

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА И ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© В.А. Лебедев, В.И. Сальников, Д.А. Рымкевич, О.Н. Мочалов,
В.В. Поляков, А.В. Кириллов, 2012 г.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
г. Екатеринбург
e-mail: mlm@mail.ustu.ru

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В МЕТАЛЛУРГИИ ТИТАНА

В начале XXI в. после длительного перерыва возобновился интерес к разработке непрерывных электролитических способов получения титана из различных видов сырья, в том числе оксидного [1]. Выполненные нами исследования [2–5] показали, что активно разрабатываемый в последние годы процесс электролитического получения титана из оксидного сырья в расплаве CaCl_2 осложнен взаимодействием TiO_2 с CaCl_2 и CaO-CaCl_2 с образованием перовскита, поглощением углекислого газа, выделяющегося на графитовом аноде, оксидом кальция, имеющимся, либо появляющимся в расплаве при электролизе, с образованием CaCO_3 . Ионы CO_3^{2-} , образующиеся при диссоциации карбоната, восстанавливаются на катоде с образованием углерода, загрязняющего титан. Применение диафрагм и биполярного Ca-Ni электрода [6], разделяющих катодное и анодное пространства (рис. 1), позволяют устранить этот недостаток, но приводят к дополнительным эксплуатационным и энергетическим затратам. Сложными также являются процессы гранулирования и подготовки исходного сырья, гидрометаллургической переработки получаемого порошкообразного титана, неизбежно приводящие к загрязнению получаемого металла.

Использование в качестве диафрагмы кислородпроводящего оксида циркония, стабилизированного иттрием [7] позволяет снизить содержание кислорода и углерода в титане до требуемых пределов, но для этого необходимо пропустить шестикратный избыток количества электричества. Связано это с медленным прохождением реакции в твердых гранулах TiO_2 .

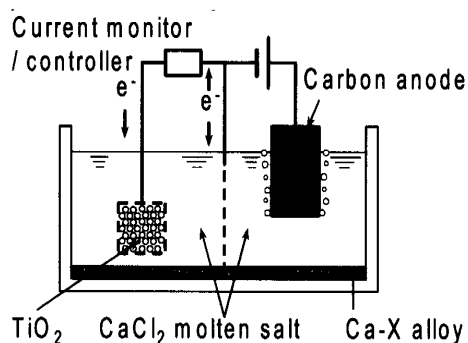
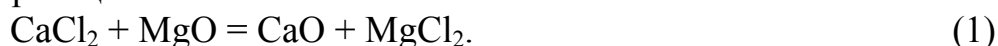


Рис.1. Схема Okabe EMR/MSE процесса

Привлекательным для разработки непрерывной технологии получения титана является реанимируемый процесс восстановления тетрахлорида титана растворенным в своем галогениде щелочноземельным металлом с последующим отделением солевого расплава от гранул металлического титана и переплавом их в слиток [8]. Технология и оборудование получения из оксида высокочистого тетрахлорида титана хорошо отработаны. Пространственное разделение операций восстановления и электролитического насыщения солевого расплава щелочноземельным металлом должно обеспечить снижение расхода электроэнергии и повышение качества титана. Наличие растворенного щелочноземельного металла в солевом расплаве должно обеспечить протекторную защиту металлических аппаратов и трубопроводов от коррозии. В работе [8] показано, что для получения этим методом в тигле из MgO α -титана, свободного от оксидов, концентрация растворенного в CaCl_2 кальция должна быть больше 2 мол. %, а соотношение молей Ca и TiCl_4 больше 2. Оксид кальция появляется в солевом расплаве за счет реакции



Ее прохождению способствует высокая растворимость CaO в хлориде кальция, а также восстановление ионов Mg^{2+} растворенным в CaCl_2 кальцием, постоянно смещающее равновесие реакции в правую сторону.

В патенте US [9], пожалуй, впервые предложено в качестве восстановителя TiCl_4 использовать металлический кальций, растворенный в расплавленном CaCl_2 . Это увеличивает площадь контакта реагентов, интенсифицирует процесс и 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 .

Дальнейшим развитием процесса является предложенная в патенте [10] технология непрерывного восстановления TiCl_4 кальцием и его растворами в CaCl_2 , полученными при электролизе CaCl_2 .

Пространственно разделенные диафрагменный электролизер и восстановительная камера связаны между собой погруженной в электролиты стальной, непрерывно перемещающейся лентой, находящейся в электролизере под катодным потенциалом. В электролизере на ней непрерывно осаждается кальций в виде либо твердого металла (при $t < t_{\text{пл. Ca}}$), либо его раствора или эмульсии в электролите. Перемещаясь в электролит восстановительной камеры, лента обеспечивает постоянную доставку кальция для восстановления непрерывно поступающего в камеру тетрахлорида титана. Показатели процесса и примеры его реализации не приведены. Схема не предусматривает восполнения неизбежных потерь восстановителя.

Определенные трудности представляет работоспособность механизмов перемещения ленты, надежность обеспечения ею функциональных задач.

В патенте [11] приведена принципиальная технологическая схема и аппараты непрерывного кальцийтермического восстановления тетрахлорида титана растворами кальция в расплавленном CaCl_2 с получением слитков титана и Mg-Ca сплавов.

Технология предполагает наличие:

- электролизера, обеспечивающего насыщение растворенным металлическим кальцием его расплавленного хлорида;
- камеры для восстановления TiCl_4 растворенным в соли кальцием;
- аппарата для отделения расплава Ca-CaCl₂ от титановой губки;
- вспомогательных электролизеров для уменьшения, либо повышения концентрации растворенного металлического кальция в расплаве CaCl_2 , а также для получения сплавов кальций-магний;
- электродуговой печи для непрерывного переплава спрессованных титановых гранул.

Основным аппаратом в рассматриваемой технологии является электролизер для насыщения расплавленного CaCl_2 металлическим кальцием. Он представляет собой герметизированный с торцов металлический корпус, находящийся под катодной защитой. В корпусе размещены графитовый анод, стальной катод и диафрагма. Последняя может быть выполнена из пористых керамики, либо графита. Минимальные межэлектродные расстояния позволяют существенно снизить величину рабочего напряжения, а значит и энергозатраты на процесс электролиза.

Полученный в электролизере раствор Ca-CaCl₂ вместе с обратным CaCl_2 , полученном при отжати титановой губки, направляется в стальной, трубчатый аппарат для восстановления, куда непрерывно поступает TiCl_4 . Для обеспечения полного его восстановления и защиты аппарата от коррозии, содержание растворенного в CaCl_2 кальция должно превышать количество, необходимое по стехиометрии реакции восстановления.

Слабым звеном в рассмотренной конструкции электролизера является диафрагма, разделяющая катодное и анодное пространства. Богатые кальцием расплавы Ca-CaCl₂ чрезвычайно агрессивны, взаимодействуют по реакции типа (1) практически с любой керамикой, тем более пористой, необходимой для повышения электропроводности диафрагмы, что неизбежно приведет к ее быстрому разрушению.

В случае изготовления диафрагмы из графита она будет работать в режиме биполярного электрода, что приведет к резкому снижению выхода по току, повышенному расходу электроэнергии.

Для суждения о целесообразности реализации рассматриваемого процесса необходимы экспериментальные данные о затратах электроэнергии на получение указанных растворов-восстановителей, устойчивости их во времени, восстановительной способности по отношению к TiCl_4 , о ве-

личинах расходных коэффициентов. Поскольку растворы Mg-MgCl_2 , Ca-CaCl_2 , Ba-BaCl_2 обладают заметной долей электронной проводимости, не ясно как это скажется на показателях электролиза. Для уменьшения температуры процесса, растворимости щелочноземельных металлов в хлоридном расплаве, а значит и электронной проводимости, по-видимому, целесообразно использовать смеси солей.

Список использованных источников

1. *Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W.* Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 407, 361–364 (sept.) 2000.
2. Изучение совместимости TiO_2 с расплавом CaO-CaCl_2 различного состава / В.А. Лебедев В.И. Сальников, М.В. Тарабаев, И.В. Сизиков, Д.А. Рымкевич // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1455–1461.
3. Изучение кинетики и механизма процессов на графитовом аноде в расплаве CaO-CaCl_2 различного состава / В.А. Лебедев В.И. Сальников, М.В. Тарабаев, И.А. Сизиков, Д.А. Рымкевич // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С.1462–1466.
4. Механизм и кинетика процессов на катоде из TiO_2 в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ / В.А. Лебедев В.И. Сальников, И.А. Сизиков, Д.А. Рымкевич. Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1467–1472.
5. Исследование возможности электролитического получения титана из оксидного сырья / В.А. Лебедев, В.И.Сальников, Д.А. Рымкевич, И.А. Сизиков. Титан. №2 (19). 2006. С. 9–14.
6. *Abiko T., Park I., Okabe T.H.* Reduction of Titanium Oxide in Molten Salt Medium. 10th World Conference on Titanium. Hamburg, Germany. July 15. 2003.
7. *Ryosuke O.Suzuki.* Calciothermic Reduction of TiO_2 with ZrO_2 Anode in Molten CaCl_2 . Ti-2007. Science and Technology. The Japan Institute of Metals (2007). P. 99–102.
8. *Takayuki Naito, Ryosuke O. Suzuki, Yoichi Tomii.* Reduction of TiCl_4 Gas by Ca Dissolved in Molten Calcium Chloride. Ti-2007. Science and Technology. The Japan Institute of Metals (2007). P. 103–106.
9. *Bienvenu G.P., Chaleat B., Dubrugue D.* et al. Патент US № 4820339 (11.04.1989).
10. *Hori M., Ogasawara T., Yamauchi M.* et al. EP 1816221A1 (08.08.2007 Bulletin 2007/32).
11. *Ogasawara T., Yamauchi M.* Патент Японии WO 2007/105616Ф1 (20.09.2007).