

металлов». В 2012 г. совместно с правительством Кабардино-Балкарии создана ОАО «Кабардино-Балкарская Вольфрамо-Молибденовая Компания» [4].

Литература

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. // Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991.
2. <http://www.cmmarket.ru> – 15.08.2013. 20:00.
3. <http://www.metalresearch.ru/page298.html> - Март 2013.
4. <http://www.wolframcompany.ru/wmc/ru>.

УДК 669.85/86

Электрохимическая переработка солевого плава, полученного при очистке тетрахлорида титана

В.С.Иваднєв, А.В.Бабин, В.А.Лебедев

УрФУ, г.Екатеринбург

Современный технологический процесс получения губчатого титана заключается в магнийтермическом восстановлении очищенного тетрахлорида титана (TiCl_4). Алюминий удаляют с помощью избирательного гидролиза, для чего в аппарат вводят рассчитанное количество увлажненного NaCl . В результате образуется нерастворимый в TiCl_4 оксихлорид алюминия.



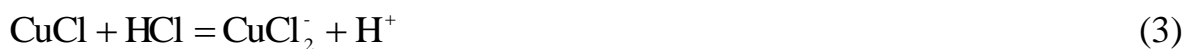
Очистка от ванадия осуществляется с помощью медного порошка, восстанавливающего VOCl_3 до VOCl_2 малорастворимого в TiCl_4



Расплавлением твердых осадков получают солевой плав, содержащий, %: CuCl – 49,4; KCl – 26,7; NaCl – 7,6; MgCl_2 – 9,9; FeCl_2 – 1,6; AlOCl – 3,6; TiO_2 – 1,3; VOCl_2 – 0,5.

Цель работы – извлечь из плава электрохимическим методом медный порошок для возвращения его в технологический процесс.

Одноклористая медь плохо растворима в воде (6 мг в 100 г воды), но хорошо растворяется соляной кислоте с образованием комплексных анионов CuCl_2^- , константа нестойкости которых при 18°C составляет $5,01 \cdot 10^{-6}$ [1].



Растворы готовили растворением измельченного солевого плава в соляной кислоте, выдерживая равное количество молей CuCl и HCl . Слабо фиолетовая окраска раствора свидетельствовала о наличии в нем ионов двухвалентной меди, появившихся в результате окисления одновалентной меди кислородом воздуха. Измерения потенциалов вели относительно хлорсеребряного электрода сравнения, переводя их в водородную шкалу потенциалов. Электродами являлись стержни из спектрально чистого графита. Поляризацию электродов изучали коммутаторным методом. В течение 10 с поляризовали катод либо анод постоянным током и измеряли величину поляризации в момент отключения тока электролиза в интервале плотностей тока $10^{-3} - 2 \text{ А/см}^2$. Результаты изучения катодной и анодной поляризаций приведены на рис.1,2.

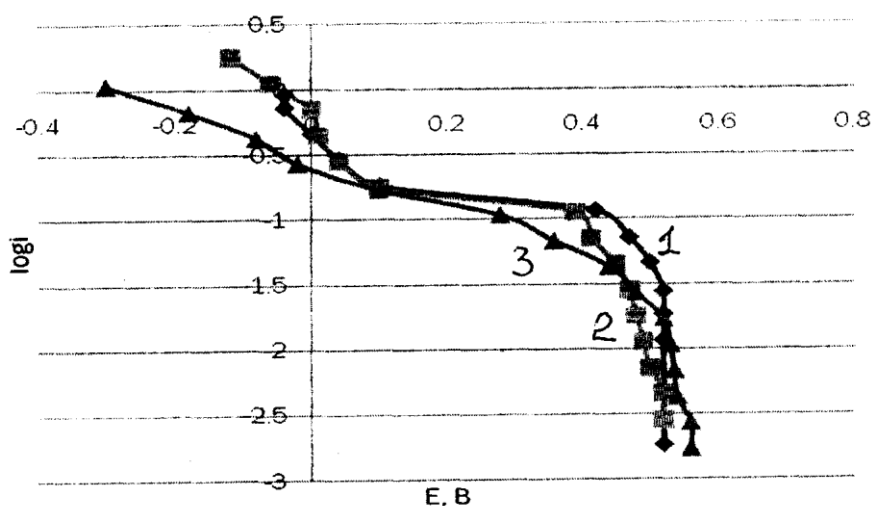


Рис.1. Поляризация графитового катода в электролите, содержащем CuCl и HCl , моль/л: 1 – 4,9; 2,3 – 2,45

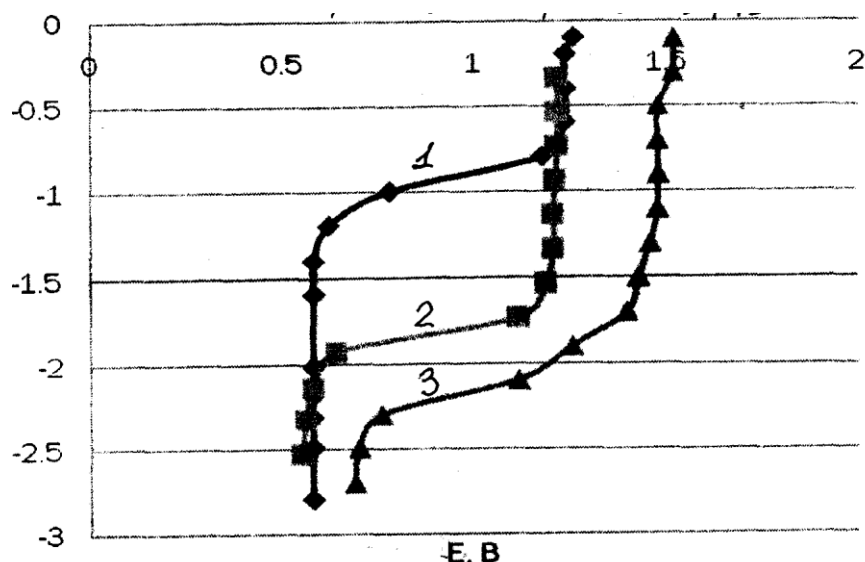
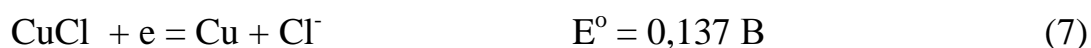


Рис.2. Поляризация графитового анода в электролите, содержащем CuCl и HCl, моль/л: 1–4,9; 2,3–2,4. В опыте 3 рабочая поверхность анода уменьшена в 2 раза

Стандартные потенциалы предполагаемых процессов на электродах приведены по данным справочника [2]



Равновесные потенциалы электродов близки к стандартному потенциалу перезаряда ионов (6). При первых измерениях катодной и анодной поляризации (опыт 1) токи перезаряда значительны и достигают 0,15 А/см². Разбавление раствора в 2 раза (опыты 2, 3), уменьшение поверхности анода в 2 раза (опыт 3, рис.2), повторная поляризация (опыт 3, рис.1) позволяют существенно их снизить. Выше токов перезаряда на катоде разряжаются ионы меди и водорода, на аноде происходит выделение хлора.

Длительный электролиз вели при катодной плотности тока 0,055 А/см², анодной 0,1 А/см². Потенциал катода периодически измеряли в момент кратковременного отключения тока электролиза. Его величина стабилизировалась на значениях (0,12-0,13В в водородной шкале), что соответствует протеканию на катоде реакции (7). В ходе процесса раствор поменял цвет, стал прозрачным – восстановились все ионы Cu²⁺. Протекание

побочных процессов (перезаряд ионов, выделение водорода) привело к низким катодным выходам по току (36%). Имеются резервы существенного повышения этого показателя.

Литература

1. Справочник химика. Т.Ш. /Гл.ред.Б.П.Никольский. Л.: Химия. 1964.1005 с.
2. Справочник по электрохимии /Под ред.А.М.Сухотина. Л.: Химия. 1981, с.132-133.

УДК 669.85/86

Восстановительная способность растворов кальция в его расплавленном хлориде

Д.А.Лаптев, В.В.Поляков, А.В.Бабин, В.А.Лебедев

УрФУ, г.Екатеринбург

В Патенте США [1], пожалуй впервые, предложено в качестве восстановителя $TiCl_4$ использовать металлический кальций, растворенный в расплавленном $CaCl_2$. Это увеличивает площадь контакта реагентов, интенсифицирует процесс, облегчает охлаждение реактора в процессе восстановления. Недостатком метода является использование дорогого, пожаро- и взрывоопасного порошкообразного металлического кальция, используемого для приготовления его растворов в расплавленном $CaCl_2$. Интерес к процессу продолжается [2].

Принципиальным для суждения о возможности реализации рассматриваемой технологии является вопрос о величинах растворимости кальция в расплаве $CaCl_2$. В большинстве современных работ отдают предпочтение значениям, близким к приводимым в работе [3]:

$$\lg S_{Ca} = 2,29 - 2100 \cdot T^{-1} \quad (1073-1213K) \quad (1)$$