняет диффузией хлора и $TiCl_4$ в катодное пространство. Выход по току (в расчете на двухвалентный титан) относительно низкий, причем лучшие результаты получены при соотношении в электролите $Ti^{2+}/Ti^{3+} > 2$ (табл. 8) и содержании низших хлоридов в электролите более 18% [52]. При электролизе с нерастворимым графитовым анодом и использовании электролита на основе смеси $NaCl-KCl$ с добавкой 10—20% K_2TiF_6 при всех исследованных условиях процесс катодный металл имел преимущественно губчатую структуру. Качество катодного металла ухудшалось по ходу цикловых процессов, хотя при высоких отноше-

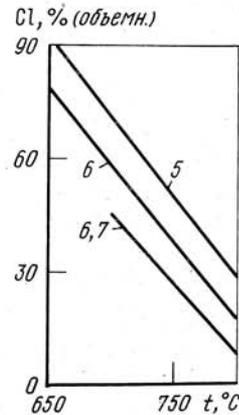


РИС. 18. Зависимость состава анодных газов от температуры расплава ($D=2 A/cm^2$) и отношения F/Ti (см. цифры у кривых) [52]

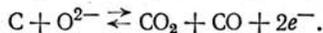
ТАБЛИЦА 9. ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ПО ТОКУ И СТРУКТУРЫ ОСАДКА ОТ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВА NaCl-KCl-K₂TiF₆ ПРИ $t=800^{\circ}\text{C}$ С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ [52]

Концентрация титана в электролите, % (по массе)			Катодная плотность тока, А/см ²	Выход по току в расчете на Ti ⁴⁺ , %	Структура осадка
Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺ /Ti ⁴⁺			
0,27	3,00	0,09	2,00	14	Г+Д+П
0,10	3,00	0,03	7,50	27	Г+Д+П
2,42	1,57	1,54	10,35	Не опр.	ГБ

Примечание. Г — губка черная; ГБ — губка светлая (блестящая); Д — дендриты; П — слоистый осадок.

ниях Ti³⁺/Ti⁴⁺ катодный осадок в начальный период опыта имел светлый (блестящий) вид (табл. 9). Изменение содержания фтортитаната калия в электролите (в исследованном интервале) заметного влияния на качество металла не оказало. В работе [52] показано, что при электролизе хлоридно-фторидных расплавов, содержащих TiO₂, процесс идет за счет электролиза TiO₂. Ввод TiO₂ в расплав приводит к деполяризации анода.

При электролизе окислов титана, растворенных в электролите, на аноде может протекать реакция:



Доля CO в газовой смеси CO и CO₂ определяется константой равновесия реакции диспропорционирования.

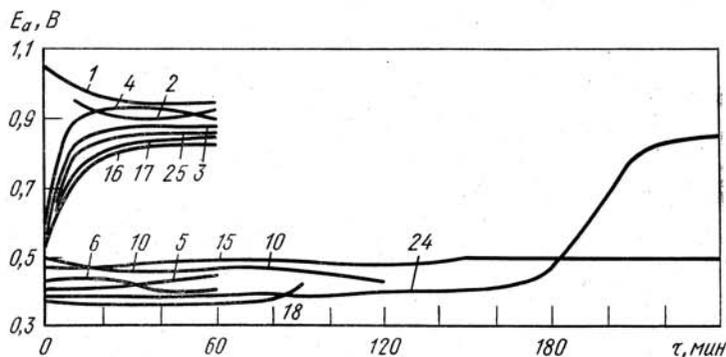
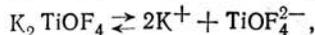
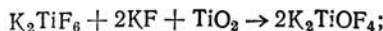
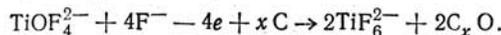


РИС. 19. Потенциалы анода [52]. Цифры у кривых — номера опытов. Опыты 1, 2, 3, 4, 16, 17, 25 — с добавлением TiO₂ в расплав, опыты 5, 6, 10, 15, 18, 24 — без добавления TiO₂

Процессы выделения кислорода на графите при электролизе расплавов достаточно подробно исследованы в электролитическом получении алюминия. В работах [52—54] показано, что общий механизм может быть перенесен на процессы, происходящие в оксифтортитанатных расплавах. При электролизе расплавов с большим содержанием TiO₂ образуются соединения TiO²⁺ и Ti₂O₃⁺. Если двуокиси в расплаве мало, то образуется комплекс TiOF₄²⁻ по реакциям:



с анодным процессом:



Поляризационные исследования анодного процесса при ведении электролиза в инертной газовой среде выполнены в работах [53—54]. Показано, что характер процессов, протекающих на аноде, различен для интервалов анодных плотностей тока 0—0,1 и 0,1—0,3 А/см² и в зависимости от состава анодного газа.

А. А. Казайн провел подробные исследования механизма процесса электролиза TiO₂ в хлоридно-фторидных расплавах [52]. Изменение напряжения на электродах в зависимости от состава электролита и длительности выработки титана из электролита проведено с содержанием K₂TiF₆ в электролите в интервале от 4,7 до 24,3% (с добавками и без добавок TiO₂). При электролизе без добавок двуокиси потенциал анода равен 0,85—0,95 В (по отношению к серебряному электроду), что свидетельствовало о выделении хлора на аноде. Добавка TiO₂ снижала потенциал анода до 0,35—0,50 В за счет деполяризации графитового анода при разряде кислорода. При полном расходовании TiO₂ из расплава потенциал анода возрос до 0,85 В (рис. 19). В составе анодных газов при этом появилось до 5% Cl₂. При наличии в расплаве TiO₂ в составе анодных газов содержится по объему 15—20% CO₂, 0—2% CO, 1—3% O₂ и 75—80% Ar.

3. ПРОЦЕССЫ НА КАТОДЕ

Основное количество исследований по электролитическому получению титана относится к процессу восстановления титана из хлоридных электролитов. Тем не менее в литературе встречаются полярные точки зрения на механизм катодного процесса: первая — электрохимическое восстановление ионов титана до металла, вторая — выделение на катоде щелочного (щелочноземельного) металла, который затем восстанавливает ионы титана до металла по металлотермической схеме.

Проведенные позднее исследования поляризации катода показали, что в реальных условиях могут происходить оба процесса. В общем случае вероятность протекания катодного процесса по металлотермической схеме

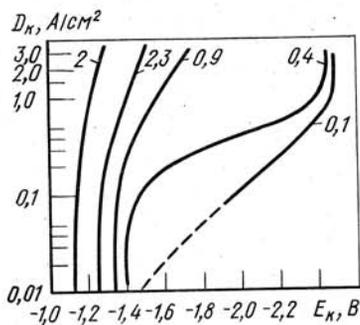


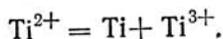
РИС. 20. Поляризация катода при рафинировании титана в расплаве хлористого натрия с добавкой низших хлоридов титана, % (см. цифры у кривых)

возрастает при снижении концентрации растворимого титана в электролите ниже 0,6—0,8%. На рис. 20 в качестве примера приведены катодные поляризационные кривые, полученные в расплаве хлорида натрия [55]. Автор этой работы считает ошибочным мнение В. А. Суходского [56, с. 161—169] о выделении на катоде натрия при $D_k = 0,6 \div 1,2 \text{ А/см}^2$ и концентрации растворенного

титана более 1%. Однако при оценке возможности протекания металлотермии на катоде следует учитывать и такие факторы, как тип солевой основы электролита, разность между рабочей температурой процесса и температурой плавления электролита и некоторые другие. Опыт показывает, что и при указанных режимах ($C_{Ti} = 1,0\%$ и $D_k = 1,2 \text{ А/см}^2$) на катоде может выделяться натрий; например на массивном катоде с большим количеством тепла, отводимого через тело катода.

Исследования процесса катодной кристаллизации титана проведены рядом авторов [5, 37, 42, 57, 58]. Изучено влияние на крупность и форму кристаллов температуры процесса, плотности тока, типа электролита и наличия в расплаве примесей. В общем случае для получения крупнокристаллического титана были выбраны электролиты на основе NaCl—KCl с содержанием растворенного титана 3—5%; температура процесса 850°С ; $D_k = 0,9 \div 1,5 \text{ А/см}^2$.

При концентрациях титана в электролите более 5% начинает играть заметную роль процесс химического растворения титана на катоде $Ti + 2Ti^{3+} = 3Ti^{2+}$, с последующим окислением двухвалентного титана на аноде до трехвалентного или диспропорционировании его с образованием в объеме расплава трехвалентного титана и взвеси высокодисперсных частиц титана:



Оптимальная продолжительность электролиза (время наращивания осадка на катоде) определяется прежде всего конструкцией электролизера. Предельной его величиной является время, необходимое для достижения толщины осадка, вызывающей замыкание электродов. В рафинировочном электролизере конструкции ВАМИ (см. гл. VII) это время определяется размерами проема в тепловом экране и емкостью тележки — приемника катодного осадка. При продолжительности наращивания осадка более 5—6 ч выход по току заметно падает, что объясняется обрушением осадка при прохождении катода через проем в тепловом экране или просыпанием части осадка.

Опытно-промышленные испытания в целом подтвердили возможность успешной реализации катодного процесса при указанных условиях. Однако в ходе разработки и внедрения технологии получения электролитических порошков титана было показано (см. гл. IV), что наибольшее влияние на гранулометрический и химический составы катодного металла оказывает температура расплава.

Если исходить из положения, что рост отдельных граней или кристалла в целом прерывается вследствие выделения примесных группировок (элементов), например оксидатионов, и учесть зависимость скорости самодиффузии титана от температуры, то значительный рост крупности кристаллов при температурах процесса $800—850^\circ\text{С}$, особенно $880—900^\circ\text{С}$, можно объяснить не ускорением диффузионных процессов в электролите, а резким развитием процессов спекания части катодного металла.

Указанное положение подтверждено при разработке технологии производства электролитических порошков титана. Снижение температуры процесса до 700°С и ниже привело к значительному росту дисперсности катодного металла при сохранении (и даже увеличении) его частоты по примесям.

При электролитическом выделении титана из хлоридно-фторидных электролитов А. А. Казайн и др. [41, с. 57—60] исследовали зависимости катодной поляризации от плотности тока на катоде. Они установили, что при изменении формы катода и его поверхности (в интервале от 18 до 330 см^2) наблюдается совпадение поляризационных кривых. Зависимости потенциала катода от продолжительности электролиза в сопоставлении с катодной поляризационной кривой приведены на рис. 21 (температура расплава 700°С , содержание титана в электролите 5%). Асимптотическое слияние кривых с линией, параллельной оси абсцисс, авторы объясняют постепенным приближением электрохимического процесса к области перезаряда ионов титана.

Внешняя геометрическая поверхность извлеченных катодных осадков несколько больше активной поверхности катода (на рис. 22 последняя представлена пунктирными линиями). Сравнение активной поверхности осадка и удельной поверхности катодного металла (для рассмотренных режимов электролиза она равна 1—2 м²/г) позволило авторам сделать предположение, что фронт электрохимической реакции находится вблизи геометрической поверхности осадка.

Авторы работы [41, с. 93—96] изучили поляризацию молибденового катода (по отношению к серебряному электроду сравнения) для хлоридно-фторидного электролита, содержащего 20% фтортитаната калия. Потенциал катода в момент выключения тока определяли при помощи шлейфного оптико-механического осциллографа. Приведенная на рис. 23 поляризационная кривая по своему характеру соответствует данным, полученным при изучении поляризации титана в хлоридных расплавах, хотя необходимо отметить более низкую по сравнению с хлоридным расплавом плотность тока начала выделения щелочного металла.

Технологические исследования зависимости гранулометрического состава катодного металла от величины начальной плотности тока на катоде и продолжительности наращивания катодного осадка в хлоридно-фторид-

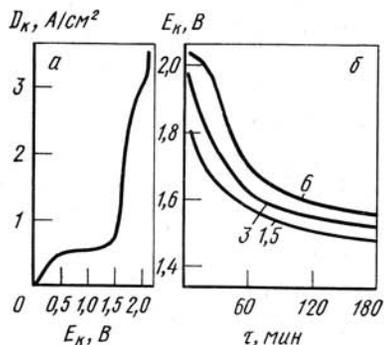


РИС. 21. Катодная поляризационная кривая (а) и изменение потенциала катода (б) в процессе электролиза хлоридно-фтортитанатного расплава при различной плотности тока, А/см² (см. цифры у кривых)

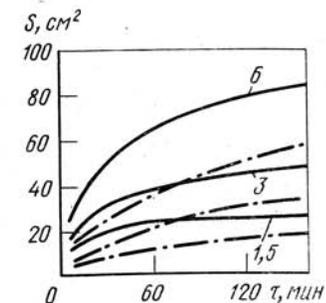


РИС. 22. Изменение активной и внешней поверхностей катодного осадка в процессе электролиза хлоридно-фтортитанатного расплава при различной начальной плотности тока, А/см² (см. цифры у кривых)

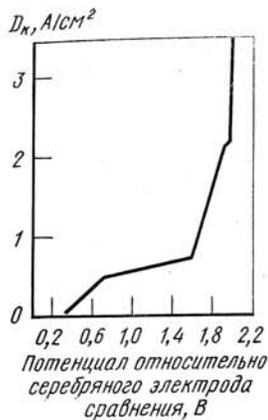


РИС. 23. Поляризация молибденового катода в хлоридно-фтортитанатном расплаве, содержащем 25% (по массе) K_2TiF_6 при 700°С

ном электролите подтвердили данные поляризационных исследований (рис. 24 и 25). Авторы работы [41, с. 93—96] объясняют увеличение размера кристаллов катодного металла двумя возможными причинами: протеканием вторичных электрохимических процессов внутри катодного осадка или кинетическими процессами на поверхности кристаллов различной крупности. Превышение величины катодной плотности, при которой весь выделившийся щелочной металл успевает прореагировать с растворенным титаном, нежелательно, так как в конечном итоге это ведет к снижению выхода по току. Результаты изучения структуры катодного металла, полученного при высоких плотностях тока, показали, что средний размер частиц в сростках титана мало возрастает при повышении плотности тока.

Коррозия титана при наложении катодного потенциала в титансодержащих хлоридно-фторидных расплавах системы $Me_2TiF_6-NaCl-KCl-NaF$ (где Me —

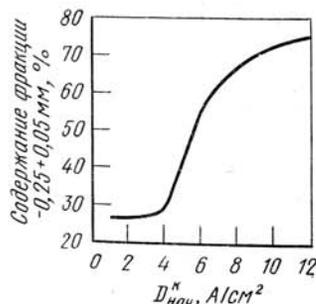


РИС. 24. Зависимость содержания фракции $-0,25 + 0,05$ мм в порошке титана от начальной плотности тока на катоде

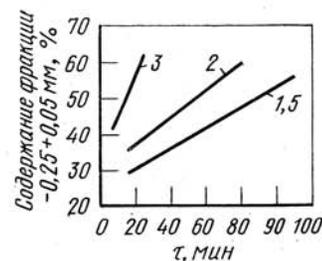


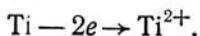
РИС. 25. Зависимость содержания фракции $-0,25 + 0,05$ мм в порошке титана от продолжительности электролиза и истинной плотности тока А/см² (см. цифры у кривых)

калий или натрий) изучена А. А. Казайном с соавторами [41, с. 39—41]. Определены зависимости скорости коррозии пластинок (размером 20×20 мм) из сплава ВТ1 от соотношения в электролите фтора и титана, концентрации титана в расплаве и катодной плотности тока. Приведены на рис. 26 и 27 поляризационные кривые ($F:Ti=6,0$; $t=700^\circ C$) и прямое определение скорости коррозии по убыли массы (ΔG) образцов подтвердили предположение авторов о высокой скорости коррозии титана в хлоридно-фтортитанатном расплаве. Достаточно эффективной катодная защита от коррозии становится только при плотностях тока выше $0,2 A/cm^2$. Однако полного исключения коррозии катодной защитой не удалось добиться, что объясняется протеканием химической коррозии, доля которой повышается с увеличением мольного соотношения $F:Ti$. Повышение температуры расплава и концентрации в нем растворенного титана ведет к значительному росту тока коррозии (табл. 10).

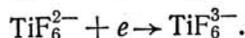
ТАБЛИЦА 10. ТОКИ КОРРОЗИИ ТИТАНА ВТ1 В ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ [41, с. 39—41]

Температура расплава, °C	Концентрация титана в расплаве, % (по массе)	Ток коррозии (A/cm^2), определенный по	
		поляризационным кривым	потерям массы
700	2	0,25	0,25
700	4	0,60	0,34
700	5	0,66	0,50
800	4	0,84	0,47

При анализе расплава, затвердевшего на поверхности образцов, обнаружены нерастворимые продукты черного цвета, соответствующие соединению двухвалентного титана Me_2TiF_4 , сам же расплав имел розовую окраску, характерную для соединений трехвалентного титана. Авторы работы [41 с. 39—41] высказали предположение, что образование соединений типа Me_2TiF_4 происходит при электрохимической коррозии в результате протекания анодного процесса:

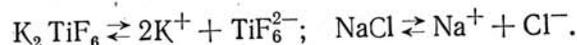


На катодных участках схема следующая:

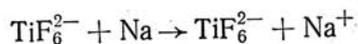


На основании сопоставления предельных диффузионных токов восстановления ионов и токов, отвечающих полной катодной защите, в работе [41, с. 39—41] делается вывод о необходимости превышения защитным катодным током предельного тока восстановления ионов. По мнению авторов, при использовании хлоридно-фторидных электролитов возможно снижение выхода по току из-за высокой скорости коррозии катодного металла, зависящей от плотности тока, температуры, содержания титана и фтора в электролите.

Катодный процесс при электролизе TiO_2 протекает с образованием на катоде металлического титана только при низких содержаниях TiO_2 в расплаве [52]. В электролите $K_2TiF_6-NaCl-TiO_2$ происходит образование ионов:



Из-за диффузионных затруднений на катоде в начале процесса электролиза выделяется металлический натрий, восстанавливающий четырехвалентный титан до трехвалентного



с переносом зоны электрохимической реакции в прикатодную область. Уменьшение истинной катодной плот-

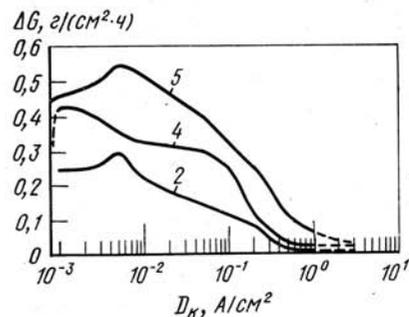


РИС. 26. Зависимость скорости коррозии титана от катодной плотности тока. Цифры у катодных поляризационных кривых — концентрация титана, % (по массе)

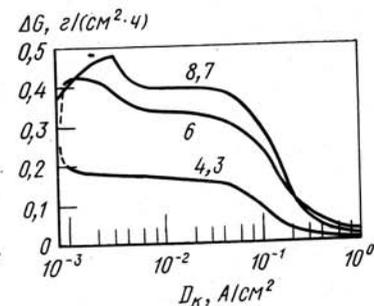


РИС. 27. Зависимость скорости коррозии титана от плотности тока при различных мольных соотношениях F/Ti (см. цифры у кривых)

ности тока и увеличение в расплаве содержания трехвалентного титана обеспечивают протекание следующих реакций:



При больших концентрациях TiO_2 в расплаве процесс идет при потенциале 0,4—0,7 В без выделения натрия с восстановлением TiO_2 до Ti_2O_3 . Крупные кристаллы окислов высаждаются на катоде без дальнейшего восстановления.

Исходя из сравнимости потенциала катода при электролизе хлоридно-фторидных титаносодержащих расплавов с потенциалами катодов при вводе в расплав TiO_2 , А. А. Казайн [52] делает вывод об идентичности характера катодных процессов в обоих случаях.

1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

Известно два способа электролитического получения титана: электролитическое разложение окислов и галоидов титана с нерастворимым (графитовым) анодом и электролитическое рафинирование соединений титана, имеющих электронную проводимость (карбиды, нитриды, оксикарбонитриды титана или сплавы типа TiMeO).

Доступным и дешевым исходным сырьем для электролиза являются природные окисные минералы (например, рутил) или шлаки после руднотермической плавки титановых концентратов. Исследовался процесс электролиза TiO_2 , полученной гидрометаллургической переработкой рудного сырья или окислением TiCl_4 [5]. Этот продукт используется как пигмент в лакокрасочном производстве в большом количестве (сотни тысяч тонн). Двуокись титана имеет плотность 4,2 г/см³ (рутил) при среднем размере частиц 0,2—0,3 мкм; содержание TiO_2 составляет 93—98%.

Титановые шлаки содержат намного меньше TiO_2 (88—90%). Кроме того, из концентрата в них переходят примеси: 2—2,6% окислов кремния, ~4% окислов железа, 1,5—3,0% окислов алюминия и др.

Технология производства TiCl_4 для получения губчатого титана восстановлением TiCl_4 магнием или натрием разработана уже давно [6]. Очищенный TiCl_4 содержит примеси (ванадий, железо, алюминий и др.) на уровне тысячных долей процента и может служить промышленным сырьем для электролиза.

Одним из вариантов подготовки природного титанового сырья к электролизу является алюмотермическое восстановление титаносодержащих окисных продуктов с получением так называемых черновых анодов Ti—Al—O [5, 41, с. 104—115]. Алюмотермическая схема переработки шлаков Сореля и TiO_2 для подготовки их к электролизу применялась, например, Р. Дином [59]. Полученный в индукционной печи (температура 1200—1300°С) продукт восстановления шлака Сореля алюминиевым скрапом содержал 10,1% Al; 4,16% O; 4,05% Si.

Возможна подготовка ильменитовых концентратов или шлаков к электролизу с использованием в качестве восстановителей магния, кальция и смесей металлов. В Японском патенте¹ в качестве растворимого анода предложено использовать продукты алюмотермического восстановления (шихта: 500 г TiO_2 ; 360 г Al и 70 г Cu). Спеканием в инертной атмосфере при 1000°С получили сплав (%): 41 Ti, 28 Cu, 31 Al. После 5—8-ч выщелачивания измельченного сплава в 5%-ном растворе NaOH содержание алюминия в нем снизилось до 1,5%.

В первых работах по электрохимии титана достаточно часто использовали в качестве исходного сырья карбиды и нитриды титана. С их применением установлены важные закономерности процесса электролиза с растворимыми анодами, однако вряд ли можно ожидать реализации процесса электролиза чистых карбидов или нитридов титана, так как эти соединения до настоящего времени являются дефицитными и дорогостоящими.

Электросопротивление порошкообразных материалов TiC , TiN и TiO сравнимо с сопротивлением порошкообразного титана, в отличие от них TiO_2 является диэлектриком, что не позволяет использовать ее непосредственно в качестве растворимого анода [60]:

Материал	Ti	TiO	TiN	TiC	TiO ₂
Электросопротивление при комнатной температуре, Ом·мм ² /м	150—300	383	204	108	>1·10 ⁶

¹ Пат. (Япония), № 3705, 1957.

Практический интерес представляют продукты неполного восстановления оксидов титана карбидизацией и азотированием титановых шлаков или концентратов. Для обозначения этих продуктов обычно применяют обобщающий термин «оксикарбонитриды», хотя отдельные варианты получения таких соединений могут давать продукт состава $TiCO$, $TiCN$. Гидрометаллургическая обработка оксикарбонитридов, полученных из титановых шлаков или концентратов, позволяет снизить содержание основных примесей (Fe, Al и др.) до 0,2—1,0% каждого элемента.

Процессы карбидизации и азотирования оксидов титана исследованы достаточно подробно. Карбиды титана получают в вакууме, среде природного газа и т. п. Согласно данным работы [61], в Японии получен оксикарбид титана (суммарное содержание углерода и кислорода 7,7%) восстановлением TiO_2 углеродом в зоне горения дуги (температура выше $1700^\circ C$). Анодный материал, полученный электродуговым переплавом смеси рутила и кокса с последующей кислотной обработкой, содержал всего лишь доли процента железа и углерода¹.

Оксикарбиды после гидрометаллургической обработки являются высокодисперсным порошкообразным продуктом и должны быть подвергнуты формованию с получением таблеток, брикетов и т. п. Для приготовления расходуемого анода из карбида титана предлагается последний смешать с каменноугольным пеком, нагреть до температуры плавления пека, перемешать, охладить и измельчить². Далее шихту формуют при $60^\circ C$, наносят на стенки графитового тигля и обжигают при $1000^\circ C$. Эта схема подготовки расходуемого электрода нецелесообразна из-за невозможности организации постоянного ввода в электролизер анодного материала по мере его выработки.

При использовании насыпного растворимого анода оксикарбонитриды прессуют в таблетки с пористостью 30—60%. В качестве связки применяют обычно используемые в твердосплавном производстве раствор каучука в бензине, каменноугольный пек и т. п.

Общими недостатками растворимых анодов из оксикарбонитридов титана являются неравномерность их растворения и возможность сильного шламообразования. Представляет интерес технология получения растворимых анодов из смеси оксидов металлов и углесодержа-

щего связующего, позволяющая добиться резкого улучшения эксплуатационных характеристик анода и показателей процесса электролиза. Сущность технологии заключается в проведении перед карбидизацией оксидов предварительной термообработки, стабилизирующей связующее вещество при температуре 200—250°С в течение 50—80 ч. Термообработка обеспечивает полноту пространственной полимеризации смолы, используемой в качестве связующего. После термообработки и карбидизирующего отжига терморезактивная связка приобретает стеклообразный вид.

Для уменьшения шламообразования в качестве связки авторы¹ использовали резольные формальдегидные смолы (P-300 С, бакелитовый лак марки А), фурфурол, фенолформальдегидные смолы (ФМ-2, ФМ-4) и др. При технологических исследованиях готовили смесь (10:2) порошков смолы P-300 С и ZrO_2 . После горячего прессования (температура $170^\circ C$, $P=0,4$ тс/см²) полученные пластины термостабилизировали при $250^\circ C$ в течение 50 ч и затем карбидизировали при $800^\circ C$. Этот анодный материал растворялся без шламообразования с обеспечением выхода по току до 100%.

2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА

Растворимость TiO_2 в хлоридных расплавах не превышает, по данным работы [60], 0,5%. Значительно выше растворимость TiO_2 во фторидно-хлоридных и особенно фторидных расплавах (до 23% для смеси $NaF-AlF_3$).

Технология электролиза TiO_2 в расплавах хлоридов исследована авторами работы [56, с. 131—135]. В электролизере мощностью 1,0—1,5 кА проводили процессы электролиза технической TiO_2 (98,5% TiO_2 ; 0,25% Fe; 0,10% Si) в электролите 65—80% $CaCl_2$, 10—25% $BaCl_2$ и 10—25% $NaCl$ при температуре 750—800°С; $D_k=3\div 8$ А/см²; $D_a=1,0$ А/см². Полученные осадки были очень рыхлыми и легко сползали с катода. Количество обвалившегося на дно электролизера катодного металла увеличивалось с 20—30% (продолжительность наращивания осадка 0,6—1,0 ч) до 65—68% (продолжительность единичного электролиза 3 ч). Скорость ввода TiO_2 во время электролиза соответствовала скорости высаживания титана на катоде. Для повышения выхода по току рекомендуется перед началом процесса добавлять в электролит 1% TiO_2 . Выход по току составлял в среднем 40—50%, в лучшем случае 70%. Полученный катодный металл

¹ Пат. (США), № 3098805, 1963.

² Пат. (США), № 2920021, 1960.

¹ Ивановский Л. Е., Петенев О. С., Казанцев А. А. и др. Авт. свид. № 412931. — «Открытия, изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1974, № 4, с. 35.

на 50% состоял из частиц мельче 0,058 мм и содержал 4—7% примесей. Осадки после электролиза TiO_2 подвергали электролитическому рафинированию. Содержание примесей при этом снижалось с 5—7 до 0,23% (по сумме), в том числе кислород с 0,25—0,71 до 0,03—0,10%, железо с 1,57—2,52 до 0,02—0,03%, азот с 0,3—0,5 до 0,02—0,03%. Исходя из результатов рафинирования осадков, авторы работы [56, с. 131—135] предлагают рассматривать процесс электролиза TiO_2 в хлоридных расплавах как метод подготовки титаносодержащего сырья или шлаков к электролитическому рафинированию, что, по их мнению, более экономично по сравнению с получением $TiCl_4$ и последующем электролизом.

Физико-химические и технологические исследования титаносодержащих фторидно-хлоридных электролитов и процесса электролиза TiO_2 позволили авторам работы [62] установить возможность получения на катоде титана, сравнимого по качеству с губчатым титаном низших сортов. Рекомендованы следующие режимы электролиза: $D_k \geq 7$ А/см², температура процесса 700—720°С, электролит содержит 61% K_2TiF_6 , 37% $NaCl$, 2% TiO_2 . При использовании графитовой межэлектродной диафрагмы получен катодный металл твердостью *HV* 160.

Большой объем исследований по технологии производства титана электролизом TiO_2 проведен В. С. Бакихиным и В. А. Резниченко [63]. Работу проводили на достаточно мощном электролизере (сила тока 1,5 кА), имеющем футерованную шамотом крышку, водоохлаждаемые кассеты для катодов, графитовые аноды (плоские или цилиндрические). Емкость ванны электролизера по расплаву составляла 0,4 м³.

В качестве основы электролита использовали солевую смесь $NaCl-KCl-NaF$, которую насыщали титаном продуванием $TiCl_4$ через погруженную в расплав графитовую трубку до получения электролита состава 75% $NaCl$, 25% K_2TiF_6 . Начальное содержание TiO_2 в расплаве составляло 0,5%. Общая концентрация растворенного титана 4,88—5,09% довольно стабильно удерживалась в ходе процесса. Показатели электролиза и химический состав катодного металла, полученного при температурах 760—780°С, приведены в табл. 11. Выход по току рассчитан исходя из электрохимического эквивалента титана 0,446 г/А·ч.

Полученный катодный металл мог быть использован для выплавки титановых сплавов типа АТ-3 и АТ-4. Повышенное содержание железа и кислорода в катодном осадке авторы работы [63] объясняют конструктивными

ТАБЛИЦА 11. ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА TiO_2 И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КАТОДНОГО МЕТАЛЛА [63]

Выход по току, %	Содержание металла в катодном осадке, %	Содержание примесей в титане, % (по массе)						
		Fe	Al	Si	V	Cr	C	O
55	19,0	0,82	0,024	0,022	0,020	0,052	0,11	4,63
54	19,5	0,84	0,020	0,022	0,017	0,039	0,09	3,63
53	21,7	1,14	0,085	0,022	0,070	0,055	0,11	3,68
57	20,6	1,64	0,075	0,022	0,160	0,055	0,07	3,65

недостатками электролизера — отсутствием достаточной защиты от коррозии стальных узлов электролизера и частичным взаимодействием анодного газа с катодным металлом. В качестве возможной причины повышенного содержания кислорода названо окисление дисперсного катодного металла в процессе гидрометаллургической обработки, а также разряд на катоде оксикатионов.

Для проверки высказанных предположений провели исследования с использованием растворимых титановых анодов взамен графитовых. При использовании растворимого титанового анода в расплаве, содержащего 25% K_2TiF_6 и 75% $NaCl$, получен катодный металл с содержанием кислорода 0,3%, причем как при добавке к электролиту TiO_2 (0,5%), так и без добавки. При электролизе с нерастворимым графитовым анодом содержание кислорода в катодном металле возрастает до 5—6%. Распределение кислорода в катодном металле неравномерно, что, по мнению авторов работы [63], можно объяснить образованием на поверхности частиц титана окисных пленок. Замена гидрометаллургической обработки катодных осадков вакуумной сепарацией позволила получить титан с меньшим содержанием кислорода.

3. ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

Тетрахлорид титана из-за неонной природы и низкой температуры кипения плохо растворяется в хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов, составляющих обычно солевую основу электролитов. Дополнительные трудности при электролизе $TiCl_4$ возникают из-за высокого потенциала разряда ионов титана при их низкой концентрации в расплаве и возможного взаимодействия

катодного металла с $TiCl_4$ в случае попадания последнего в катодное пространство.

Растворимость $TiCl_4$ в хлоридных расплавах достигает заметных величин только в индивидуальных хлоридах калия и лития, а также в солевых системах на их основе (табл. 12). Насыщенные $TiCl_4$ хлоридные расплавы нестойки: при выдержке они обедняются по содержанию титана. Низкая растворимость $TiCl_4$ не обеспечивает содержания титана в электролите, необходимого для выделения крупнокристаллического катодного металла. Из данных табл. 12 видно, что во фторидно-хлоридных расплавах $TiCl_4$ растворяется значительно лучше. Образующиеся при этом фтористые соединения титана малолетучи и устойчивы в хлоридных электролитах.

Учитывая низкую растворимость $TiCl_4$, Д. Рэней предлагает включать постоянный ток до подачи $TiCl_4$, чтобы накопить в расплаве некоторое начальное количество щелочного металла¹. Последний восстанавливает

ТАБЛИЦА 12. РАСТВОРИМОСТЬ $TiCl_4$ В ГАЛОИДНЫХ РАСПЛАВАХ [60]

Состав исходного расплава	Температура, °C	Содержание титана в расплаве, %, после барботирования $TiCl_4$ в течение, ч			Цвет соли после насыщения $TiCl_4$
		0,5	1,0	1,5	
LiCl	800	1,40	—	—	Желто-зеленый
KCl	820	2,12	3,20	40	Зеленый
NaCl	820	0,48	0,84	1,2	Зеленоватый
CaCl ₂	820	0,52	1,60	—	Серый
BaCl ₂	980	0,88	1,12	1,36	»
MgCl ₂	800	0,64	0,88	1,60	»
KCl+NaCl (1:1)	750	1,40	1,36	1,76	Темно-серый
(KCl+NaCl)+20 % MgCl ₂	700	0,52	0,96	1,08	Бледно-зеленый
KCl+LiCl (эвт.)	600	3,7	—	—	Зеленый
KCl+MgCl ₂ (4:1)	700	4,0	4,8	5,04	Синеватый
22 % NaCl+78 % AlCl ₃	120	1,6	—	—	Бледно-зеленый
30 % CaCl ₂ +25 % BaCl ₂ +45 % NaCl	700	1,04	1,80	—	Темно-фиолетовый
То же	600	2,28	2,40	—	Тот же
40 % NaCl+60 % NaF	750	—	—	10,6	Белый
То же	820	—	—	18,4	Желтоватый

¹ Пат. (США), № 2921890, 1960.

ет $TiCl_4$ до металлического состояния. Полученный в процессе электролиза титан осаждается на дно ванны. По мнению автора другого патента¹, ведение процесса при очень высоких плотностях тока с выделением на катоде щелочного металла и последующем металлотермическом восстановлением хлоридов титана имеет то преимущество, что полученный при этом титан не сцепляется с катодом. Образовавшиеся дисперсные частицы титана циркулируют в электролите, укрупняясь за счет протекания на их поверхности процесса металлотермического восстановления. Дополнительно укрупнение металла происходит в результате спекания частиц титана. Циркуляцию электролита можно обеспечить, применяя пористый катод, через который подается в расплав тетрахлорид титана. Согласно приведенному в этом патенте примеру при температуре электролиза 475—550°С, напряжении на ванне 6 В, электролите на основе смеси 40% LiCl и 60% KCl количество пропускаемого $TiCl_4$ было в 12 раз больше стехиометрически необходимого.

Основные недостатки способа электролиза с металлотермическим восстановлением $TiCl_4$ в объеме электролита: низкий выход по току из-за большого количества $TiCl_4$, циркулирующего в системе, и трудность создания работоспособной конструкции электролизера.

Общие принципы технологического решения задачи электролитического получения титана из $TiCl_4$ уже запатентованы². Перечислив трудности осуществления процесса электролиза непосредственно $TiCl_4$, автор патента указывает на целесообразность предварительного перевода четырехвалентного титана в двухвалентную и трехвалентную формы ($TiCl_2$ и $TiCl_3$). Это может быть осуществлено как вне электролитической ванны, так и непосредственно в электролизере (двухступенчатый процесс). Для предотвращения повторного окисления низших хлоридов титана анодным хлором ванна должна быть разделена на катодное и анодное пространства с вводом хлоридов титана в катодит и обеспечением возможности прохода ионов хлора из катодитной части в анолитную.

При предварительном насыщении электролита титаном $TiCl_4$ ступенчато восстанавливают, соблюдая заданное соотношение постоянного тока и вводимого тетрахлорида. В указанном патенте рекомендуется: 2—2,2 Фарадея на моль $TiCl_4$, в том числе более 1 Фарадея на моль $TiCl_4$ расходуется на восстановление титана до двухвалентной формы. Предложенные технологические режимы отличались довольно высокими температурами процесса (700°С), что обу-

¹ Пат. (США), № 2951021, 1960.

² Пат. (США), № 3114685, 1960.

словлено применением в качестве основы электролита смеси $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2$. Полный цикл ступенчатого электролиза TiCl_4 характеризуется 75%-ным извлечением титана при выходе по току 74,1% и твердости полученного металла *НВ* 160.

Другие источники, относящиеся к способу ступенчатого электролиза TiCl_4 в той или иной мере варьируют схему, изложенную в выбранном нами в качестве примера патенте М. Альперта. Основные изменения относятся к составу солевой смеси электролита, температуре процесса, конструктивным особенностям электролизера (меняются взаимное расположение катода и анода, тип и материал диафрагмы и некоторые другие узлы). Совпадение наблюдается при выборе материала анода и катода: анод, как правило, графитовый; катод из нержавеющей стали. Материал ванны — никель, сплав инконель, нержавеющая сталь. Указывается на необходимость защиты ванны от коррозии футеровкой ее графитом, огнеупорами и т. п.

Основные затруднения исследователи испытывали при выборе материала и конструкции диафрагмы, разделяющей анолит и католит. Кроме сохранения высокой механической прочности и коррозионной стойкости в солевых расплавах при температурах электролиза (500—800°С), диафрагма должна быть проницаемой для ионов хлора. М. Альперт оценил размер пор диафрагмы: при водной фильтрации через нее должны проходить частицы диаметром 1—20 мкм. В конечном итоге после испытания ряда материалов установлена целесообразность использования в качестве разделяющей диафрагмы металлических перфорированных перегородок с предварительно осажденным на них титаном (см. гл. VII).

Контроль процесса на первой и второй ступенях электролитического выделения титана предлагается вести по величине обратной э. д. с. и содержанию титана в электролите¹. Например, при выделении титана с уменьшением его концентрации в расплаве до 1% обратная э. д. с. на ячейке составляет 2,4—3,2 В.

Судя по литературным источникам, за рубежом наибольшее развитие технология электролитического производства титана из TiCl_4 получила в США: фирмы «Нью-Джерси Цинк К⁰» и «ТМСА» («Гайтениум Металз Корпорейшн оф Америка»). При значительных различиях в конструкциях электролизеров, составах электролитов и технологических приемах, запатентованных этими фирмами в США и некоторых европейских странах (Великобритания, Норвегия и др.), общим является использование двухступенчатого процесса — электролитическое насыщение электролита ионами титана низших валентностей за счет восстановления TiCl_4 в католите с последующим высаждением титана на периферийной по отношению к аноду части катода с разделением анолита и католита проницаемой для ионов хлора диафрагмой.

Особенностью аппаратно-технологической схемы электролиза TiCl_4 , разрабатываемой фирмой «Нью-

Джерси Цинк К⁰», является применение оригинальной конструкции электролизера, отличие которой заключается в использовании центрально расположенного анода и окружающего анод трубчатого перфорированного катода. Основные результаты многолетних исследований изложены в итоговой работе [64].

Основой электролита служит смесь хлоридов калия, натрия и лития. Соотношение и интервалы возможных изменений отдельных хлоридов оговорены в патенте¹ этой же фирмы в виде зоны, выделенной на тройной диаграмме $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{NaCl}$ (на стороне, прилегающей к стороне $\text{LiCl}-\text{KCl}$). Использование предложенных в этом патенте составов, в том числе и эвтектического с температурой плавления 362°С, позволяет работать при температурах 450—500°С. Подачу TiCl_4 в электролизер емкостью 3,4 м³ расплава начинали при 500°С. После пропускания 1500 см³ TiCl_4 включали постоянный ток (13 кА). Количество вводимого TiCl_4 и силу тока поддерживали в соотношении 2:1 (0,5 моля TiCl_4 на 1 Фарадей) с целью образования в электролите двуххлористого титана. По мере насыщения расплава растворенным титаном поднимали силу постоянного тока на ячейке электролизера до 31 кА при содержании в католите 3% растворенного титана. При этом ток подавали как на основной, так и на вспомогательный катоды. Катодную плотность тока поддерживали на уровне, обеспечивающем постепенное снижение средней валентности титана в электролите. При достижении валентности титана ~2,5 весь постоянный ток подавали на основной катод.

По мере выделения металла на основном катоде и уменьшения количества растворенного титана в электролите обратная э. д. с. достигала заданного предела (3,1 В). В этот момент снова начинали насыщение католита TiCl_4 с одновременной подачей тока на основной и вспомогательный перфорированный катоды. Число циклов «восстановление TiCl_4 до низших хлоридов — электроосаждение титана из низших хлоридов» за процесс составляет 3—6; за это время осаждено 6,3—7,0 г титана на 1 см² поверхности катода.

За процесс (72 ч) в электролит вводили 408 кг титана в виде TiCl_4 , кроме того, в ванну добавляли дисперсный порошок титана (крупность частиц 0,074 мм), от-

¹ Пат. (США), № 3054735, 1960.

¹ Пат. (США), № 2898275, 1957.

сеянный при обработке катодного осадка. На катоде выделялось до 95% Ti, введенного в электролит при выходе по току 90% (в расчете на четырехвалентный титан).

Последний цикл процесса электролиза вели при пониженных температуре и силе тока. Катод поднимали из ванны при 400°С прямо на воздух, что, по мнению авторов, при достаточной крупности катодного осадка (90% частиц крупнее 0,04 мм) не приводит к заметному окислению титана. Такой способ извлечения катодного осадка обеспечивается использованием в качестве основы электролита легкоплавких смесей KCl—LiCl—NaCl и поддержанием температуры процесса не выше 100°С над температурой плавления электролита¹.

Подготовку расплава солей вели в отдельном тигле-плавильнике с последующим перекачиванием его в электролизер. Полученный катодный осадок дробили, выщелачивали и рассеивали. Катодный металл крупностью менее 0,074 мм (содержание кислорода 0,5—2%) направляли обратно в электролизер. Более крупный металл имел довольно низкую твердость (менее *НВ* 125). В опытах, в которых были получены лучшие результаты, титан имел твердость *НВ* 100. В металле твердостью *НВ* 115 содержание примесей было следующим: 0,06% O; 0,003% H; 0,01% N; 0,005% Fe; 0,03% Cl. Насыпная масса порошкообразного титана составляла 1,9 г/см³. Таким образом, по своему качеству такой металл близок к электролитическому порошку, полученному электролизом с растворимым анодом из губчатого титана ТГ-Тв.

В 1966 г. появились сообщения об успехах в разработке технологии электролиза TiCl₄ фирмой «ТМСА» [65—67]. Указывалось, что на электролизере уже с 1965 г. получают опытные партии достаточно чистого металла, что позволяет надеяться на строительство нового электролитного цеха. По расчетам фирмы электролитический титан должен быть дешевле магнетермического. Кроме того, равномерность состава электролитического металла должна упростить выплавку из него сплавов за счет исключения или упрощения операции шихтовки. Технология электролиза освещена в работе [68]. Процесс вели с использованием диафрагменного электролизера: $D_a = 0,5 \div 1$ А/см²; $D_k = 0,5$ А/см²; температура 500—550°С; электролит LiCl—KCl с содержанием растворенного титана 2—4% при средней валентности последнего 2—2,1. Полученный титан имел твердость *НВ* 70.

Согласно данным работы [69], использование технологии электролиза было запланировано для увеличения мощности завода в Гендерсоне с 11,7 до 14,5 тыс. т в год. Сообщения об успешной экс-

плуатации опытного электролизера производительностью 180 кг титана в сутки появились в печати и позже [70]. При этом утверждается, что электролиз более экономичен, чем магнетермическое восстановление TiCl₄.

В СССР исследования по разработке технологии электролиза титана проводились в основном в институтах ВАМИ и ИМЕТ. В ИМЕТе изучали электролиз TiCl₄ с предварительным титантермическим восстановлением TiCl₄ до низших хлоридов непосредственно в ванне лабораторного электролизера [71]. Смесь хлоридов натрия и калия с добавкой порошков титана расплавляли в графитовом стакане и затем через расплав пропускали TiCl₄. При электролизе анодом служил графитовый тигель, катодом молибденовый стержень. Результаты микроскопического, рентгеноструктурного и химического анализов продуктов выщелачивания катодного осадка подтвердили принципиальную возможность высаживания металлического титана при титанциклическом процессе электролиза TiCl₄. Показатели процесса были низкими. Выход по току достигал всего 26%, что, возможно, объясняется отсутствием разделения катодного и анодного пространств. Высокая дисперсность полученного титана была причиной загрязнения его газовыми примесями при гидрометаллургической обработке.

Двухступенчатый процесс (с переводом TiCl₄ в низшие хлориды и последующим электролизом титансодержащего расплава) по производительности ячейки, энергетическим и другим показателям уступает в принципе технологии непрерывного электролиза TiCl₄, которая подробно исследована в ВАМИ [56, с. 124—160]. На основании изучения растворимости TiCl₄ в хлоридных расплавах и данных лабораторных технологических исследований для проверки технологии был рекомендован электролит, содержащий 50% NaCl, 35% CaCl₂ и обеспечивающий возможность работы при температуре 700°С. Был применен электролизер с извлекаемым катодом и устройствами для ввода и распределения TiCl₄ в межэлектродном пространстве (см. гл. VII). Исследованы зависимости показателей процесса от скорости и способа подачи TiCl₄ в электролит, межэлектродного расстояния, соотношения количества подаваемого TiCl₄ и постоянного тока и других параметров. Лучший выход по току (до 80%) достигается при соотношении подачи TiCl₄ 1 см³ на 1 А·ч постоянного тока; при больших ко-

¹ Пат. (США), № 2898275, 1957.

личествах подаваемого $TiCl_4$ происходит повторное хлорирование катодного металла; при меньших, чем $1 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$, на катоде выделяется натрий. С повышением температуры электролиза падают растворимость $TiCl_4$ в электролите и выход по току (до 27,6% при 800°C). Если подача $TiCl_4$ прекращается, то сразу содержание растворенного титана в расплаве снижается до 0,04—0,05% (по массе). В начале процесса минимально необходимая концентрация титана в электролите достигается «насыщением» его $TiCl_4$ при пониженной силе постоянного тока. В полупромышленных опытах установлены следующие технологические режимы: $D_k = 1,8 \div 2,0 \text{ А}/\text{см}^2$; температура $720\text{—}750^\circ\text{C}$; продолжительность единичного электролиза до $5 \text{ А} \cdot \text{ч}$ на 1 см^2 поверхности катода. При этом в среднем выход по току составлял 58,5—60% (в лучшем случае до 70%). Катодный металл имел следующий химический состав: 0,71% Fe; 0,36% C; 0,05% Si; 0,05% Al; 1,10% O; 0,10% H; 0,01% N. Авторы работы [56, с. 136—160] объясняют повышенное содержание отдельных примесей недостаточной герметизацией электролизера, коррозией стальных узлов и частичным разрушением футеровки ванны. Действительно при переходе к конструкции непрерывного действия со стационарным катодом содержание кислорода уменьшилось до 0,17%, азота до 0,001%. Для снижения содержания железа, углерода и кремния рекомендовано исключить графитовые электроды переменного тока, использовать для футеровки ванны плитки из MgO и организовать охлаждение частей катода, находящихся над расплавом.

Высокое качество исходного сырья, возможность организации непрерывного процесса и другие технико-экономические преимущества электролитического получения титана из $TiCl_4$ в сравнении с металлотермическим восстановлением позволяют сделать вывод о возможной промышленной реализации этого метода. Основными задачами исследований являются выбор способа перевода $TiCl_4$ в растворимое состояние и создание работоспособной конструкции герметичного электролизера.

4. ЭЛЕКТРОЛИЗ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ ИЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

В первых патентах и работах по получению титана электролизом с растворимым анодом из твердых электропроводных соединений титана в качестве анодного ма-

териала служил карбид титана. Однако часто применяли карбид нестехиометрического состава (в электролите $NaCl\text{—}KCl$ с добавкой 2—3,5% $TiCl_2$) — соединение $Ti\text{—}C$, где оптимальное содержание связанного углерода составляло всего 11—13%. Г. Эрвин [73] рафинировал карбид титана, содержащий 20—31% связанного углерода. Аналогичный состав (69% Ti, 31% C) указан в американском патенте¹.

При электрохимическом растворении таких материалов на аноде неизбежно образуется углеродный слой, экранирующий анодный материал и вызывающий сильную анодную поляризацию. Отрываясь от анодной массы, частички углерода зашламливают электролит и вызывают возможное загрязнение катодного металла углеродом.

Большой интерес представляет электролитическое рафинирование нитрида титана². В расплаве с 84% $NaCl$ и 16% K_2TiF_6 из нитрида получен титан, содержащий 0,046% азота (твердость катодного металла HB 155). Свободный азот, выделяющийся при растворении нитрида, непрерывно удаляли из электролизера.

В СССР технологические исследования процесса электролиза карбида и нитрида титана проводились А. Б. Сучковым с соавторами [74]. Режимы электролиза практически не отличались от параметров электролитического рафинирования отходов титана. Из чистого нитрида титана получен металл с содержанием 0,03 N. Электролизом продуктов азотирования титановых шлаков получен катодный металл, содержащий 98—99% Ti. Спек после азотирования подвергали гидрометаллургической обработке для отделения окислов алюминия и кальция, а также нитрида магния.

В качестве исходного сырья использовали так называемые окисно-угольные титановые аноды (спрессованную смесь $TiO_2 + C$). В работах [75, 76] показано, что такие системы ведут себя как металлические электроды с выделением (при переходе титана из анода в электролит) углекислого газа. Но так как оптимальное количество углерода в смеси велико (до 150% от стехиометрического), то возникают затруднения в протекании анодного процесса [77]. Большая часть титана (89—95,4%)

¹ Пат. (США), № 292002, 1960.

² Пат. (США), № 2974092, 1961.

ТАБЛИЦА 13. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ ИЗ ПРОДУКТОВ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНОВОГО ШЛАКА [81]

Состав основы электролита	Выход по току, %	Содержание металла в катодном осадке, %	Выход фракций, %		Химический состав катодного металла, % (по массе)		
			+0,4 мм	-0,4 +0,2 мм	Al	Fe	Cr
NaCl	60	15,4	17,4	67,0	28,0	0,19	0,19
NaCl—KCl	63	17,3	17,3	68,0	30,6	0,22	0,21
CaCl ₂	78	34,0	34,0	72,0	7,9	0,20	0,26
CaCl ₂ +2 % NaCl	76	27,0	27,0	62,0	8,6	0,21	0,24
CaCl ₂ +4 % NaCl	69	26,0	26,0	57,0	12,4	0,25	0,24

переходит в электролит в четырехвалентной форме; поэтому электролиз сопровождается возгонкой тетрахлорида титана из расплава.

Кроме того, для создания окисно-угольных анодов необходима чистая TiO₂, что отражается на экономике процесса электролиза.

С целью снижения себестоимости получения титаносодержащих растворимых анодов исследователи обратили внимание на целесообразность использования в качестве анодного материала продуктов неполной карбидизации или азотирования [типа Ti(CNO)] титановых шлаков или рутила [78]. Сравнение результатов рафинирования соединений TiCO с различным соотношением углерода и кислорода в электролите NaCl—K₂TiF₆ показало, что повышение количества углерода в аноде увеличивает степень выработки последнего по титану. Катодный металл содержал 98,6—99,8% Ti и по 0,002—0,005% Fe и C.

При использовании анодов по составу, близкому к стехиометрическому карбиду титана, обнаружено, что при растворении титана углерод остается в виде своеобразного пористого скелета в анодном материале. Применяя анод TiCO (16,6% C и 7,36% O), степень извлечения титана снижается: в анодных остатках обнаружены высшие окислы титана, которые не растворяются при наложении постоянного тока.

Организация промышленного процесса электролиза с сохранением структуры растворимого анода и углеродного остова вряд ли возможна. Подгружаемый в течение

процесса свежий анодный материал неизбежно будет частично разрушать выработанные остатки с образованием дисперсных частиц углерода, зашламливающих электродит. Более целесообразно вести процесс электролиза с непрерывным удалением углерода из анода в виде газов (CO и CO₂). Эта возможность показана в работе [79].

Исследование анодного процесса при растворении соединений типа TiCO позволило установить [79], что оптимальное отношение содержания углерода и кислорода в аноде должно быть равно единице (TiC_{0,5}O_{0,5}). При этом возможно длительное растворение анодного материала без резкого увеличения поляризации и зашламливания электролита.

Полученный катодный металл имел крупность менее 0,18 мм и по химическому составу и технологическим свойствам примерно соответствовал электролитическим порошкам марки ПТЭМ (см. гл. VI). Отмечено только повышенное содержание свободного углерода (до 0,02%), который необходимо отделять от порошка титана дополнительной гидрометаллургической обработкой.

Титаносодержащий анодный материал можно получать металлургическим восстановлением титановых шлаков; А. Б. Сучков [74] восстанавливал титановые шлаки гидридом кальция. Продукт содержал около 10% примесей (кальций, кремний, магний и др.), но хорошо рафинировался; катодный металл (твердостью HB 100—123)

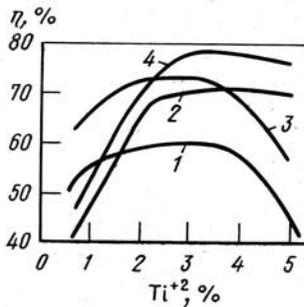


РИС. 28. Выход по току в зависимости от концентрации растворимого титана в электролите [81]: 1 — NaCl, плотность тока 1,35 А/см²; 2 — то же, 4 А/см²; 3 — CaCl₂, плотность тока 1,35 А/см²; 4 — то же, 4 А/см²

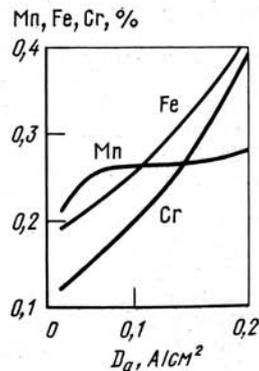


РИС. 29. Переход примесей в катодный металл в зависимости от анодной плотности тока [81]

ТАБЛИЦА 14. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ПРИ СОДЕРЖАНИИ РАСТВОРЕННОГО ТИТАНА В ХЛОРКАЛЬЦИЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ 2,5–3,5% И ТЕМПЕРАТУРЕ 850–870° С [81]

Продолжительность единичного электролиза, ч	Выход по току, %	Содержание металла в осадке, %	Выход фракций, %	
			+0,4 мм	–0,4+0,2 мм
<i>Сила тока на ячейке 25 А</i>				
1	72	12,0	28	44
2	73	13,5	31	41
4	69	14,8	35	44
6	54	15,2	39	42
<i>Сила тока на ячейке 50 А</i>				
1	76	12,4	30	42
2	76	14,1	32	44
4	52	15,8	37	43
6	32	19,2	48	36

содержал 0,05–0,1% O; 0,01% N; 0,015% С и 0,05% Si (кальция и магния не обнаружено).

Исследования процесса электролиза продуктов алюмотермического восстановления титановых шлаков проведены авторами работ [80, 81]. Спек после восстановления содержал 52% Ti; 28% Al; 8% Fe; 8% Si; 1,3% Mn; 0,5% Cr. Перед засыпкой в анодные контейнеры электролизера его дробили до крупности 3–7 мм.

Авторы этих работ установили, что основным фактором, определяющим переход алюминия в катодный металл, является состав электролита. Результаты опытов с использованием разных расплавов (содержание растворенного титана 2,8–3,2%; $D_a=0,067$ А/см²; $D_k=1,35$ А/см²) приведены в табл. 13 [81]. Выработка анодного материала составляла 55%; за 100%-ный выход по току принято анодное растворение 70% Ti²⁺ и 30% Al³⁺.

Меньшее содержание алюминия в катодном металле получено в электролите на основе хлористого кальция, в таких расплавах растворимость хлористого алюминия составляет сотые доли процента. Добавка к такому электролиту даже небольших (2–4%) количеств хлористого натрия увеличивает содержание алюминия в осадке. Авторы объясняют это образованием в расплаве малолетучих комплексных соединений типа NaAlCl₄. Выход по току в электролите на основе CaCl₂ высокий, так как титан в нем находится в двухвалентной форме. Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие наибольший выход по току и максимальную крупность катодного металла: концентрация растворенного титана в электролите 2–4% (рис. 28); D_a не более 0,1 А/см² (рис. 29); $D_k=1,5\div 3$ А/см²; температура электролиза 850–870° С (рис. 30).

Увеличение продолжительности единичного электролиза ведет к снижению выхода по току из-за уменьшения фактической плотности тока на катоде и сокращения межэлектродного расстояния (табл. 14). Полученный катодный металл имел губчатую структуру и хорошо поддавался измельчению. Содержание алюминия в этом порошкообразном сплаве можно изменять в заданных пределах (от 10 до 30%).

Процесс анодного растворения продуктов алюмотермии идет практически без выделения анодных газов и образования значительных количеств анодных остатков (как, например, при электролитическом рафинировании карбидов титана). В общем следует рассматривать процесс металлотермии (алюмотермии) окисных соединений титана как один из наиболее перспективных методов подготовки этих соединений к электролизу. Наиболее вероятным является использование такой схемы при необходимости получения катодного металла в виде порошковой титан-алюминиевой лигатуры для использования ее при выплавке серийных сплавов или в порошковой металлургии.

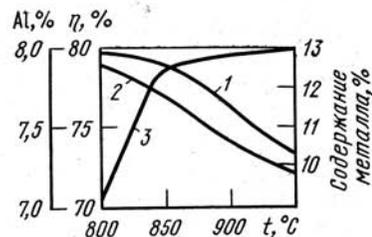


РИС. 30. Содержание алюминия в катодном сплаве (1), выход по току (2) и содержание металла в катодном осадке (3) в зависимости от температуры электролита [81]

ГЛАВА

IV

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ОТХОДОВ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

1. ОТХОДЫ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Рафинированию должны подвергаться некондиционные отходы титана и его сплавов, не подлежащие использованию при подготовке шихты для плавки слитков или фасонном литье (известно, что в настоящее время в шихту вводят 25–40% отходов сплавов). К некондиционным отходам сплавов титана, составляющим 25–50% от общего количества отходов, относятся те, которые содержат очень большое количество газовых примесей, окислены по всему сечению, обезличены по содержанию легирующих элементов (смешаны

по маркам сплавов в случайных сочетаниях и количественных соотношениях).

Необходимо отметить, что с усовершенствованием технологии плавки слитков, прокатки, резания и других видов обработки титана содержание примесей в отходах снижается, что в сочетании с повышением чистоты губчатого титана обуславливает вовлечение части окисленных отходов в шихту при переплаве.

Для обеспечения возможности рафинирования отходов титановых сплавов различных марок с получением катодного металла, пригодного для последующей выплавки существующих серийных сплавов титана, разработана схема укрупненной группировки отходов сплавов всех известных марок [7, 36]. Это позволяет организовать рафинирование отходов, смешанных по маркам сплавов при условии, что данный сплав относится к определенной группе.

К первой группе относятся отходы нелегированного титана — губчатый титан с высокой твердостью (типа ТГ-Тв) и отходы сплавов типа ВТ1. Ко второй группе относятся отходы, содержащие алюминий, алюминий и олово, алюминий и молибден (сплавы ВТ5, ВТ5-1, ВТ8, ВТ9, ВТ16). Третью группу образуют отходы сплавов системы Ti—Al—Mn (ОТ4, ОТ4-1, ВТ4). Четвертую — отходы сплавов типа ВТ6, ВТ14 (Ti—Al—V—Mo). Отходы сплавов системы Ti—Al—Cr—Mo (типа ВТ3, ВТ3-1) образуют пятую группу. Отходы сложнoleгированных сплавов, содержащих алюминий, марганец, цирконий и другие легирующие элементы, например типа ТС5, относятся к шестой группе.

При электролитическом рафинировании смешанных по маркам сплавов, например третьей группы, на катоде осаждается металл, содержащий легирующие элементы (в данном случае алюминий и марганец) в количествах, меньших, чем содержание их в серийных сплавах [7, 82]. Этот металл может быть использован при выплавке серийных сплавов данной группы или сплавов другой группы, в которых также присутствуют алюминий и марганец. Катодный металл после рафинирования сплавов, смешанных не только по маркам, но и по группам, должен использоваться при выплавке слитков несерийных сплавов.

Кусковые отходы, лом, обрезь сплавов титана перед рафинированием должны пройти операцию измельчения. Как будет показано далее, измельчение до крупности 3—20 мм, необходимое для нормального хода анодного процесса и максимальной степени извлечения титана из анодного материала, обеспечивается гидрированием. Предварительную разделку крупногабаритных отходов можно вести автогенной резкой, ковкой и рубкой в горячем состоянии, а также механической резкой. Дробление стружки можно проводить в серийных стружкодробилках. Возможно измельчение стружки сплавов титана в стержневых и шаровых мельницах.

Титановые отходы содержат большое количество (до 4%) механических примесей отходов других металлов (обычно сплавы на основе железа), обломки твердосплавного режущего инструмента, остатки эмульсий, применяющихся при механической обработке титана. Для обезжиривания титановой стружки перед рафинированием использовали бензол, четыреххлористый углерод, растворы едкого натрия, соды, жидкого стекла. Результаты лабораторных исследований показали, что практически полное обезжиривание стружки достигается только при использовании бензола и четыреххлористого углерода [83].

Для испытаний в промышленных условиях были выбраны моющие растворы на основе NaOH и Na₂CO₃. В результате опытно-промышленных исследований установлено, что степень обезжиривания зависит не только от состава технологического раствора, но и от качества последующей отмытки стружки от раствора. При двукратной водной отмытке от щелочного технологического раствора (в горячей и холодной воде) остаточное содержание масла в четыре раза выше, чем при шестикратной отмытке.

Представляет интерес способ обезжиривания, в котором с целью повышения качества отмытки предложено обработку проводить с использованием отработанного расплава электролитных магниевых ванн.

При подготовке стружки к добавлению в шихту для плавки особое значение имеет тщательность удаления обломков режущего инструмента. В работе [84] описана установка, позволяющая отделять кусочки массой до 0,05 г. При электролитическом рафинировании стружки титана такое специальное отделение обломков не проводили, поскольку при обезжиривании стружки одновременно частично или полностью отделяются и посторонние включения указанного типа.

Отмытую и высушенную стружку (температура сушки до 200°С) перед рафинированием рассевали и пропускали через грохот и магнитный сепаратор (содержание магнитных включений достигало 4% от массы стружки).

Исследования способов переработки стружки сплавов титана типа Ti—6Al—4V, загрязненной стружкой нержавеющей стали, сплавами на основе никеля, смазочными маслами, обломками пластин карбида вольфра-

ма и др., проводились в США [85]. По данным авторов этой работы, обработка стружки по схеме — обезжиривание, прокалка для удаления летучих примесей, гидрирование, измельчение и дегидрирование — не позволяет освободить стружку от металлических примесей. Предложено подвергать эти механические включения анодному растворению в растворе серной кислоты (титан при этом растворяется незначительно). Для подготовки стружки к переплаву рекомендована следующая схема: обезжиривание раствором хлорсодержащих углеводородов, магнитная сепарация, удаление алюминия раствором NaOH, удаление примесей анодным растворением в растворе серной кислоты, травление в растворе азотной и плавиковой кислот для растворения пленки окислов и сушка в вакууме. Отмечается, что из прошедшей обработку стружки можно получить слитки, аналогичные по качеству слиткам, выплавленным с использованием губчатого титана.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ОТХОДОВ СПЛАВОВ ТИТАНА К ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ РАФИНИРОВАНИЮ

Способы очистки стружки от механических загрязнений (масло, эмульсия, стружка железа и т. п.) позволяют готовить титановые сплавы к переработке в том случае, если не произошло смешения стружки по группам сплавов. В большинстве же случаев отходы титановых сплавов, подлежащие электролитическому рафинированию, смешаны по маркам и по группам, и практически продуктом их электролитического рафинирования будет являться новая и нестабильная по химическому составу лигатура на основе титана, содержащая алюминий, ванадий, марганец, цирконий и другие металлы.

Предложенная авторами схема подготовки отходов¹, включающая операции гидрирования и гидрометаллургической обработки продуктов гидрирования с удалением (полным или частичным) легирующих металлов, предусматривает высокотемпературный (800—900°С) вакуумный отжиг отходов для удаления окисных пленок с поверхности титана и активации процесса гидрирова-

ния, снижение температуры до 300—400°С и подачу водорода под избыточным давлением в аппарате гидрирования [86].

Удаление окисной пленки с поверхности отходов высокотемпературным вакуумным отжигом резко повышает скорость гидрирования. Обзор литературных данных о влиянии состояния поверхности титана на кинетику взаимодействия его с водородом приведен в работе [87]. Следует лишь указать, что сильно окисленные кусковые отходы и стружку без предварительного проведения активирующего отжига практически невозможно насытить водородом. Отжиг отходов в атмосфере водорода или в вакууме при высоких температурах (800—900°С) ведет к появлению конструктивных затруднений при создании аппарата гидрирования, а также к повышению содержания кислорода и азота в титане. Кроме того, вакуумный отжиг приводит к изменению микроструктуры металла, увеличению размеров зерен, устранению микротрещин и т. п., что снижает скорость поглощения водорода в 4—5 раз в зависимости от типа отходов.

Для активации поверхности отходов без вакуумного отжига использовали режимы травления в водных растворах кислот, применяющиеся в схемах подготовки отходов к переплавке. Травление в водном растворе серной кислоты и фтористого натрия позволило удалить окисную пленку и повысить скорость гидрирования. Заданное содержание водорода (3%) достигнуто за 45 мин против 2 ч для отожженных образцов. Потери массы образцов при травлении составляют не более 4,0—5,0%.

Основные легирующие металлы, входящие в состав серийных сплавов титана, не образуют в условиях процесса гидрирования соединений с водородом. При гидрировании таких сплавов, как Ti—Al, Ti—Al—Mn и т. п., в насыщенном водородом металле обнаруживается несколько фаз, в том числе гидрид титана и легирующий элемент. Путем подбора режимов выщелачивания и состава технологических растворов принципиально возможно частично или полностью отделить легирующие компоненты от гидрида титана. Результаты исследований обработки по указанной схеме сплава ВТ6 приведены в работах [88, 89]. Обработку прогидрированной стружки Ti—Al—V сплава ВТ6 вели в шаровой обогреваемой мельнице в растворе KOH (250—300 г/л) при температуре 100—110°С. В раствор извлекалось до 68% Al и до 35% V (от их исходного содержания). Вторая стадия обработки — выщелачивание в 20%-ном растворе HNO₃ — позволяет извлечь до 75—80% Al и 70% V. Затем алюминий и ванадий извлекают из технологических растворов цементацией и нейтрализацией. Суммарная степень извлечения ванадия из раствора (в виде гидроокиси) достигла 87%. Прошедший гидрометаллургическую обработ-

¹ Олесов Ю. Г., Устинов В. С., Сучков А. Б. и др. Авт. свид. № 206087. — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, № 24, с. 113.

ку продукт после сушки направляется на дегидрирование. Режимы дегидрирования разрабатывали для случая получения порошкового титана с тем, чтобы впоследствии использовать его как исходный продукт при изготовлении спеченных титановых изделий. После дегидрирования спек должен легко размалываться до заданной крупности (без наклепа), а полученный порошок титана должен обладать приемлемыми технологическими свойствами. Установлено, что для предотвращения чрезмерного спекания слой дегидрируемого материала не должен превышать 150—300 мм. Для организации такого процесса в существующих ретортных печах необходимо использовать этажерку с поддонами, что ведет к снижению коэффициента загрузки реторты до 0,2—0,4 от ее объема. В работе [90] показана необходимость тщательного удаления водорода с целью ликвидации вакансионной картины гидрирования в микроструктуре металла. Это обеспечивает пластичность порошков и уменьшает усадку при спекании. Поэтому окончание процесса дегидрирования целесообразно проводить в глубоком вакууме при высоких (700—900°С) температурах. Низкая производительность оборудования дегидрирования и высокая энергоемкость процесса повышают себестоимость передела.

При дегидрировании отходов сплавов титана перед их электролитическим рафинированием нет необходимости в достижении низких остаточных содержаний водорода в титане так же, как и в последующем тщательном размоле образовавшегося при дегидрировании спека (достаточно измельчить его до крупности кусков 5—50 мм). Результаты исследования показали, что оптимальная величина остаточного содержания водорода равна 0,2—0,4% (по массе). При этом в дегидрируемом материале частично сохраняется вакансионная картина гидрирования, благодаря чему процесс анодного растворения титана или его сплава облегчается: оптимальная выработка анодного материала повышается на 3—9% и несколько снижается средняя валентность титана в электролите.

При подготовке отходов сплавов титана к электролитическому рафинированию исследованы возможности дегидрирования в смеси с твердыми или расплавленными солями, входящими в состав электролита. Порошок гидроксида титана смешивали с твердыми хлоридами и фторидами калия, натрия, кальция и их смесями. Загружали в реторту, герметизировали, вакуумировали, тщательно промывали аргоном. Вначале нагревали без вакуумирования до 650°С, затем вакуумировали с тем, чтобы максимальное количество водорода удалить до расплавления солей. После стабилизации разрежения в реторте начинали дальнейший подъем температуры. При достижении температуры шихты на 30°С ниже температуры плавления солей (или смеси солей) вакуумирование пре-

кращали, реторту заполняли аргоном, дальнейшее удаление аргон-водородной газовой смеси вели с сжиганием водорода на свечу, температуру ступенчато поднимали до 750—1000°С. Результаты исследования показали, что при подготовке отходов к рафинированию температура процесса дегидрирования может не превышать 850—900°С. Соли, добавляемые к порошку гидроксида, частично предохраняли титан от спекания, уменьшали опасность взрыва или пожара при обращении с продуктами дегидрирования и снижали степень загрязнения порошков газовыми примесями. Извлеченный из реторты дегидрирования спек довольно легко поддавался дроблению, если количество солей было примерно равным по массе количеству титана. Если солей было в 3—4 раза больше, измельчение спека давалось с трудом. После дробления спека до крупности 10—50 мм его загружали в анодные корзины электролизера.

Результаты исследования подтвердили, что такая схема не требует отделения солей от дегидрированного материала, позволяет резко повысить коэффициент заполнения реторты дегидрирования (до 70—85), уменьшить количество газовых примесей, попадающих в титан на переделе дегидрирования. В результате себестоимость дегидрирования снижается не менее чем в 1,5—2 раза. Сравнительные технологические исследования показали, что показатели процесса электролиза, выработки анодного материала и гранулометрический состав катодного металла практически не зависят от способа дегидрирования (в вакууме или в солевом расплаве). При получении порошков электролитическим рафинированием отходов сплава ОТ4, прошедших обработку по схеме «гидрирование — гидрометаллургия», выход по току был равным 0,53 и 0,52 г/А·ч соответственно, выход порошковых фракций составил 85 и 87%. При использовании дегидрированного в солях анодного материала следует принимать меры против увлажнения солей: их надо хранить в плотно закрытой таре, желателно под аргоном.

Применение подготовки отходов титановых сплавов по схеме «гидрирование — гидрометаллургия» позволяет вести процесс электролиза при режимах, разработанных для анодного материала из губчатого титана марки ТГ-Тв. Гранулометрический состав и содержание примесей в катодном металле в этих случаях сравнимы. При использовании отходов, прошедших подготовку по не-

полной схеме (обезжиривание, механическое дробление и гидрирование с дегидрированием), показатели процесса и качество катодного металла заметно хуже.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАФИНИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАЛЛА

Интервалы изменения основных параметров процесса электролиза и составы электролита, приведенные в патентах, были использованы в большинстве проведенных впоследствии исследований. Таковы, например, предложенные в патенте США¹ параметры электролитического рафинирования: $D_a = 0,01 \div 3,0$ а/см²; $D_k = 0,2 \div 1,5$ а/см²; основа электролита — смесь галогенов щелочных, щелочноземельных металлов и магния, содержащая низшие хлориды титана при молярной концентрации титана 0,1—5,0% и относительном содержании двуххлористого титана от суммы ионов $Ti^{2+} + Ti^{3+}$, в расплаве низших хлоридов не менее 40%.

Для конкретной промышленной конструкции электролизера изменение, например, анодной плотности тока в указанных выше пределах ведет к соответствующему изменению силы тока на ячейке и производительности. Практически во всех проведенных впоследствии работах по реализации процесса электролитического рафинирования технологические режимы выдерживались в указанных интервалах или близко к ним. Из-за большого разнообразия применяемых при рафинировании конструкций электролизеров, способов подготовки анодного материала, составов рафинируемых сплавов очень трудно сопоставить выводы различных исследований. Анализ показывает, что при неблагоприятном сочетании анодной и катодной плотностей тока результаты процесса рафинирования будут неудовлетворительными, даже если эти величины находятся в приведенных выше интервалах.

К настоящему времени опубликованы результаты исследования процессов электролитического рафинирования для всех указанных в разделе I (гл. IV) групп сплавов. По мнению авторов работы [7], рафинированию с положительными технологическими результатами могут быть подвержены практически все известные сплавы ти-

тана. Наиболее отработанной является технология рафинирования губчатого титана марки ТГ-Тв. В результате длительных лабораторных исследований для опытно-промышленной проверки была рекомендована следующая технологическая схема рафинирования (рис. 31). Режимы электролиза: температура процесса до 850°С, концентрация растворимого титана в электролите 4—6%, анодная плотность тока 0,4—0,8 А/см². В исследованных интервалах на показатели процесса электролиза сильно влияет величина анодной плотности тока. Анализ полученных данных показывает, что достижение запроектированной мощности электролизера по току ($D_a \approx 0,8$ А/см²) невозможно из-за ухудшения качества катодного металла и показателей процесса [7].

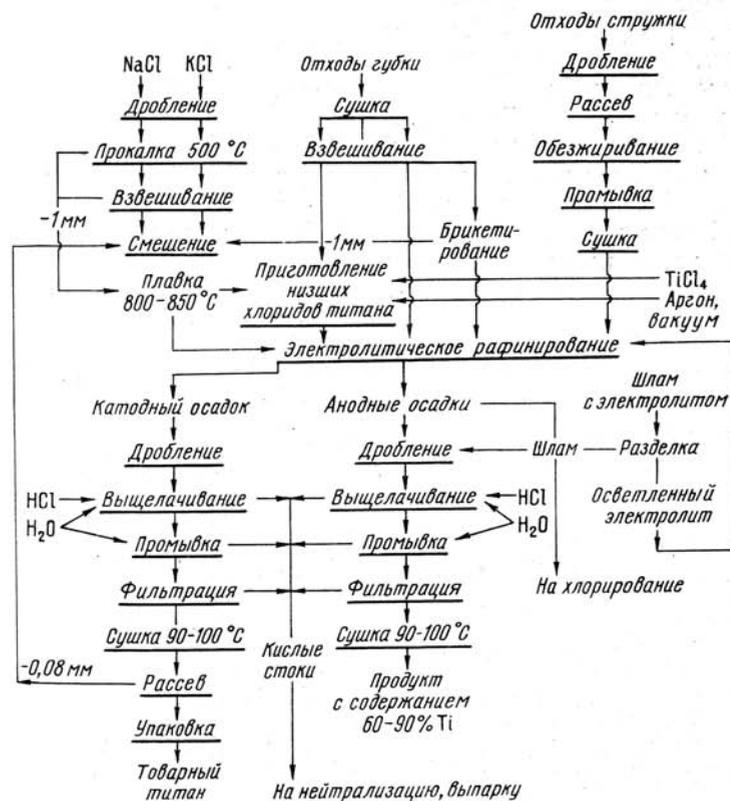


РИС. 31. Принципиальная технологическая схема рафинирования отходов титана и его сплавов [7]

¹ Пат. (США), № 2734856, 1956.

Опытно-промышленные исследования процесса рафинирования губчатого титана ТГ-Тв проведены с использованием в качестве основы электролита смеси хлоридов калия и натрия. Титан в электролит вводили в виде солевой лигатуры. Влияние температуры и продолжительности процесса, концентрации растворенного титана, катодной плотности тока на качество катодного металла и выход по току показаны на рис. 32—35 [7]. Самый крупный катодный металл осаждается при температуре 850° С. Содержание примесей в нем не меняется в интервале температур 750—900° С. С увеличением продолжительности наращивания осадка крупность кристаллов растет. Однако из-за некоторого снижения выхода по току и ограниченных размеров межэлектродного пространства продолжительность единичного электролиза на опытно-промышленных электролизерах рекомендована не более 5 ч. Рост крупности кристаллов отмечен при повышении концентрации растворимого титана в электролите до 2—3%. В интервале концентраций 3—6% четкой зависимости крупности от концентрации не выявлено, в связи с чем этот интервал был рекомендован для практического применения.

После проведения опытно-промышленных исследований установлены оптимальные анодные плотности тока

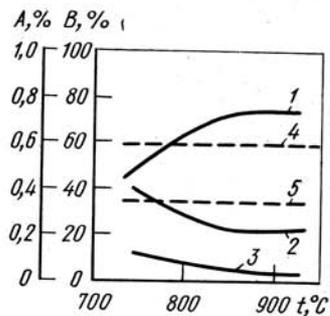


РИС. 32. Влияние температуры процесса на содержание примесей (А) и различных фракций (В) в металле (концентрация растворенного титана в электролите более 2%): 1 — фракция +1 мм; 2 — то же, -1+0,25 мм; 3 — то же, -0,25 мм; 4 — примеси -1+0,25 мм; 5 — то же, +1 мм

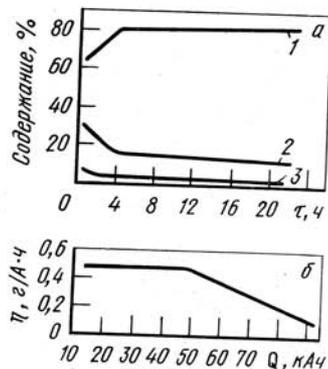


РИС. 33. Влияние продолжительности процесса на крупность кристаллов (а) и количества электричества, пропущенного за единичный электролиз на выход по току (б): 1 — фракция +1 мм; 2 — то же, -1+0,25 мм; 3 — то же, -0,25 мм

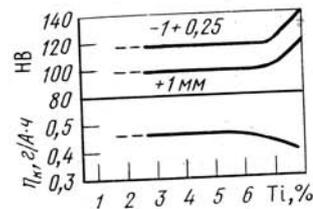


РИС. 34. Влияние концентрации титана на твердость катодного металла и выход по току (800—850° С, $D_a = 0,32 \pm 0,36$ А/см²)

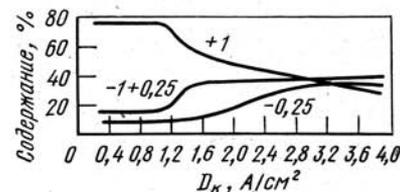


РИС. 35. Влияние катодной плотности на крупность кристаллов. Цифры у кривых — крупность фракций, мм

для губчатого титана ТГ-Тв различной крупности: 0,3 А/см² для крупности +70 мм; 0,4 А/см² для крупности -70+20 мм и 0,5 А/см² — для крупности 20+5 мм. Катодная плотность тока в исследованном интервале (0,5—1,2 А/см²) практически не влияет на показатели процесса электролиза и крупность катодного металла. После выщелачивания металл имел следующий гранулометрический состав: 4—7% фракции +5 мм; 30—40% фракции -5+1 мм; 45—50% фракции -1+0,25 мм и 7—14% фракции -0,25 мм. В кондиционном катодном металле твердостью не более *HB* 155 содержится в среднем 0,003—0,15% Fe; 0,01—0,02% Si; 0,01—0,1 Cl; 0,01—0,08% O; 0,005—0,020% H; 0,01—0,08% N; 0,01—0,02% C; 0,001—0,005% S. Выход кондиционного металла в среднем равен 70%. Выработка анодного материала составила 70—80%. Указанное усредненное содержание примесей в катодном металле изменяется при увеличении твердости выплавленных слитков, %:

Твердость <i>HB</i> (не более)	Fe	Si	Cl	O	H	N	C
90	0,01	0,020	—	0,030	0,003	0,03	0,025
110	0,03	0,018	0,040	0,040	0,003	0,03	0,017
130	0,04	0,019	0,045	0,045	0,005	0,03	0,014
155	0,09	0,018	0,042	0,060	0,005	0,03	0,013

Содержание примесей в катодном металле после его переплавки соответствует литому металлу той же твердости, полученному магнитермическим восстановлением $TiCl_4$. В связи с тем что катодный металл должен использоваться в основном для выплавки слитков, при оценке качества рафинированного титана были применены методики оценки, принятые в производстве губчатого титана.

ТАБЛИЦА 15. СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ ОПЫТНОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВА Ti—Al—Mn [7]

Установка	Выход по току, г/А·ч	Выработка анодного материала, %	Продолжительность опытов, сут	Выход кондиционного металла, %
Опытная	0,50	78,0	21,0	89,0
Опытно-промышленная, данные:				
лучшие	0,45	75,0	36,0	83,0
средние	0,32	68,0	34,0	60,0

При изменении размеров и формы кристаллов усредненное содержание примесей также меняется, %:

	Твердость НВ	О Fe Н N С				
		О	Fe	Н	N	С
Кристаллы	81	0,03	0,02	0,006	0,013	0,016
Окатыши	137	0,08	0,04	0,022	0,016	0,039
Конгломераты	166	0,10	0,04	0,24	0,030	0,021

При электролитическом рафинировании стружки сплавов типа ОТ4 (система Ti—Al—Mn) в опытно-промышленных условиях получены несколько худшие средние результаты по сравнению с данными исследований на опытных установках (табл. 15).

Приведенные в табл. 15 данные получены при сравнимых режимах электролиза: $D_a=0,2\div0,4$ А/см²; температура процесса 800—850° С; концентрация растворимого титана в электролите 2—6% (по массе).

Изменение концентрации титана в электролите в интервале 3—6% практически не влияло на режимы электролиза. При $D_a>0,3$ А/см² резко падал выход по току: при $D_a=0,4$ А/см² выход по току приближался, по данным Н. И. Ануфриевой, к 0,2 г/А·ч [7]. Полученный при рафинировании сплава Ti—Al—Mn катодный металл характеризуется (при выработке анодного материала до 50%) гораздо большим, чем при рафинировании сплава Ti—Al—V, содержанием легирующих компонентов, %:

Фракция, мм	Выход фракции, %	Fe	N	O	Al	Mn	Твердость НВ
—5+0,5	64,7	0,020	0,041	0,048	0,59	1,29	147/78
—0,5+0,18	17,2	0,035	0,045	0,077	1,14	1,72	194/94
—0,18	16,0	0,037	0,067	He _{опр.}	2,04	1,31	He _{опр.}

Опыты по разработке технологии рафинирования сложнoleгированного сплава ТС5 (3,1—5,0% Al; 1,76—2,0% V; 2,44—3,0% Sn; 1,4—2,0% Zr; 0,32% Fe) проводили до выработки анодного материала не более 65%.

Условия электролиза: $D_a=0,09\div0,81$ А/см²; температура 750—850° С [91]. При увеличении анодной плотности тока свыше 0,37—0,40 А/см² растет выход мелких фракций (—0,18 мм) и содержание алюминия и ванадия в катодном металле. Четкой зависимости между анодной плотностью тока и количеством циркония в катодном металле не обнаружено: с увеличением крупности кристаллов содержание циркония изменяется в пределах 0,6—1,2%. Олово практически полностью остается в анодном материале.

В. Г. Гопненко с соавторами [92] провели проверку технологии рафинирования сплава ТС5 на крупной лабораторной электролитной установке (сила тока 1,5—2,5 кА). С учетом ранее полученных данных о влиянии анодной плотности тока в исследованиях поддерживали $D_a=0,17\div0,28$ А/см²; температуру процесса 800—850° С; $D_k=0,21\div0,35$ А/см²; продолжительность единичного электролиза от 3 до 12 ч. Содержание легирующих элементов в катодном металле составляло 0,3—3,0% Al; 0,3—1,0% Zr; 0,1—0,4% V; 0,005—0,015% Sn. Очистка от вредных примесей была удовлетворительной. В катодном металле содержалось 0,01—0,08% Si; 0,015—0,06% С; 0,01—0,20% О; катодный выход по току составлял в среднем 0,32 г/А·ч (интервал колебаний 0,20—52 г/А·ч). Этот выход снижается по мере выработки анодного материала. Средний выход товарного рафинированного металла составил 81,5%. Анализ полученных резуль-

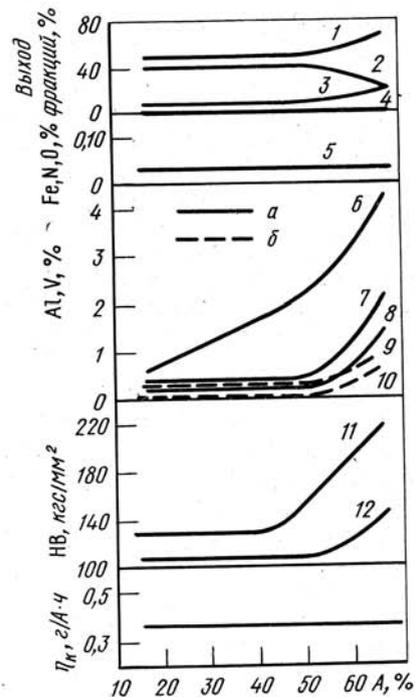


РИС. 36. Влияние степени выработки анодного материала (А) на качество металла и выход по току при рафинировании сплава Ti—Al—V в виде стружки в электролите NaCl—KCl [7]:

а — алюминий, б — ванадий; 1, 7, 10, 11 — фракция —1+0,25 мм; 2, 8, 10, 12 — фракция —5+1 мм; 3, 6, 9 — фракция —0,25 мм; 4 — фракция +5 мм; 5 — фракция —5+1 и —1+0,25 мм

Татов позволил авторам установить, что на крупность катодного металла оказывает положительное влияние снижение температуры процесса с 850 до 800° С, увеличение продолжительности единичного электролиза до 10 ч и снижение анодной плотности тока до 0,17 А/см². В качестве анодного материала в исследованиях использовали окисленные куски сплавов ТС5 размером 45×60 и толщиной 10—20 мм. Удаление окисной пленки не проводили. Исходя из отношения количества полученного за цикловой опыт катодного металла (~140 кг) к количеству загруженного анодного материала (320 кг) достигнутую величину выработки анодного материала можно оценить в 40—45%. Авторы указывают, что извлеченные из электролиза анодные остатки имели на своей поверхности слои шлама (пористого черного порошка) толщиной 3—5 мм, чем они объясняют резкое падение в конце опыта выхода по току (до 0,2 г/А·ч). Под слоем шлама куски отходов сплава ТС5 не изменялись. Рентгеноструктурным анализом в анодных остатках и шламе обнаружены соединения Ti₃Sn; Ti₄Fe₂O; AlTi₂; TiN; TiN_{0,22}; AlZr₃.

Сплавы системы Ti—Al—V относятся к числу наиболее распространенных. Технология рафинирования их стружки к настоящему времени разработана и опробована в опытно-промышленных условиях с использованием электролизера конструкции ВАМИ [7] и электролита на основе эквимольной смеси хлоридов калия и натрия. Дробленую и промытую стружку подвергали магнитной сепарации. Режимы электролиза были аналогичны режимам при рафинировании губчатого титана ТГ-Тв. Подтверждены основные результаты лабораторных исследований: нецелесообразность повышения анодной плотности тока свыше 0,25 А/см² и необходимость тщательной подготовки стружки к рафинированию. Выход качественного катодного металла, пригодного к использованию при выплавке слитков, составлял 70—72%; при силе тока на ячейке электролизера 3,5—4,0 кА выход по току был равен 0,42—0,38 г/А·ч. Показатели процесса в зависимости от степени выработки анодного материала приведены на рис. 36.

Полученный катодный металл содержал до 1,0% Al и до 0,3% V, поэтому оценка его качества определения твердости слитка по Бринеллю велась с учетом влияния легирующих элементов на прирост твердости. Металл с твердостью ниже HB 155 оценивали по твердости слитка; свыше HB 155 — по содержанию примесей кислорода, азота и железа, %:

Твердость выплавляемого слитка HB	Al	V	O	N	Fe
< 110	0,16	0,08	0,037	0,026	0,032
< 130	0,22	0,17	0,045	0,025	0,028
< 155	0,44	0,15	0,054	0,029	0,035
> 155	1,03	0,20	0,10	0,04	0,10

Рост содержания алюминия и ванадия в катодном металле сопровождается одновременно ростом содержания кислорода. Значительное ухудшение качества катодного металла и показателей процесса электролиза при достижении выработки анодного материала 40—50% и более объясняется увеличением анодной поляризации в связи с накоплением в анодном материале алюминия и ванадия протеканием в нем процесса образования интерметаллических соединений системы Ti—Al—V [86]. При общей продолжительности опытно-промышленных процессов 30—45 сут уже на 12—15-е сут крупность катодного металла падала с одновременным увеличением содержания в нем примесей. С целью снижения содержания алюминия и ванадия в анодном материале при высоких степенях выработки анодного материала в электролизер начинали подгружать смесь стружки сплава Ti—Al—V и сплава ВТ1 (или губчатого титана ТГ-Тв) в отношении 1 : 1 (табл. 16).

Для предотвращения перехода алюминия в электролит и катодный металл предложено при рафинировании Ti—Al—V сплавов вводить в состав анодного материала кислород в количестве не менее 50% от содержания алюминия¹. При этом алюминий не может влиять на процесс растворения ванадия из анодного материала, а растворение самого алюминия замедляется. С целью удаления из электролита ванадия между катодом и анодным контейнером устанавливается сетка из углеродистой стали. Осевший на ней титан содержит до 3% V при содержании его в исходном анодном сплаве 1%, а на катоде высаждается чистый титан. Несмотря на ввод кислорода в анод, в катодном металле содержание его составляло 0,02%. При увеличении содержания алюминия в электролите предлагается проводить периодическое вакуумирование электролизера с одновременным повышением температуры. Выдержка в течение 30 мин при давлении 5 мм рт. ст. снижает содержание алюминия в ванне с 1 до 0,2%. Хлориды алюминия в виде возгонов конденсировались на холодных частях электролизера.

Предложен² процесс рафинирования титана от примесей и легирующих элементов (Al, V, Si, Cr и др.) в электролите NaCl—TiCl₄ в электролизере с накопителем анодного шлама и с обеспечением возможности периодического слива электролита вместе со шламом для его очистки и максимального отделения катодного металла от электролита выплавлением солей (без контакта с воздухом). При подготовке отходов сплавов к рафинированию авторы патента рекомендуют плавить и гранулировать отходы заливкой расплава в ванну хлористого натрия. Для облегчения механического измельчения в отходы вводится кислород. Выказано предположение, что в первоначальный момент электролиза на катоде выделяется слой натрия, восстанавливающий ионы титана до металла. Образовав-

¹ Пат. (США), № 2913380, 1959.

² Пат. (США), № 2901410, 1959.

Тип анодного материала и способ подготовки	Оптимальная выработка анодного материала, %	Выход порозовых фракций в анодном металле, %	Выход по току, г/А·ч	Содержание примесей в анодном металле, % (по массе)				
				Fe	N	Cl	Al	V
Губчатый титан ТГ-Тв фракции —25±5 мм	80,0	85,0	0,68	0,06	0,030	0,08	Н. о.	Н. о.
Стружка сплава ВТ1	65,0	76,0	0,44	0,07	0,030	0,07	Н. о.	Н. о.
Стружка сплава ВТ1 после дополнительной обработки по схеме: гидрирование—размол—дегидрирование	70,0	74,0	0,62	0,05	0,028	0,07	Н. о.	Н. о.
Стружка сплава Тi—Al—V	50,0	81,0	0,40	0,09	0,035	0,06	0,70	0,30
Стружка сплава Тi—Al—V после гидрирования и дегидрирования	60,0	83,0	0,52	0,07	0,040	0,06	0,40	0,20
Стружка сплава Тi—Al—V после дополнительной гидрометаллургической обработки до содержания 0,5% Al; 0,25% V	76,0	88,0	0,65	0,06	0,035	0,06	0,08	0,06

шиеся частицы титана проникают сквозь прикатодный слой электролита и служат центрами, на которых электрохимически высаждают кристаллы титана.

Есть также рекомендация¹ окисленную стружку сплавов (0,7—1,5% кислорода) перед рафинированием отжигать в вакууме при температуре 950—1000°С. За счет диффузии кислорода происходила очистка поверхности от окисной пленки со значительным уменьшением анодной поляризации и увеличением выработки анодного материала при рафинировании.

Операция отжига отходов в вакууме или аргоне относительно дорогостоящая. Результаты исследований и технико-экономической оценки показывают, что очистка поверхности отходов от окисной пленки травлением в водных растворах сравнима по эффективности с подготовкой вакуумным отжигом, несмотря на довольно большие потери при плавлении. Более предпочтительной представляется термическая активизация поверхности отходов (отжига) в расплавах солей. Эту операцию можно проводить непосредственно в электролизере.

Исследованиями М. В. Смирнова [4] показано, что при длительной выдержке титана в расплавах хлоридов, входящих обычно в состав электролита, происходит заметная коррозия поверхности металла, резко усиливающаяся при контакте расплава с воздухом и при введении в него ионов фтора. На основании этого установлена зависимость скорости коррозии от температуры, типа и состава расплава и наличия активизирующих добавок для технического титана и некоторых сплавов на его основе. В результате была определена схема термической активизации отходов в хлоридных расплавах с применением специализированного оборудования или непосредственно в анодных контейнерах электролизеров. Первый вариант должен использоваться в тех случаях, когда конструкция электролизера, состав электролита или какие-либо другие условия не позволяют применять при электролизе температуры выше 800—850°С. Отожженная в расплавах хлоридов (при температуре 900—980°С) стружка сплавов ВТ1, Тi—Al—V, Тi—Al—Mn имела изъязвленную поверхность и довольно легко измельчалась в шаровой мельнице с получением крупки, по гранулометрическому составу приближающейся к продукту после водородного охрупчивания. Результаты поляризационных исследований показали, что анодный процесс при использовании подготовленного по схеме материала имеет более благоприятные характеристики по сравнению с подготовкой анодного материала вакуумным отжигом и травлением в растворах серной кислоты и фтористого натрия. Отмечены заметный сдвиг в отрицательную сторону стационарного потенциала и, что особенно важно, значительно более медленная поляризуемость при длительном анодном растворении (особенно по сравнению с отожженным материалом).

При использовании конструкции электролизеров, аналогичных ретортному рафинировочному электролизеру, применяемому в производстве электролитических порошков титана, отжиг анодного материала можно вести прямо в анодных контейнерах. Технологические испытания [93] подтвердили данные исследования анодного растворения окисленного титана, подвергнутого термическому активи-

¹ Олесов Ю. Г., Сучков А. Б., Рубцов А. Н. Авт. свид. № 200765. — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, № 17, с. 35.

рованию поверхности. Отжиг анодного материала (стружка сплава ВТ1) позволил на 11% увеличить выработку анодного материала и на 0,08 г/А·ч повысить выход по току. Аналогичный рост показателей отмечен и для случая рафинирования сплавов Ti—Al—V и Ti—Al. При этом подтвердилась рекомендация В. Галлета¹ о возможности частотной возгонки легколетучих хлоридов легирующих металлов (например, алюминия) из электролита при нагреве его до температуры 900—1000° С со снижением содержания алюминия в катодном металле.

При электролитическом рафинировании отходов титана и его сплавов на дне электролизера и в нижней части анодных корзин скапливается шлам, образовавшийся в результате диспропорционирования хлоридов титана, цементационного выделения легирующих металлов, измельчения анодного материала. В работе [94] исследованы гранулометрический и химический составы шлама и анодных остатков, образовавшихся при рафинировании стружки сплавов ВТ1 и ОТ4. В шламе, образовавшемся при рафинировании сплавов типа ВТ1, содержится 71,0—92,5% Ti и 1,3—2,0% Fe. Содержание кремния, углерода, хрома, никеля составляет 0,1—0,5%. Шлам от рафинирования сплавов ОТ4 содержит около 70% Ti > 3,0% Fe; 1,0—3,0% Al; < 0,05% Mn. Шлам характеризуется значительным количеством дисперсных фракций (30—100% фракций — 0,25 мм). Фазовый анализ показал наличие Ti, TiN, AlTi₂. Анодные остатки от этих процессов значительно крупнее по гранулометрическому составу, имеют сравнимое содержание титана, марганца, железа. При рафинировании сплава ОТ4 в виде стружки и прутков содержание алюминия в анодных остатках повышенное (3—9%). Анодные остатки процессов рафинирования сплава ТС5 содержали 2—9% Al; 0,5—4,5% V; 1—3% Sn и до 2,9% Zr. Отмечено, что содержание легирующих элементов увеличивается в более крупных фракциях анодных остатков.

Одной из задач рафинировочного электролитического процесса является переработка некондиционного катодного металла, образовавшегося при электролитическом получении титана из соединений. В работе [95] указывается, что 80% металла, полученного из TiCl₄, не подлежало прямому использованию из-за высокого содержания при-

месей. Результаты исследования процесса электролитического рафинирования катодного металла, полученного из TiCl₄, показали возможность достижения высокой степени очистки от примесей железа (с 2—3,7 до 0,02%), углерода (с 1,35 до 0,06%) и других элементов. Оптимальные условия процесса: $D_a = 0,1 \div 0,18$ А/см²; $D_k = 0,75 \div 1,07$ А/см²; температура электролиза 850° С. Электролитом служила смесь хлоридов натрия и титана. Катодные осадки после электролиза соединений титана содержат до 80% солей электролита. Отмывка катодного металла от электролита, сушка и брикетирование ведут к удорожанию процесса. Более целесообразным является использование катодных осадков первой ступени электролиза соединений без гидрометаллургической обработки. Такая схема вполне возможна при условии обеспечения достаточной герметичности системы перегрузки катодных осадков и совпадения солевой основы электролитов. При наличии в составе электролита первой ступени солевых составляющих, не входящих в состав электролита рафинирования, или при загрязненности его кислородсодержащими соединениями использование катодных осадков без выщелачивания не всегда целесообразно. В работе [96] указывается, что применяемые при электролизе TiCl₄ добавки хлоридов бария приводят в процессе рафинирования к резкому снижению крупности катодного металла и повышению содержания кислорода в нем. Для отделения части электролита от катодного осадка первой ступени авторы применили фильтр-аппарат, состоящий из реторты с ложным дном (перфорированная стальная пластина, покрытая металлической сеткой), подсоединенной к бункеру-приемнику солей, установленному в шахтной электропечи. К верхнему фланцу реторты подсоединяется бункер-питатель с хлоридами натрия.

Отделение электролита (55—57% NaCl; 20—25% CaCl₂ и 15—20% BaCl₂) от катодного металла позволило повысить содержание титана в катодном осадке в 2—2,2 раза. Температура выплавления достигала 1000° С; выдержка при заданной температуре составляла 1—2 ч. Применение для вакуумирования бункера-приемника или создание давления аргона над осадком не привели к заметному улучшению степени и интенсивности фильтрации. Отфильтрованный электролит содержал всего 0,02—0,04% Ti.

¹ Пат. (США), № 2901410, 1959.

Для снижения температуры плавления электролита в катодный осадок дополнительно вводили хлориды бария и кальция. Улучшения степени отделения электролита не отмечено. Высокая степень очистки катодного металла от солей бария и кальция достигнута при промывке осадка хлористым натрием [96].

Количество добавляемого NaCl, кг/кг фильтр-осадка	1,22	1,50	1,68	1,71	2,00	2,96
Содержание хлоридов, % (по массе):						
бария:						
до отмывки	18,6	19,6	19,1	20,4	20,0	19,6
после отмывки	0,56	2,03	Н. о	Н. о	Н. о	0,80
кальция:						
до отмывки	20,5	11,3	11,3	20,3	11,3	20,8
после отмывки	2,12	2,85	Н. о	1,50	1,17	0,10

Отмывка хлористым натрием обеспечила снижение хлоридов бария более чем в 10 раз, а в отдельных опытах хлорид бария в фильтр-остатке не обнаружен. Содержание хлористого натрия в фильтр-остатке составляло около 68%. Выплавленная смесь солей после корректировки по составу может использоваться как электролит первой ступени. Катодный металл после фильтрации и промывки хлористым натрием направляли в качестве анодного материала на рафинирование. Так как металл представлял порошок крупностью в основном — 0,25 мм, то по ходу опыта он вытекал из вертикальных анодных контейнеров с последующим разрушением стенок реторты. Выход по току был низким (менее 0,2 г/А·ч). Неудовлетворительные результаты получены и при использовании горизонтальных и наклонных анодных контейнеров. Вытеканием дисперсного порошка через отверстие перфорации анодных контейнеров можно исключить таблетирование фильтр-остатков. Опыты, проведенные с использованием катодных осадков очистных партий цеховых рафинировочных процессов, показали, что рафинирование протекает практически с теми же показателями, что и рафинирование губчатого титана ТГ-Тв [7]. Катодные осадки, содержащие до 70% электролита, удовлетворительно прессовались. На таблетировочной машине типа МТ-2а опробовано также таблетирование смесей порошков титана хлоридами калия и натрия. Анодный металл

из таблеток (диаметр 20, высота 10 мм), спрессованных из порошка фракции — 0,25 мм, при опробовании позволил получить катодный металл, аналогичный металлу после рафинирования губчатого титана ТГ-Тв.

Подробные сведения о процессе рафинирования отходов металлов с предварительным вводом в состав отходов более электроположительных легкоплавких металлов (Pb, Sn, Bi и др.) приведены в патенте П. Герасименко¹. При переходе ионов рафинируемого металла в электролит на поверхности анода образуется жидкая фаза, концентрирующая примеси. Благодаря большой плотности образовавшийся расплав стекает на дно ванны с активацией (очисткой) поверхности анодного материала. Автор приводит максимально возможные количества вводимого легкоплавкого металла, в том числе для случая рафинирования титана: 68% Pb, 64% Sn, 52% Sb, 80% Zn. Количество вводимого в титан металла обычно меньше на 5% максимально допустимой величины.

С использованием указанной обработки анодного материала проведено рафинирование сплавов, загрязненных железом и кремнием. Из анодного расплава 34Ti62Sn4Fe электролизом при 800°С получен катодный металл, свободный от олова и железа. Не обнаружено этих примесей и в электролите. Жидкий сплав на дне ванны содержал (кроме Sn и Fe) 8% Ti. Из анодного сплава Ti—Cu—Si электролизом при температуре 870°С получен чистый по содержанию меди и кремния титан. В жидком сплаве содержалось 12,5% Ti, 79,5% Cu и 8% Si.

В работе [97] указано на важное преимущество технологии электролитической переработки отходов титана и его сплавов с предварительным переводом отходов в низшие хлориды титана. Этим достигается возможность контроля титансодержащего расплава на содержание легирующих элементов с вводом в него в случае необходимости хлоридов легирующих металлов. Описана принципиальная технологическая схема переработки отходов титана с переводом их в низшие хлориды, предусматривающая наряду с электролизом металлотермический вариант восстановления титана из хлоридов. Основное преимущество схемы заключается в том, что переработке могут быть подвержены некондиционные отходы, содержащие большое количество окислов и посторонние включения. При технологической проверке (с натриетермическим окончанием) из отходов получили высокочистые кристаллы титана.

По ориентировочным данным определены расходные коэффициенты процесса рафинирования отходов с магнитотермическим окончанием (на 1 кг титана). Для сравнения в скобках приведены данные процесса получения

¹ Пат. (США), № 3036961, 1962.

губчатого титана магнитермическим восстановлением $TiCl_4$: 2,0 кг $TiCl_4$ на 1 кг рафинированного металла (4,06); магний — 0,55 (1,43); оборотный хлористый магний 1,9 (3,85); HCl —0,5 (1,05); аргон—1,6 м³ (2,5 м³). Полученный рафинированный металл имеет стоимость, равную ~82% от стоимости губчатого титана.

Таким образом, рафинирование отходов сплавов титана в электролизерах с насыпным растворимым анодом при одном только предварительном механическом дроблении и обезжиривании отходов обеспечивает извлечение титана не более 45—80%. При этом выход кондиционного металла составляет 65—90% при довольно низком выходе по току и производительности ячейки. Ввод операций термохимической подготовки отходов (гидрирование с гидрометаллургией, коррозионная обработка отходов в расплавах солей) позволяет резко улучшить показатели процесса рафинирования, повысить извлечение металла. Этот же эффект достигается при организации рафинирования по схеме: хлорирование отходов до низших хлоридов — электрохимическое восстановление титана [97].

Применение этих схем позволяет получить технически приемлемые технологические показатели. Однако экономическая эффективность должна быть определена на основе дальнейших исследований, так как ввод дополнительной энерго- и трудоемкой операции подготовки отходов может повысить себестоимость конечного продукта.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОГО ТИТАНА

В порошковой металлургии титана в настоящее время применяют порошки крупностью менее 1 мм. При этом в отличие от производства металла для плавки порошки должны обладать не только определенной чистотой по примесям, но и рядом заданных физико-химических и технологических свойств (см. гл. VI). Попытки получить электролитический порошковый титан на существующих рафинировочных электролизерах путем увеличения дисперсности катодного металла за счет снижения концентрации растворенного титана в электролите с 3—5 до 0,8—1,2% при сохранении высоких температуры электролиза (850°С) и анодной плотности тока (0,4 А/см²) успеха не имели: катодный металл содержал много примесей,

особенно железа и кислорода, и имел характерную губчатую структуру [7]. При этих режимах выход титана крупностью менее 0,5—0,63 мм составлял всего 25—30%, выход по току в среднем 0,35—0,40 г/А·ч, продолжительность циклового процесса не более 60 сут.

Лабораторными исследованиями установлено, что наибольшее влияние на показатели процесса и качество катодного металла оказывают анодная плотность тока и температура процесса электролиза [93]. Оптимальную анодную плотность тока определяли по скорости растворения анодных решеток (путем контроля электролита и катодного металла на содержание железа) и изменению granulометрического состава катодного металла. Ускорение процесса растворения стальных анодных решеток наступает при анодной плотности тока более 0,2 А/см². Эта зависимость сохраняется при увеличении концентрации растворенного титана в электролите вплоть до 1,5—1,8% и при повышении температуры электролиза до 750°С. Снижение температуры до 700°С повысило выход фракции —0,63 мм до 60—65%. Применение так называемых легкоплавких электролитов (рабочая температура электролиза 500—550°С) позволяет получить весь катодный металл мельче 0,63 мм. Очень резкое измельчение катодного осадка наблюдается также при уменьшении концентрации растворенного титана в электролите (табл. 17).

ТАБЛИЦА 17. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО ТИТАНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ВЫХОД ПОРОШКОВЫХ ФРАКЦИЙ И СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В НИХ, %

Концентрация растворенного титана	Выход фракции —0,63 мм	Содержание примесей			Содержание железа в электролите
		Fe	N	Cl	
0,3	99,0	0,15	0,06	0,15	0,050
0,6	87,0	0,12	0,05	0,11	0,010
0,9	87,0	0,05	0,04	0,08	0,005
1,2	80,0	0,04	0,04	0,06	0,003
1,5	61,0	0,04	0,03	0,06	0,004
1,8	43,0	0,03	0,02	0,07	0,003

Исходя из среднего содержания железа в катодном металле и электролите (являющегося показателем интенсивности растворения анодных решеток и реторты), granulометрического состава катодного металла, а также данных об изменении выхода по току, следует считать, что концентрация растворенного титана в электролите не должна быть ниже 0,9—1,2%. Изменение катодной плотности тока в исследованном интервале (0,3—1,5 А/см²) существенно не влияет на химический и granulометрический составы катодного металла и выход по току. Сокращение времени наращивания осадка с 3—4 до 0,5—1 ч позволяет примерно на 20% увеличить выход порошковых фракций, однако это нерационально, так как ведет к потере рабочего времени электролиза в результате увеличения числа срезов осадка.

Опытно-промышленные испытания, проведенные с использованием ретортного рафинировочного электролизера конструкции ВАМИ (см. гл. VII, рис. 45), подтвердили полученные на стадии лабораторных исследований зависимости [93]. Максимальный выход порошковых фракций (0,63+0,18 и -0,18 мм) достигнут при снижении температуры до 700° С (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18. ЗАВИСИМОСТЬ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТОДНОГО МЕТАЛЛА И ВЫХОДА ПО ТОКУ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА

Температура электролиза, °С	Выход по току, г/А·ч	Содержание фракций в катодном металле, %			
		+5 мм	-5,0+0,63 мм	-0,63+0,18 мм	-0,18 мм
800	0,58	6,0	48,0	30,0	16,0
750	0,59	2,0	52,0	19,0	27,0
700	0,63	—	30,0	44,0	26,0
670	0,49	—	16,0	39,0	45,0

Уменьшение выхода по току при температуре 670° С (при работе на электролите NaCl—KCl—TiCl_n), очевидно, объясняется ухудшением сцепляемости частиц титана с материалом катода при низких температурах электролиза. Содержание примесей в катодном металле, полученном при температуре 700° С и ниже, было ниже, чем в металле, полученном при 800—850° С, или равнялось ему.

Результаты проведенных исследований показали, что допустимая анодная плотность тока, рекомендованная на основании лабораторных данных, оказалась несколько завышенной. Скорость растворения железа при $D_a = 0,2$ А/см² значительно увеличивается; выход по току и средняя производительность ячейки уменьшаются. Поэтому для опытно-промышленных электролизеров рекомендована анодная плотность тока 0,175 А/см². Температура процесса электролиза 680—700° С (для электролита состава NaCl—KCl—TiCl_n или отработанного электролита магниевого производства); концентрация растворенного титана в электролите 1,0—1,2%; длительность единичного электролиза 4—5 ч. При этом выход порошковых фракций достигает 85%.

В ходе эксплуатации в рафинировочный электролизер конструкции ВАМИ были внесены некоторые конструктивные изменения: увеличена общая высота анодных решеток и соответственно уровень электролита. Это привело к повышению общей анодной поверхности и силы постоянного тока на ячейке на 10—15%.

Для выбора оптимальной силы тока разработан метод расчета приведенных показателей процесса, так как важна не общая производительность ячейки электролизера, а количество полученных порошковых фракций.

Приведенный выход по току равен:

$$\eta_{пр} = \eta K_{п} 10^{-2},$$

где η — выход по току в расчете на валовой металл, г/А·ч;
 $K_{п}$ — содержание порошковых фракций (менее 0,63 мм) в катодном металле, %.

Соответственно определяется приведенная производительность ячейки электролизера ($Q_{пр}$):

$$Q_{пр} = Q K_{п} 10^{-2},$$

где Q — производительность ячейки по валовому металлу, кг/сут. Результаты оценки влияния силы тока на ячейке на процесс электролиза (в числителе — показатели на валовой металл, в знаменателе — приведенные показатели) показаны ниже (содержание растворенного титана в электролите NaCl—KCl—TiCl_n составляет 1,2—1,4%):

Сила тока на ячейке, %	100	105
Выход по току, г/А·ч	0,53/0,382	0,50/0,328
Производительность ячейки, %	100/100	103/93

Видно, что повышение силы тока на ячейке, а следовательно, и анодной плотности тока сверх оптимальной (0,175 А/см²) позволяет несколько повысить производительность ячейки по валовому металлу, однако при этом падают выход по току и производительность ячейки по порошковым фракциям. Ниже приведены показатели процесса при повышении концентрации растворенного титана в электролите (в числителе — на валовой металл, в знаменателе — приведенные):

Содержание растворенного титана, %	1,2—1,4	1,4—1,6	1,6—1,8	1,8—2,1
Выход по току, г/А·ч	0,55/0,405	0,53/0,382	0,54/0,368	0,50/0,276
Производительность ячейки, %	100/100	94,5/92,5	97,5/91,5	86,0/66,5

С этой точки зрения также нецелесообразно повышение концентрации растворенного титана в электролите выше 1,2—1,4%, хотя качество металла фракции -0,63+0,18 мм несколько повышается (табл. 19).

ТАБЛИЦА 19. КАЧЕСТВО КАТОДНОГО МЕТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ТИТАНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Содержание титана в электролите, %	Выход фракций, %				Содержание, % (по массе)	
	+0,63 мм	-0,63 +0,18 мм	-0,18 мм	Твердость, НВ	Содержание, % (по массе)	
					Fe	Cl
1,2—1,4	26,4	52,7	20,7	124,2	0,027	0,062
1,4—1,6	28,0	56,2	15,8	122,9	0,026	0,045
1,6—1,8	31,6	52,0	16,4	118,7	0,023	0,052
1,8	43,8	46,5	9,0	115,0	0,021	0,040

Получение легированных порошков титана возможно при использовании в качестве расходного анода отходов серийных сплавов титана. Результаты зависимости гранулометрического состава катодного металла и распределения легирующих металлов при переработке отходов основных сплавов титана приведены в работе [7]. Показано, что состав катодного металла и анодных остатков по содержанию примесей нестабилен и в значительной степени зависит от степени выработки анодного материала. Так, при увеличении выработки анодного материала с 40 до 80% содержание алюминия в титане растет в 2,5 раза для сплава Ti—Al—V и более чем в 3 раза для сплава Ti—Al.

В. Г. Гопиенко и Л. А. Павлова [98] исследовали возможность получения легированных порошков титана для целого ряда сплавов; при этом использовали электролиты на основе KCl—NaCl и KCl—NaCl—MgCl₂, содержащие до 5% растворимого титана. В работе не даны рекомендации по оптимальным параметрам получения порошков, а сообщены лишь интервалы возможных изменений. Результаты исследований, приведенные в табл. 20, показывают принципиальную возможность использования стружки сплавов для получения порошков титана с обеспечением показателей процесса, сравнимых с получением нелегированных порошков.

Недостатком технологии следует признать очень низкое и нестабильное содержание алюминия (другие элементы не указаны). В серийных сплавах титана содержание того же алюминия находится на уровне 2,0—6,0%. Кроме того, в сплавы входят и другие легирующие элементы. Таким образом, использование этой технологии

ТАБЛИЦА 20. ПАРАМЕТРЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАФИНИРОВАНИЯ ОТХОДОВ СПЛАВОВ ТИТАНА (РАСХОД ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ 4—8 кВт·ч/кг ТИТАНА) [98]

Отходы сплавов	Плотность тока на аноде, А/см ²	Степень использования анодного материала, %	Выход непорошковых фракций (+1,0 мм), %	Содержание алюминия в катодном металле, %	Выход по току, г/(А·ч)
BT5	0,25	81,0	15,6	0,3—3,0	0,52
BT8	0,1—0,25	65,6	38,4	0,1—5,0	0,46
BT5-1	0,1—0,25	85,5	33,4	0,1—3,0	0,53
BT3-1	0,25—0,50	77,7	35,0	0,2—4,0; 0,1—2,5 Cr	0,53
BT5+BT8+ +BT3-1	0,1—0,25	59,0	37,0	—	0,42

для получения легированных порошков не исключает (в большинстве случаев) необходимости при последующей их переработке подшифтовки порошков легирующих металлов.

Производство легированных порошков титана возможно с использованием в качестве анодного материала механических смесей титан—легирующий металл [99]. Например, предложено порошки сплавов Ti—Mn (содержание марганца 2—12%) получать рафинированием с растворимым анодом из смеси губчатого титана и марганца при соотношении металлов в аноде, равном соотношению их в сплаве¹. Электролизом при 850°С (электролит на основе NaCl, содержание хлоридов титана 4%, хлоридов марганца 0,06—0,38%) получены кристаллы сплава Ti—Al с содержанием 0,03% O.

С использованием в качестве растворимого анода механической смеси губчатого титана и циркония исследован процесс получения порошков титана, легированных цирконием [100]. Изучена зависимость содержания легирующего элемента в катодном металле от содержания его в электролите и анодном материале, а также от анодной и катодной плотности тока; порошки содержали ≥30% (по массе) Zr.

Исследована и разработана технология получения порошков титана, легированных алюминием [101]. Установлена возможность регулирования по ходу процесса

¹ Пат. (США), № 2920022, 1960.

содержания алюминия в катодном металле: для получения титаналюминиевых сплавов с постоянным заданным содержанием алюминия в течение всего опыта или, наоборот, для изменения состава катодного сплава по содержанию алюминия во время опыта. Уровень алюминия в порошках можно регулировать, изменяя его количество в подгружаемой в анодные корзины электролизера шихте, а также в доливаемом периодически в электролизер расплаве. Остальные параметры процесса электролиза (анодная плотность тока, температура, концентрация растворимого титана в электролите) аналогичны разрабатанным для производства нелегированных электролитических порошков титана. Катодный металл после выщелачивания целесообразно дополнительно измельчать, что позволяет увеличить выход порошковых фракций до 80—95% (при содержании алюминия в катодном металле свыше 15% выход порошковых фракций достигает практически 100%). Содержание (по массе) алюминия и примесей в катодном металле, полученном по этой технологии, показано ниже, %:

Фракция, мм	Al	Fe	C	Si	N	O
—0,5+0,08	—	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04
—0,5+0,08	4,3	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04
—0,5+0,08	18,7	0,04	0,01	0,01	0,02	0,05
—0,08	19,6	0,18	0,02	0,02	0,03	0,09

Спеченные заготовки из электролитических порошков титаноалюминиевых сплавов при достаточной прочности обладали хорошими показателями пластичности благодаря высокой чистоте электролитических порошков по основным упрочняющим примесям — кислороду, азоту, железу.

Дальнейшее развитие технологии позволит организовать производство порошков электролитического титана с заданными технологическими свойствами: повышенной дисперсностью, увеличенной прессуемостью, стабилизированной спекаемостью и т. п. При условии реализации имеющихся технологических решений по подготовке отходов сплавов к переработке возможна замена используемого в качестве анодного материала губчатого титана ТГ-Тв на отходы, прошедшие переработку по схеме гидрирование — гидрометаллургия или хлорирование с получением низших хлоридов титана.

Учитывая стабильность анодного процесса и свойств катодного металла при получении порошков сплавов титана электролизом с растворимым анодом из механической смеси губчатого титана ТГ-Тв и легирующего металла, как это описано выше, вряд ли можно ожидать широкого промышленного освоения этого метода с целью производства порошков серийных сплавов. Более предпочтительным является электрохимическое производство порошковых лигатур на основе титана, используемых затем при подготовке шихты исходных смесей для производства спеченных сплавов.

ГЛАВА

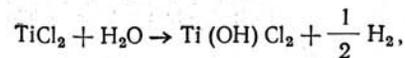
V

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

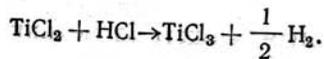
1. ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Обзор исследований по технологии гидрометаллургической переработки катодных осадков и металлותרмических реакционных масс сделан в работе [102]. В настоящее время гидрометаллургическая обработка является основным методом отделения катодного металла от электролита в производстве электролитических порошков титана. Катодные осадки содержат наряду с металлическим титаном захваченный электролит, представляющий собой расплав хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с небольшим количеством низших хлоридов титана. Одним из основных источников загрязнения титана кислородом при выщелачивании является осаждение на поверхности металла продуктов гидролиза и окисления низших хлоридов титана.

При растворении катодных осадков в разбавленной соляной кислоте $TiCl_2$ быстро окисляется до трехвалентного состояния с выделением водорода:

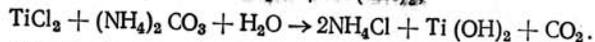
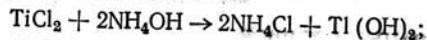


или



При комнатной температуре TiCl_2 не обнаруживается в растворах уже через несколько минут после его ввода, при температуре 0°C через 1 ч. В концентрированных растворах TiCl_2 более устойчив при концентрации соляной кислоты до 4 г/л и температуре 0°C (в течение 12 ч) [103].

При добавлении в раствор TiCl_2 гидроксильных ионов осаждается гидрат закиси титана:



Анализ данных о поведении TiCl_2 в растворах позволяет сделать вывод о том, что в реальных условиях при растворении солей электролита в технологических растворах передела, выщелачивания двухвалентный титан сразу же будет окисляться до трехвалентного.

Данные о поведении трехвалентного титана в твердой фазе и в растворах рассмотрены в работе [102]. Необходимо отметить некоторую противоречивость результатов отдельных исследований. Кроме того, составы растворов в большинстве случаев были не похожими на условия реального технологического процесса, что не позволило использовать их при разработке технологии гидрометаллургической переработки катодных осадков.

Н. А. Плахотниковой исследованы процессы растворения гидролиза и окисления TiCl_3 в условиях, близких к технологическим [104—106].

Методами химического анализа (измерением pH, потенциометрическим титрованием и др.) изучено влияние концентрации TiCl_3 и NaCl на процессы гидролиза и

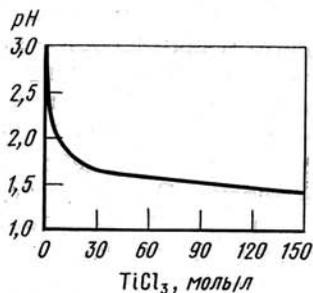


РИС. 37. Зависимость pH раствора от концентрации TiCl_3 в воде [102]

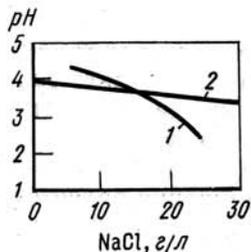


РИС. 38. Зависимость pH коагуляции золь TiCl_3 от концентрации NaCl :

1 — 10 г/л TiCl_3 в 1%-ной HCl ; 2 — 10 г/л TiCl_3 в 3%-ной HCl

окисления. Растворение TiCl_3 в воде и соляной кислоте сопровождается уменьшением концентрации трехвалентного титана в растворе и увеличением кислотности (рис. 37). Изменение кислотности при растворении TiCl_3 объясняется его гидролизом.

При содержании TiCl_3 в растворе менее 5 г/л в осадок выпадает гидроокись титанила с примесью основных хлоридов трехвалентного титана, а при более высоких концентрациях выпадает гидроокись трехвалентного титана с примесью двуосновного гидрохлорида. Осаждение происходит при $\text{pH} = 3-4$.

Гидрохлориды трехвалентного титана и титанила представляют собой коллоидные растворы, устойчивость которых в значительной степени зависит от присутствия и концентрации солей электролита в растворе (рис. 38). Так как концентрация NaCl в технологических растворах выщелачивания во много раз превышает уровень начала коагуляции коллоидных растворов, то разбавление таких растворов для сохранения их устойчивости целесообразно.

Растворимость TiCl_3 в соляной кислоте уменьшается с 35,2 до 11,3% при увеличении содержания HCl с 2 до 26%. Степень гидролиза в концентрированных растворах TiCl_3 (более 10 г/л), а также в растворе 1%-ной HCl составляла около 10%. Раствор TiCl_3 в 3%-ной HCl сохраняет наибольшую устойчивость. Одновременный ввод в 1%-ный раствор HCl хлоридов натрия и калия и TiCl_3 резко снижает растворимость хлоридов (рис. 39).

Поведение в водной среде фтортитанатов трехвалентного титана (на примере K_3TiF_6) изучено авторами работы [35]. Приведены данные о скорости растворения фтортитаната в воде для интервала температур $50-80^\circ\text{C}$ и концентраций иона трехвалентного титана в воде 1,2—2,7 г/л. Фазовый состав твердых остатков после фильтрации растворов приведен ниже, % (по массе):

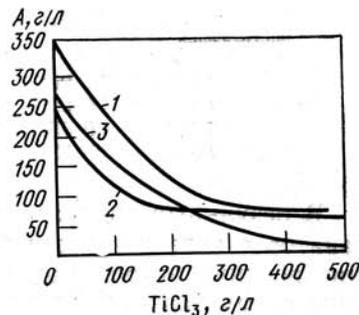
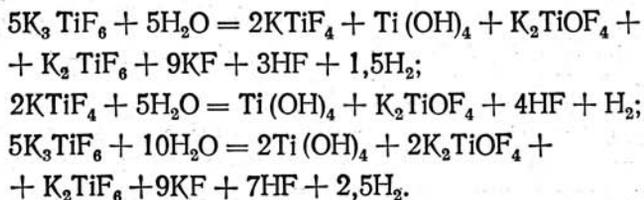


РИС. 39. Изменение растворимости хлоридов щелочных металлов (А) в зависимости от концентрации TiCl_3 [102]: 1 — $\text{NaCl} + \text{KCl}$; 2 — KCl ; 3 — NaCl

Температура растворения, °C	KTiF ₄	H ₂ TiO ₃	KF	K ₂ TiF ₆
50	71,00	17,55	4,25	7,20
60	70,27	18,00	4,38	7,35
70	69,55	18,49	4,46	7,50
80	63,32	22,21	5,37	9,10

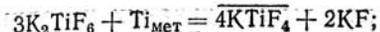
В результате анализа кинетики растворения фтортитанатов в воде и кристаллооптического анализа продуктов реакции авторы работы [35] предложили следующую схему реакции, характеризующуюся образованием промежуточного фтортитаната KTiF₄:



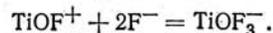
При взаимодействии с водой промежуточного фтортитаната низшей валентности образуется оксифтортитанат с полным окислением трехвалентного титана до четырехвалентного. Обнаруженные в твердых продуктах реакций кислородсодержащие фазы (K₂TiOF₄ и H₂TiO₃) будут загрязнять кислородом катодный металл. В связи с этим авторы работы [35] рекомендуют ускорить процесс растворения солей во избежание образования в процессе выщелачивания метатитановой кислоты, а также организовать отделение части солей до выщелачивания.

Фтортитанаты натрия обладают большей растворимостью в воде и меньшей склонностью к гидролизу, чем фтортитанаты калия, что обуславливает предпочтительность ввода их в электролит. Это подтверждается также меньшими потерями металла при гидрометаллургической обработке катодных осадков (17—21 и 20—25% для электролитов, содержащих фтортитанат натрия и калия соответственно [107]).

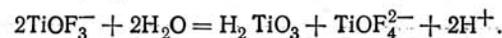
При одновременном присутствии в водных растворах фтортитанатов и металлического титана возможно их взаимодействие с образованием фтортитанатов низших валентностей, которые, как показано выше, окисляются с образованием кислородсодержащих соединений, являющихся источником попадания кислорода в катодный титан. В работе [108] предлагается следующая схема сложного взаимодействия:



Объясняя механизм реакции, авторы предполагают, что на первой стадии взаимодействия на поверхности металлического титана происходит образование иона Ti³⁺ и затем его сорбция поверхностью. Накопление трехвалентного титана в растворе начинается после насыщения реакционной поверхности активированным комплексом KTiF₄. По мере протекания диффузионного процесса удаления KTiF₄ из области накопления и окисления низшего фтортитана в растворе образуются оксифтортитанат кальция и метатитановая кислота. Исследованы скорости взаимодействия фтортитаната калия и металлического титана в зависимости от продолжительности процесса, температуры раствора и концентрации трехвалентного титана в растворе [108]. Для объяснения процесса окисления фтортитаната трехвалентного титана с образованием метатитановой кислоты и оксифтортитаната использована схема, основанная на возможности существования в растворах сложных комплексов TiOF⁺, взаимодействующих с анионами фтора:



Этот активированный комплекс затем распадается с образованием оксифториона и метатитановой кислоты:



В продуктах реакции кристаллооптическим анализом обнаружены метатитановая кислота, фтористый калий, оксифтортитанат калия $\alpha = K_2TiF_6$. Показано также, что скорость перехода металлического титана в раствор, а также количество метатитановой кислоты и низшего фтортитаната калия в твердых продуктах реакции возрастают с увеличением температуры процесса [108].

2. ВЫБОР СОСТАВА РАСТВОРОВ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

На основании результатов работ [5, 102] для растворения электролитов рекомендованы водные растворы HCl. Данные о кинетике гидролиза хлоридов титана в солянокислых растворах (рис. 40) позволили обосновать возможность снижения концентрации кислоты с рекомендованных в работе [109, 110] 5% до 0,5—1,0%. Результаты опытно-промышленной проверки подтвердили возможность качественного выщелачивания катодных осадков с применением 1%-ных и 0,5%-ных растворов HCl [105]. Эти данные хорошо согласуются с данными исследования процесса гидрометаллургической переработки магнетермической реакционной массы [111].

В результате гидролиза низших хлоридов титана происходит загрязнение титана водородом, кислородом и хлором. Для снижения загрязнения титана исследовали

возможность применения при выщелачивании неводных растворителей. Известно, например, что $TiCl_3$ хорошо растворяется в спирте. Предлагалось использовать при выщелачивании реакционных масс ацетон [112] и жидкий аммиак¹. Из-за низкой растворимости $NaCl$ в указанных растворителях эти предложения остались не реализованными.

Более целесообразным для предотвращения загрязнения титана представляется использование в качестве добавок к технологическим растворам комплексообразующих или окисляющих веществ.

Загрязнение титана водородом, кислородом и хлором в результате окисления двухвалентного титана можно предотвратить введением в раствор веществ, образующих с титаном растворимые комплексы. Запатентовано предложение к слабокислым водным растворам добавлять щавелевую, уксусную, муравьиную, лимонную, сульфасалициловую кислоты или их соли, что позволяет, судя по приведенным данным, снизить содержание водорода в 1,5—3,5 раза².

Кроме указанных веществ, предложено также использовать молочную, гликолевую, сахарную, олеиновую и некоторые другие кислоты с одновременным введением в раствор окислителей (KNO_3 , $NaNO_3$, H_2O_2 , $NaClO_3$, $NaClO_4$, $KBrO_3$, KIO_3 или хлор, озон, бром)³.

Результаты изучения влияния комплексообразования в растворах хлоридов, титана низших валентностей и наиболее доступных и относительно недорогих органических соединений (щавелевая, уксусная и лимонная кислоты, лимоннокислый натрий) позволили выбрать

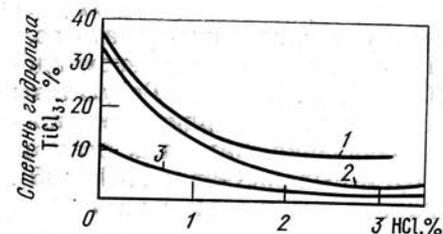


РИС. 40. Зависимость степени гидролиза $TiCl_3$ от концентрации соляной кислоты [102]:

1 — 2,5 г/л; 2 — 10 г/л; 3 — 20 г/л

¹ Пат. (англ.), № 697917, 1053.
² Пат. (США), № 2816020, 1957; № 2816021, 1957; № 2991526, 1957.
³ Пат. (США), № 2992098, 1957.

щавелевую кислоту как наиболее эффективную добавку к технологическим растворам, содержащим двухвалентный титан [102]. При обработке титансодержащих электролитов раствором 0,5%-ной соляной кислоты или раствором щавелевой, муравьиной или уксусной кислот различных концентраций, а также их смесями установлено резкое снижение количества выделяющегося газа при добавках к раствору органических соединений (рис. 41).

Для технологической проверки выбрали следующие составы водных растворов: 1%-ная муравьиная кислота, 3%-ная щавелевая кислота и 1%-ная щавелевая в 0,5%-ной соляной кислоте. Установлено, что применение органических кислот позволяет снизить содержание водорода и твердость катодного металла.

Выщелачивание катодного осадка, полученного при рафинировании отходов титана, вели в опытно-промышленных условиях при соотношении масс осадка и раствора (т : ж), равном 1 : 10. Опытные процессы проводили в 0,5%-ных растворах соляной кислоты, к которым добавляли щавелевую, муравьиную или уксусную кислоты. Контрольным раствором служила 0,5%-ная соляная кислота.

При добавке 0,5%-ной щавелевой кислоты содержание кислорода, хлора и железа в катодном металле уменьшалось по сравнению с контрольным процессом в среднем в 1,5 раза:

Кислоты	Соляная	Муравьиная	Щавелевая+соляная	Щавелевая
Количество вводимой в раствор кислоты, %	0,5	1,0	1,0×0,5	3
Содержание водорода на 1 г титана, см ³	51,0	15,0	15,3	10,7
Твердость титана НВ	148	150	141	146

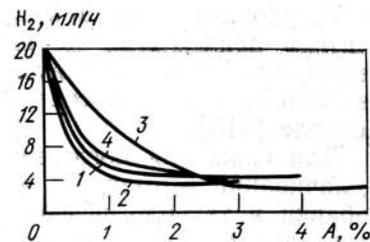


РИС. 41. Влияние концентрации кислоты (А) на объем водорода, выделяющегося при обработке 1 г электролита [102]:

1 — уксусная кислота; 2 — муравьиная кислота; 3 — щавелевая кислота; 4 — щавелевая кислота в 0,5%-ной HCl

Твердость металла и механические свойства опытных слитков практически не изменились. Увеличение концентрации шавелевой кислоты в растворе с 0,5 до 1,0% не дало уменьшения содержания водорода в катодном металле [113].

Для снижения поглощения образующегося при выщелачивании атомарного водорода применяли также добавки в технологические растворы окислителей. Исследовано влияние перманганата и бихромата калия, солей железа и меди и ряда других веществ. Среди известных предложений представляет интерес ввод азотной кислоты и ее солей. По данным работы [114], применение HNO_3 при выщелачивании магниетермической реакционной массы позволило снизить поглощение титаном водорода, выделяющегося при растворении магния.

Приведенные ниже данные также свидетельствуют о возможности резкого снижения содержания водорода в катодном металле при использовании в качестве окислителя азотной кислоты; аналогичные результаты получены и при использовании треххлористого железа:

Состав технологического раствора, % (по массе) . .	1,5 HCl	1,5 HCl + +6 HNO ₃	1,5 HCl + +3,5 FeCl ₃
Содержание примесей в катодном металле фракции —0,5+0,18 мм, %:			
водорода	0,067	0,006	0,005
кислорода	0,098	0,150	0,130

Отрицательной стороной такой схемы выщелачивания является заметное увеличение (в 1,3—1,5 раза) содержания кислорода в получаемом металле с соответствующим увеличением его твердости.

Азотная кислота не оказывает пассивирующего действия, если в растворе присутствуют ионы фтора. Эти данные были получены при разработке состава технологического раствора для выщелачивания катодных осадков из фторидно-хлоридных электролитов [116]. При выщелачивании авторы вводили в качестве пассиваторов в технологические солянокислые растворы азотную кислоту, перекись водорода, двуххромовокислый калий, иодноватокислый калий, а также хлористый алюминий. Добавки двуххромовокислого или иодноватокислого калия (1,0—1,5 г/л) способствовали защите титана от корро-

зии. Примерно такие же результаты получены при введении хлористого алюминия (1,5—3,0 г/л). Однако установлено, что солянокислые растворы хлористого алюминия неустойчивы. При выдержке растворов на воздухе в них появляются продукты гидролиза хлористого алюминия. Это может привести к загрязнению катодного металла.

При введении до 0,5 г/л H_2O_2 или HNO_3 скорость коррозии титана в солянокислых растворах, содержащих фтортитанат калия, возрастала. Увеличивая концентрацию пассивирующего реагента, достигали снижения скорости растворения титана, однако пассивация не наступала.

На основании данных о зависимости скорости коррозии от типа добавок рекомендовано использовать при выщелачивании фторсодержащих катодных осадков двуххромовокислый калий [116]. В табл. 21 приве-

ТАБЛИЦА 21. ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА И КАЧЕСТВА КАТОДНОГО МЕТАЛЛА ОТ СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА [116]

Состав водного раствора для выщелачивания	Выход металла из осадка, %	Содержание примесей в катодном металле, % (по массе)				
		Cl	F	Al	H	Cr
1% HCl	21,3	0,090	—	—	0,12	H.o.
1% HCl + 11,3 г/л AlCl_3	25,8	0,083	0,005	0,20	—	—
1% HCl + 0,5 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	24,6	—	—	—	—	—
1% HCl + 1,0 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	26,6	0,089	H.o.	H.o.	0,04	H.o.

дены результаты технологического опробования предложенного раствора. Выщелачивание катодного осадка, полученного с использованием электролита, содержащего 15% K_2TiF_6 , проводили в 1%-ной HCl с добавками пассиваторов — хлористого алюминия (из расчета $\text{AlCl}_3:\text{K}_2\text{TiF}_6=3,1$ при ж:т=20:1) и двуххромовокислого калия. Скорость коррозии оценивали по потерям катодного металла путем определения выхода металла из осадка. Увеличение выхода металла отмечено во всех растворах, содержащих пассиваторы коррозии. Снижение скорости растворения катодного металла подтверждается и резким уменьшением содержания водорода в катодном металле.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

Извлеченный из электролизера осадок представляет собой смесь конгломератов частиц титана и солей захваченного электролита. Содержание последнего изменяется с 20—30% при электролитическом рафинировании до 50—90% от массы осадка при получении титана электролизом его соединений. С увеличением количества солей электролита в осадке, как правило, растет средний размер его кусков. Для обеспечения возможности качественного и быстрого гидрометаллургического отделения солей от металла размер кусков осадка после его дробления не должен быть больше 5—20 мм. Более тонкое измельчение, например в шаровых мельницах, может привести к закатыванию пор в сродках частиц катодного металла и появлению в нем солевых включений, не поддающихся выщелачиванию.

Результаты исследования процессов, протекающих при гидрометаллургической обработке катодных осадков, полученных электролизом хлоридных расплавов, позволили определить оптимальный технологический режим выщелачивания. Процесс должен проводиться в две стадии (по 30—45 мин): в 1%-ной и затем в 0,5%-ной HCl. Определение скорости растворения хлоридов при различных отношениях ж : т с учетом необходимости утилизации отработанных растворов дает возможность рекомендовать для практики отношение не ниже 1 : 3. При выщелачивании необходимо непрерывно удалять водород, образующийся при окислении хлоридов титана. После выщелачивания технологические растворы с помощью сифона сливаются из аппарата на нутч-фильтр, где происходит улавливание высокодисперсного порошка.

Выщелоченный металл трижды промывается питьевой водой (продолжительность каждой отмычки 10 мин, т : ж = 1 : 5). Сброс промывных вод ведется без отстаивания.

Органические кислоты несколько улучшают качество катодного металла по содержанию примесей, при этом наиболее значительно снижается содержание водорода (табл. 22). Это важно в том случае, когда электролитический титан направляется на вакуумно-дуговую плавку: при высоком содержании водорода плавка

идет неровно из-за сильного газовыделения. При переработке катодного металла методами порошковой металлургии избыточный водород удаляется при спекании и не влияет заметно на качество спеченных изделий.

ТАБЛИЦА 22. СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КАТОДНОМ МЕТАЛЛЕ (ФРАКЦИИ $-1+0,25$ мм), ВЫЩЕЛОЧЕННОМ В 0,5%-НОЙ HCl С ДОБАВКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ, % [113]

Добавки органических кислот	Cl	Fe	O	H
Щавелевая, 0,5%-ная	0,032	0,036	0,06	0,03
Муравьиная, 0,5%-ная	0,051	0,035	0,05	0,04
Уксусная, 0,5%-ная	0,056	0,038	0,06	0,03
Без добавок	0,059	0,049	0,07	0,06

Используемые при рафинировании титана и в производстве порошков титана режимы гидрометаллургической обработки будут пригодны и в случае выщелачивания катодных осадков второй ступени процесса получения титана электролизом соединений — рафинирования чернового катодного металла. При обработке катодных осадков, полученных при электролизе соединений титана, в технологию могут быть внесены существенные изменения, вызванные значительным содержанием электролита в осадке, повышенной дисперсностью металла и соответственно его активностью по отношению к газам и технологическим растворам, а также наличием в электролите первой ступени фтористых солей.

Катодные осадки первичного электролиза после извлечения из электролизера и дробления могут быть подвержены механическому обогащению по солям. Возможность отделения большей части электролита, а также наиболее дисперсного и загрязненного катодного металла при помощи воздушного сепаратора показана в работе [117] на примере катодных осадков, полученных при рафинировании марганца. В лабораторных условиях опробован также способ электростатического обогащения титановых катодных осадков [118].

Обогащенный (до содержания 85—95% Ti) катодный осадок может быть рассеян с выделением товарных фракций и фракций, подлежащих дополнительному рафинированию. Часть катодного осадка, подлежащую рафинированию, в общем случае нецелесообразно подвергать отмывке от солей. Металл с включениями электролита может быть направлен непосредственно в электролизеры второй ступени (возможно перед этим необходимо дополнительное таблетирование). В случае, если попадание электролита первой ступени в электролизеры второй ступени недопустимо (большая разница в составах, наличие паров фтора), катодные осадки подвергаются выщелачиванию или промывке расплавленными солями. Последний вариант разрабатывался, например, А. И. Ивановым [95] для случая электролиза $TiCl_4$. Катодные осадки предусматривалось выгружать непосредственно в камеру плавления, снабженную бункером для чистых солей. Необходимо уточнение режимов выщелачивания

катодных осадков, полученных с использованием электролитов, содержащих ионы фтора, так как повышенная дисперсность катодного металла первичного электролиза и высокая скорость коррозии титана в кислотных растворах с ионами фтора могут привести к значительным потерям титана на переделе выщелачивания.

Кроме того, во фторсодержащих электролитах возможно образование трудно растворимых комплексов, плохо поддающихся выщелачиванию.

Подробное исследование выщелачивания катодных осадков, полученных электролизом TiO_2 в электролите K_2TiF_6-NaCl , проведено в работе [119]. Предложены две схемы переработки: одноступенчатое выщелачивание (концентрация соляной кислоты 1,23%, отношение $t : ж = 1 : 20$; продолжительность выщелачивания 30 мин) и многоступенчатая обработка с предварительным отделением хлористого натрия водной промывкой ($t : ж = 1 : 20$, время 120 мин) с последующим отделением фтористых солей в солянокислом растворе. Для последней операции предложены два варианта: при концентрации соляной кислоты 1,23% отношение $t : ж$ составило 1:30, а при концентрации 1,85% это отношение снижалось до 1:20. Исходя из требования повышения производительности оборудования, а также учитывая, что при $t : ж = 1 : 30$ наблюдалось частичное окисление титана, следует остановиться на втором варианте последней ступени выщелачивания.

Авторы работ [35, 107, 108] изучили кинетику взаимодействия фтортитаната калия с металлическим титаном в водных растворах и исследовали фазовый состав компонентов гидрометаллургической переработки фторсодержащих катодных осадков. Они показали, что при содержании в исходном электролите $NaCl$, Na_2TiF_6 и NaF в катодном осадке содержатся $NaCl$, Na_3TiF_6 , $Ti_{мет}$; в твердых остатках после водной обработки обнаружены Na_2TiOF_4 , Na_3TiF_6 , TiO_2 , $Ti_{мет}$ и следы $NaCl$; в твердых остатках высушенных кислых фильтратов обнаружены $NaCl$, TiO_2 , $TiOCl_2$. Авторы приведенных работ рекомендуют сократить продолжительность водной обработки до 30 мин и уменьшить отношение $t : ж$ до 1:5.

В случае использования электролитического титана в порошковой металлургии весьма важно добиться полного удаления фтористых соединений, плохо растворимых в воде. При использовании в производстве электролитических порошков титана отработанного расплава

магниевого производства ухудшилось качество катодного металла: при изготовлении спеченных конструктивных изделий из этих порошков резко вырос брак заготовок по солевым включениям при механической обработке.

Скорость растворения минералогических включений резко повышается при температурах выщелачивания выше $60^\circ C$. Эту же особенность отметили и авторы работы [120] при исследовании процесса выщелачивания циркониевых катодных осадков. В результате внедрения дополнительного высокотемпературного выщелачивания титановых порошков достигнуто снижение содержания минералогических включений и общее повышение чистоты электролитических порошков по месяцам.

Интенсифицировать процесс выщелачивания можно применением ультразвука. Наложение ультразвуковых колебаний на процесс выщелачивания приводит к удалению из пор губки кислородсодержащих соединений — гидрооксихлоридов и в конечном итоге к снижению твердости губки¹. Исследование процесса ультразвукового выщелачивания титановых катодных осадков проведено под руководством А. В. Кортнева [121]. В результате показана возможность резкого (более чем в 2 раза) сокращения продолжительности выщелачивания при одновременном уменьшении содержания хлора в порошке.

Технологические стоки передела выщелачивания катодных осадков содержат ценные компоненты — титан металлический, оксихлориды титана, хлористые соли калия и натрия. Исследована и проверена в крупнолабораторном масштабе [122] схема утилизации отработанных растворов после выщелачивания с целью извлечения полезных компонентов в виде TiO_2 и хлоридов щелочных металлов. Наиболее целесообразно осуществляется процесс утилизации с разделением операций осаждения гидроокиси титана ($pH = 3 \div 3,5$) и гидроокиси железа ($pH = 6 \div 7$) с последующей кристаллизацией солей. Хлористые соли натрия и калия, полученные по этой схеме, после сушки содержали 0,02—0,03% TiO_2 и были пригодны для использования в процессе электролиза.

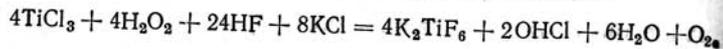
При использовании в производстве фторсодержащих электролитов в схему утилизации должны быть внесены изменения, направленные на извлечение фтортитанатов щелочных металлов. Например, фтортитанаты калия можно получать из горячих растворов, полученных экстрагированием K_2TiF_6 из электролитов². К растворам, содержащим фтористый калий, добавляют фтористый титан. После извлечения фтортитаната проводят доизвлечение фтор-иона из раствора при помощи хлористого кальция. К осажденному фтористому кальцию добавляют раствор сульфата титана и получают фтористый

¹ Пат. (Англия), № 789398, 1958.

² Пат. (Япония), № 1713, 1957.

титан. Производство фтортитанатов с утилизацией, выделившегося на аноде хлора предусматривается и патентом США¹.

Подробные исследования процесса получения фтортитанатов из стоков передела гидрометаллургии проведены И. П. Сорокиным и А. А. Белицкой [123]. В предложенной ими технологической схеме для выделения титана из раствора проводится предварительное окисление находящихся в растворе низших хлоридов титана с последующим введением плавиковой кислоты по суммарной реакции:



Хлористый калий, необходимый для комплексообразования и высаливания фтортитаната, содержится в самих катодных осадках (основа электролита). В качестве окислителя, кроме перекиси водорода, можно использовать также и хлор. Проведенные авторами указанной работы расчеты показали, что в промышленных масштабах себестоимость фтортитанатов, полученных данным способом, будет меньше, чем при получении их спеканием титановых конденсатов с кремнефторидом натрия или обработкой TiCl_4 .

4. КЛАССИФИКАЦИЯ И СУШКА КАТОДНОГО МЕТАЛЛА

Титановые порошки в катодном осадке находятся в виде отдельных кристаллов различной формы и размеров, а также в виде сростков пористой губки. Дисперсный порошок и пористая губка, имеющая большое количество примесей, часто располагаются внутри конгломератов кристаллов, и при выщелачивании последние не отделяются. А. В. Сучков с авторами [110] предложил размалывать катодный осадок перед его выщелачиванием в шаровой мельнице, что позволяет отделить более крупные кристаллы от мелких частиц с повышенным содержанием примесей. Однако дробление осадка может привести к образованию кристаллов с закатанными порами, в которых находятся частицы солей электролита. Поэтому целесообразно измельчать осадок, а металл после выщелачивания. Удовлетворительная степень измельчения при использовании лабораторной шаровой мельницы достигнута через 2 ч; увеличение продолжительности измельчения (дезинтеграции) в общем случае нецелесообразно (происходит переизмельчение основной порошковой фракции $-0,63+0,18$ мм). После 2-ч размола содержание железа в металле фракции $-0,63+0,18$ мм снизилось с 0,057 до 0,030%; кислорода с 0,068 до 0,05%; азота с 0,29 до 0,015% [93].

¹ Пат. (США), № 2731405, 1956.

Кроме увеличения выхода порошковых фракций ($-0,63$ мм) и уменьшения содержания примесей в металле, дезинтеграция позволяет получать порошок с большей насыпной массой, лучшей текучестью и большой однородностью.

В опытно-промышленных условиях при получении титановых порошков выщелоченный металл подвергается мокрой дезинтеграции в титановой стержневой мельнице. По массе металл, стержни и вода соотносятся как 1:1:1. Разрушение сростков и конгломератов в катодном металле происходит в течение 2 ч. При дальнейшем измельчении происходят наклеп порошков и переизмельчение товарной фракции $-0,63+0,18$ мм.

Для отделения от катодного металла дисперсных частиц (менее 0,04 мм) исследован метод отмучивания, основанный на перемешивании суспензии в агитаторе, отстаивании в течение определенного промежутка времени и декантации раствора с заданной фракцией порошков [124]. В опытно-промышленных условиях процесс отмучивания применен для разделения катодного металла фракции $-0,18$ мм. Наиболее полное отделение фракции $-0,04$ мм происходит при отношении $t : ж = 1 : 3$ и двукратном отмучивании. При увеличении отношения $t : ж$ до 1:6 процесс отмучивания не улучшается. Наоборот, при этом наблюдается повышение потерь крупных фракций порошков титана со сливом. В целом качественное разделение катодного металла на узкие фракции отмучиванием затруднено, так как кристаллы электролитического титана имеют различную форму и, следовательно, различные аэродинамические свойства при осаждении. Более воспроизводимые результаты получены при классификации порошков на сите мокрого отсева (однодечное сито с рабочей поверхностью 0,8 м²). Качество разделения фракций и производительность сит приведены в табл. 23.

После отсева металл крупнее 0,63 мм следует подвергать повторному измельчению по указанному выше режиму [125].

При дополнительном измельчении в порошок фракции $-0,63$ мм переходит примерно 30% металла крупностью $-5+0,63$ мм и таким образом можно достичь 85–88% выхода порошковых фракций от общей массы катодного металла.

Известно несколько способов сушки катодного металла. По результатам сравнения различных методов для опытно-промышленных условий рекомендована сушка в вакууме, которая наряду с наибольшим сохранением качества титана обеспечивает наименьшую возможность воспламенения металла (в особенности по сравнению с сушкой на воздухе во вращающейся печи). После окончания сушки катодный металл охлаждают до температуры не выше 30° С, затем вакуумный шкаф вскрывают, и поддоны с порошком транспортируют в отделения рассева или затаривания.

Для сушки порошкообразного титана можно использовать распыливающие сушилки, в которых процесс протекает более интенсивно. Хотя теплоноситель нагрет до высоких температур (200—300° С), металлические частицы не успевают нагреться намного выше температуры адиабатного испарения чистой жидкости с поверхности. Авторы работы [126] показали, что во время сушки железных порошков марки ПЖГМ в распылительной сушилке не происходит увеличения содержания кислорода в порошке. В отличие от вакуумных сушильных шкафов агрегаты сушки распылением могут быть полностью механизированы и включены в непрерывную технологическую линию.

При выборе режимов классификации, сушки и хранения катодного металла весьма важным является предохранение его от окисления в процессе переработки, особенно дисперсных фракций. Степень окисления катодного металла на различных стадиях передела гидрометаллургической обработки катодного осадка исследована в работе [115]. При хранении катодного осадка в течение 20 сут на воздухе прирост содержания кислорода в металле фракции —0,5+0,18 мм составляет 0,02—0,07% (по массе), табл. 24.

ТАБЛИЦА 23. РЕЗУЛЬТАТЫ РАССЕВА КАТОДНОГО МЕТАЛЛА НА СИТАХ МОКРОГО РАССЕВА [125]

Крупность загружаемого исходного материала, мм	Размер отверстий сетки, мм	Содержание фракций, %		Производительность сита, кг/(м ² ·ч)
		минусовой	плюсовой	
—5+0	0,68	0,5	0,1	120
—5+0	0,18	1	0,3	80
—5+0	0,08	2	0,5	10
—0,63+0	0,18	1	0,3	120
—0,18+0	0,08	2	0,5	20

ТАБЛИЦА 24. ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ХРАНЕНИИ КАТОДНОГО ОСАДКА НА КАЧЕСТВО МЕТАЛЛА

Газовая среда	Поглощение влаги катодным осадком, % (по массе)	Содержание примесей в катодном металле фракции —0,5+0,18 мм, % (по массе)	
		Cl	O
Аргон	Нет	0,048	0,18
Воздух (относительная влажность 46,4%)	7,4	0,044	0,20
Воздух (относительная влажность 67,0%)	13,4	0,041	0,25

Приведенные данные относятся к катодным осадкам, полученным с использованием электролитов на основе смеси хлоридов магния (40%), калия (35%) и натрия (25%). Электролит на основе смеси хлоридов натрия и калия несколько менее гигроскопичен и соответственно меньше количество влаги, поглощаемой катодным осадком при хранении на воздухе. Тем не менее и для этого электролита отмечено ухудшение качества металла при длительном хранении катодных осадков без защитной атмосферы. Такое ухудшение еще более заметно при последующей переработке осадков методом вакуумной дистилляции, так как продукты гидролиза хлоридов титана в этом случае полностью остаются в металле.

Выщелоченный катодный металл после классификации в зависимости от крупности сушится или хранится во влажном состоянии. Хранение при обычной температуре (20—25° С) во влажном виде более 5 сут приводит, по данным работы [115], к увеличению твердости металла и содержания газовых примесей в нем. Снижение температуры хранения до 8—10° С не вызвало изменения качества металла за 15 сут хранения. В относительно крупном металле практически не происходит изменения количества примесей и твердости при сроках хранения 15—180 сут. Отмечено также, что при хранении высушенного катодного металла без защитной аргонной среды также возможно изменение его качества.

Установлено [115], что при длительном хранении изменение твердости металла находится в пределах точности измерений, что свидетельствует об отсутствии изменения твердости металла при хранении в течение 1—6 мес.

Результаты исследования изменения технологических и специальных свойств порошков титана фракции —0,18+0,04 мм, высушенных и хранившихся без защитной аргонной среды в течение 1 года, показали, что

В пределах точности определений не происходит изменения насыпной массы, уплотняемости, емкости газопоглощения. Отмечено некоторое снижение содержания хлора, что может быть объяснено протеканием процессов разложения гидрооксихлоридов титана. Практически не изменялись также показатели воспламеняемости порошков.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТИТАНА

1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВАКУУМНАЯ СЕПАРАЦИЯ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

Вакуум-сепарационная обработка является основным промышленным методом переработки реакционных масс магниетермического восстановления $TiCl_4$. В производстве электролитических порошков титана вакуумная сепарация уступила место гидрометаллургическому методу. При электролизе соединений титана катодный металл имеет, как правило, развитую поверхность и может загрязняться газовыми примесями в процессе выщелачивания. Исходя из необходимости обеспечения возврата электролита в процесс, устранения вредных кислых стоков, а также учитывая, что при промышленном освоении метода электролиза соединений титана основная масса катодного металла будет перерабатываться вакуумно-дуговой плавкой и частичное спекание частиц титана при сепарации катодного осадка не будет представлять опасности, вакуумная сепарация может рассматриваться как перспективный метод обработки катодных осадков.

При обосновании выбора схемы вакуумной сепарации катодных осадков был учтен имеющийся опыт сепарации магниетермической реакционной массы [6]. Следует отметить, что при сохранении всех преимуществ, установленных для сепарации высверленной реакционной массы, отпадает необходимость в создании «сухих камер» для установки станков, необходимых для вы-

борки реакционной массы. Катодный осадок после срезки может выгружаться непосредственно в герметично подсоединенную оборотную реторту вакуумной сепарации, служащую на данном этапе приемником металла.

Наиболее освоенный при производстве порошков титана электролит $KCl-NaCl-TiCl_n$, содержащий до 1,2% (по массе) растворенного титана в виде низших хлоридов, менее гигроскопичен по сравнению с магниетермической реакционной массой. Соотношение электролит — металл в катодном осадке обратно пропорционально крупности металла.

Применением схемы вакуумной сепарации с нижним расположением конденсатора можно достичь значительного снижения затрат энергии на испарение электролита. Опыт работы титановой промышленности Японии свидетельствует об успешной эксплуатации аппаратов с нижним расположением конденсатора [6]. Возможность использования такой установки на примере марганцевых осадков, прошедших предварительное обогащение по металлу с помощью воздушной сепарации, впервые показана в работах [117, 127]. Соли, оставшиеся в катодном металле после воздушной отдувки, отделяли вакуумной дистилляцией в аппарате с нижним конденсатором. Для разовой загрузки 3 кг катодного металла режим возгонки был следующим: температура $900^\circ C$, остаточное давление $10^{-3}-10^{-4}$ мм рт. ст., продолжительность полного цикла (нагрев, выдержка, охлаждение) 6 ч. По мнению авторов приведенных выше работ, более предпочтительным с экономической точки зрения является прямой переплав обогащенного отдувкой катодного металла с получением слитка металла и переплавленного электролита, направляемого затем в электролизер.

Поскольку солевая основа электролита при получении и рафинировании титана в большинстве случаев аналогична (смесь хлоридов натрия, калия и магния), то вполне естественно, что выявленные в работе [117] преимущества негидрометаллургических методов обработки осадков сохраняются и для титана.

Гигроскопичность хлоридов титана, активность титана по отношению к влаге и воздуху могут затруднить промышленную реализацию схемы пневмообогащения титановых катодных осадков. В связи с этим более целесообразной представляется вакуумная сепарация непосредственно катодного осадка. Для уменьшения опасности загрязнения титана содержащиеся в катодном осадке низшие хлориды титана можно довосстанавливать магнием или натрием, как это предложено В. Г. Гоппенко и соавторами¹. Катодный осадок смешивают с 50% (по массе) хлоридов калия или натрия с добавкой 5% Mg или Na. Смесь нагревают до $850^\circ C$ и выдерживают 3 ч; вакуумную сепарацию завершают при $1000^\circ C$.

При электролизе соединений титана в хлоридно-фторидных электролитах содержание солей в катодном

¹ Гоппенко В. Г., Сандлер Р. А., Троцкий А. А. и др. Авт. свид. № 235326. — «Открытия, изобр., пром. обр., тов. знаки», 1969, № 5, с. 27.

осадке может достигать 80—90%, что значительно снижает экономическую эффективность гидрометаллургической обработки. Появление ионов фтора в технологических растворах ведет к необходимости создания сложных схем по очистке стоков от фтора; кроме того, фтористые соли довольно дефицитны. Эти факторы увеличивают преимущества вакуумной сепарации как метода переработки катодных осадков. Результаты исследования процесса вакуумной сепарации катодных осадков, полученных с использованием хлоридно-фторидных электролитов, приведены в работе [41, с. 53—56].

Состав солей катодного осадка следующий, %: 2,0 Ti; 12,0 K; 30,0 Na; 10,0 F; 46,0 Cl. Процесс отгонки солей начинается при 650—660°С и протекает очень интенсивно до температуры порядка 700—800°С. Авторами сделан вывод о нецелесообразности поднятия температуры сепарации выше 950—1000°С (из-за образования в процессе спекания порошка закрытых пор с солевыми включениями при весьма незначительной скорости сепарации). Результаты проведения контрольных опытов по сепарации солевых смесей (без металлического титана) подтвердили возможность полной их отгонки при температуре 900°С.

Технологические испытания схемы вакуумной сепарации при массе блока катодного осадка 23 кг и содержания солей

27% показали, что стабилизация остаточного давления в аппарате $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. достигается через 7 ч выдержки при температуре 950°С. Содержание солей в центре блока диаметром 120 мм при этом составляет около 3%, на внешней поверхности — менее 1%. Разработанная технология позволяет удалить основную

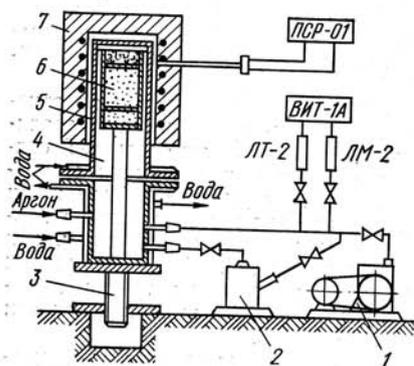


РИС. 42. Схема установки вакуумной сепарации [128]:

1 — механический насос; 2 — диффузионный насос; 3 — подъемник; 4 — конденсатор; 5 — реторта; 6 — стакан с материалом; 7 — печь

часть солей, после чего металл можно перерабатывать методами, при которых допускается наличие остаточного количества солей, например электрошлаковым переплавом.

При получении электролитического титана для порошковой металлургии, кроме поддержания заданной чистоты металла по примесям вакуумная сепарация должна обеспечивать сохранение или по возможности улучшение технологических свойств порошков — насыпной массы, уплотняемости, спекаемости и др.

Исследования процесса вакуумной сепарации титановых катодных осадков, полученных в производстве порошков, проведены с использованием аппарата с нижним конденсатором (рис. 42). Показано, что 60—80% электролита может быть извлечено из осадка выплавлением уже при температурах порядка 850—950°С и времени выдержки до 2 ч. Удаление основной массы электролита идет практически с одинаковой скоростью как при проведении процесса в инертной атмосфере (аргона), так и при непрерывном вакуумировании.

ТАБЛИЦА 25. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ НА СКОРОСТЬ ВЫПЛАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА (СОДЕРЖАНИЕ СОЛЕЙ В ОСАДКЕ 75%)

Температура процесса, °С	Остаточное содержание электролита в осадке, % (по массе), при различном времени выдержки, ч				
	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
850	48,0	32,0	24,0	12,0	10,0
900	36,0	28,0	18,0	6,0	6,0
1000	36,0	24,0	14,0	6,0	4,0
1050	32,0	21,0	12,0	6,0	4,0

В табл. 25 приведены данные, полученные при проведении операции выплавления в атмосфере аргона. Столь высокая доля электролита, удаляемого простым выплавлением, объясняется тем, что титановый катодный осадок состоит в основном из кристаллов с незначительным количеством закрытых и полузакрытых пор. Полученные результаты позволили предположить, что операцию частичного выплавления солей можно организовать непосредственно в электролизере с кольцевым нагревателем, предназначенным для нагрева катодного

осадка, извлекаемого из электролита. Результаты проведенных испытаний на крупно-лабораторном электролизере подтвердили возможность снижения содержания электролита в катодных осадках на 30—60%.

Металл после выплавки основной части электролита может быть спрессован и спечен с получением пористых изделий. При необходимости получения катодного металла с содержанием солей на уровне, обеспечиваемом гидрометаллургической схемой переработки, необходимо применение длительного вакуумирования и выдержки при высоких температурах. Время выдержки оказывает наибольшее влияние на остаточное содержание хлора при температурах 850—950° С. При более высоких температурах колебания содержания хлора при изменении времени выдержки в исследуемом интервале менее заметны. Это объясняется, вероятно, интенсификацией процесса спекания частиц в конгломераты с образованием закрытых и полузакрытых пор.

Сравнивая данные о содержании хлора в сепарированном металле с данными влияния режимов сепарации на гранулометрический состав, в качестве оптимальной следует принять температуру порядка 900—950° С.

В процессе сепарации происходит одновременный вакуумный отжиг порошка, что улучшает его прессуемость. С учетом сказанного выше переход к вакуумной сепарации катодного металла может быть рекомендован при необходимости производства высокопластичных порошков для нужд машиностроения или при организации производства рафинированного электролитического титана для вакуумно-дуговой плавки. В последнем случае изменение гранулометрического состава в сторону более крупных фракций значения не имеет, и в качестве оптимальных могут быть рекомендованы повышенные температуры сепарации (950—1050° С).

Применяя высокотемпературную обработку катодного осадка, можно вернуть в производство до 95% солей электролита и улучшить свойства катодного металла. Предложенная конструкция электролизера с нагревателем осадка позволяет проводить операции выплавки солей из катодного осадка и отжиг катодного металла непосредственно в электролизере.

Кроме того, благодаря улучшению микроструктуры порошка и его гранулометрического состава происходит уменьшение опасности взрыва и пожара при обращении с ним. При этом возрастает температура самовоспламенения и увеличивается нижний концентрационный предел взрываемости порошков, подвергавшихся вакуумной сепарации.

2. СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТИТАНА. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА КАТОДНОГО МЕТАЛЛА

Форма частиц электролитического титана отличается от губчатого титана, полученного магниетермическим восстановлением $TiCl_4$. Это обеспечивает электролитическому металлу ряд преимуществ, причем прежде

всего с точки зрения порошковой металлургии. Кроме того, хорошая сыпучесть порошков и достаточно высокая дисперсность облегчают операцию шихтоподготовки при выплавке сплавов, автоматизацию процессов переработки металла.

В табл. 26 и 27 приведены химический состав и физико-механические свойства порошков титана, полученных различными способами. Гранулометрический и химический составы электролитического титана, производимого методом электролиза с растворимым анодом из металла марки ТГ-Тв, показаны в табл. 28.

Некоторые потребители предъявляют к титану повышенные требования по содержанию железа. Применяя специальную технологию, например анодные решетки с защитными покрытиями и др., можно получить электролитический металл повышенной чистоты [93].

Содержание примесей в электролитическом титане повышенной чистоты, за исключением хлора, значительно ниже, чем в магниетермическом титане высшего сорта (ТГ-90); причем содержание железа не превышает допустимого (0,02%) для иодидного титана 1 сорта.

В последнее время (см. гл. VIII) возникла потребность в порошках высокой дисперсности для производства тугоплавких соединений титана (карбидов, нитридов, оксикарбонитридов и др.), например методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для этих целей главное в исходном материале не содержание примесей (железа, кремния, азота), а структура и размер частиц порошков. Эти электролитические порошки титана высокой дисперсности (марки ПТЭВД) имеют следующий химический и гранулометрический составы, %:

Фракция, мм	Fe	Cl	N	C	Si	
ПТЭВД-1 . . .	—0,08	0,29	0,18	0,12	0,05	0,05
ПТЭВД-2 . . .	—0,04	0,49	0,25	0,15	0,06	0,06

Электролитические порошки имеют более низкую (по сравнению с металлтермическими порошками сравнимой крупности) воспламеняемость и менее склонны к воспламенению от искр трения [129, 130]. Тем не менее постоянно ведутся работы по дальнейшему улучшению физико-химических и технологических свойств порошков, по разработке технологии приготовления для прессования шихт на основе электролитических порошков и т. п. Обусловлено это тем, что, несмотря на относительно высокое качество электролитических порош-

ТАБЛИЦА 26. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ

Порошок	Фракция, мм	Fe	Cl
Гидридно-кальциевый (марка ПТС)	-0,04(75%) -0,10+0,04 (25%)	0,15—20	0,003— 0,005
Отсевы, образующиеся при дроблении магнетермического губчатого титана	-0,63+0,18	0,20—0,60	0,09—0,16
	-0,18	0,70—1,20	0,11—0,20
Полученный методом гидрирования-дегидрирования губчатого титана марки ТГ-100	-0,63+0,18	0,07—0,10	0,06—0,08
	-0,18	0,08—0,12	0,06—0,10

ТАБЛИЦА 27. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ

Порошок	Фракция, мм	Насыпная масса, г/см ³
Гидридно-кальциевый (марки ПТС)	-0,04(75%); -0,10+0,04(25%)	0,80—1,2
Отсевы, образующиеся при дроблении магнетермического губчатого титана	-0,63+0,18; -0,18	0,75—1,20; 0,70—1,10
Полученный методом гидрирования-дегидрирования губчатого титана марки ТГ-100	-0,63+0,18; -0,18	1,2—1,5; 0,09—1,2
Нагнетермический	-0,63+0,18; -0,18	0,70—1,10; 0,80—1,0
Электролитический	-0,63+0,18; -0,18	1,3—1,6; 1,2—1,3

ТИПОВ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНА, % (ПО МАССЕ)

N	O	C	Si	H	Ca
0,05— 0,06	0,25— 0,30	0,04— 0,05	0,06— 0,07	0,20— 0,40	0,05— 0,08
0,04— 0,11	0,20— 0,45	0,01 0,25	0,005— 0,010	0,02— 0,03	Нет
0,10— 0,35	0,30— 1,00	0,02— 0,03	0,01— 0,03	0,03— 0,06	»
0,03— 0,05	0,06— 0,10	0,015— 0,020	0,01— 0,02	0,06— 0,15	»
0,05— 0,07	0,15— 0,30	0,02— 0,08	0,02— 0,03	0,15— 0,25	»

НЕЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНА

Масса утряски, г/см ³	Текущность, г/с	Удельная поверхность, м ² /г
0,95—1,40	0,25—0,30	0,03—0,13
0,80—1,40; 0,80—1,30	0,30—0,40; 0,20—0,40	0,03—0,06; 0,06—0,11
1,35—1,70; 1,00—1,40	0,40—1,50; 0,30—0,35	0,04—0,06; 0,06—0,08
0,9—1,2; 1,0—1,25	0,35—0,40; 0,30—0,40	0,04—8,06; 0,08—1,12
1,4—1,8; 1,3—1,5	0,50—0,60; 0,45—0,55	0,05—0,08; 0,10—0,15

ТАБЛИЦА 28. ПРЕДЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ
В КАТОДНОМ МЕТАЛЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ
С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ ИЗ ГУБЧАТОГО ТИТАНА МАРКИ ТГ-Тв,
% (ПО МАССЕ)

Фракция, мм	Марка порошка*	Твердость, НВ (не более)	Fe	Cl	N	O	C	Si
-5+0,68	ПТЭК-1	120	0,06	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02
	ПТЭК-2	155	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02
-0,63+0,18	ПТЭС-0	100	0,04	0,05	0,03	0,05	0,01	0,01
	ПТЭС-1	120	0,06	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02
	ПТЭС-2	155	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02
-0,18	ПТЭМ-1	Н.о.	0,08	0,06	0,03	Н.о.	0,03	0,04
	ПТЭМ-2	Н.о.	0,20	0,15	0,05	Н.о.	0,03	0,04

* ПТЭ — порошок титановый электролитический; по гранулометрическому составу порошки условно делятся на крупный (К), средний (С) и мелкий (М); цифра, стоящая после тире, указывает группу порошка по химическому составу и твердости.

ков, в ряде областей новой техники они пока широко не применяются. Улучшение свойств может быть достигнуто как за счет изменения технологии электролиза и обработки катодных осадков, так и за счет ввода дополнительных операций.

Один из показателей качества порошков, наиболее влияющий на экономику дальнейшей их переработки, — воспламеняемость — можно регулировать созданием на поверхности частиц катодного металла солевой пленки, которая наносится кристаллизацией солей из раствора. Для этого порошки смачивают раствором с заданным содержанием хлористого калия и натрия и сушат до постоянной массы. Проверка показала, что уже при содержании в металле 3% КСl нижний концентрационный предел взрываемости (НКПВ) порошков фракции -0,18 мм достигает величин, характерных для более крупных порошков марки ПТЭС, которые являются не взрывоопасными и перерабатываются в сухом виде [93]. Отмечено, что пассивирующий эффект зависит от удельной поверхности порошка: с повышением последней толщина солевой пленки при неизменном количестве нанесенных солей уменьшается и прирост НКПВ становится менее значительным. Особенно это заметно при переходе к порошкам с удельной поверхностью порядка 1,7 м²/г. Сравнение пассивирующего эффекта при нанесении равных количеств растворов солей смеси хлоридов калия и натрия или одного хлорида калия позволяет отдать предпочтение последнему.

Повышение содержания пассиватора в растворе до 10% и более не влияет на взрывоопасность порошков. Этот метод пассивации

порошков титана для своей реализации не требует практически никаких дополнительных затрат, так как операция обработки порошка солевым раствором может быть включена в существующую схему гидрометаллургии взамен второго выщелачивания, или солевой раствор может подаваться на поддон сита мокрого рассева. Пассивированные порошки, содержащие хлорид калия, могут быть использованы прежде всего в производстве пористых изделий [118, 121].

Электролитический титан служит сырьем в производстве гидрида титана. Благодаря высокой чистоте по примесям и большой удельной поверхности удается получать из него высоконасыщенный (3,8—3,95%) по водороду гидрид титана. Так как для гидрирования можно подобрать исходные электролитические порошки заданной крупности, то исключается (или облегчается) операция измельчения гидрида [131]. Гидрид электролитического титана позволяет обеспечить его применение не только в традиционных областях использования гидридов, но и в качестве компонента шихт в порошковой металлургии ряда металлов, в том числе и титана. Шихта, содержащая гидрид титана, используется при получении металллокерамических сплавов Ti—Al—Mn; часть титана вводится в виде порошка гидрида¹. Известно предложение о горячем прессовании порошков тантала в среде атомарного водорода, выделяющегося при разложении смешанного тантала с порошком гидрида тантала. Выделение водорода в процессе спекания способствует образованию открытых пор и увеличению рабочей поверхности анода танталового конденсатора [132].

Гидрид титана коррозионно более стоек в технологических растворах и имеет меньшую воспламеняемость по сравнению с порошком титана равной крупности. Создание на поверхности частиц порошка тонкого гидридного слоя позволяет заметно уменьшить их воспламеняемость. Аналогичный результат достигается и при приготовлении механических смесей порошков титана и его гидрида. Учитывая растущую потребность в гидриде титана, целесообразно подвергать гидрированию часть катодного осадка до его выщелачивания. Эта операция позволяет снизить содержание хлора и некоторых легирующих элементов в электролитическом титане. За счет меньшей окисляемости гидрида возможно частичное снижение газовых примесей.

¹ Пат. (Англия), № 887922, 1962.

Металлические порошки титана используются в качестве наполнителей для полимерных материалов. Особенно высока эффективность использования порошков титана в качестве наполнителя эпоксидных смол. Порошок титана можно, например, применять в качестве наполнителя нейлона и тефлона с целью увеличения их теплотвердости и износостойкости.

Учитывая специфичность титана и относительно небольшие масштабы его применения, например, по сравнению с порошками железа, целесообразной является организация подготовки пресссмесей или компаунда (порошок титана — полимерный материал). Такой способ дает возможность исключить пыление порошков титана при его затаривании, хранении, транспортировке и тем самым уменьшить опасность пожара или взрыва.

Метод термодиффузионного насыщения в смеси порошков, известный, например, в порошковой металлургии железа (метод легирования железа титаном из точечных источников), может быть использован и для получения титановых порошковых лигатур. Насыщение можно вести из жидкой металлической фазы, из точечных источников в газовой фазе и в солевых расплавах. Последний способ наиболее предпочтителен, особенно при необходимости получения лигатур на основе титана и тугоплавких металлов: расплав защищает титан от контакта с газами. Показана возможность цементационного получения в солевых расплавах порошковых лигатур систем титан — молибден, титан — вольфрам, титан — никель, титан — железо и некоторых других.

АППАРАТУРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТИТАНА

При создании промышленного производства титана методами электролиза необходимо будет разрабатывать образцы аппаратов для электролиза, получения титаносодержащих расплавов и гидророметаллургической переработки катодных осадков. Наибольшие затруднения, очевидно, возникнут при создании конструкций промышленных электролизеров. Высокая температура плавления титана не позволяет получать металл на катоде в жидком виде (из-за чего возникает проблема среза осадка с катода), а способность титана необратимо взаимодействовать, начиная с 300—350°С, с кислородом и азотом воздуха вызывает необходимость получать его в герметических аппаратах в атмосфере аргона.

Хлориды титана активны по отношению к кислороду и влаге, кроме того, они могут взаимодействовать со многими традиционными материалами. Это также определяет необходимость тщательной герметизации

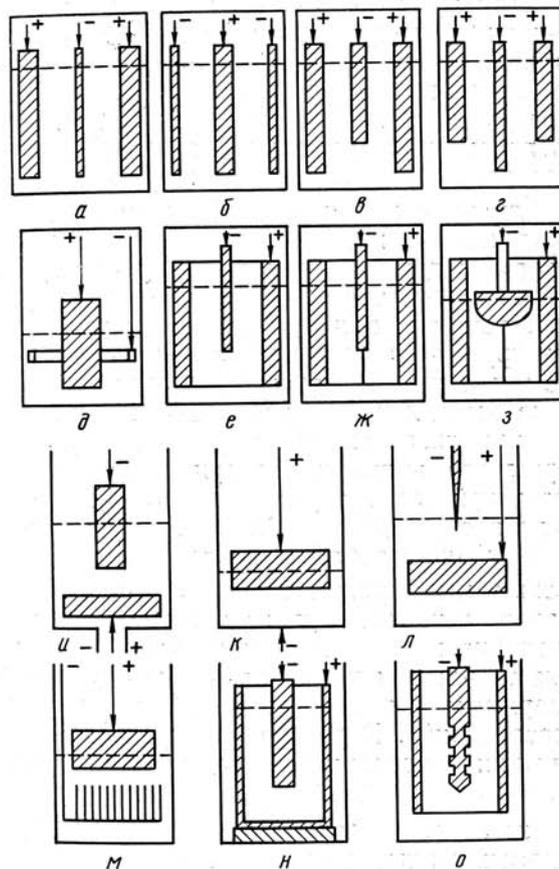


РИС. 43. Форма и взаиморасположение электродов:

а — анод — пластины, катод — пластина или стержень, ванна квадратного сечения; б — анод — пластина, катод — пластина, ванна квадратного сечения; в — анод — пластины, катод — пластина или стержень, ванна квадратного сечения; г — анод — пластины, катод — пластина или стержень, ванна квадратного сечения; д — анод — цилиндр, катод — кольцо, ванна круглого сечения; е — анод — полый цилиндр, катод — стержень, ванна круглого или квадратного сечения; ж — анод — шестигранник, катод — стержень, ванна круглого или квадратного сечения; з — анод — шестигранник, катод — полушар, ванна круглого сечения; и — анод внизу, катод сверху; к — катод — контейнер; л — катод — контейнер, ванна круглого сечения; м — катод — гребенка; н — анод — стакан; о — анод — полый цилиндр, катод фигурный

электролизера и ограничивает выбор конструкционных материалов. Чтобы себестоимость электролитического титана была сопоставима с металлотермическим, конструкция электролизера должна быть высокопроизводительной, обеспечивать принципиальную возможность автоматизации процесса, иметь минимум механизмов, работающих в среде расплавленного электролита. Последнее обстоятельство особенно важно соблюдать, так как имеется ряд предложений по вводу в конструкцию электролизера контактирующих с электролитом механизмов непрерывного рыхления анодного материала, шламоудаления, перекачивания электролита и т. п.

Электролизер, в принципе должен иметь минимальную металлоемкость и обеспечивать возможность автоматического ведения процесса. Поэтому здесь рассматривается только часть известных в литературе конструкций. Например, применяемая в производстве тантала конструкция с осаждением металла на стенки реторты с последующими сливом и выборкой катодного металла не выдерживает конкуренции по экономике даже при приблизительном анализе [134]. Вряд ли также серьезного внимания заслуживают представленные в патентной литературе сверхсложные агрегаты, сочетающие в себе целую технологическую цепочку от подготовки сырья до обработки осадка.

Известные конструкции электролизеров можно условно разделить на две группы: с растворимым анодом (рафинирование металлического титана и его сплавов, электролиз твердых электропроводных соединений) и с нерастворимым анодом (электролиз окисных и галогидных соединений). В работе [6] предложена схема классификации основных типов электролизеров (рис. 43).

Опыт исследовательских работ и эксплуатации опытно-промышленных электролизеров с гладкими катодами (пластинчатыми и цилиндрическими) показал нецелесообразность использования фигурных катодов (рис. 43, о), так как катодный осадок достаточно прочно удерживается на гладком катоде. Кроме того, при попытке использования рифленых катодов было обнаружено, что при длительной эксплуатации (1—2 мес.) происходит зарастание впадин катодным металлом. Наиболее оптимальные схемы формы и взаимного рас-

положения электродов показаны на рис. 43, в, е, ж; при этом компактные аноды могут быть заменены на насыпные.

1. КОНСТРУКЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ С РАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

К настоящему времени наиболее освоенным аппаратом этого типа является рафинировочный электролизер (рис. 44), разработанный и предложенный институтом ВАМИ [7]. С его использованием проведено опытно-промышленное опробование технологии рафинирования губчатого титана ТГ-Тв и сплавов титана; организовано производство электролитических порошков титана.

В каждой из двух ячеек электролизера имеются следующие основные узлы:

- 1) реторта (ванна) диаметром 1,2 м, выполненная из стали 1Х18Н10Т, с анодными решетками (жалюзийного типа из стали Ст3), 60% площади перфорировано;
- 2) катодная камера с механизмом перемещения катода и среза осадка;
- 3) лоток приемника катодного осадка;
- 4) бункера анодного материала с герметичным затвором и питателем;
- 5) приемник-холодильник осадка;
- 6) электрическая печь.

Кроме того, в состав ячейки входят рыхлители анодного материала, аварийная емкость для электролита и другие второстепенные узлы.

В. Г. Гопиенко с соавторами [135, 136] исследовали стойкость материалов, применяемых при изготовлении электролизеров, для условий рафинировочного процесса: температура расплава до 850°С, концентрация растворенного титана в расплаве 5%, основа электролита — хлориды щелочных металлов. Стойкими при этом оказались молибден, никель и нержавеющая сталь. Покрытие углеродистой стали оловом и цинком не защищает ее от коррозии при контакте с возгонами солей электролита. Медь хорошо стоит в возгонах, но очень быстро корродирует в расплавленном электролите. Показана высокая эффективность защиты углеродистой стали покрытиями на основе сплавов системы Ni—Сг.

Лабораторными исследованиями авторы работы [136] подтвердили достаточную стойкость в титансодержащих хлоридных расплавах сплавов: С-358, С-336/4 и С-352. При наличии в расплаве относительно большого количества двухвалентного титана поверхность ситалла покрывалась титаном или его низшими окислами. Ситалл С-336/4 рекомендован для промышленных испытаний, по результатам которых сделан вывод о предпочтительности использова-

ния высокоплотных и литых огнеупоров вместо обычных промышленных пористых огнеупоров. Удовлетворительную стойкость в контакте с титансодержащими расплавами показало каменное литье: расплав солей после испытаний практически не был загрязнен примесями кремния, алюминия и железа.

Составлены ряды убывания стойкости конструкционных материалов в газовой атмосфере электролизера (фторпласт, молибден, ни хром, никель, сталь 1X18H10T, титан, сталь Ст3, медь, алюминий), а также в расплавах электролита под анодным потенциалом (молибден, нихром, вольфрам, никель, стали ЭИ37Б и ЭИ703, сталь 1X18H10T, сталь Ст3, медь, титан). Для защиты углеродистых сталей от коррозии в атмосфере воздуха и $TiCl_4$ (при 650—850°С) рекомендовано использование никельхромовых защитных покрытий.

Были проведены многолетние испытания стойкости конструкционных материалов на опытно-промышленных рафинировочных электролизерах [7, 137]. Худшая стойкость установлена у анодных решеток из стали Ст3 — они приходят в негодность после трех-четырех месяцев. Особенно интенсифицируется процесс раство-

рения решеток при понижении концентрации растворенного титана в электролите (1,2% и менее). Характерным является образование в центре решетки прогибов, уменьшающих в этом месте межэлектродное расстояние. Причиной является постоянное механическое воздействие на решетки при догрузке и трамбовке анодного материала. Механические свойства стали при температурах рафинирования (800—950°С) крайне низки. В конечном итоге происходит разрушение решетки с просыпанием анодного материала на дно электролизера и замыканием цепи анод — катод. Переход к режимам электролиза, обеспечивающим получение на катоде порошкового титана и характеризующимся пониженными температурой процесса и анодной плотностью тока, резко замедлил процесс разрушения решеток: срок службы их возрос с 1—1,5 до 3—4 мес.

Обычно проводимые исследования влияния материала катода на ход катодного процесса для действующего опытно-промышленного электролизера имеют весьма ограниченное применение, так как по мере эксплуатации катода на его поверхности образуется плотный слой сплава титана с железом, и высаждение титана идет практически на этой поверхности (причем поверхность обновляется при каждом срезе осадка). Таким образом, механические и теплофизические свойства металла катода представляют интерес только с точки зрения обеспечения заданного срока службы катода и сохранения в допустимых интервалах его геометрических размеров. Благодаря более высокой жаростойкости катода из стали 1X18H10T меньше деформировались в процессе эксплуатации, чем катоды из стали Ст3. Последние сильно вытягивались, а также вследствие возможного отклонения от строго вертикального положения изгибались под действием собственного веса. Нужно отметить, что эти данные были получены при температуре электролиза 750—850°С. Очевидно, что при снижении температуры электролиза до 500—550°С возможно использование катодов из нелегированных или низколегированных сталей.

Эти рассуждения справедливы и для материалов, из которых изготавливают ножи для среза катодного осадка. Результаты испытания сталей У10, 6ХВ2С, 3Х2В8, РУ, Р18, Р9К5, Р10К5Ф5 показали, что достаточной работоспособностью при температуре процесса выше

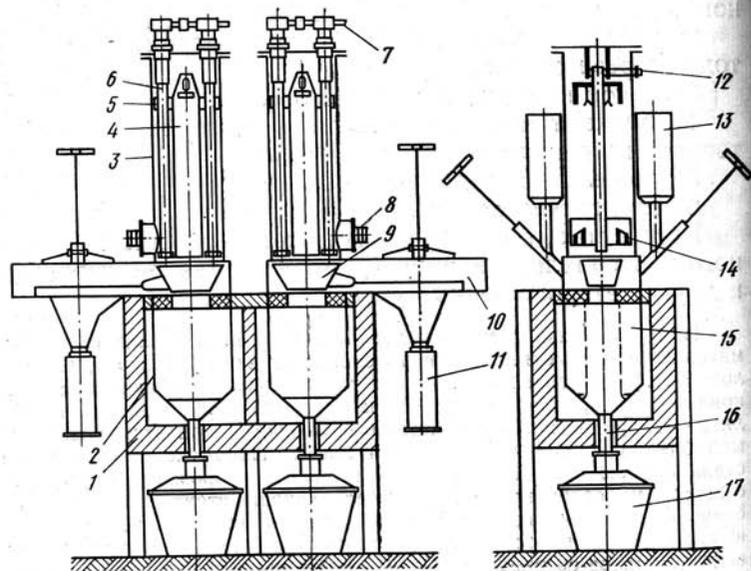


РИС. 44. Общий вид опытно-промышленного электролизера для рафинирования титана:

1 — печь; 2 — реторта (ванна); 3 — катодная камера; 4 — катод; 5 — траверса; 6 — винты; 7 — привод; 8 — катодный токопровод; 9 — тележка с откидным дном для катодного осадка; 10 — разгрузочная камера; 11 — приемник для катодного осадка; 12 — штوك для закрепления катода; 13 — бункер для анодного материала; 14 — чаши жидкого токоподвода; 15 — анодные контейнеры; 16 — лотка для слива электролита и шлама; 17 — приемник для электролита

700°С обладают ножи из сталей Р18, Р9К5 и Р10К5Ф5. Но эти стали довольно дороги и дефицитны, и снижение рабочей температуры процесса возможно позволит использовать менее дефицитные инструментальные стали. При разработке и внедрении технологии получения порошков титана с использованием конструкции рафинировочного электролизера ретортного типа проведена оценка работоспособности электролизера и отдельных его узлов, а также установлена зависимость степени работоспособности от режимов процесса [7, 137]. Результаты испытания электролизера конструкции ВАМИ показали, что календарное время использовалось непосредственно для электролиза только на 78,4%. Непроизводительные потери календарного времени (21,6%) более чем на половину относятся к операции извлечения катодного осадка (12,8% от календарного времени). На ревизию и ремонт почти тратится 0,8% календарного времени, ремонтные простои (без вскрытия в ходе процесса) 0,74%, простои со вскрытием ванны 1,21%. Время на перемонтаж электролизера 6,05%.

Значительное влияние на работоспособность конструкции в целом и ряда важных узлов оказывают рабочая температура электролита, состав анодного материала. При проведении рафинировочных процессов, характеризующихся высокими температурами (800—880°С), продолжительность работы электролизера составила 16—45 сут. Наибольшие затруднения при этом вызывала слабая работоспособность узла среза: из-за высокой температуры катоды изгибались, ножи врезались в катод, выкрошивались. Технология получения порошков титана характеризуется низкими рабочими температурами процесса. Внедрение ее благоприятно сказалось на работоспособности конструкции — продолжительность работы электролизера повысилась до 100—120 сут при одновременном резком сокращении времени на горячий ремонт и срез осадка. Последнее достигнуто благодаря сокращению времени охлаждения осадка перед срезом (температура катода с осадком при рафинировочном процессе составляла 800—880°С и снижалась до допустимой по условиям резания 600—670°С за 40—50 мин).

В технологии производства порошков испытаны несколько типов электролита на основе системы $KCl-NaCl-MgCl_2$ (в том числе эквимоллярная смесь $KCl-NaCl$). Рабочие температуры электролиза

ТАБЛИЦА 29. ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ УЗЛОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОЛЕВОЙ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОЛИТА

Тип электролизера	Температура процесса, °С	Простои, %		Число обнаруженных неисправностей основных узлов за цикловой опыт			
		горячий ремонт	переплюсовка	анодные решетки	катод	ножи	лоток
I	700—720	2,22	0,60	12	1	6	1
II	680—700	2,70	0,34	5	—	4	—
III	500—550	1,82	0,06	2	—	1	—

в зависимости от типа солевой основы электролита изменяются в интервале 500—720°С.

В табл. 29 приведены данные о работоспособности узлов электролизера при использовании трех наиболее опробованных солевых основ электролита: эквимоллярная смесь $NaCl-KCl$ (I), отработанный электролит магниевого производства (II) и легкоплавкий расплав $KCl-NaCl-MgCl_2$ (III), характеризующийся различными температурами плавления и, естественно, рабочими температурами процесса электролиза.

Лучшая стойкость узлов электролизера достигнута при температурах ниже 600°С, что хорошо согласуется с известными данными о зависимости механических свойств используемых конструкционных материалов от температуры. Снижение скорости диффузии в сталях при переходе к температурам 500—550°С обусловило увеличение стойкости режущего узла (практически предотвращается прилипание титана к катоду с образованием сложных сплавов системы $Ti-Ni-Fe$) и снижение скорости изменения микроструктуры ножей из стали Р18, что ранее вызывало их разрушение.

На работоспособность электролизера влияют и физико-химические свойства электролитов. Например, применяя электролит $KCl-TiCl_4$, установили, что из-за высокой летучести хлористого калия при температуре электролиза 850°С число вскрытий электролизера для очистки от возгонов солей механизма выгрузки осадка увеличивается в три раза по сравнению с работой на электролите $NaCl-KCl-TiCl_4$.

При обработке конструкции опытно-промышленного рафинировочного электролизера проверена возможность снижения содержания газовых примесей в защитной газовой среде (аргоне). Для этого внутрь аппарата (над электролитом) помещали геттеры — емкости, заполненные губчатым титаном. Заметного улучшения качества металла и показателей процесса не установлено. Это связано, вероятно, с низкой температурой геттера (дополнительный подогрев не применялся) и быстрым образованием на его поверхности слоя возгонов

электролита, затрудняющих доступ кислорода к поверхности губки.

Опыт эксплуатации электролизеров с вертикальными насыпными анодами показывает, что, несмотря на наличие в анодной корзине перфорированного ложного днища, в нижней части корзины может накапливаться плотно спрессованный слой анодных остатков (уплотнение остатков происходит из-за постоянного воздействия рыхлителя и довольно высокой температуры процесса 700—850° С). Поэтому в конструкции анодной корзины целесообразно предусматривать устройства, облегчающие периодическую выгрузку анодных остатков, рыхление их и т. п. Для принудительного перемещения сырья в пространстве между коаксиально расположенными цилиндрами (эксцентричными по отношению к цилиндрической ванне) размещены кольцевые перфорированные полки¹. С целью осуществления комплекса механических операций по извлечению катодного осадка из электролизера и обслуживания процесса предложено в катодной башне установить траверсу с винтовым приводом². Возвратно-поступательным движением траверсы обеспечивается поднятие и опускание катода, передвижение срезающего устройства вдоль катода, пробивка корки электролита. Для погрузки анодного материала по периферии катодной камеры установлены герметичные бункера-питатели. Ножи срезающего устройства размещают вокруг пластинчатого катода в виде рамки, срезающей осадок при движении вниз.

С целью удаления шлама из электролита используется передвижное устройство, подвешиваемое на траверсе внутри катодной камеры³. В состав его входит механизм вращения вала, проходящего внутри трубы, снабженной заборным устройством. Известно несколько вариантов обжатия катодного осадка непосредственно на катоде. Например, предлагают для этой цели специальные обжимные валки с регулирующими болтами,

¹ Нефедов А. Б. Авт. свид. № 123703. — «Бюл. изобр.», 1959, № 21, с. 37.

² Гопаенко В. Г., Светличный Б. Н., Иванов А. И. и др. Авт. свид. № 138746. — «Бюл. изобр.», 1961, № 11, с. 23.

³ Гопаенко В. Г., Христюк Г. П., Андросик В. И. Авт. свид. № 248241, — «Открытия, изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1969, № 23, с. 34.

установленные в направляющих обоймах. Непрерывная очистка электролита от твердых дисперсных включений обеспечивается введением в конструкцию устройств, перекачивающих электролит. Для облегчения операции удаления отфильтрованных остатков используют сменный выдвижной фильтр¹.

Рассмотренная выше конструкция рафинировочного электролизера ретортного типа со срезом осадка в башне имеет ряд существенных недостатков, обусловленных наличием контактирующих с расплавом стальных узлов.

Длительность эксплуатации и допустимую анодную плотность тока у электролизеров с насыпным растворимым анодом ограничивает анодная решетка, которая обычно изготавливается из углеродистой или нержавеющей стали. Даже при рафинировании отходов сплавов титана или губчатого титана ТГ-Тв срок службы такой решетки невелик, а допустимые анодные плотности тока не превышают 0,2—0,4 А/см². При растворении черновых анодов из карбидов или оксикарбидов титана использование стальных решеток невозможно. А. Б. Сучков с соавторами разработана конструкция футерованного рафинировочного электролизера, в котором анодный узел выполнен сборным из графита и жаропрочного бетона². Общий вид электролизера приведен на рис. 45.

Подина ванны выложена графитовой плиткой, находящейся при работе электролизера под анодным потенциалом для растворения выпадающего из корзин анодного материала. Между подиной и рамами анодных корзин предусмотрено свободное пространство для размещения во время электролиза консольного ковша-приемника осадка. При срезе осадка ковш устанавливается под катодом. Затем ковш со срезанным осадком поднимают над уровнем расплава, часть электролита стекает, и осадок при помощи скребка перегружают в бункер.

В этом электролизере предусмотрены каналы для транспортировки электролита со шламом и колодцы

¹ Борок Б. А., Нефедов А. Б., Сучков А. Б. Авт. свид. № 137269. — «Бюл. изобр.», 1961, № 7, с. 16.

² Сучков А. Б., Сабинин П. Г., Ермакова Т. Н. и др. Авт. свид. № 394456. — «Открытия, изобр., пром. обр., тов. знаки», 1973, № 34, с. 45.

для отбора загрязненного электролита вакуумным ковшем. Применение графитовых анодных корзин позволяет повысить силу тока на ванне до 13—15 кА, что обеспечивает автотермичность процесса электролиза. При срезе катодного осадка материал катода (углеродистая или нержавеющая сталь) работает на растяжение при температурах 650—800° С, что приводит к

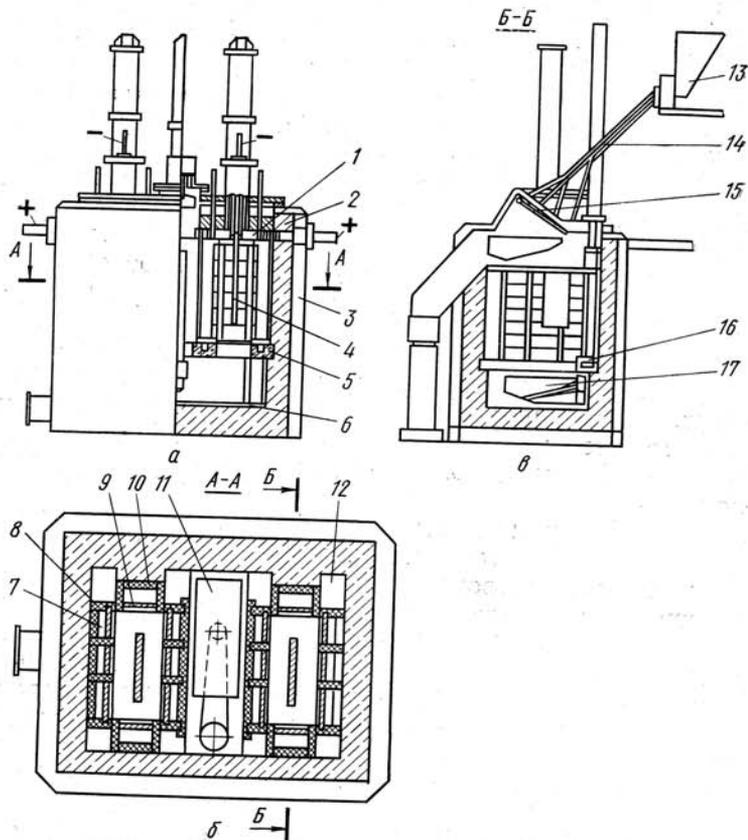


РИС. 45. Футерованный рафинировочный электролизер с графитовыми анодными корзинами:

a — общий вид; *б* — разрез по А—А; *в* — разрез по Б—Б; 1 — ножи для среза осадка; 2 — футеровка ванны (шамот); 3 — корпус; 4 — катод; 5 — рама из жаропрочного железобетона; 6 — подина ванны (графит); 7 — анодные корзины; 8 — стойки (шамот); 9 — диафрагмы (графит); 10 — стенки (графит); 11 — корпус ковша-приемника осадка; 12 — колодец-сборник; 13 — бункер анодного материала; 14 — труба для подгрузки анодного материала; 15 — скребковый механизм; 16 — канал для электролита; 17 — ковш-приемник осадка

нарушению геометрии катода, т. е. к образованию шеек, удлинению и т. п. Устранить это явление можно при помощи устройства, выполненного в виде ковшей с резцами, расположенными по периметру вокруг катода¹, что значительно снижает усилие среза. Ковш подводится снизу под извлеченный из электролита катод с осадком. Затем катод опускается в ковш, при этом резцы сбрасывают катодный осадок. Материал катода работает на сжатие, что позволяет исключить возможность его удлинения. Недостатком этой конструкции является чрезмерное увеличение катодной башни, вызванное необходимостью обеспечить возможность подъема катода минимум на две его длины. Кроме того, необходимость повторного подъема катода в крайнее верхнее положение для отвода ковша увеличивает нерабочее время аппарата. Более целесообразным представляется способ среза осадка с применением сжимающих усилий за счет использования комбинированных срезающих устройств типа «резец — чаша-сборник», перемещающихся вверх по извлеченному катоду с последующим сбросом осадка в бункер, или применение устанавливаемых под извлеченный катод тележек с последующей совмещенной операцией «опускание катода в электролит — срез осадка». Для облегчения выгрузки осадка из чаши-сборника могут быть применены вспомогательные устройства типа фрез, скребков и т. п. Эта схема позволяет примерно на треть уменьшить общую высоту электролизера с соответствующим уменьшением высоты здания и снижения металлоемкости конструкции.

При электролитическом рафинировании отходов титана из-за частичного диспропорционирования низших хлоридов титана часто образуется пленка металлического титана, плавающая на поверхности электролита и снижающая выход по току. Для предотвращения ее создания предлагается катод с цилиндрическим экраном, выполненным из токопроводящего материала². В рабочем положении экран погружается в расплав на глубину 10—15 мм. Для усиления защитного действия

¹ Сабинин П. О., Сучков А. Б., Миронова Н. Ф. и др. Авт. свид. № 422792. — «Открытия, изобр., пром. обр., тов. знаки», 1974, № 13, с. 47.

² Пат. (ФРГ), № 1127094, 1967.

Загружаемые в первую ячейку с помощью специально-го устройства отходы титана подаются на поверхность анода и также перемещаются с одновременным анодным растворением. В первой ячейке на катоде происходит довосстановление электролита, очистка его от примесей и частично осаждение титана низкого качества. Основной процесс рафинирования протекает во второй ячейке. Остатки анодного материала попадают в третью ячейку, откуда извлекаются вместе с загрязненным электролитом.

Обоснованность размещения в одной электрохимической ячейке двух и более параллельно включенных катодов пока окончательно не доказана. При отключении одного из катодов для среза осадка ток полностью проходит через второй с соответствующим увеличением плотности тока. Структура и скорость роста катодного осадка при этом нарушаются. После включения очищенного от осадка катода параллельно катоду с наращиваемым осадком из-за разности в истинных катодных плотностях тока и межполюсных расстояниях происходит неравномерное распределение тока между электродами, что также нарушает рост осадков и ход процесса электролиза.

2. ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

Больше всего патентов и работ посвящено конструкциям электролизеров для получения титана из его хлоридов. Проектируя работоспособную конструкцию, в этом случае приходится решать задачу предотвращения выделения $TiCl_4$ на аноде и возможного хлорирования катодного металла.

При электролизе соединений титана необходимо подбирать стойкие футеровочные материалы для ванн и диафрагм, которые не взаимодействовали бы с солевой основой электролита, хлоридными и фторидными соединениями титана, а также с металлическим титаном и сплавами на его основе. От растворения электролитом ванна электролизера защищается огнеупорной или графитовой футеровкой или созданием гарниссажного слоя. В работе [139] исследовано взаимодействие с титаносодержащим расплавом основных видов стандартных огнеупорных материалов, а также материалов, содержащих окислы редкоземельных элементов. Луч-

шую стойкость показали огнеупоры на основе двуокиси и силиката циркония.

Графит промышленных марок имеет низкую механическую прочность в условиях электролиза соединений титана. Кроме того, из-за недостаточной плотности графита некоторые титаносодержащие расплавы пропитывают его насквозь, что ведет к разрушению металлического корпуса ванны и способствует повышению утечек тока. Эти явления успешно устраняются применением графита, покрытого слоем пиролизного углерода¹.

А. Н. Огарев с соавторами предложил предохранять стенки электролизера гарниссажем из электролита, который намораживается вследствие того, что аппарат выполнен с водоохлаждаемыми двойными стенками и дном². Непрерывность работы электролизера достигается устройством герметичных разъемного вакуумного шлюза и бункера, позволяющих производить корректировку состава ванны, охлаждение и удаление катодного осадка без нарушения вакуума (рис. 46).

При получении титана электролизом $TiCl_4$ испытаны межэлектродные диафрагмы из различных материалов: сталь, никель, нитрид бора и др. [140]. Для промышленного применения рекомендована трехслойная диафрагма из стальных сеток, покрытых глиноземистым цементом, между которыми находится прослойка из алундовых гранул. В одном патенте США предлагается отделять катодное пространство от остальной части электролита перфорированными металлическими листами, на которых предварительно высажен слой кристаллов титана. Катод имеет форму перфорированной корзины для равномерного распределения тока на нем и получения катодного металла с постоянным гранулометрическим составом. Общий вид электролизера приведен на рис. 47.

Ванна электролизера футерована огнеупорными материалами. Герметизация при установке катода и одновременно подвод тока к катодному узлу обеспечивает гидравлический затвор, выполненный с использованием легкоплавких металлов и их сплавов (свинец, олово и

¹ Антипин Л. Н., Чалых Е. Ф., Нерубащенко В. В. и др. Авт. свид. № 240596. — «Открытия, изобр., пром. обр., тов. знаки», 1969, № 12, с. 35.

² Огарев А. Н., Шентяков В. В., Аксенов Н. Г. и др. Авт. свид. № 119681. — «Бюл. изобр.», 1959, № 9, с. 42.

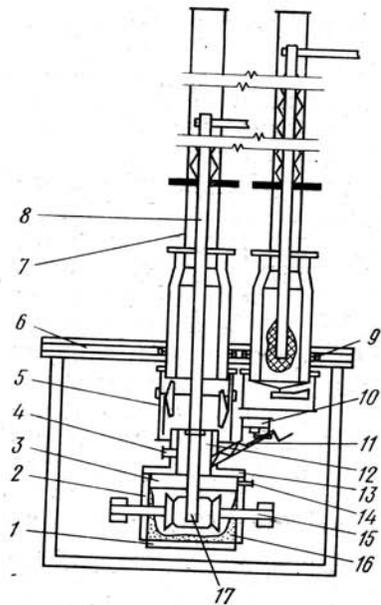


РИС. 46. Гарнисажный электролизер с верхней водоохлаждаемой катодной камерой:

1 — водоохлаждаемое дно; 2 — водоохлаждаемые стенки ванны; 3 — корпус ванны; 4 — патрубок для отвода анодных газов; 5 — разъемный шлюз; 6 — рама электролизера; 7 — камеры для охлаждения катодного осадка; 8 — катододержатель; 9 — ролики для перемещения катодной камеры; 10 — герметичный загрузочный бункер; 11 — питатель для подгрузки солей электролита; 12 — переходный патрубок; 13 — крышка ванны; 14 — патрубок для подачи аргона; 15 — графитовые электроды; 16 — гарнисаж из застывшего электролита; 17 — никелевый катод

др.). Ввод паров $TiCl_4$ осуществляют при помощи графитовой трубы, изолированной керамическими втулками от катодного узла. Труба снабжена тангенциальными отверстиями и доходит до дна ванны. Входящие в состав катодного узла катодные стержни имеют переменное сечение: их нижняя часть (на $1/3$ длины) имеет в два раза меньший диаметр по сравнению с верхней. Размеры катодных стержней и площадь перфорации боковых стенок катодной корзины подобраны так, чтобы на эти стержни приходилось 55—70% от общего количества постоянного тока.

Использование гидравлических затворов позволяет проводить очень быструю смену катода после заполнения его металлом. При работе электролизера в серии производится шунтирование. Четыреххлористый титан подают в электролит (смесь хлоридов лития и калия) по вертикальной трубе, проходящей через центр катодного узла. В начале процесса идет преимущественное выделение мелких кристаллов на боковой поверхности, обращенной к трубе для подачи $TiCl_4$. После окончания этого периода (кристаллы экранируют отверстия в стенках) скорость подачи $TiCl_4$ увеличивается в 2—4 раза. Концентрация растворенного титана в электролите, находящемся внутри катодной корзины, возрастает,

и процесс выделения титана идет в основном на катодных стержнях. Электролиз оканчивают без подачи тетрахлорида для возможно полного извлечения титана из электролита. Общее усвоение титана из $TiCl_4$ составляет 97—99%.

В электролизерах фирмы «Нью-Джерси цинк комп.» в качестве материала межэлектродных диафрагм испытана керамика, но срок ее службы оказался невелик [64]. Лучшие результаты получены при использовании никелевой сетки, на которую предварительно наращивали слой кристаллов титана (в ходе процесса на сетке поддерживали потенциал). По мере увеличения масштабов конструкции механическая прочность сетки с наращенным слоем кристаллов оказалась недостаточной, поэтому в промышленном электролизере на силу тока 31кА (диаметр ванны 1,82 м) вместо сетки использовали перфорированный стальной стакан (диаметр отверстий 19 мм).

В днище футерованной огнеупорами ванны предусмотрен ввод анода, а в крышке — отверстия для отсоса анодного газа (хлора) и подачи электролита. Диаметр анода 1,02 м, диаметр окружающе-

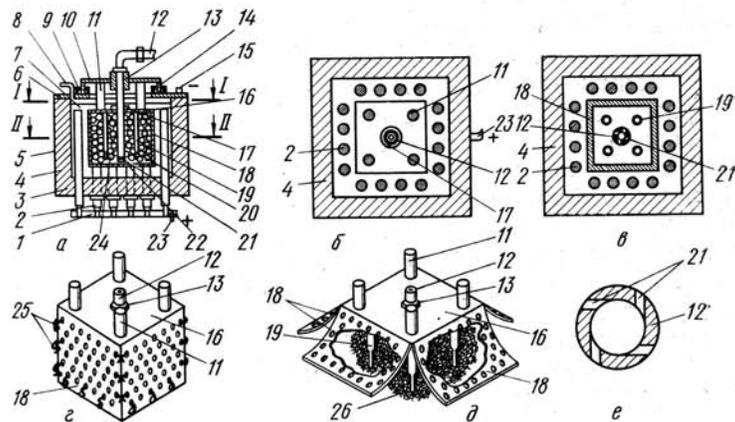


РИС. 47. Конструкция электролизера с катодом в виде перфорированной корзины:

а — вертикальное сечение по центру электролизера; б — горизонтальное сечение электролизера по линии 11—11; в — горизонтальное сечение электролизера по линии 11—11; г — общий вид катодной корзины в рабочем состоянии; д — общий вид катодной корзины, открытой для выемки металла; е — горизонтальное сечение трубы для подачи $TiCl_4$ в электролизер; 1 — токоподвод анодный; 2 — аноды; 3 — днище; 4 — боковые стенки ванны; 5 — кожух ванны; 6 — крышка; 7 — электролит; 8 — трубопровод анодного хлора; 9 — гидравлический затвор; 10 — крышка катодного узла; 11 — подвески для крепления корзиночного катода; 12 — труба подачи $TiCl_4$; 13 — изолирующий фланец; 14 — опорная плита катодного узла; 15 — катодный токоподвод; 16 — катодная корзина; 17 — изолирующая втулка; 18 — стенки катодной корзины; 19 — катодный стержень; 20 — нижняя (суженная) часть катодного стержня; 21 — тангенциальные отверстия для подачи $TiCl_4$ в электролит; 22 — дно катодного узла; 23 — анодная шина; 24 — перфорация; 25 — проволочные скобы; 26 — катодный осадок

экрана на него подается анодный потенциал. Такая конструкция допускает образование пленки только на поверхности электролита, находящегося внутри экрана; при подъеме катода для среза осадка она полностью удаляется из ванны.

В ряде патентов и работ описаны конструкции рафинировочных электролизеров с биполярными электродами, благодаря которым достигается дополнительная очистка катодного металла. Р. Дин предложил конструкцию электролизера, в которой между расходуемым анодом и горизонтально расположенным цилиндрическим катодом находятся вспомогательные электроды: катод (перфорированный стальной лист) и анод (решетка из графитовых прутков)¹. Во время электролиза напряжение между основным и вспомогательным катодом равно 0,1—0,2 В. Примеси осаждаются на вспомогательном катоде, а очищенный титан на основном. При рафинировании сплава Ti_2Cr_1Fe на вспомогательном катоде получен черновой материал, содержащий 40% Cr и 20% Fe, а на основном — чистый титан.

Биполярные электроды применяют в конструкции электролизеров с растворимым и нерастворимым анодами. В одном патенте США описан двухсекционный электролизер для электролиза TiO_2 или рафинирования отходов; биполярным электродом служит расплав меди, серебра, висмута, цинка, кадмия и др.² При электролизе TiO_2 анод первой секции выполняется из графита. Катод второй секции снабжен механизмом непрерывного подъема, что позволяет поддерживать постоянную величину катодной плотности тока. С использованием хлоридно-фторидного электролита и плотностей тока на жидком катоде 1,6 А/см², на твердом свыше 8 А/см² получен титан чистотой 99,9%, по качеству сравнимый с иодидным.

В работе [138] конструкция электролизера с твердыми биполярными электродами использована для электролитического рафинирования отходов сплава ВТ5. Если вести электролиз без вспомогательных электродов, то содержание алюминия в катодном металле повышается до 6—8% по мере выработки анодного материала свыше 50%. Применение биполярных электро-

дов позволило, по данным авторов указанной работы, значительно улучшить степень очистки от легирующего металла. Вспомогательными электродами служили не реагирующие с электролитом металлические сетки, на которые навешивали тонкие листы титана. При увеличении количества биполярных электродов степень очистки возрастает и, регулируя их число, можно добиться получения чистого рафинированного титана или титан-алюминиевого сплава заданного состава.

В электролизере с биполярным электродом примеси с потенциалом анодного растворения более положительным, чем у титана, высаждаются в первую очередь на обращенной к аноду стороне биполярного электрода. Другая сторона электрода в этом случае начинает анодно растворяться, причем переходит в электролит в основном титан. В приведенных исследованиях авторы работы [138] обнаружили в металле биполярного электрода до 10% Al при содержании его в исходном сплаве ВТ5 около 4—5%. Содержание алюминия в конечном катодном металле с одним-двумя биполярными электродами снижалось до 0,5—1%.

В литературе описан ряд конструкций многоячеековых электролизеров в растворимым анодом. Например, для очистки от примесей подаваемого в электролизер расплава солей предусмотрено создание спаренных электрохимических ячеек, соединенных трубопроводом для расплавленных солей¹. В первой ячейке происходит расплавление твердых солей и их электрохимическая очистка, во второй — электролиз с получением катодного металла. Передавливание очищенного электролита из первой ячейки во вторую производится инертным газом.

В английском патенте предлагается конструкция электролизера для рафинирования отходов титана с жидким металлическим анодом (сплавы олова, свинца или сплавы с температурой плавления не выше 800°С), которая состоит из общей герметичной стальной ванны, разделенной на три ячейки перегородками, не достигающими до уровня жидкого анода². В первой и второй ячейках установлены стальные катоды. Расплавленный металл анода циркулирует от первой ячейки к третьей.

¹ Пат. (США), № 2920027, 1960.

² Пат. (США), № 2861030, 1958.

¹ Пат. (США), № 2937128, 1960.

² Пат. (Англия), № 847848, 1960.

го его цилиндрического перфорированного стакана 1,12—1,32 м. Общий объем электролита 3,4 м³, рабочая высота катода 0,15 м, глубина слоя электролита 1,93 м. Четыреххлористый титан вводят в восемь точек вокруг катода. Так как конструкция рассчитана на низкотемпературные режимы электролиза (500°С и ниже), то осадок извлекают из электролизера непосредственно на воздух без промежуточной выдержки и охлаждения в катодной камере. Цикл наращивания осадка длится 72 ч. По расчетам фирмы-разработчика при строительстве комплексного производства титана электролизом $TiCl_4$, включая получение четыреххлористого титана, утилизацию солей и т. п., потребные капитальные вложения составят 28 млн. долл. на завод производительностью по титану 20 т/сут.

Получение катодного осадка в брикетированном виде (с частичным отделением электролита) обеспечивает конструкция электролизера¹ с нижним расположением катода, выполненного в виде цилиндра с установленной внутри фильерой для выпрессовки катодного осадка (рис. 48). Выпресовку ведут с помощью пуансона, перемещающегося вместе с закрепленным на подвижной траверсе штоком. На штоке установлена фреза для среза осадка. Во время электролиза пуансон и фреза подняты над расплавом и защищены поворотным шибером. После наращивания осадка его срезают фрезой, опущенной в расплав, и сбрасывают в контейнер, размещенный в полости цилиндрического катода. С помощью пуансона осадок выдавливают через фильеру, обеспечивая компактирование его и отделение от электрода. Полученные брикеты пригодны для прямого электрошлакового переплава без выщелачивания. Электролизер гарниссажный, ванна выполнена из нержавеющей стали и футерована. Графитовые анодные блоки, которые введены через карманы в стенках ванны, установлены так, чтобы обеспечивать в центральной части ванны свободную площадь для перемещения штока с пуансоном и фрезой.

При отсутствии наружного обогрева электролизера запуск ведут с заливкой ванны расплавленным электролитом с нагревом последнего до заданной температуры переменным током, подаваемым на вспомогательные электроды. Предложена также схема с подачей в ячейку переменного тока, позволяющая наплавлять соли непосредственно в электролизере без ввода в кон-

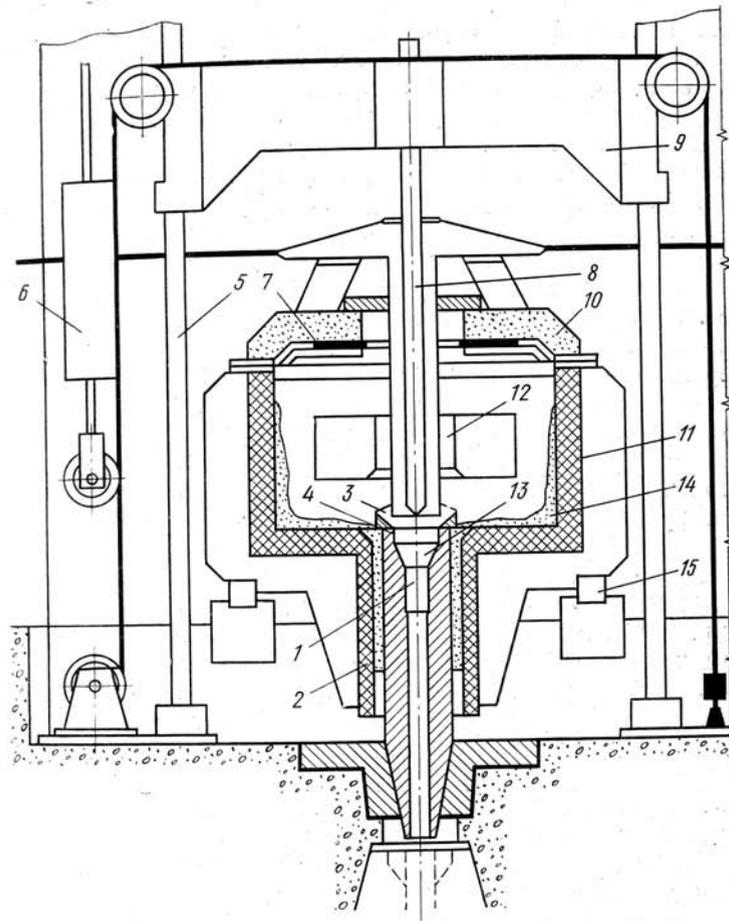


РИС. 48. Электролизер с выпрессовкой катодного осадка:

1 — фильера; 2 — дно ванны с цилиндрическим карманом; 3 — фреза для среза катодного осадка; 4 — кольцевой катод; 5 — направляющие пресса; 6 — гидроцилиндр для перемещения траверсы; 7 — поворотный шибер для защиты пуансона и фрезы во время электролиза; 8 — пуансон пресса; 9 — траверса пресса; 10 — крышка; 11 — кожух ванны; 12 — блок анодов; 13 — приемник для катодного осадка; 14 — гарниссаж; 15 — изоляторы

струкцию стационарных нагревателей¹. Наплавление солей начинают созданием электрической дуги между анодом и вспомогательным электродом. После появле-

¹ Котин Н. Н., Москвитин В. И., Непомнящий И. В. и др. Авт. свид. № 177085. — «Бюл. изобр. и тов. знаков», 1965, № 24, с. 46.

¹ Новоселов В. А., Блинов А. В., Адаев Е. И. и др. Авт. свид. № 245374. — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, № 19, с. 30.

ния необходимого количества расплава вспомогательный электрод отодвигают от анода и прерывают дугу. В расплав опускают замкнутую на катод стальную штангу, отключают и удаляют вспомогательный электрод, включают постоянный ток. Когда катод прогрет и накоплено достаточно солей, штангу удаляют.

Для обеспечения непрерывности процесса электролиза предложена конструкция электролизера, в которой катоды (два и более) закреплены на поворотном валу, размещенном над электролитом или в шлюзовой камере¹. Катод в рабочем положении размещен между двух анодов. После наращивания осадка вал поворачивают, перемещая катод между двусторонними подвижными катодами; срезанный катодный осадок попадает в водоохлаждаемый бункер. В рассматриваемом электролизере применяют никелевые катоды и графитовые аноды. Ванна выполнена стальной с наружной защитной рубашкой, имеющей водоохлаждаемые ребра (для создания гарниссажа).

Процесс электролиза титана с нерастворимым анодом при оптимальном соотношении объема ванны и мощности постоянного тока должен быть автотермичен. Тем не менее большинство конструкций электролизеров имеет систему подогрева электролита. Обогрев электролизера электрическим током или газом снаружи мало экономичен из-за больших потерь тепла и больших размеров всей конструкции электролизера². Кроме того, этот вариант нагрева практически неприемлем для футерованных и гарниссажных ванн.

Более простым способом внутреннего обогрева ванны является ввод в нее дополнительных электродов, через которые пропускается переменный или постоянный ток с регулированием его силы в зависимости от температуры электролита. Такое решение предложено для электролизеров по получению титана, циркония и других металлов³. Электроды выполнены из графита. Для подачи в расплав переменного тока можно использовать стальные штанги, что позволяет снизить расход электроэнергии.

¹ Аксенов Н. Г., Романов А. А. Авт. свид. № 143231. — «Бюл. изобр.», 1961, № 23, с. 34.

² Пат. (США), № 3114685, 1960.

³ Пат. (ФРГ), № 1160646, 1964.

При осуществлении процесса электролиза хлоридов титана одним из условий стабильного протекания процесса является равномерная подача и распределение $TiCl_4$ в межполюсном пространстве. Для этой цели в нижней части электролизера предложено прокладывать параллельно рабочим плоскостям электродов перфорированные графитовые трубы или устанавливать наклонную керамическую трубу⁴. Образованное пространство разделяют керамическими вставками на несколько ячеек с индивидуальным подводом $TiCl_4$ в каждую ячейку.

Если исходное сырье подается в виде титаносодержащего расплава, то необходимо регулировать скорость его подачи. В ВАМИ разработана система автоматического регулирования расхода расплава хлоридов титана, магния и калия: при производительности 300 кг/ч схема обеспечивает заданную величину с относительной ошибкой 2,5—3% [141].

В течение процесса электролиза необходимо постоянно поддерживать уровень электролита в ванне, добавляя соли, уносимые с катодным осадком. В работе [142] описан способ подгрузки солей в твердом виде с использованием вибрационного питателя производительностью до 12 кг/ч. Если расплав необходимо корректировать по содержанию фтора, авторы рекомендуют использовать автоматическую установку типа «Флюорит». Для контроля содержания циркония и гафния в электролите опробован рентгено-радиометрический метод, позволяющий регулировать непрерывную подачу материала в электролизер. По сравнению с периодической подгрузкой достигнуто повышение выхода по току с 80 до 88% и снижение содержания солей в катодном осадке. Указанные схемы корректировки состава электролита могут быть применены при электролизе соединений титана.

3. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПЛАВОВ НИЗШИХ ХЛОРИДОВ ТИТАНА

При отработке технологии рафинирования титана получение титаносодержащих солевых расплавов вели с использованием ретортного аппарата периодического действия [7]. Схема аппарата, приведенная на рис. 49, в ходе испытаний несколько упростилась: исключено ложное дно и бункер для загрузки шихты, реконструирована крышка реторты. В целом производительность реактора удовлетворительна. Кроме приготовления низших хлоридов титана, в нем можно наплавлять соли (KCl , $NaCl$, $MgCl_2$ и их смеси) для подготовки электролита заданного состава. Полная емкость реактора составляет 0,85 м³, ра-

⁴ Тимофеев В. В., Голиценко В. Г., Иванов А. И. и др. Авт. свид. № 191822. — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, № 4, с. 38.

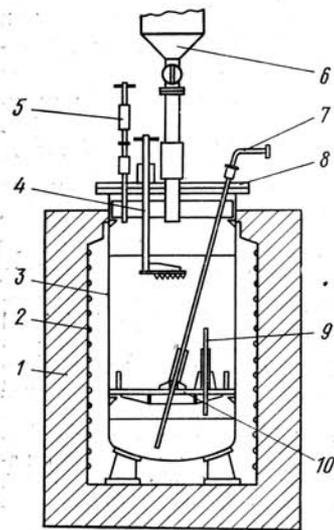


РИС. 49. Реактор для получения низших хлоридов титана [7]:

1 — печь; 2 — нагреватели; 3 — реторта; 4 — шуровка; 5 — пробоотборное устройство; 6 — бункер для загрузки шихты; 7 — труба для подачи $TiCl_4$; 8 — крышка реторты; 9 — труба для слива расплава; 10 — решетка

бочая емкость 0,65 м³. Периодичность действия и низкая часовая производительность этой конструкции реактора не вызывают особых осложнений при использовании его в технологической схеме электролиза с растворимым анодом: низшие хлориды титана расходуются только при запуске электролизера и при корректировке состава электролита по содержанию растворенного титана.

Получение титаносодержащих расплавов как исходного сырья для электролиза хлоридов титана требует создания аппаратов высокой производительности, обеспечивающих достаточно глубокое извлечение титана и очистку расплава от примесей. В литературе описан ряд конструкций таких аппаратов по непрерывному производ-

водству низших хлоридов титана. Предложен аппарат, состоящий из трех агрегатов: реактора, где хлорируются отходы титана или его сплавов, миксера-плавильника, где собирается и перегревается расплав низших хлоридов, и фильтра для очистки расплава от непрореагировавших твердых остатков¹. Отходы титана в смеси с хлоридами калия и натрия укладываются на перфорированное днище реактора, закрываемое затвором колокольного типа.

Образовавшийся при подаче $TiCl_4$ в нагретую шихту титаносодержащий расплав фильтруется через слой остатков и стекает на дно миксера, откуда периодически сливается. По мере накопления в реакторе шлама последний через колокольный затвор сбрасывается в миксер и далее

через нижнюю разгрузочную летку миксера выводится из аппарата.

Для обеспечения суспензирования частиц хлорируемого материала в титаносодержащем расплаве с целью повышения извлечения титана из отходов предложена схема аппарата из двух шахтных печей разного диаметра, соединенных в верхней и нижней частях переточными каналами¹. В шахте большого диаметра, оборудованной ложным дном, проводится процесс хлорирования отходов титана четыреххлористым титаном. Указывается на необходимость подачи тетрахлорида в нижнюю часть аппарата с тем, чтобы создать направленную циркуляцию расплава с суспензированием частиц хлорируемого материала. По мере накопления расплава он протекает через переливной порог в шахту-отстойник.

Высокопроизводительный аппарат для титантермического получения расплавов низших хлоридов титана испытан при разработке технологии термического рафинирования титана [36]. В реторту хлоратора вставлялся стакан с перфорированным дном, покрытым слоем стальной сетки саржевого плетения. Хлорирование стружки сплавов титана проводили в расплаве солей с перемешиванием шихты при помощи механической мешалки, проходящей через крышку реактора. Низшие хлориды титана фильтровались через саржевую сетку и поступали в миксер, где расплав отстаивался. Результаты опытно-промышленных испытаний оказались положительными.

4. АППАРАТУРА ДЛЯ ОБРАБОТКИ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

Основным методом отделения катодного осадка от электролита является кислотное выщелачивание с последующей классификацией и сушкой. Как было отмечено выше, наибольшие успехи достигнуты в разработке технологии электролиза с растворимым анодом из отходов титана и его сплавов с целью получения крупнокристаллического металла и производства электролитических порошков титана.

При проведении опытно-промышленных исследований [102] охлажденный катодный осадок проходил двухступенчатое измельчение: на цеховых дробилках ЩДС-4 до крупности не более 20 мм и на ДЩ-150×80 до крупности 5—10 мм. Процесс дробления характеризуется выделением большого количества пыли, поэтому необходимо обеспечивать тщательную герметизацию дробильной

¹ Гопиенко В. Г., Иванов А. И. Авт. свид. № 149571. — «Бюл. изобр.», 1962, № 16, с. 45.

¹ Безукладников А. Б., Титаев И. А. Авт. свид. № 203251. — «Изобр., пром. обр. и тов. знаки», 1967, № 20, с. 52.

установки (укрытие загрузочных бункеров, течек) и обязательную местную вытяжную вентиляцию.

Продробленный катодный осадок выщелачивали в механических агитаторах периодического действия с максимальным полезным объемом 1,7 м³ при скорости вращения мешалки 60—100 об/мин. Конус аппарата, мешалка и другие детали, соприкасающиеся с технологическими растворами (1%-ный водный раствор HCl), выполнены из стали 1X18N9T.

Опыт продолжительной эксплуатации агитатора дал положительные результаты; коррозионная стойкость этой стали в растворах выщелачивания удовлетворительная. Однако в случае необходимости подъема температуры раствора с 20—30 до 60—70°С отмечена интенсификация процесса коррозии материала корпуса. Опытно-промышленная проверка подтвердила достаточность двухстадийного выщелачивания в агитаторе в 1%-ной и 0,5%-ной HCl с суммарным временем выщелачивания 1 ч.

Сливаемые с агитатора методом декантации растворы содержат некоторое количество взвешенных дисперсных частиц титана фракции —0,04 мм и менее, улавливание которых осуществляется на нутч-фильтрах. Более прогрессивным и производительным является применение для этой цели фильтр-прессов. Отжим катодного металла перед сушкой производится на центрифугах ТВ-600Н периодического действия.

Для повышения производительности аппарата выщелачивания был проверен метод перколяции, позволяющий осуществить непрерывный процесс выщелачивания, а также совместить в одном аппарате операции выщелачивания, промывки и частичного обезвоживания катодного металла [102]. В исследованиях применен перколятор с неподвижным слоем емкостью по катодному осадку до 900 кг. Аппаратурная схема установки для перколяционного выщелачивания приведена на рис. 50. При условии дополнительной дезинтеграции выщелоченного катодного металла перколятор позволяет получить металл, сравнимый по качеству с металлом после выщелачивания в агитаторах с мешалками, но при гораздо большей производительности.

Обработка катодных осадков, полученных при электролитическом разложении окисных или хлоридных соединений титана, может производиться в тех же аппаратах (агитаторы и перколяторы), что

и при электролитическом рафинировании отходов титана. Если катодные осадки получены во фторсодержащих электролитах, то необходимо применять технологические режимы, описанные в гл. V.

Для переработки титановых катодных осадков можно применять оборудование, разработанное для непрерывного выщелачивания реакционной массы после восстановления TiCl₄ магнием. На заводе фирмы «ТМСА» для противоточного выщелачивания реакционной массы используют наклонный барабан, разделенный на три зоны и оборудованный внутренними спиральными ребрами, перемещающими выщелачиваемый металл к верхнему разгрузочному концу [143]. Диаметр барабана 2,44 м, длина 20,2 м. Этот непрерывный выщелачиватель заменил 14 аппаратов периодического действия; в результате эксплуатационные затраты на гидрометаллургическом переделе сократились на 30%, а качество губчатого титана сохранилось.

Катодный металл состоит из частиц различной формы и может содержать конгломераты слипшихся мелких частиц. Поэтому вследствие неполного отделения наиболее загрязненного примесями (в первую очередь газовыми) фракции —0,04 мм от более крупного металла качество последнего может быть занижено.

В патенте США⁴ для разрушения сростков катодного металла (дезинтеграция) предложен аппарат роторного типа со скоростью вращения центрального вала с ножами 1200 об/мин. Длительность операции составляла 25 мин, а масса загруженного титана 38 кг. Выход наиболее качественной фракции — 1,25±0,25 мм составлял 75,6% и ее твердость снизилась на НВ 22, или примерно на 20%.

В опытно-промышленных исследованиях технологии электролитического рафинирования отходов титана [102] дезинтегра-

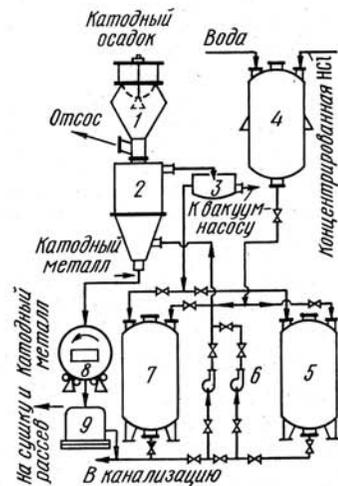


РИС. 50. Аппаратурно-технологическая схема перколяционной установки [102]:

1 — бункер для загрузки катодного осадка в перколятор; 2 — перколятор; 3 — нутч-фильтр; 4 — бак для приготовления растворов соляной кислоты; 5 — циркуляционный бак для 2-го выщелачивания; 6 — центробежный насос; 7 — циркуляционный бак для 1-го выщелачивания; 8 — аппарат для отбивки металла; 9 — центрифуга ТВ-600Н

⁴ Пат. (США), № 2821468, 1958.

ция осуществлялась в титановой стержневой мельнице диаметром 1,03 и длиной 3,0 м при соотношении массы титановых стержней к массе металла, равном 2:1; скорость вращения 6 об/мин. Эта мельница обеспечивает достаточно тщательное разделение сростков катодного металла и практически не дает наклепа частиц титана.

При загрузке 250—350 кг металла продолжительность измельчения 1—2 ч. Мельница периодического действия, но организация непрерывной дезинтеграции больших количеств металла не должна вызвать каких-либо затруднений, так как эти процессы и аппараты достаточно отработаны в промышленности.

Обычная классификация на ситах сухих порошков титана применима только для относительно крупных фракций. Для обеспечения возможности классификации дисперсных порошков авторы работы [125] провели сравнительные исследования процессов классификации с использованием орошаемого водой вибрационного сита, конусного и щелевого классификатора, концентрированного стола. Вибросито с водяным орошением позволяет достаточно тщательно отделять от выщелоченного катодного металла и классифицировать фракции крупнее 0,18 мм. Производительность вибросита довольно низкая: 100—130 кг/(м²·ч) при расसेве на сетке с ячейкой 0,5 мм и 60—80 кг/(м²·ч) при расसेве на сетке 0,18 мм. Количество минусовых фракций в плюсовой колеблется от 6 до 25%. Рассев порошков мельче 0,18 мм на этих ситах неэффективен.

Процесс разделения порошков титана крупностью менее 0,18 мм на более узкие фракции испытан в лабораторных условиях на конусном гидравлическом классификаторе. Диаметр цилиндрической части классификатора 80 мм, высота 85 мм, диаметр основания нижнего конуса 20 мм. Для отделения порошков фракции —0,04 мм на этом аппарате необходим расход воды 0,7—0,8 л/мин. Классификацию вели до полного осветления сливаемой воды. На основании лабораторных исследований разработан и испытан опытно-промышленный гидравлический конусный классификатор высотой 1570 мм с диаметром верхней части конуса 1700 мм, нижней части 80 мм. Для перемешивания пульпы классификатор оборудован мешалкой. После классификатора взвешенные в воде дисперсные частицы титана поступают в промежуточную емкость и далее на нутч-фильтр.

При расходе воды 600 л/мин, разовой загрузке порошка 270 кг и времени отмывки 3,5 ч степень отмывки порошка фракции —0,04 мм достигает 88,4% при содержании порошка фракции —0,04 мм в остатке на конусе 3,4%. Снижение загрузки порошка до 95—100 кг привело к увеличению степени отделения до 96%. Этот классификатор пригоден для отмучивания порошка фракции —0,08 мм; при этом расход воды должен быть равным 670 л/мин, а число оборотов мешалки необходимо увеличить с 0,2 до 2 об/мин. Остаточное содержание порошка фракции —0,08 мм в остатке на конусе 1,5—4,5%.

Впервые в опытно-промышленных масштабах влияние типа оборудования для сушки электролитического титана на качество металла было проведено при опробовании рафинировочного электролизера на силу тока 10 кА [109]. Используемая в этой работе сушилка непрерывного действия с барабаном диаметром 0,5 и длиной 5 м оказалась непригодной из-за окисления металла и частых возгораний титановой пыли, накапливающейся в циклоне. Лучшие результаты получены при сушке в вакуумном сушильном шкафу (температура 65°С), а также при естественной сушке в «сухой комнате» с относительной влажностью воздуха в ней 0,5%. По сравнению с сушкой во вращающейся печи твердость металла снизилась на 9—20%.

Очевидно, при периодической схеме обработки катодного осадка достаточна сушка в вакуумных сушильных шкафах в течение 2—4 ч при температуре 80—100°С, остаточное давление в шкафу 10 мм рт. ст. [102]. Этот метод наряду с сохранением качества титана обеспечивает необходимые меры по технике безопасности.

Сведений о промышленных испытаниях аппаратов для вакуумной сепарационной обработки катодных осадков нами не обнаружено. Однако опыт лабораторных исследований позволяет сделать вывод о принципиальной возможности использования для этой цели существующих конструкций аппаратов сепарации реакционных металлотермических масс с корректировкой технологических режимов и некоторыми конструктивными изменениями. Возможна, например, установка ложного днища в реакторе (для слива части солей) при использовании схемы с верхним конденсатором. Предложенная в патенте США¹ технология сепарации, предусматривающая удаление солей потоком инертного газа с последующей конденсацией соли и фильтрацией газового потока, представляет интерес и для переработки катодных осадков. В этом случае уменьшаются затраты на утилизацию солей по сравнению с выщелачиванием и одновременно возможно частичное отделение наиболее загрязненных дисперсных частиц титана.

¹ Пат. (США), № 3356491, 1961.

1. ПЛАВКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТИТАНА

По содержанию примесей электролитический металл сравним с магниетермическим губчатым титаном. В отдельных опытно-промышленных процессах (см. гл. IV) были получены партии порошков титана с твердостью *HV* 81—85. Возможно получение титана и еще меньшей твердости. Так как часть электролитического металла крупностью более 0,63 мм (марка ПТЭК) имеет ограниченное применение в порошковой металлургии, то ее целесообразно переработать методом вакуумно-дуговой плавки. При разработке технологии плавки титана, полученного электролизом с растворимым анодом из сплава ТГ-Тв, отходов технического титана (ВТ1) и его легированных сплавов, установлено, что можно использовать режимы и оборудование, применяемые для плавки магниетермического губчатого титана [7,144].

ТАБЛИЦА 30. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КАТОДНОГО МЕТАЛЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ РАФИНИРОВАНИИ СПЛАВА Ti—Al—V, И ВЫПЛАВЛЕННЫХ ИЗ НЕГО ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ СЛИТКОВ, % (ПО МАССЕ)

Марка рафинированного титана и выплавленные из него слитки	Al	V	O	N	H	Si	C	Fe
ТЭРС-110 . . .	0,10	0,130	0,04	0,016	0,037	0,01	0,013	0,04
ТЭРС-130 . . .	0,18	0,085	0,05	0,039	0,051	0,01	0,013	0,03
ТЭРС-155 . . .	0,42	0,170	0,06	0,039	0,046	0,01	0,011	0,04
Слиток 1*:								
периферия . . .	0,56	0,14	0,08	0,028	0,002	0,01	0,021	0,04
центр	0,48	0,14	0,04	0,040	0,003	0,01	0,018	0,05
Слиток 2**:								
периферия . . .	4,60	1,90	0,07	0,038	0,003	0,016	0,019	0,05
центр	4,66	1,88	0,05	0,040	0,004	0,014	0,022	0,04

* Слиток 1 выплавлен из металла ТЭРС-155.

** Слиток 2 выплавлен из смеси электролитического титана марок ТЭРС-110 и ТЭРС-130, дошихтованного алюминиево-ванадиевой лигатурой до состава сплава ВТ6.

ТАБЛИЦА 31. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛИТКОВ СПЛАВА ВТ6, ВЫПЛАВЛЕННЫХ ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ТИТАНА

Слиток	σ_B , кг/мм ²	δ , %	ψ , %	α_H , кг/см ²	Средняя твердость <i>HV</i>
Слиток 1:					164
периферия	56,1	26,4	49,3	9,7	
центр	55,4	30,4	53,8	13,5	
Слиток 2:					239
периферия	77,8	17,2	43,5	11,3	
центр	78,4	16,9	41,5	10,9	

Электролитический титан перед плавкой необходимо таблетировать. Слитки первого передела легированного электролитического титана имели несколько более пористую боковую поверхность. Слитки второго передела практически не отличались от слитков, полученных из товарного магниетермического губчатого титана. Химический состав продуктов рафинирования сплава ВТ6 (5,2% Al, 2,0 V) и механические свойства выплавленных из них слитков массой 700 кг приведены в табл. 30, 31.

Выплавку опытно-промышленных слитков осуществляли по серийной технологии на печах УВД-1 с нерабочим графитовым электродом. Первый передел вели в изложнице диаметром 400 мм, второй — в изложнице диаметром 500 мм. При первом переделе отмечено снижение разрезания в печи за счет выделения газовых примесей (остаточное давление в печи повышалось до 300—350 мм рт. ст.). Отмечена также повышенная ионизация. При втором переделе режим процесса не отличался от режима второго передела губчатого титана.

Свойства слитков из низколегированного электролитического титана удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сплавам ВТ1, а при плавке с подшихтовкой алюминий-ванадиевой лигатуры — к сплаву ВТ6. Макроструктура донных темплетов не отличалась от макроструктуры серийных слитков, выплавленных из губчатого титана.

2. ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЧЕННЫХ ТИТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Значительное количество изделий из плавного титана не испытывает в процессе эксплуатации критических механических нагрузок. Использование титана при их из-

готовлении обусловлено его специальными свойствами— немагнитностью, высокой коррозионной стойкостью и т. п. Появление электролитических порошков титана, характеризующихся низким содержанием вредных примесей, высокой пластичностью и относительно низкими и стабильными усадками при спекании, обеспечило возможность получения спеченных изделий из титана, в частности конструкционных деталей и пористых фильтрующих элементов.

В технологии получения конструкционных спеченных деталей процесс состоит из холодного прессования в закрытых прессформах и вакуумного спекания. В технологическую схему входят такие операции, как шихтоподготовка, прессование порошков в закрытых прессформах, спекание прессовок, механическая обработка прессовок до размеров готовых изделий и в случае необходимости химическая или химикотермическая обработка изделий.

При шихтоподготовке обязательной является магнитная сепарация порошков. Опыт показал возможность резкого снижения брака при механической обработке спеченных изделий за счет отделения от порошков магнитной сепарацией возможных железосодержащих включений. В случае обнаружения наличия посторонних механических включений или резкого отличия гранулометрического состава порошка от требуемого проводят дополнительный просев порошков.

Расчет навески для прессования ведут по формуле

$$P = V\gamma(1 - \pi/100)K_1 K_2,$$

где V — объем спеченной прессовки, см³;

γ — плотность порошка или шихты, г/см³;

π — заданная пористость спеченной прессовки, %;

K_1 — коэффициент потерь порошка при прессовании ($K_1 = 1,005 \div 1,007$);

K_2 — коэффициент потерь массы при спекании (возгонка солевых включений, потери титана за счет химических транспортных реакций), $K_2 = 1,005 \div 1,010$.

При использовании чистых титановых порошков величину γ принимают обычно равной плотности титана. Для получения спеченных изделий из легированного титана с подшихтовкой к порошку титана порошков легирующих металлов расчет плотности шихты ($\gamma_{ш}$) ведут по формуле

$$\gamma_{ш} = \frac{100}{\frac{a_1}{\gamma_1} + \frac{a_2}{\gamma_2} + \dots + \frac{a_n}{\gamma_n}},$$

где a_1, a_2, \dots, a_n — содержание в шихте составляющих ее порошков, % (по массе);

$\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ — плотность порошков, входящих в шихту.

Показана возможность изготовления из смесей порошков титана и легирующих металлов (или лигатур на основе титана) практически всех распространенных сплавов. Разработан ряд новых композиционных спеченных сплавов на основе электролитических порошков титана с подшихтовкой порошков вольфрама, молибдена, карбидов металлов, некоторых окислов [145].

Для уменьшения износа прессформ, повышения допустимого давления прессования и увеличения производительности прессового оборудования в качестве смазки прессформ используют водный раствор коллоидного графита В-0 и В-1. Применение суспензии фторопласта, разбавленной бензином, позволяет добиться положительного эффекта только при давлениях прессования до 8 тс/см².

Принципиальных отличий в технологии прессования порошков титана от прессования промышленных порошков железа или меди нет. Прессование можно вести с использованием распространенных механических и гидравлических прессов или специализированного оборудования, разрабатываемого для порошковой металлургии. Характеристики такого оборудования приведены в работе [146]. Методика расчета необходимой мощности пресса и конструкций прессформ описана И. Д. Радомысльским с соавторами [147]. Плотные прессовки из порошков титана получают в основном с использованием гидравлических прессов с номинальными усилиями прессования в интервале 100—400 тс и усилием выталкивания 25—50 тс (Д-2430Б, ПО-476, К-2434В, П-479). Прессавтоматы в порошковой металлургии титана находят пока ограниченное применение. Их используют только в производстве пористых изделий и отдельных ответственных деталей (типа колец Рашига). При высоких давлениях прессования контроль процесса ведут по показанию манометра. Если дозировка порошка достаточно точна, контроль «по давлению» обеспечивает получение прессовок с высокой воспроизводимостью плотности и габаритных размеров. Методы порошковой металлургии позволяют получать спеченные прессовки весьма сложной формы.

Спекание прессовок из титановых порошков ведут в вакууме или очищенном аргоне. Последнее применяется редко, в основном при получении пористых изделий. Температурные режимы процесса спекания определяются физико-химическими свойствами порошка титана, наличием легирующих элементов, требованиями к спеченному изделию и некоторыми другими факторами. Известные в литературе режимы спекания отличаются большим интервалом рекомендуемых

температур выдержки: от 700—900°С для пористых изделий до 1000—1450°С для компактных.

Дилатометрическими исследованиями показано, что только при нагреве прессовки до 700°С и выше значения усадки спекания начинают превосходить значения разбухания брикета, происходящего из-за термического расширения и дегазации. Достаточно активно процесс спекания протекает при температурах выше 1000—1100°С. При получении конструкционных изделий из гидридно-кальциевых порошков использовали интервал температур 1400—1450°С. Применение электролитического порошкового титана позволило снизить температуру спекания до 1200—1250°С, что благоприятно сказалось как на экономике процесса, так и на чистоте изделий по газовым примесям. Эта же температура достаточна и для случая спекания прессовок, полученных из порошковых шихт из легированных порошков или механических смесей Ti—2Al—2Mo, Ti—6Al—4V и некоторых других [148].

ТАБЛИЦА 32. ХАРАКТЕРИСТИКА ТИТАНОВЫХ ТРУБЧАТЫХ ФИЛЬТР-ЭЛЕМЕНТОВ (ТОЛЩИНА СТЕНКИ 3—6 мм, ДЛИНА 300—1000 мм)

Наружный диаметр фильтра, мм	Основной диаметр пор, мкм	Кажущаяся пористость, %	Коэффициент проницаемости K_d
120	30—100	35—42	0,2—3,0
90	50—160	30—42	1—6
50	50—300	35—50	2—10

По данным С. С. Кипарисова и соавторов [149, 150], спекание в вакууме позволяет достигнуть более высоких механических свойств спеченного сплава титана по сравнению со спеканием в аргоне. На 12—20% более высокую прочность на сжатие имеют и пористые изделия, спеченные в вакууме. Возможность снижения температуры спекания при использовании электролитических порошков позволила использовать достаточно производительные вакуумные ретортные печи, аналогичные печам для вакуумной сепарации реакционной массы после магнетермического восстановления TiCl₄. Благодаря этому себестоимость передела спекания снижается. Ретортные печи спекания были изготовлены путем реконструкции серийных печей ЭВТ-15 (ОКБ-704, ОКБ-704А), предназначенных для отжига магнитопроводов [151].

Использование схемы «холодное прессование — спекание» позволяет получить титановые изделия, сравнимые по химическому составу или механическим свойствам с серийными сплавами титана. В ряде случаев удается получить изделия, значительно превосходящие по отдельным показателям (прочность, износостойкость, жаропрочность и др.) изделия из серийных сплавов. Экономические и технические преимущества использования методов порошковой металлургии в переработке электролитического титана могут быть еще более заметными в случае применения современных методов формирования: гидростатическое прессование, шликерное литье, взрывное прессование, горячее прессование, экструзия. В работах [151, 152] показана возможность и технико-экономическая целесообразность использования этих методов для переработки порошкового электролитического титана.

С применением гидростатического прессования освоено производство крупногабаритных трубчатых фильтроэлементов из электролитического титана [152]. Интервалы технических характеристик выпускаемых фильтров приведены в табл. 32.

Достаточно подробно результаты исследования процессов экструдирования титановых порошков изложены в работах [152—154]. Особенный интерес методы высокотемпературного формирования представляют в случае переработки легированных порошков титана, имеющих, как правило, пониженную уплотняемость.

В табл. 33 приведены свойства экструдированных изделий в сравнении со свойствами металла после вакуумно-дуговой плавки. Лучшие результаты по переработке легированных порошков дает схема: «холодное прессование порошков — спекание при 1200°С — экструзия при 950°С», обеспечивающая свойства изделий, близкие к свойствам плавного металла. Экструдирование нелегированных порошков можно вести без промежуточного спекания брикетов. При этом достигаются следующие показатели: плотность экструдированных образцов 99,0—99,6%; $\sigma_B = 70 \div 72$ кгс/мм²; $\delta = 12 \div 15\%$ и $a_n = 3,1 \div 4,4$ кгс·м/см².

ТАБЛИЦА 33. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ И ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКА ТИТАНАЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА [154]

Технология изготовления образцов	Относительная плотность, %	σ_B , кгс/мм ²	δ , %	a_n , кгс·м/см ²
Прессование + экструзия	98—99	85	17	2,8
Прессование + спекание + + экструзия	100	75	24	5,8
Экструзия литой заготовки	100	78	23	6,2
Вакуумно-дуговая плавка	100	80	21	6,3

Белорусским политехническим институтом показана возможность высокоскоростного прессования титановых порошков с использованием бризантных веществ, что позволило получить компактный металл с высокими пластическими свойствами [155]. В табл. 34 приведены физико-механические свойства образцов размерами 180×100×12 мм, полученных из электролитических порошков фракции —0,5 +0,18 мм.

Гидростатическим или взрывным прессованием можно получать как фасонные изделия (трубы и пр.), так и крупногабаритные заготовки для последующей переработки, например прокатки. Гидростатическим прессованием получали заготовки массой до 200 кг [156], которым может быть придана заданная форма (сплошной или полый цилиндр, параллелепипед). Прокаткой заготовок, полученных гидростатическим прессованием порошков титана, получены титановые листы размером 1,7×0,5 м при толщине 0,2—2,0 мм. На 20-валковом стане реверсивного действия получили фольгу толщиной до 15 мкм [156]. Заготовки массой 30—35 кг прокатывали на трубы 89×7 и 108×7 мм. Готовые трубы имели высокую плотность и удовлетворительные механические свойства.

В опытно-промышленных условиях исследована технология прокатки непосредственно порошков титана. Результаты исследований в этой области изложены в работах [157—159]. Освоено производство пористого титанового листа, используемого в качестве коррозионно-стойкого фильтрующего материала, распылителя газов и т. д. Показана [157] возможность получения прокаткой электролитического порошкового титана и компактного листа, по свойствам не уступающего листу, полученному по схеме «плавка—прокатка» [160]. Ленту-заготовку толщиной 6 мм получали на валках диаметром 600 мм. После спекания в аргоне ленту прокатывали до заданного размера (0,5—0,5 мм) с промежуточным вакуумным отжигом.

Из электролитических порошков титана можно получать изделия с оптимальными механическими свойствами при относительно низких значениях усадки при спекании (табл. 35). Дальнейшее улучшение свойств спеченных изделий может быть достигнуто за счет применения новых современных методов формирования — экструзии, штамповки и др. (табл. 36), а также ввода в спеченный титан легирующих компонентов.

Несмотря на высокую пластичность электролитического титана, во всех случаях обычно требуется дополнительная обработка спе-

ТАБЛИЦА 34. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКОВ ТИТАНА

Температура прессования, °С	Плотность, %	σ_B , кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	a_H , кгс-м/см
20	96,5	—	—	—	0,07—0,1
800	97,9	35,7—37	38—42	57—63	3,4—3,5
1000	100	32,9	40—48	57—66	3,0—4,5

ТАБЛИЦА 35. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ ПРЕССОВОК ИЗ НЕЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ТИТАНА ($\rho=8$ тс/см²; $t=1200^\circ\text{C}$; $\tau=6$ ч)

Тип порошка	Относительная плотность, %	Относительная объемная усадка при спекании, %	σ_B , кгс/см ²	δ , %	a_H , кгс-м/см ²
Гидридно-кальциевый (марки ПТС)	94—97	17—20	60—70	12—17	0,8—1
Натриетермический	90—94	6—8	45—55	10—18	2,5—4
Гидридный (получен гидрированием-дегидрированием губчатого титана ТГ-100)	88—94	8—12	50—60	10—15	2,5—3
Электролитический (марки ПТЭС)	95—96	2—3	40—50	15—20	3,5—5

ченных заготовок (за исключением, возможно, прокатки на лист и на трубу). Операции формирования не позволили пока получать поверхность выше 3—4 класса точности. Улучшение поверхности деталей из порошков титана, а также создание в них поперечных отверстий, резьб и тому подобных элементов достигается механической и химической обработкой спеченных заготовок [151]. В общем случае механическая обработка спеченного титана является более простой операцией по сравнению с обработкой литых и катаных заготовок, так как на поверхности практически отсутствуют альфированный слой и окалнна. Черновую обработку ведут твердосплавными резцами (пластины ВК6, ВК8) без применения смазочно-охлаждающих жидкостей. Чистовую обработку (включая первый класс точности) ведут с применением пластин из сплавов ВК4, ВК6М, ВК10М, ВК15М. Спеченный металл легко поддается также сверлению, фрезерованию, развертыванию и нарезанию резьбы.

3. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА В МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

Оценивая экономическую эффективность электролитического рафинирования или получения титана из его соединений, себестоимость электролитического титана обычно сравнивали с себестоимостью металлотермического способа получения или рафинирования титана. При этом не учитывали такие важные факторы, как затраты в со-

Т А Б Л И Ц А 36. СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКА ТИТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ [164]

Технологические схемы	γ , г/см ³	$\sigma_{в}$, кгс/мм ²	δ , %	ψ , %	$\sigma_{н}$, кгс·м/см ²	Режимы
Холодное прессование — спечание	4,38	41,5	35,2	56,4	4,2	$P = 6$ тс/см ² , $t = 1200^\circ \text{C}$, $\tau = 6$ ч, вакуум 5×10^{-4} мм рт. ст.
Горячая экструзия	4,52	38,5	41,3	76,2	17,9	$\gamma_{н} = 4,1$ г/см ³ , $t = 960^\circ \text{C}$, $\mu = 25$, $P = 3,5$ тс/см ²
Горячая объемная штамповка	4,51	42	38,2	58,5	11,7	$\gamma_{н} = 4,24$ г/см ³ , $t = 960^\circ \text{C}$, $P = 4,5$ тс/см ²
Изотермические процессы:						
экструзия	4,52	46,8	32,4	60,2	13,1	$\gamma_{н} = 4,1$ г/см ³ , $t = 870^\circ \text{C}$, $\mu = 8$, $P = 1,8$ тс/см ²
отжиг	—	43,1	40,3	75,3	15,6	$t = 750^\circ \text{C}$, $\tau = 2$ ч, вакуум 5×10^{-4} мм рт. ст.
штамповка	4,51	45,7	31,6	58,3	11,3	$\gamma_{н} = 4,24$ г/см ³ , $t = 870^\circ \text{C}$, $P = 2,3$ тс/см ²
		42,7	38,1	60,1	12,1	$t = 750^\circ \text{C}$, $\tau = 2$ ч, вакуум 5×10^{-4} мм рт. ст.

Примечание. P — удельное усилие; $\gamma_{н}$ — начальная плотность брикета; t — температура спекания, нагрева, отжига; μ — коэффициент вытяжки; τ — время спекания, отжига.

пряженных переделах (отраслях), изменение эффективности процессов переработки полученного титана, преимущества того или иного вида конечной продукции с точки зрения потребителей.

По оценке ряда авторов, электролиз позволяет получить титан (первичный или рафинированный) по цене, значительно меньшей, чем губчатый титан. К такому выводу пришли, например, в работе [109], в которой приведены результаты полузаводских испытаний относительно мощного (на силу тока 10кА) рафинировочного электролиза. В результате этих испытаний определены материальные и энергетические затраты, трудозатраты и рассчитана стоимость процесса рафинирования. Необходимо отметить, что за время, прошедшее после появления первых крупных работ по электролизу, произошло значительное снижение себестоимости губчатого титана и повышение его качества. В связи с этим последние публикации по экономике электролиза титана несколько менее оптимистичны.

В работе [161] приведена структура себестоимости электролитического титана. Затраты при этом распределяются следующим образом: амортизация 15,8%; рабочая сила 1,7%; сырье 57,7%; энергия 22,4%; прочие затраты 2,4%. Как видно, основная доля затрат приходится на сырье — двуокись титана. Энергозатраты на проведение непосредственно процесса электролиза составляют менее 50% от общего количества. Себестоимость электролитического титана составляет лишь 60% от цены на титан на международном рынке.

Исходя из прогноза цен на электроэнергию до 2000 года, делается вывод, что единственным направлением в дальнейшем снижении себестоимости электролитического титана является использование в качестве сырья вместо двуокиси титана неочищенного крупнозернистого рутила. Однако в этом случае содержащиеся в рутиле примеси неизбежно перейдут в катодный металл, значительно ухудшив его качество.

Сравнивая различные методы переработки отходов сплавов титана, А. И. Канюк и соавторы [162, 163] показали, что электролитическое рафинирование экономически более выгодно по сравнению с термическим как с точки зрения себестоимости конечного продукта, так и по объему капитальных вложений:

	Электролитический	Термический
Себестоимость рафинированного металла, %	100,0	108,0
Капиталовложения, %	100,0	115,7
В том числе:		
основное производство	100,0	51,5
в сопряженные отрасли	100,0	640,0

Структура себестоимости электролитически рафинированного титана приведена ниже [7], %:

Сырье и материалы:

отходы титана	5,2
тетрахлорид титана	0,6
хлориды калия и натрия	1,3
кислота соляная	0,5
аргон	3,7
прочие материалы	1,8
Энергетические затраты	5,4
Зарплата основных рабочих	7,7
Цеховые расходы	70,1
Общезаводские расходы	3,7

Видно, что основная доля затрат приходится на цеховые расходы. Это объясняется опытно-промышленным характером производства.

Анализ структуры позволил наметить основные пути снижения себестоимости. В результате внедрения оптимальных технологических режимов с повышением качества продукции, работоспособности электролизера и его производительности даже при опытно-промышленных исследованиях достигнуто значительное снижение себестоимости электролитического титана и перераспределение значений ее структурных составляющих: сумма затрат на сырье и энергию составляет 40—50%. При этом достигнуто значительное сокращение расходных коэффициентов по сырью (в 2—3 раза) и по аргону (в 2 раза).

По итогам балансовых процессов рафинирования отходов сплавов титана типа Ti—Al—Mn и Ti—Al—V проведена оценка технико-экономических показателей процесса рафинирования с применением ретортного электролизера конструкции ВАМИ. В расчетах использовались показатели, достигнутые в лучших опытно-промышленных процессах, а также перспективные показатели:

	Перспективные данные	Данные лучших цеховых процессов
Выход по току, г/А·ч	0,55	0,4
Сила тока на ячейке, кА	14,0	7,0
Коэффициент расхода сырья	1,5	1,54
Расход электроэнергии (переменный ток), тыс. кВт·ч	5,4	7,76

Данные приведенного ниже расчета свидетельствуют о возможности перераспределения соотношения затрат и получения себестоимости рафинированного титана, на 15—25% меньшей, чем металлургического титана, %:

По перспективным данным

	По перспективным данным	По данным лучших опытно-промышленных процессов
Сырье и материалы , , ,	23,9	24,8
Энергозатраты	20,8	14,8
Зарплата	12,8	9,8
Цеховые расходы	29,2	42,8
Общезаводские расходы	12,3	6,8
Внепроизводственные расходы	1,0	1,0

Если принять эффективность переработки отходов на шлак за 100%, то при производстве из отходов TiCl₄ эффективность составит 110—120%, а при электролитическом рафинировании 250—270%.

Эффективность электролитического получения титана по сравнению с металлургическим повышается не только за счет сокращения капитальных затрат в сопряженных отраслях (получение металла-восстановителя и др.), но и за счет эффекта, полученного при переработке электролитического титана вакуумно-дуговой плавкой или методами порошковой металлургии.

Из приведенных выше данных следует, что слитки из электролитического титана можно плавить на существующем оборудовании. Необходимое при этом предварительное таблетирование титана приведет к незначительному повышению стоимости слитка. Имеются возможности снижения себестоимости литого электролитического титана за счет плавки катодного металла, содержащего небольшое количество солей электролита. Применение такого исходного материала снизит себестоимость слитков на 15—20%.

Значительная технико-экономическая эффективность электролиза титана выявляется при оценке стоимости передела производства конечных изделий из титана. Изделия из губчатого титана изготавливают по схеме: плавка слитков — прокатка — механическая обработка. Часть электролитического титана крупностью менее 0,5—1,0 мм целесообразно перерабатывать методами порошковой металлургии. В этом случае резко возрастает коэффициент использования металла (КИМ), снижается трудоемкость, уменьшаются капитальные вложения. Аналогичные результаты получены при изготовлении проката (труб и листа) из порошкообразного электролитического титана.

При переработке 1 т электролитического порошка титана с получением методами порошковой металлургии

конструкционных деталей, которые ранее изготавливали механической обработкой титанового проката, экономический эффект равен 3—10 тыс. руб. [8]. Получен он за счет повышения КИМ титана с 15—30 до 65—85%, увеличения в 1,5—1,6 раза производительности труда на переделе механической обработки, сокращения станочного парка и других факторов. При переработке порошков прессованием и спеканием стоимость порошка достигает 60% от стоимости изделия, при прокатке порошков — 80%.

Высокая экономическая эффективность применения методов порошковой металлургии позволяет использовать порошки титана стоимостью, в 3—4 раза большей стоимости губчатого титана. Зачастую эти порошки получают дополнительной обработкой губчатого титана (размолом, гидрированием) или даже измельчением литого титана (распыление вращающегося электрода, гидрирование).

Цены на порошки титана, полученные из плавного титана, по зарубежным данным [164], составляют 10—30 долл. за фунт, тем не менее использование их приносит значительный экономический эффект. Применение порошков титана позволяет снизить на 50% стоимость готовых изделий по сравнению с изделиями из литого титана [165]. Целесообразность изготовления деталей самолета, химического оборудования, хирургического инструмента и других изделий методами порошковой металлургии показана в работе [166]. При изготовлении спеченных изделий широко используют новые методы: формование — ковка, экструзия, горячее прессование, прямой электронагрев прессуемого материала и электроискровая активация [167]. Изготавливаемые горячим прессованием порошков сплава Ti—6Al—4V изделия космической техники имеют прочностные и усталостные характеристики, аналогичные характеристикам литого деформированного сплава [168]. Спеченные титановые изделия производят с использованием холодного и изостатического прессования, шликерного литья и других методов [169, 170].

Титановые порошки и получаемые с их использованием тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды и т. п.) находят широкое применение в качестве компонентов шихты для прессования, источников водорода, катализаторов, шлифпорошков. Известно, например¹, что с использованием нитридов и карбидов титана, а также высокодисперсных порошков титана получают изделия с высокой коррозионной стойкостью (в том числе и в биологических средах), хорошо полирующиеся и имеющие цвет золота, что позволяет использовать их в ювелирном производстве, изготовлении корпусов часов и т. п.

Порошки титана и изделия из них дают значительный экономический эффект у потребителей. Высокая коррозионная стойкость титана обеспечивает возможность применения фильтров в химической

промышленности, в гидрометаллургических переделах цветной металлургии, в пищевой и винодельческой промышленности с получением при этом значительного экономического эффекта. Титановый порошок дешевле порошка нержавеющей стали. При значительно меньшей плотности титана и большей коррозионной стойкости фильтры из титана при их применении могут конкурировать с фильтрами из нержавеющей стали. Экономический эффект от применения 1 т пористых титановых изделий составляет в зависимости от отрасли промышленности от 20 до 100 тыс. руб. [171].

Титан входит как легирующий компонент в целый ряд сплавов. С применением порошков титана предложено¹, например, получать фольгу сплавов 90Cu10Ti и 75Ni25Ti.

Рассмотрение областей использования порошков титана и изделий из них показывает, что при условии значительного (в 1,5—2,5 раза) снижения цен на порошки возможен резкий (на 2—3 порядка) рост потребностей в порошковом титане и изделиях, производимых методами порошковой металлургии. Такое снижение может быть достигнуто при условии роста объемов производства. Наиболее качественным и промышленно освоенным типом порошков титана являются электролитические порошки. Проведенное [163] технико-экономическое сравнение различных методов производства показало, что метод электролиза является наиболее перспективным.

К настоящему времени метод электролиза расплавов реализован в опытно-промышленных условиях при получении порошков титана. Объемы производства относительно невелики, однако имеются сведения о значительных успехах в разработке технологических схем электролитического рафинирования отходов сплавов титана и получения титана электролизом его хлоридов. Показана возможность получения его из твердых электропроводных соединений титана, продуктов алюмотермии и других типов сырья.

Кроме успехов, в решении отдельных вопросов технологии и аппаратуры электролиза значительные достижения имеются в разработке схем переработки катодных осадков и получении изделий из электролитического титана. Использование такого металла в порошковой металлургии подтвердило высокую эффективность его применения в сравнении с прокатом, полученным из губчатого титана (КИМ возрос в 2,5—4 раза). Электролиз расплавов уже в ближайшее время может быть использован в дополнение к существующим методам производства, это позволяет снизить себестоимость изделий из титана и удовлетворить потребность в титане тех областей новой техники, где использование компактного или губчатого титана невозможно или неэффективно.

Достигнутые успехи в исследованиях и результаты опробования возможности использования методов электролиза в производстве отдельных видов титановой продукции позволяют надеяться на то, что рафинирование отходов сплавов и получение титана из соединений методом электролиза расплавов в будущем будет реализовано в объемах, сопоставимых с существующим металлургическим производством.

При внедрении в промышленность методов электролитического получения титана необходимо учитывать, что получаемый губчатый и плавный титан можно ис-

¹ Пат. (США), № 3669695, 1972.

¹ Пат. (США), № 3335002, 1967.

пользовать в таких отраслях промышленности, в которых он ранее не использовался. Так, например, электролитический титан может заменить дефицитные и дорогостоящие металлы — тантал, ниобий, цирконий и др. Электролитические порошки титана с успехом применяют сейчас в конденсаторостроении.

Авторами настоящей работы исследована технология электролитического получения титановых покрытий на ряде конструкционных материалов. Пористые и сплошные титановые покрытия обладают соответствующими технологическими характеристиками, что позволяет удовлетворить все возрастающую в народном хозяйстве страны потребность в титане. Так, за счет титанирования углеродистых сталей титан экономится при изготовлении коррозионноустойчивого оборудования. Создание пористых титановых покрытий методом электролитического осаждения в расплавах солей имеет важное значение для таких областей новой техники, как радиоэлектроника, химическая и хлорная промышленность и т. д.

Наряду с положительными технико-экономическими показателями метод электролиза имеет ряд преимуществ в социальном и экологическом аспектах. Повышенное извлечение титана из исходного сырья на стадиях производства металла и последующей переработки его в изделия (в сочетании с электролитическим рафинированием отходов технического титана и его сплавов) позволит сократить количество загрязняющих окружающую среду хлоридных и других отходов.

Разработка и внедрение непрерывнодействующих автоматизированных электролизеров для получения титана даст возможность улучшить условия труда, снизить удельную трудоемкость процесса электролиза и создать новую технологию производства титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Устинов В. С.— «Цветные металлы», 1975. № 8, с. 4—8.
2. Корнилов И. И. Титан. Источники, составы, свойства, металлургия и применение. М., «Наука», 1975. 309 с. с ил.
3. Goethals C.— «La metallurgia italiana», 1960, № 8, р. 561—563.
4. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М., «Наука», 1973. 247 с. с ил.
5. Сучков А. Б. Электролитическое рафинирование в расплавленных средах. М., «Металлургия», 1970. 255 с. с ил.
6. Металлургия титана. М., «Металлургия», 1968. 643 с. с ил. Авт.: В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник и др.
7. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах. М., «Металлургия», 1972. 96 с. с ил. Авт.: В. Г. Гопиенко, А. И. Иванов, Н. И. Ануфриева и др.
8. Воробьев Б. Я., Олесов Ю. Г., Устинов В. С. и др.— «Цветные металлы», 1970, № 7, с. 65—67 с ил.
9. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л., «Химия», 1972. 384 с. с ил. Авт.: Б. Г. Коршунов, В. В. Сафронов, Д. В. Дробот и др.
10. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.—Л., Изд-во АН СССР, т. 1 и 2, 1961. 845 с. с ил. Авт.: Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсева, С. И. Беруль и др.
11. Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М., «Металлургия», 1960. 325 с. с ил.
12. Антипин Л. Н., Важенкин С. Ф. Электрохимия расплавленных солей. М., «Металлургия», 1964. 355 с. с ил.
13. Справочник по расплавленным солям. Пер. с англ. Под ред. А. Г. Морачевского. Л., «Химия», 1971. 168 с. с ил.
14. Кузнецова Л. К., Стрелец Х. Л.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 260—268 с ил.
15. Бондаренко Н. В.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, с. 277—286 с ил.
16. Чесноков А. С., Стрелец Х. Л., Ключникова Е. Ф.— «Научные труды» (ВАМИ). Т. 72. Л., ВАМИ, 1970, с. 90—98 с ил.
17. Чесноков А. С., Стрелец Х. Л.— «Научные труды» (ВАМИ). Т. 75. Л., ВАМИ, 1971, с. 27—32 с ил.
18. Смирнов М. В., Поднесняк Н. П.— ЖПХ, 1969, т. 42, № 1, с. 2454—2459 с ил.
19. Мужжавлев К. Д., Лебедев О. А., Татакин А. Н. и др.— «Цветные металлы», 1970, № 10, с. 46—50 с ил.
20. Девяткин В. Н., Укше Е. А.— ЖПХ, 1962, т. 35, № 6, с. 1329—1335 с ил.
21. Савинкова Е. И.— ЖПХ, 1962, т. 35, № 6, с. 1371—1375 с ил.
22. Савинкова Е. И.— «Цветные металлы», 1968, № 11, с. 58—61 с ил.
23. Гопиенко В. Г. Низшие хлориды титана и их сплавы с хлоридами щелочных металлов. М., «Цветметинформация», 1968. 88 с. с ил.
24. Komarek K., Herasymenko P.— «J. Electrochem. Soc.», 1958, v. 105, p. 210—216.
25. Ли Си-чан, Чижиков Д. М.— Изв. АН СССР. ОТН. «Металлургия и топливо», 1961, № 5, с. 22—27 с ил.

26. Ehrlich P., Kühnle H.—*Z. anorg. Allg. Chem.*, 1961, Bd 308, № 1, S. 8—9.
27. Каменецкий М. В.—*Цветные металлы*, 1958, № 2, с. 39—45 с ил.
28. Ehrlich P.—*Z. anorg. Allg. Chem.*, 1959, Bd 299, № 3—4, S. 215—219.
29. Марков Б. Ф., Чернов Р. В.—*Укр. хим. журнал*, 1959, т. 25, № 3, с. 279—284 с ил.
30. Ehrlich P., Kühnle H.—*Z. anorg. Allg. Chem.*, 1957, Bd. 292, № 3, S. 146—153.
31. Kreye W., Kellog H.—*Jour. Electrochem. Soc.*, 1957, v. 104, № 8, p. 504—509.
32. Mellgren S., Opie W.—*Jour. Metals Trans. AIME*, 1957, v. 209, p. 266—271.
33. Смирнов М. В., Логинов Н. А., Олесов Ю. Г. и др.—*ЖПХ*, 1974, т. 47, № 10, с. 2382—2384.
34. Смирнов М. В., Логинов Н. А., Олесов Ю. Г. и др.—*«Научные труды»* (Институт электрохимии УНЦ АН СССР). Т. 23. Свердловск, УНЦ АН СССР, 1976, с. 35—39.
35. Бурмистрова Т. М., Резниченко В. А., Меняйлова Г. А.—В кн.: *Процессы производства титана и его двуокиси*. М., «Наука», 1973, с. 198—203 с ил.
36. Вторичная металлургия титана. М., «Цветметинформация», 1974. 130 с с ил. Авт.: В. Г. Гопиенко, А. И. Канюк, Р. А. Сандлер и др.
37. Ануфриева Н. И.—*«Научные труды»* (ВАМИ). Т. 60. Л., ВАМИ, 1967, с. 99—103 с ил.
38. Сандлер Р. А., Холмовская Н. А., Яскеляйнен Э. И.—*ЖПХ*, 1969, т. 42, № 5, с. 1001—1005 с ил.
39. Цхай Г. Ф., Куликовский А. А., Богомячкова Г. И. и др.—В кн.: *Геология и разведка месторождений полезных ископаемых Забайкалья*. Чита, Иргиредмет, 1968, с. 175—177.
40. Черкашин В. И., Демченко О. Я., Кайгушский Н. Н. и др.—В кн.: *Металлургия и химия титана*. М., «Металлургия», 1975, с. 29—34 с ил.
41. Казайн А. А., Афанасьев Т. В.—*«Научные труды»* (Гиредмет). Т. 43. М., «Металлургия», 1972.
42. Ануфриева Н. И., Гопиенко В. Г.—В кн.: *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков*. Л., «Химия», 1968, с. 348—353 с ил.
43. Баляхин В. С., Резниченко В. А.—В кн.: *Титан и его сплавы*. М., АН СССР, 1963, с. 220—233 с ил.
44. Рубцов А. Н., Олесов Ю. Г., Устинов В. С. и др.—*ЖПХ*, 1972, т. 45, с. 678—679 с ил.
45. Сучков А. Б., Лобова Т. А., Герасимова И. Н.—В кн.: *Теория металлургических процессов*. М., «Металлургия», 1969, с. 118—122 с ил.
46. Jürgen H. H.—*Chem. Ing. Techn.*, 1961, Bd 33, № 2, S. 103—105.
47. Иванов А. И., Кухарева И. Г.—В кн.: *Титан и его сплавы*. М., АН СССР, 1962, с. 220—226 с ил.
48. Drossbach P.—*Z. Elektrochem.*, 1955, Bd 59, № 6, S. 512.
49. Шейко И. Н.—В кн.: *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей*. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 158—165 с ил.
50. Москвитин В. И., Казайн А. А.—*Изв. АН СССР. Металлы*, 1970, № 4, с. 54—61 с ил.
51. Tomonari Tadao.—*Denki Kagaku. Denki Kadaki*, 1970, v. 38, № 5, p. 382—394.
52. Казайн А. А.—В кн.: *Титан и его сплавы*. Вып. 8, М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 207—211 с ил.
53. Волинский В. В., Антипин Л. Н., Нерубашенко В. В.—В кн.: *Металлургия и химия титана*. Вып. 4. М., «Металлургия», 1970, с. 131—135 с ил.
54. Антипин Л. Н., Волинский В. В., Манский В. В. и др.—В кн.: *Металлургия и химия титана*. Вып. 6. М., «Металлургия», 1970, с. 77—81 с ил.
55. Ануфриева Н. И.—В кн.: *Титан и его сплавы*. Вып. 9. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 236—241 с ил.
56. Титан и его сплавы. Вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1961. 246 с. с ил.
57. Баляхин В. С.—*Изв. АН СССР. Металлы*, 1965, № 2, с. 77—82 с ил.
58. Марков Б. Ф., Тишура Т. А.—*Укр. хим. журнал*, 1963, т. 24, № 11, с. 1155—1157 с ил.
59. Dean R. S.—*Metal Industry*, 1957, v. 190, № 8, p. 9—10.
60. Иванов А. И., Гопиенко В. Г.—*«Научные труды»* (ВАМИ). Т. 40. Л., ВАМИ, 1957, с. 365—380 с ил.
61. Hoch M.—*Titanium Sci and Technol.*, 1973, v. 1, p. 205—231.
62. Байтенов Н. А., Милов А. И., Пономарев В. Д.—*«Научные труды»* (Институт металлургии и обогащения АН Каз. ССР). Т. 22. Алма-Ата, АН Каз. ССР, 1967, с. 75—77 с ил.
63. Баляхин В. С., Резниченко В. А.—В кн.: *Процессы производства титана и его двуокиси*. М., «Наука», 1972, с. 182—188 с ил.
64. Myhren A.—*Jour. of Metals*, 1968, v. 20, № 5, p. 46—49.
65. *Chem. Week*, 1966, v. 99, № 4, p. 19—20.
66. *Industr. Heat*, 1966, v. 33, № 12, p. 2396.
67. *Chem. and Eng. News*, 1966, v. 44, № 30, p. 50—51.
68. Leone O. Q., Knudsen H., Couch D.—*Jour. Metals*, 1967, v. 19, № 3, p. 18—23.
69. *Chem. and Eng. News*, 1968, v. 46, № 54, p. 32.
70. Norberg D.—*American Metal Market*, 1975, Friday, June 20, p. 1; 10.
71. Звиаддзе Г. Н., Карязин И. Н., Чижиков Д. Д.—В кн.: *Титан и его сплавы*. Вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 184—190 с ил.
72. Hickman B., Willes G.—*Proc. Australas Inst. Mining and Metallurgy*, 1956, v. 1, p. 29—35.
73. Ervin G.—*Journ. Electrochem. Soc.*, 1959, v. 106, № 2, p. 144—149.
74. Сучков А. Б., Борок Б. А., Ермакова Т. Н. и др.—*«Цветные металлы»*, 1959, № 6, с. 57—62 с ил.; № 8, с. 50—54 с ил.
75. Смирнов М. В., Пальгуев С. Ф., Краснов Ю. Н.—*ЖПХ*, 1958, т. 31, вып. 2, с. 2035—2039 с ил.
76. Смирнов М. В., Пальгуев С. Ф.—*«Научные труды»* (Институт электрохимии СО АН СССР). Т. 1. Новосибирск, СО АН СССР, 1960, т. 1, с. 35—38 с ил.
77. Фан Гу-Син, Белая А. И.—*Изв. вуз. Цветная металлургия*. 1963. № 5, с. 83—87 с ил.
78. Hasimoto Jashiko.—*Journ. Japan Inst. of Metals*, 1968, v. 32, № 12, p. 1327—1333; 1968, v. 32, № 21, p. 108—119; 1971, v. 35,

- № 3, p. 282—288; 1971, v. 35, № 5, p. 480—486; 1971, v. 35, № 9, p. 908—914.
79. Коломицкий Ф. М., Дрозденко В. И., Олесов Ю. Г.—«Цветные металлы», 1974, № 11, с. 46—47 с ил.
 80. Бакихин В. С., Резниченко В. А.—В кн.: Титан и его сплавы. Вып. 9. М., АН СССР, 1963, с. 230—234 с ил.
 81. Бакихин В. С., Резниченко В. А.—В кн.: Проблемы металлургии титана. М., «Наука», 1967, с. 175—184 с ил.
 82. Олесов Ю. Г., Устинов В. С., Сучков А. Б. и др.—«Цветные металлы», 1966, № 5, с. 69—70 с ил.
 83. Бабич Д. Д., Олесов Ю. Г., Гуров П. Ф. и др.—В кн.: Металлургия и химия титана. Т. 4. М., «Металлургия», с. 119—124 с ил.
 84. Пампушко Н. А., Бобылев В. М.—«Цветные металлы», 1966, № 4, с. 70—71 с ил.
 85. Leone O. Q., Couch D. E.—«U. S. Bur. Mines Reports of Invest», 1973, № 7711, p. 10.
 86. Олесов Ю. Г., Устинов В. С., Рубцов А. Н. и др.—«Цветные металлы», 1967, № 2, с. 69—71 с ил.
 87. Рубцов А. Н., Олесов Ю. Г., Антонова М. М. Гидрирование титановых материалов. Киев, «Наукова думка», 1971. 126 с. с ил.
 88. Олесов Ю. Г., Устинов В. С., Рубцов А. Н. и др.—ЖПХ, 1969, т. 42, № 1, с. 222—224 с ил.
 89. Лискович В. А., Олесов Ю. Г., Устинов В. С. и др.—«Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 5, с. 233—236 с ил.
 90. Рубцов А. Н., Олесов Ю. Г., Петрунько А. Н. и др.—В кн.: Физика и химия гидридов. Киев, ИПМ АН УССР, 1972, с. 65—75 с ил.
 91. Балашова З. Н., Ануфриева Н. И.—«Научные труды» (ВАМИ). Т. 62. Л., ВАМИ, 1968, с. 140—145 с ил.
 92. Гопиенко В. Г., Христюк Г. П., Шалыгина К. П. и др.—«Научные труды» (ВАМИ). Т. 62. Л., ВАМИ, 1968, с. 146—151 с ил.
 93. Порошковая металлургия титана. М., «Металлургия», 1973, 247 с. с ил. Авт.: В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов, Л. Н. Антипин и др.
 94. Ануфриева Н. И., Балашова З. Н.—«Цветные металлы», 1966, № 9, с. 75—78 с ил.
 95. Винокуров В. Б., Иванов А. И.—«Научные труды» (ВАМИ). Т. 51. Л., ВАМИ, 1963, с. 147—156 с ил.
 96. Иванов А. И., Винокуров В. Б.—«Научные труды» (ВАМИ). Т. 51. Л., ВАМИ, 1963, с. 156—167 с ил.
 97. Glabber J.—«Titanium Sci. and Technol.», 1973, v. 1, p. 285—297.
 98. Гопиенко В. Г., Павлова Л. А.—«Цветная металлургия» (Бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1972, № 14, с. 29—32 с ил.
 99. Меерсон Г. А., Олесов Ю. Г., Западня В. И. и др.—«Труды III Международной конференции по порошковой металлургии», Том 3, Карловы Вары, 1970, с. 108—115.
 100. Олесов Ю. Г., Черкашин В. И., Рубцов А. Н.—ЖПХ, 1971, т. 44, № 4, с. 933—934 с ил.
 101. Олесов Ю. Г., Меерсон Г. А., Устинов В. С. и др.—«Цветные металлы», 1970, № 5, с. 79—81.
 102. Олесов Ю. Г., Плахотникова Н. А., Дрозденко В. А. Гидрометаллургия титана. М., «Цветметинформация», 1970. 80 с. с ил.
 103. Fordbes G., Hall L.—«Jour. Amer. Chem. Soc.», 1924, v. 46, p. 385—390.
 104. Плахотникова Н. А.—В кн.: Легкие металлы. Вып. 1. М., «Цветметинформация», 1967, с. 41—47 с ил.
 105. Плахотникова Н. А.—«Цветная металлургия» (бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1962, № 1, с. 44—48 с ил.
 106. Плахотникова Н. А.—В кн.: Проблемы металлургии титана. М., «Наука», 1967, с. 119—122 с ил.
 107. Резниченко В. А., Бурмистрова Т. М.—«Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 1, с. 45—47 с ил.
 108. Резниченко В. А., Бурмистрова Т. М., Меняйлова Г. А.—«Изв. АН СССР. Металлы», 1970, № 4, с. 62—66 с ил.
 109. Haver F., Baker D.—«U. S. Bur. Mines Report of Invest», 1961, № 5805, p. 10.
 110. Сучков А. В., Баркова Л. Б., Румянцева В. Г. и др.—В кн.: Порошковая металлургия. Минск, «Высшая школа», 1966, с. 46—51 с ил.
 111. Бирюкова Л. В., Нерославская Л. Л.—ЖПХ, 1967, т. 35, № 7, с. 38—40 с ил.
 112. Levy I.—«Metal Ind.», 1965, v. 86, p. 415—418.
 113. Олесов Ю. Г., Плахотникова Н. А.—«Цветная металлургия» (бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1968, № 6, с. 34—37.
 114. «Chem. Engng», 1965, v. 72, № 9, p. 80—82.
 115. Сорокин И. П., Бабич Д. Д., Шахина Е. И. и др.—В кн.: Металлургия и химия титана. Т. 9. М., «Металлургия», 1973, с. 37—45 с ил.
 116. Сорокин И. П., Бабич Д. Д., Скляр Н. В.—В кн.: Металлургия и химия титана. Т. 7—8. М., «Металлургия», 1972, с. 123—128 с ил.
 117. Сучков А. Б., Михина В. Н., Воробьева А. С.—ЖПХ, 1966, т. 34, № 10, с. 2157—2162 с ил.
 118. Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г., Кудриченко С. А.—В кн.: Металлургия и химия титана. Т. 11. М., «Металлургия», 1975, с. 50—56 с ил.
 119. Мирочников В. С.—В кн.: Титан и его сплавы. Вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 116—123 с ил.
 120. Бандур Т. А., Шейко И. Н.—В кн.: Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов и расплавленных солей. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 123—130 с ил.
 121. Кортнев А. В., Серденко В. В., Вартанов В. А.—В кн.: Акустика и ультразвуковая техника. Киев, «Наукова думка», 1973, с. 21—27 с ил.
 122. Олесов Ю. Г., Сорокин И. П., Бабич Д. Д. и др.—«Цветные металлы», 1967, № 12, с. 35—37 с ил.
 123. Сорокин И. П., Белицкая А. А.—В кн.: Исследования в области хлорной металлургии титана. М., «Металлургия», 1969, с. 222—230 с ил.
 124. Олесов Ю. Г., Дралюк В. Г., Синяева Н. П.—«Цветная металлургия» (бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1973, № 2, с. 35—38.
 125. Сорокин И. П., Бабич Д. Д., Шахина Е. И. и др.—В кн.: Металлургия и химия титана. Вып. 7—8. М., «Металлургия», 1972, с. 128—134 с ил.
 126. Борок Б. А.—«В кн.: Порошковая металлургия. М., «Металлургия», 1973, с. 35—39 с ил.
 127. Сучков А. В., Михина В. Н., Воробьева А. С.—В кн.: Гидроэлектрометаллургия хлоридов. Киев, «Наукова думка», 1964, с. 88—89 с ил.

128. Антипин Л. Н., Коломицкий Ф. М., Дрозденко В. И. и др. — В кн.: Проблемы развития металлургической промышленности. Запорожье, «Коммунар», 1971, с. 192—194 с ил.
129. Алексеев А. Г., Костина Е. С., Олишевец В. А. и др. — В кн.: Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. Киев, «Наукова думка», 1975, с. 157—165 с ил.
130. Олишевец В. А., Селиванова В. М., Невгод В. А. — В кн.: Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. Киев, «Наукова думка», 1975, с. 132—136 с ил.
131. Мейерсон Г. А., Олесов Ю. Г., Глухов В. А. и др. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 1, с. 48—51 с ил.
132. Radloff D. — «Abhandl. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin Kl. Math., Phys. and Techn.», 1966, № 1, S. 231—233.
133. Globus A. — «Precis. Metal Mold.», 1960, v. 20, № 10, p. 48—49.
134. Баймаков Ю. В., Витюков М. М. Электролиз расплавленных солей. М., «Металлургия», 1966. 560 с ил.
135. Голиценко В. Г. — «Цветная металлургия» (бюл. ин-та «Цветметинформация»), 1971, № 9, с. 35—38.
136. Голиценко В. Г., Величко Б. П., Павлова Л. А. и др. — В кн.: Процессы производства титана и его двуокиси. М., «Наука», 1972, с. 209—212 с ил.
137. Голиценко В. Г., Антипин Л. Н., Устинов В. С. и др. — В кн.: Металлургия и химия титана. Вып. 9. М., «Металлургия», 1973, с. 28—33 с ил.
138. Сучков А. Б., Тубышкина З. А., Соколова З. И. и др. — «Изв. АН СССР. Металлы», 1969, № 6, с. 85—87 с ил.
139. Lyon S., Ippolite S., Alexander T. — «Titanium Sci. and Technol.», 1973, v. 1, p. 271—284.
140. Leone O. Q., Couch D. E. — «U. S. Bur. Mines Report of Invest», 1972, № 7648, p. 12—14.
141. Ревуцкий Е. Я. — «Научные труды» (ВАМИ). Т. 79. Л., ВАМИ, 1971, с. 154—161 с ил.
142. Клочихина Т. П., Соколов Н. И., Тронеv Н. В. и др. — «Научные труды» (Гиредмет). Т. 43. М., «Металлургия», 1972, с. 60—63 с ил.
143. «Chem. Week», 1965, v. 98, № 17, p. 133—135.
144. Устинов В. С., Пампушко Н. А., Шульдинер П. Ю. и др. — «Вакуумная дуговая плавка металлов и сплавов». М., ВИЛС, 1967, № 5, с. 23—28 с ил.
145. Федорченко И. М., Огнев Р. К., Анохин В. М. и др. — «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по металло-керамическим материалам и изделиям». Ереван, ЕрПИ, 1973, с. 170—173 с ил.
146. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М., «Металлургия», 1972. 527 с с ил.
147. Радомысельский И. Д., Печентковский И. Д., Сердюк Г. Г. Прессформы для порошковой металлургии. Киев, «Техніка», 1970. 172 с с ил.
148. Кларк Ф. Новейшие методы порошковой металлургии. М., Атомиздат, 1965. 223 с с ил.
149. Кипарисов С. С. — В кн.: Порошковая металлургия. Ереван, ЕрПИ, 1971, т. 35, № 1, с. 35—39.
150. Кипарисов С. С., Саклинский В. В., Нерсисян Р. Ш. — «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии». Ереван, ЕрПИ, 1973, с. 265—269 с ил.
151. Воробьев Б. Я., Олесов Ю. Г., Дрозденко В. А. Производство изделий из порошков титана. Киев, «Техніка», 1976. 196 с с ил.
152. Опыт получения титановых фильтров. М., «Цветметинформация», 1972. 71 с с ил. Авт.: В. В. Щербина, Л. И. Живов, В. А. Павлов и др.
153. Манукян Н. В., Саркисян Ш. Э., Петросян Х. П. — «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по порошковой металлургии». Ереван, ЕрПИ, 1973, с. 98—104 с ил.
154. Опыт получения и прессования порошков. М., «Цветметинформация», 1970. 80 с с ил. Авт.: В. А. Павлов, В. В. Щербина, Ф. И. Колесник и др.
155. Роман О. В., Щелегов В. И., Рогаткин А. А. и др. — В кн.: Прогрессивные способы изготовления металлокерамических изделий. Минск, «Полымя», 1971, с. 35—39 с ил.
156. Борок Б. А., Гаврилова В. И., Тепленко В. Г. и др. — «Труды ВИНТИ», 1962, № 2, с. 3—31 с ил.
157. Виноградов Т. А., Семенов Ю. Н., Катрус С. А. и др. Прокатка металлических порошков. М., «Металлургия», 1969. 381 с с ил.
158. Аксенов Г. И. — В кн.: Титан и его сплавы. Вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 63—75 с ил.
159. Мусихин А. М., Тер-Погосян Э. Д., Огнев Р. К. и др. — В кн.: Металлургия и химия титана. Вып. 4. М., «Металлургия», 1970, с. 156—161 с ил.
160. Хромов В. Г., Сучков А. Б. — В кн.: Порошковая металлургия. Вып. 43. М., «Металлургия», 1965, с. 35—38.
161. Весси К. — «Chem. Ingr. Technol.», 1969, v. 41, № 4, p. 174—178.
162. Канюк А. И., Лобанов В. С., Олесов Ю. Г. — «Цветные металлы», 1969, № 9, с. 74—77.
163. Канюк А. И., Олесов Ю. Г., Устинов В. С. — «Цветные металлы», 1972, № 5, с. 68—71.
164. Friedman G. — «Powder Metallurg», 1970, № 2, p. 43—53.
165. «Chem. Process» (USA), 1969, v. 32, № 1, p. 42.
166. Malim H. — «Iron Age», 1971, v. 208, № 21, p. 60.
167. «Metall Bull.», 1970, № 5524, p. 25—34.
168. Malik R. K. — «Int. Jour. Powder Metallurg. and Powder Technol.», 1974, v. 2, № 10, p. 115—129.
169. «Progr. Powder Met.», 1972, v. 28, p. 166—178.
170. «DEW-Techn. Ber.», 1966, v. 6, № 3, p. 115—123.
171. Крючек В. Г., Максименко В. М., Тюрин С. Т. и др. — В кн.: Применение титана в промышленности. Вып. 2. М., «Цветметинформация», 1970, с. 33—39 с ил.

ИБ № 708

ВАЛЕНТИН СЕМЕНОВИЧ УСТИНОВ
ВИКТОР АНТОНОВИЧ ДРОЗДЕНКО
ЮРИЙ ГЕОРГИЕВИЧ ОЛЕСОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ
ПОЛУЧЕНИЕ
ТИТАНА

Редактор издательства **Г. Г. КЕФЕР**
Художественный редактор **Г. А. ЖЕГИН**
Технический редактор **Н. А. СПЕРАНСКАЯ**
Корректоры **Л. Ф. ДУРАСОВА, Э. С. КОРЧАГИНА**
Обложка художника **В. В. ВОРОНИНА**
График **Г. В. ШНЫРЕВ**

Сдано в набор 30/VI 1977 г. Подписано в печать 22/XII 1977 г.
Т-22039. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1.
Усл. печ. л. 9,24. Уч.-изд. л. 10,40. Тираж 1600 экз. Заказ № 204.
Изд. № 3246. Цена 60 коп.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14
Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
600000, г. Владимир, Октябрьский проспект, д. 7